

Mechano-elektrochemische Effekte, II¹

Plastische Deformation von Kupfer in wäßrigen *EDTA*-enthaltenden Elektrolyten

W. Linert, V. Woronow und V. Gutmann*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 12. Februar 1985. Angenommen 27. Februar 1985)

Mechano-Electrochemical Effects, Part II.

Plastic Deformation of Copper in Aqueous Electrolytes Containing EDTA

Electrochemical potentials and exchange currents have been measured before and in the course of mechanical deformation of copper in aqueous electrolytes containing *EDTA* as a strong complexing agent. Under stationary conditions the potentials depend on the preparation of the copper surface, on the presence of oxygen and on the composition of the electrolyte. In electrolytes of understoichiometric *EDTA*-content the results are interpreted as follows: in the absence of oxygen the oxidic superstructures are partly dissolved with formation of Cu^+ ions. These are oxidized to Cu^{2+} in the presence of oxygen via an autocatalytic mechanism. Mechanical deformation always results in potential changes towards negative values. The extent in potential shift as well as the relaxation behaviour depends both on the electrolyte composition and on the presence or absence of oxygen.

(*Keywords: Electrode-electrolyte-interactions; Interface phenomena; Redox potentials; Mechano-electrochemical and surface properties of copper; Complexing agents*)

Einleitung

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß an Kupferoberflächen oxidische Überstrukturen wechselnder, nicht stöchiometrischer Zusammensetzung (Cu_nO) bestehen, welche auch durch starke Säuren nicht vollständig abgebaut werden¹. Die bei der plastischen Deformation beobachteten Potentialveränderungen sind vor allem von der Vorbehandlung der Elektroden und von der Elektrolytzusammensetzung abhängig¹⁻²¹. In Fortsetzung der Untersuchungen haben wir den Einfluß stark komplexbildender Elektrolyte studiert und beschreiben im folgenden das

Potentialverhalten von Kupfer vor und bei der plastischen Verformung in Elektrolytlösungen von Dinatriummethylenediaminotetraacetat ($EDTA = Na_2H_2Y$). Aus den Abhängigkeiten des elektrochemischen Verhaltens von der Dauer der Elektrolyteinwirkung und dem Einfluß von Sauerstoff sollten Rückschlüsse auf das Zustandekommen mechanoelektrochemischer Effekte (MEE) ermöglicht werden^{22, 23}.

Experimenteller Teil

Für die Durchführung von elektrochemischen Experimenten ohne gleichzeitige mechanische Belastung stand eine thermostatisierbare, doppelwandige Pyrex-Glaszelle mit etwa 50 ml Inhalt zur Verfügung¹. Die Zelle war gasdicht verschließbar, wobei, wie bei der Zelle für die Zugversuche, von Sauerstoff befreites Argon 5.0 (Fa. Messer Griesheim Austria) oder Luft wahlweise durch oder über den Elektrolyten geleitet werden konnte. Mit dem Durchleiten eines Gases wurde der Elektrolyt gleichzeitig intensiv in Bewegung gehalten. Die Thermostatisierung erfolgte mittels eines Lauda-Ultrathermostaten auf 25.0 ± 0.02 °C. Als Elektrolyte wurden die in Tabelle 1 angegebenen Lösungen verwendet, wobei Chemikalien vom Reinheitsgrad p. A. (Fa. Merck Darmstadt) in Leitfähigkeitswasser gelöst wurden. Für Messungen im Dreielektrodensystem wurde ein Potentiostat-Galvanostat System [PAR 173, PAR 179 und PAR 714; Princeton (USA)] unter Einsatz einer Hg/Hg₂SO₄-Referenzelektrode (0.650 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode) und einer Pt-Hilfselektrode verwendet. Differentielle Widerstände (du/di) in stromfreiem Elektrodenzustand wurden aus quasistationär aufgenommenen Strom-Spannungsdiagrammen ermittelt und mittels $i_o = (RT/2FA)(di/du)$ auf Werte der Dimension einer Stromdichte (i_o) umgerechnet; sie entsprechen bei definierten Elektrodenreaktionen Austauschstromdichten. Um bei der elektrochemischen Beobachtung der Zugversuche von der Änderung der Elektrodenoberfläche bei der plastischen Deformation unabhängig zu sein, wurden die Experimente auf der Messung „stromfreier“ (d. h. bei möglichst hohem Widerstand der Meßanordnung) Potentialwerte aufgebaut. Zur Messung dieses „Nullstrompotentials“ wurde ein Nanovoltmeter (Modell 181, Keithley-Austria) mit einem Innenwiderstand von mehr als 1 GΩ eingesetzt. Der pH-Wert wurde mittels eines konventionellen pH-Meters (Fa. Radiometer) gemessen. Die Testelektrode bestand aus Elektrolytkupfer (DIN 1787), welches durch mehrfaches Glühen unter Schutzgas rekristallisiert worden war. Sie wurde bis auf eine plangeschliffene Fläche von 0.503 cm² mit elektrochemisch inertem Kunststoff abgedeckt. Zur Beobachtung der MEE wurde analog zu früher beschriebenen Experimenten¹ die Verschiebung des „Nullstrompotentials“ der mechanisch deformierten Testelektrode herangezogen. Auch die Dehnzeit von 10 s pro Belastungszyklus (entsprechend einer Längung von 0.75 ± 10^{-4} mm) wurde beibehalten. Analog zu den oben beschriebenen Versuchen wurden rekristallisierte Kupferelektroden verwendet. Die unmittelbare Vorbehandlung der Testelektroden erfolgte durch Abschleifen der Oberfläche unter Argon und entspricht der Vorbehandlung (c) der ersten Mitteilung¹. Die Probe kam dabei vor dem Einbau in die Zelle mit Luftsauerstoff in Berührung, so daß entsprechend den bisherigen experimentellen Erfahrungen eine dünne Oxidschicht vorhanden sein mußte. Für die MEE-Experimente wurden ebenfalls die in Tabelle 1 angegebenen Elektrolyte verwendet, jedoch ohne Leitsalzzusatz, um den Stromfluß an der Testelektrode möglichst gering zu halten.

Tabelle 1. *Bezeichnung und Zusammensetzung der verwendeten Elektrolyte*

Lösung	$c_{\text{Cu}^{2+}}^2/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_{\text{EDTA}}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	pH
u_1	0.01	0.005	0.04	3.30
u_2	0.005	0.0025	0.04	3.50
u_3	0.00125	0.000625	0.04	3.90
s_1	0.01	0.01	0.04	3.70
s_2	0.005	0.005	0.04	3.80
s_3	0.00125	0.00125	0.04	4.13
o_1	0.01	0.02	0.04	6.12
o_2	0.005	0.01	0.04	6.15
o_3	0.00125	0.0025	0.04	6.18

Ergebnisse und Diskussion

Verhalten unter stationären Bedingungen

Schon vor dem Zugversuch zeigte sich, daß die Einstellung stationärer Potentialwerte in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung verschiedene Zeitspannen benötigt (Abb. 1—3).

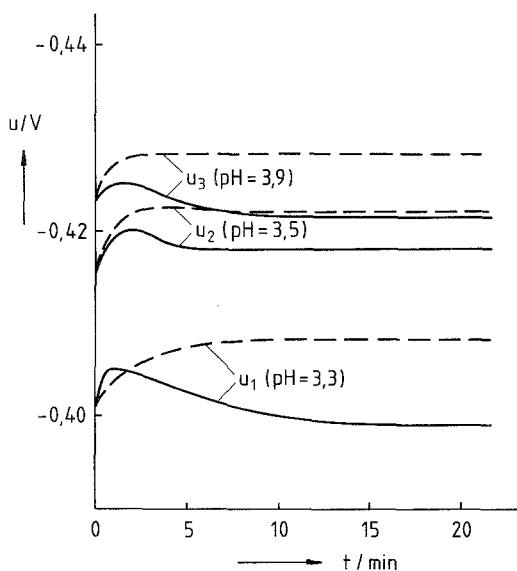
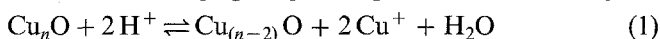


Abb. 1. Potentialtransienten (gegen $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) nach dem Einbringen der Testelektrode in Elektrolyte mit Cu^{2+} -Überschuß: — Argon-Atmosphäre; - - - Luft-Atmosphäre; u_1, u_2, u_3 : Elektrolytzusammensetzungen nach Tab. 1

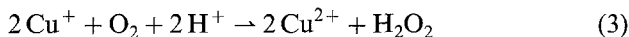
Bei gleicher Elektrodenvorbehandlung wird bei einer Elektrolytzusammensetzung von $EDTA:Cu^{2+} \leq 1$ (Cu^{2+} Überschuß) unter Argon das Potential nach dem Einbringen der Elektrode in Richtung negativer Werte verschoben (Abb. 1). Nach etwa einer Minute wird ein Maximum erreicht, nach dessen Durchlaufen das Potential in Richtung positiver Werte wandert, um nach etwa 15 Minuten stationäre Werte anzunehmen. Diese liegen, wie schon die Anfangspotentiale, bei um so positiveren Werten, je geringer der pH -Wert der Lösung und je größer die Elektrolytkonzentration ist. Bei Gegenwart von Luftsauerstoff wird kein Maximum beobachtet, und die Potentiale wandern ausschließlich zu negativeren Werten. In den genannten Elektrolyten liegen nicht nur durch $EDTA$ komplexierte Kupferionen, sondern auch hydratisierte Kupferionen vor. An der Metalloberfläche scheinen bei Abwesenheit von Sauerstoff zunächst die oxidischen Überstrukturen Cu_nO abgebaut zu werden, und zwar in um so höherem Maße, je geringer der pH -Wert der Lösung ist.



Neben diesem rasch erfolgenden Vorgang, welcher zu Verschiebung der Potentiale zu negativeren Werten führt, kommt es durch die Reaktion



zur Bildung von Cu^+ Ionen, welche anfänglich im Elektrolyten nicht enthalten waren^{24–27}. Bis zu Einstellung des Cu^+/Cu^{2+} Gleichgewichtes werden dabei die Potentiale zu positiveren Werten verschoben. Dieser Vorgang betrifft den gesamten Elektrolyten und benötigt daher größere Zeitspannen als die Auflösung der Oberflächenoxide, so daß es zur Ausbildung des erwähnten Maximums kommt. Cu^+ Ionen werden bei Anwesenheit von Sauerstoff direkt im Elektrolyten und ohne Beteiligung der Elektrode oxidiert:



Die dabei auftretenden Reaktionen haben wegen der Bildung von H_2O_2 autokatalytischen Charakter^{28, 29}. Das Fehlen des Maximums und die Verschiebung zu positiveren Potentialwerten läßt sich durch den Wegfall des in Abwesenheit von Sauerstoff potentialbestimmenden Schritten $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + e^-$ interpretieren^{22, 24–28}. Das dem Elektrolyten zugefügte $EDTA$ ist praktisch vollständig komplex gebunden²³, und die Aktivität der ursprünglich eingebrachten Cu^{2+} -Ionen dadurch entsprechend vermindert.

In Elektrolyten mit $EDTA$ -Überschuß werden auch unter Argon keine Maxima beobachtet (Abb. 2). Der Anstieg der Potentialtransienten erfolgt um einen Faktor 20 langsamer als in Elektrolyten mit Cu^{2+} -Überschuß. Die pH -Werte liegen deutlich höher (etwa $pH = 6$) (Tab. 1).

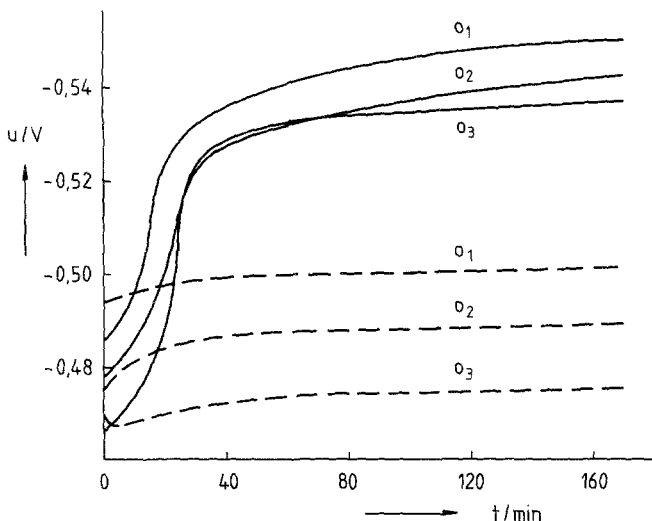


Abb. 2. Potentialtransienten (gegen Hg/Hg_2SO_4) nach dem Einbringen der Testelektrode in Elektrolyte mit *EDTA*-Überschuß: ——— Argon-Atmosphäre; - - - - Luft-Atmosphäre; o_1, o_2, o_3 : Elektrolytzusammensetzungen nach Tab. 1

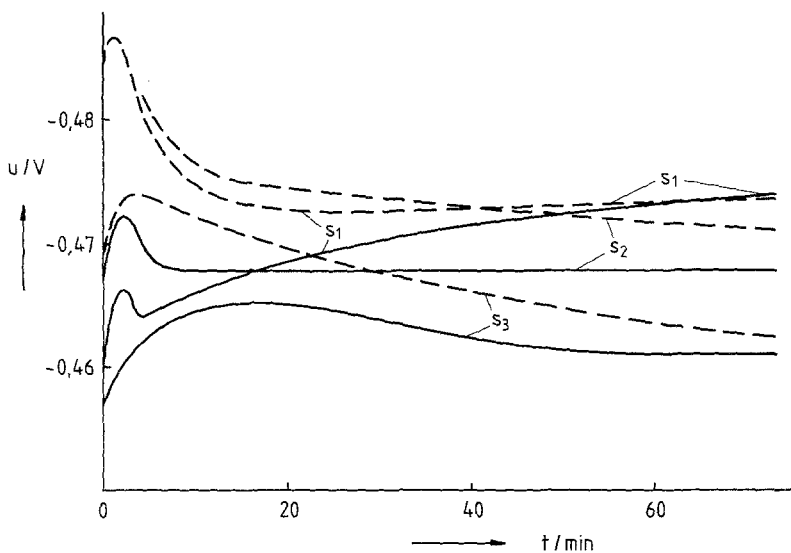


Abb. 3. Potentialtransienten (gegen Hg/Hg_2SO_4) nach dem Einbringen der Testelektrode in Elektrolyte mit stöchiometrischer Zusammensetzung: ——— Argon-Atmosphäre; - - - - Luft-Atmosphäre; s_1, s_2, s_3 : Elektrolytzusammensetzungen nach Tab. 1

Die oxidischen Überstrukturen Cu_nO werden daher weniger durch H^+ Ionen, als durch den Überschuß des Komplexbildners H_2Y^{2-} unter Bildung von CuY^{3-} abgebaut. Die stationären Potentiale liegen bei entsprechend negativen Werten. In Gegenwart von Sauerstoff sind die Verschiebungen zu negativeren Potentialwerten nur geringfügig. Wir erklären dies damit, daß unter diesen Bedingungen die Sauerstoffreduktion an der Elektrodenoberfläche



potentialbestimmend wird. Für diese Interpretation sprechen die Ergebnisse der cyclischen Voltamogramme einer Kupferelektrode in Elektrolyten der Zusammensetzung 0.02 mol/l *EDTA* und 0.04 mol/l Na_2SO_4 (Abb. 4). Im Gegensatz zu Argonatmosphäre tritt bei Gegenwart von Sauerstoff eine deutlich erhöhte kathodische Stromdichte auf, welche durch Rühren der Lösung vergrößert wird. Da dem Elektrolyten keine Cu^{2+} -Ionen

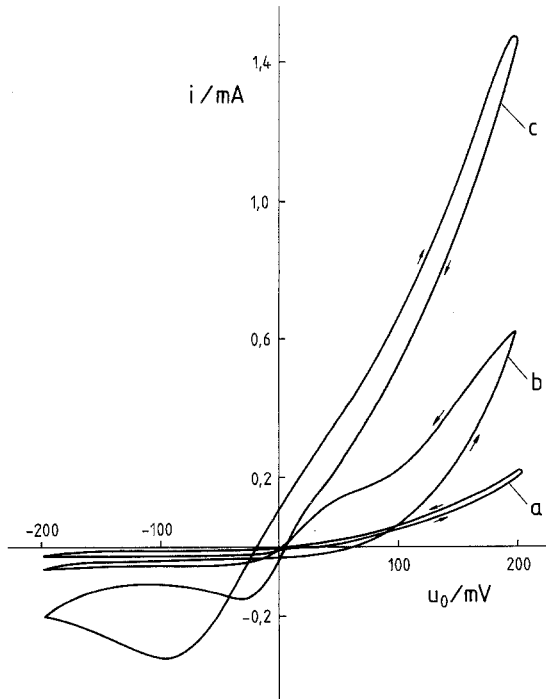


Abb. 4. Cyclische Voltamogramme bei 2 mV/s in Elektrolyten, welche 0.02 mol/l *EDTA* und 0.04 mol/l Na_2SO_4 enthalten unter: *a* Argon-Atmosphäre mit oder ohne Rühren (u_0 : 0.579 V gegenüber $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$); *b* Luft-Atmosphäre ohne Rühren (u_0 : 0.590 V gegenüber $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$); *c* Luft-Atmosphäre mit Rühren (u_0 : 0.541 V gegenüber $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)

zugesetzt worden waren, läßt sich aus diesem Verhalten schließen, daß die Sauerstoffreduktion in Elektrolyten mit *EDTA*-Überschuß potentialbestimmend ist.

Die in Abb. 3 dargestellten Potentialtransienten in Elektrolyten stöchiometrischer *EDTA*: Cu^{2+} Zusammensetzung können als Überlagerung der Kurven in Abb. 1 und 2 aufgefaßt werden. Die bereits erwähnte Auflösung des Kupfers unter Luftsauerstoff führt dazu, daß das anfangs

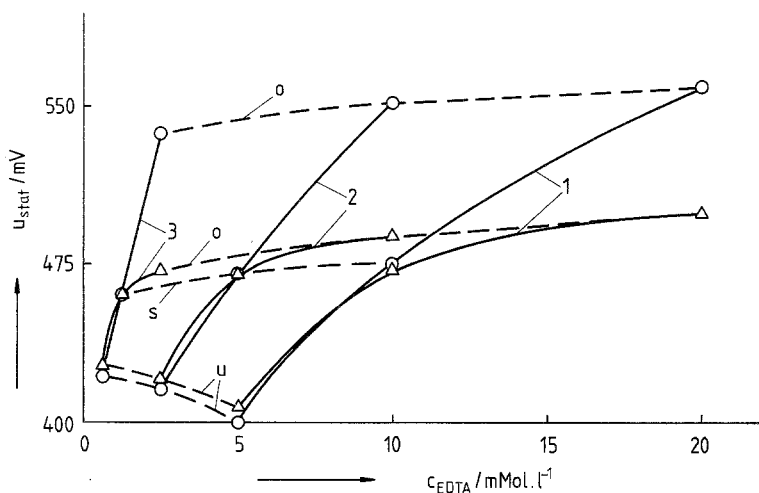


Abb. 5. Stationäre Potentiale gegenüber $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ in Abhängigkeit der *EDTA*-Konzentration und der Cu^{2+} -Konzentration: \circ Argon-Atmosphäre; \times Luft-Atmosphäre; ————— konstante Cu^{2+} -Konzentration (1 = 10 mmol/l; 2 = 5 mmol/l; 3 = 1.25 mmol/l); - - - - - konstantes *EDTA*: Cu^{2+} Verhältnis (*u, s, o*: Tab. 1)

stöchiometrische Verhältnis Cu^{2+} :*EDTA* geändert wird, so daß die festgelegten Anfangsbedingungen der Elektrolytzusammensetzung nicht erhalten bleiben. Bei geringen Gesamtkonzentrationen scheint unter Argon die *EDTA*-Wechselwirkung mit der Oberfläche zu überwiegen.

In Abb. 5 sind die stationär eingestellten Potentiale der Testelektrode (u_{stat}) in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung und der Atmosphäre zusammengestellt. Die voll durchgezogenen Kurven entsprechen konstanten Cu^{2+} -Konzentrationen, die unterbrochenen Kurven konstanten *EDTA*: Cu^{2+} Konzentrationsverhältnissen (siehe Tab. 1). Unter Argon bewirkte die Erhöhung der *EDTA*-Konzentration eine Verschiebung zu positiveren Potentialen, die Erhöhung der Cu^{2+} -Konzentration eine zu negativeren Potentialen. Unter der Annahme, daß komplex

gebundene Kupferionen nicht an der Elektrodenreaktion beteiligt sind, entspricht dies dem *Nernstschen* Verhalten. Die Abhängigkeit von u_{stat} von der *EDTA*-Konzentration ist in sauerstoffhaltigen und sauerstofffreien Elektrolyten dieselbe, sofern Lösungen mit Cu^{2+} -Überschuß oder stöchiometrischem *EDTA*: Cu^{2+} Verhältnis vorliegen. Bei *EDTA*-Überschuß treten hingegen deutliche Unterschiede auf: u_{stat} nähert sich in sauerstoffhaltigen Elektrolyten einem annähernd konzentrationsunabhängigem Grenzwert (analoges Verhalten findet man für abnehmende Cu^{2+} -Konzentration). Dieses Verhalten stimmt mit der Aussage überein,

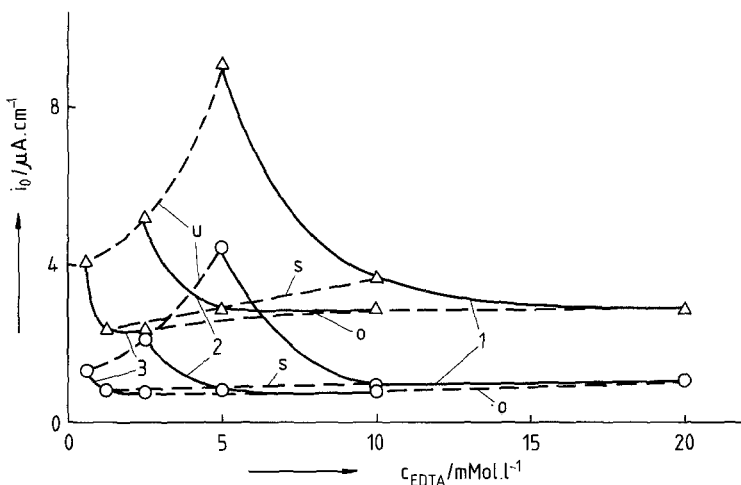


Abb. 6. Differentielle Widerstände im Wendepunkt der quasistationär aufgenommenen u/i Kurve als i_0 in Abhängigkeit von der *EDTA*-Konzentration: \circ Argon-Atmosphäre; \times Luft-Atmosphäre

nach der die Sauerstoffreduktion an der Elektrode in Elektrolyten mit *EDTA*-Überschuß potentialbestimmend wird. Eine Erhöhung der Gesamtkonzentration bei konstantem *EDTA*: Cu^{2+} Verhältnis führt zu positiveren Potentialwerten, sofern Cu^{2+} Überschuß vorliegt und zu negativeren Potentialwerten, wenn dies nicht der Fall ist.

Bei Lösungen mit Cu^{2+} Überschuß bewirkt eine Erhöhung der *EDTA*-Konzentration eine Erhöhung der differentellen Widerstände du/di (Abb. 6), was auf eine Verringerung des Cu/Cu^{2+} -Austauschstromes schließen läßt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß an der Elektrodenoberfläche komplexierte Kupferionen nicht direkt entladen werden, sondern zuerst in die hydratisierte Form übergeführt werden müssen²². Wie bei u_{stat} wird ein Grenzwert durch Erhöhung der *EDTA*-

Konzentration oder durch Verringerung der Cu^{2+} Konzentration beobachtet. Bei Anwesenheit von Sauerstoff ist du/di deutlich geringer als unter Argon und ist zusätzlich deutlich rührabhängig. Diese Beobachtung bestätigt die erwähnte Annahme, daß die Austauschstromdichte der Sauerstoffreduktion (5) an der Elektrode in Elektrolyten mit *EDTA*-Überschuß zunimmt und potentialbestimmend wird.

Verhalten beim Dehnversuch

Unter Ausschluß von Sauerstoff treten bei und nach mechanischer Deformation 20 und 400 min nach dem Einbringen der Probe in den

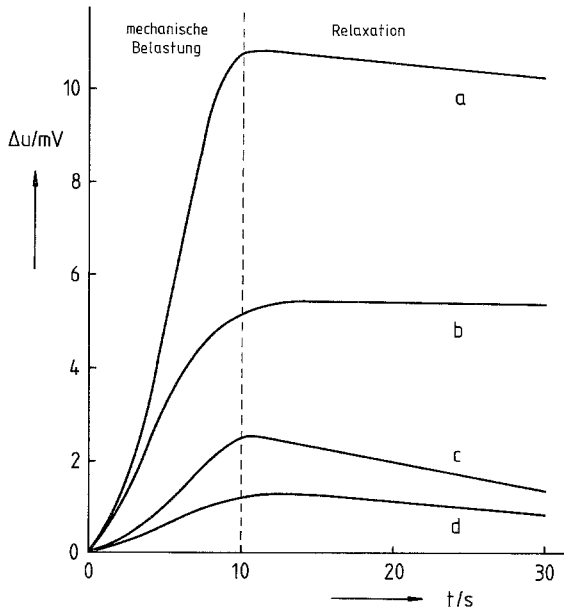


Abb. 7. Typischer Potentialverlauf während eines Belastungszyklus unter Argon-Atmosphäre: *a, c* *EDTA*-Überschuß (σ_1); *b, d* Cu^{2+} -Überschuß (u_1)

Elektrolyten die in Abb. 7 dargestellten Potentialtransienten auf. Die maximalen Potentialverschiebungen (Δu_{max}) sind in Abb. 8 gegen die Verweilzeit der Elektrode im mit Luft oder Argon gespülten Elektrolyten aufgetragen. Bei den verwendeten Elektrolyten kommt es bei mechanischer Belastung der Testelektrode immer zu Verschiebungen der Potentiale zu negativeren Werten, welche sich unter Ausschluß von Sauerstoff langsam ihren Ausgangswerten zurückkehren, wobei die Relaxationsgeschwindigkeiten von der Elektrolytzusammensetzung abhängig sind.

Sowohl unter Sauerstoffausschluß als auch an Luft waren die Potentialtransienten in Elektrolyten der Zusammensetzung $EDTA:Cu^{2+} = 1$ ähnlich denjenigen für $EDTA$ -freie Elektrolyte¹. Unter Sauerstoffausschluß war Δu_{max} von der Verweilzeit der Elektrode im Elektrolyten kaum abhängig. Hingegen wird der Betrag von Δu_{max} Werten bei längerem Einwirken eines sauerstoffhaltigen Elektrolyten stark erhöht.

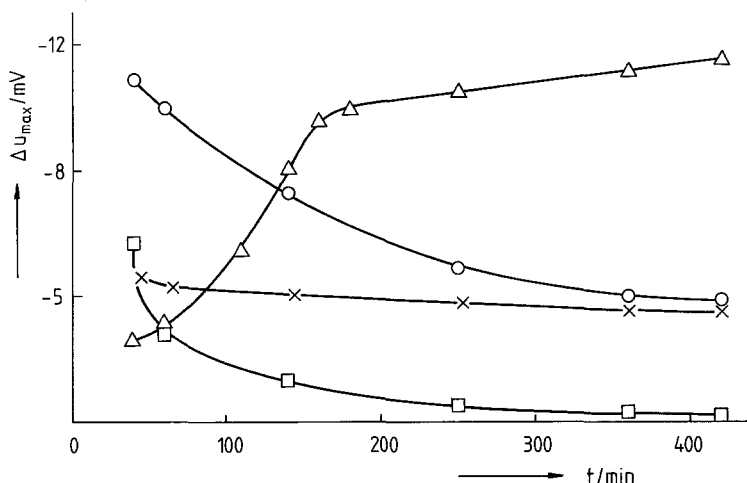


Abb. 8. Abhängigkeit der maximalen Potentialverschiebungen u_{max} während des Zugversuches von der Zeitspanne nach dem Einbringen der Testelektrode in den Elektrolyten: ○ Argon-Atmosphäre; $EDTA$ im Überschuß (o_2); × Argon-Atmosphäre; $EDTA:Cu^{2+} = 1$ und Cu^{2+} im Überschuß (s_2 und u_2); □ Luft-Atmosphäre; $EDTA$ im Überschuß (o_2); △ Luft-Atmosphäre; $EDTA:Cu^{2+} = 1$ und Cu^{2+} im Überschuß (s_2 und u_2)

Unter diesen Bedingungen wurden nur bei Versuchsbeginn kleinere Δu_{max} Werte gemessen als unter Ausschluß von Sauerstoff. Demgegenüber zeigen die Potentialtransienten ohne mechanische Belastung bereits nach 10 bis 15 min stationäre Zustände (Abb. 1). Der Kurvenverlauf ist charakteristisch für autokatalytische Reaktionen. Wie bereits oben erwähnt wurde, dürfte unter Luftzutritt der Schritt $Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e^-$ in diesen Elektrolyten potentialbestimmend sein. Der Betrag von Δu_{max} hängt im wesentlichen davon ab, wie schnell ein (durch die mechanische Deformation hervorgerufener) Überschuß an Cu^+ an der Elektrodenoberfläche weg zu Cu^{2+} oxidiert wird. Die Anwesenheit von Sauerstoff bewirkt diese Reaktion, die in autokatalytischer Weise abläuft [siehe Reaktion (3) und (4)].

Die Kurven von Δu_{max} gegen die Verweilzeit in Elektrolyten mit *EDTA*-Überschuß verlaufen unter Argon und unter Luft annähernd parallel. Sie zeigen eine deutliche Verringerung von Δu_{max} mit zunehmender Verweilzeit der Elektroden im Elektrolyten. Unter Ausschluß von Sauerstoff zeigt sich von Anfang an ein exponentieller Verlauf. Dagegen kommt es unter Luftzutritt erst nach dem Erreichen des stationären Zustandes der autokatalytischen Reaktion zum exponentiellen Verlauf der Kurve. Dieser dürfte einer langsamen Auflösung des von der Vorbehandlung stammenden Kupferoxides an der Elektrodenoberfläche durch *EDTA* entsprechen und stimmt mit dem Kurvenverlauf in Abb. 2 überein. In diesen Elektrolyten dürfte unter Luftzutritt die Sauerstoffreduktion [Gleichung (5)] an der Elektrode potentialbestimmend sein, von der angenommen werden kann, daß die Reaktion nicht von der mechanischen Deformation der Probe beeinflusst wird. Je stärker die Sauerstoffreduktion an der Elektrode wird (hohe *EDTA*-Konzentrationen, geringe Cu^{2+} -Konzentrationen), um so weniger wird das Elektrodenpotential durch den Zugversuch verschoben. Dem entspricht die Beobachtung, daß unter Luft durch Rühren Δu_{max} kleiner wird, unter Argon hingegen nicht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Einfluß der Verweilzeit im Elektrolyten und damit die Dauer möglicher Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Elektrolyten bei Experimenten ohne mechanische Deformation deutlich von MEE-Experimenten zu unterscheiden ist. Ein System, welches auf Grund stationärer Potentialmessungen im Gleichgewicht erscheint, erweist sich auf Grund des Verhaltens beim Dehnversuch als nicht im Gleichgewicht. Das Ausmaß von Δu_{max} hängt davon ab, wie stark das Verhältnis der Geschwindigkeiten der beschriebenen Elektrodenreaktionen durch die Deformation der Kupferelektrode verändert wird. Eine kleine Potentialdifferenz kann zustande kommen, wenn 1. die Testelektrode vor dem Zugversuch dem Zustand nieder indizierter Kupferflächen, wie sie als Gleitebenen bei der Deformation an die Elektrodenoberfläche treten^{1, 6, 12}, nahe kommt; oder 2. eine von der Deformation nicht beeinflusste Elektrodenreaktion (im vorliegenden Fall die Sauerstoffreduktion) potentialbestimmend ist. Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Anwesenheit von Sauerstoff (unter Bedingungen welche die Bildung von Oxiden an der Oberfläche ausschließen) nicht, wie von *Funk*¹⁴⁻¹⁷ berichtet, zu einer Verstärkung der MEE führt.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Ermöglichung der Untersuchungen im Rahmen des Projektes Nr. 4324. Dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung wird für die Bereitstellung eines Stipendiums an Dr. *V. Woronov* (Moskauer Hochschule für Energietechnik, Moskau, UdSSR) gedankt.

Literatur

- ¹ I. Mitt.: *Linert W., Stiglbrunner K., Gutmann V.*, Monatsh. Chem. **115**, 905 (1984).
- ² *Suzuki Y., Hisamatu Y.*, Corr. Sci. **21**, 353 (1981).
- ³ *Bursle A. J., Pugh E. N.*, Environment-Sensitive Fracture of Engineering Materials, S. 18. Conf. Proc., Chicago, Ill. (1977).
- ⁴ *Gerischer H.*, Werkstoffe und Korrosion **1957**, 394.
- ⁵ *Otani M.*, Nippon kinzoku gakkai kaiho **12**, 233 (1973).
- ⁶ *Harujama S., Asowa S.*, Corr. Sci. **13**, 395 (1973).
- ⁷ *Gerischer H.*, Z. Elektrochem. **61**, 277 (1957).
- ⁸ *Gerischer H., Rickert H.*, Z. Metallk. **46**, 681 (1955).
- ⁹ *Pugh E. N.*, Summary of a Meeting held at Erda-Germantown (1976).
- ¹⁰ *Devanathan M. A. V., Fernando M. J.*, Electrochim. Acta **15**, 1623 (1970); Electrochim. Acta **15**, 1637 (1970).
- ¹¹ *Foroulis Z. A.*, J. Electro. Chem. Soc. **113**, 533 (1966).
- ¹² *Sinnad M. T.*, J. Elektrochem. Soc. **97**, 316 (1950).
- ¹³ *Evans U. R.*, Einführung in die Korrosion der Metalle. Weinheim: Verlag Chemie. 1961.
- ¹⁴ *Funk A. G.*, Thesis, University of Utha (1956).
- ¹⁵ *Funk A. G., Giddings J. C., Christensen C. J., Eyring H.*, J. phys. Chem. **61**, 1179 (1957).
- ¹⁶ *Funk A. G., Chakravarty D. N., Eyring H., Christensen C. J.*, Z. phys. Chem. N.F. **15**, 64 (1958).
- ¹⁷ *Funk A. G., Giddings J. C., Christensen C. J., Eyring H.*, Proc. Natl. Acad. Sci. **43**, 421 (1957).
- ¹⁸ *Hoar T. P., Podesta J. J., Rothwell G. P.*, Corr. Sci. **11**, 231 (1971).
- ¹⁹ *Clarke M.*, Corr. Sci. **10**, 671 (1970).
- ²⁰ *Hurlen T., Ottesen G., Staurset A.*, Elektrochim. Acta **23**, 39 (1976).
- ²¹ *Stewen W.*, Dissertation, Universität Dortmund. 1967.
- ²² *Jenkins H. L.*, J. Electrochem. Soc. **107**, 371 (1960).
- ²³ *Schwarzenbach G., Flaschke H.*, Die komplexometrische Titration, 5. Aufl. Stuttgart: Enke. 1965.
- ²⁴ *Conway B. E., Bockris J. O'M.*, Electrochim. Acta **3**, 340 (1961).
- ²⁵ *Ruzic I.*, Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochem. **52**, 331 (1974).
- ²⁶ *Albaya H. C., Lorenz W. J.*, Z. phys. Chem. N.F. **81**, 294 (1972).
- ²⁷ *Bard A. J.*, Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Bd. 2. New York: Marcel Dekker. 1974.
- ²⁸ *Gandehari M. H., Anderson T. M., Eyring H.*, Corrosion Science **16**, 123 (1976).