

Diss. ETH Nr. 6663

UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER LOCHFRASSKORROSION  
AN ALUMINIUM UNTER BESONDERER BERUECKSICHTIGUNG DER  
LOCHWACHSTUMSKINETIK

A B H A N D L U N G

zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

FRIEDRICH JOSEF HUNKELER

dipl. Werkstoffing. ETH

geboren am 22. Juli 1951

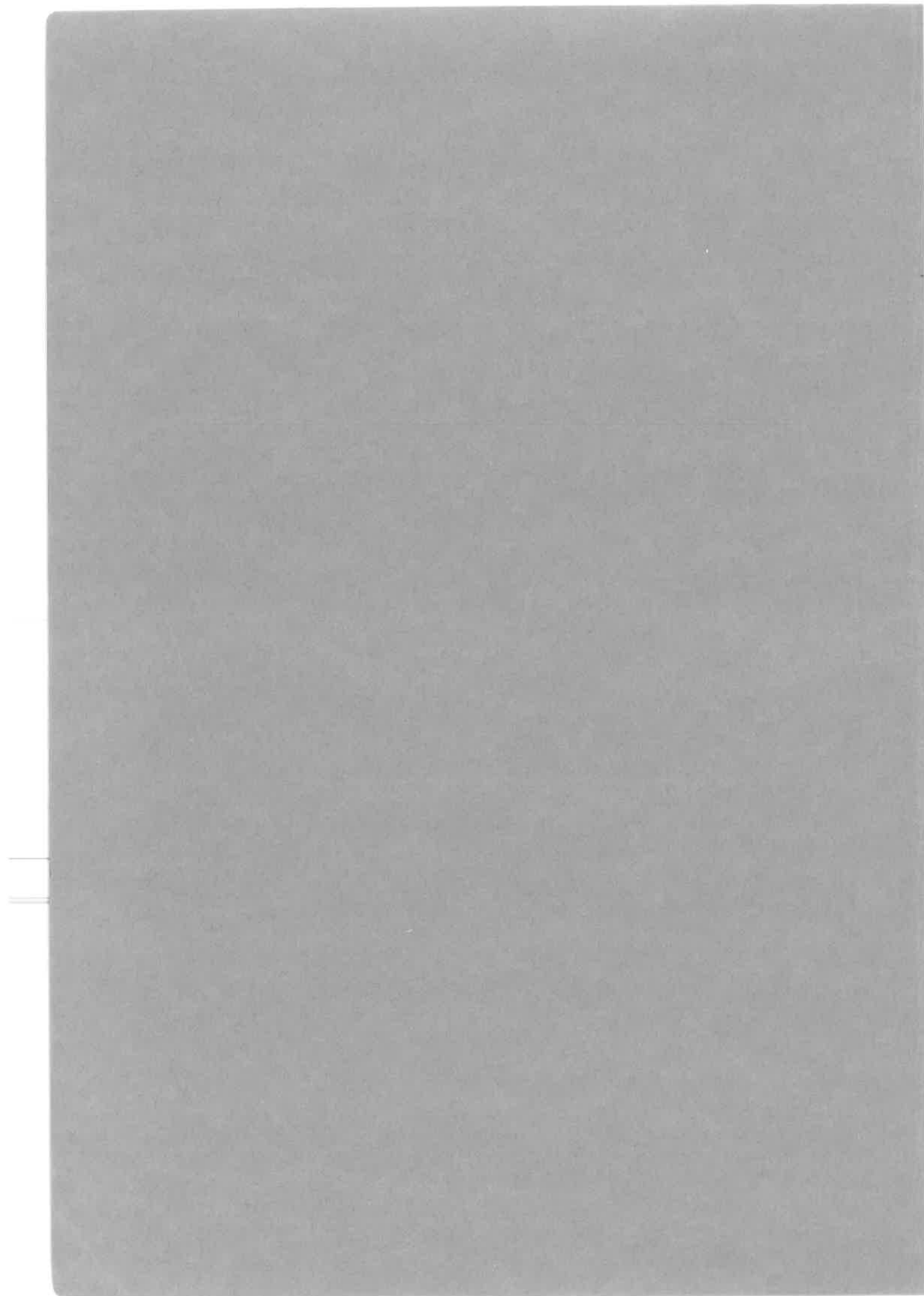
von Pfaffnau LU

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Böhni, Referent

Prof. Dr. N. Ibl, Korreferent

- 1980 -



F. H. W.





Diss. ETH Nr. 6663

UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER LOCHFRASSKORROSION  
AN ALUMINIUM UNTER BESONDERER BERUECKSICHTIGUNG DER  
LOCHWACHSTUMSKINETIK

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

FRIEDRICH JOSEF HUNKELER

dipl. Werkstoffing. ETH

geboren am 22. Juli 1951

von Pfaffnau LU

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Böhni, Referent

Prof. Dr. N. Ibl, Korreferent

1980



## Inhaltsverzeichnis

A	<u>Einleitung</u> . . . . .	1
B	<u>Literaturübersicht</u> . . . . .	3
	1. Lochfrasspotential . . . . .	4
	2. Lochbildung. . . . .	5
	3. Lochwachstum . . . . .	8
	3.1. Aussenstromlose Versuche. . . . .	9
	3.1.1. Einfluss der Zeit . . . . .	10
	3.1.2. Einfluss der Zusammensetzung der Lösung. . . . .	11
	3.2. Potentiostatische Versuche. . . . .	13
	3.2.1. Einfluss der Zeit . . . . .	13
	3.2.2. Einfluss des Potentials . . . . .	16
	3.2.3. Einfluss der $\text{Cl}^-$ -Konzentration. . . . .	18
	3.2.4. Einfluss von Fremdionen . . . . .	19
	3.2.5. Einfluss des pH-Wertes. . . . .	20
	4. Zusammenfassende Darstellung der Literatur- resultate. . . . .	20
C	<u>Experimenteller Teil</u> . . . . .	22
	1. Versuchsdurchführung . . . . .	22
	1.1. Allgemeines . . . . .	22
	1.2. Versuchsmethodik für Lochwachstumsunter- suchungen . . . . .	24
	2. Resultate. . . . .	28
	2.1. Lochfrasspotentiale/ $i$ - $\epsilon$ -Kurven. . . . .	28
	2.2. Resultate der Lochwachstumsuntersuchungen	29
	2.2.1. Einfluss der Zeit . . . . .	30
	2.2.2. Einfluss des Potentials . . . . .	31
	2.2.3. Einfluss der $\text{Cl}^-$ -Konzentration. . . . .	31
	2.2.4. Einfluss von Fremdionen . . . . .	32
	2.2.5. Elektrolytaustauschexperimente. . . . .	40
	2.3. Resultate der aussenstromlosen Versuche an Aluminium (Literaturdaten) . . . . .	42



D	<u>Diskussion</u> . . . . .	46
	1. Grenzen der Lochstromdichte. . . . .	46
	2. Ueber den Zeiteinfluss auf die Lochstromdichte	48
	3. Diskussion der Lochstromdichte-Potential- Beziehung. . . . .	53
	4. Diskussion über die Zusammensetzung des Lochelektrolyten . . . . .	61
	5. Inhibierung der Lochfrasskorrosion . . . . .	64
	6. Lochwachstumspotential - Lochfrasspotential.	68
E	<u>Kritische Betrachtung der heutigen Modellvor-</u> <u>stellungen</u> . . . . .	70
	1. Lochoberfläche "aktiv" . . . . .	71
	2. Lochoberfläche "oxidbedeckt" . . . . .	75
	3. Lochoberfläche "salzfilmbedeckt" . . . . .	77
F	<u>Eigene Modellvorstellung bzgl. des Mechanismus</u> <u>der Lochfrasskorrosion</u> . . . . .	82
	1. Schematische Deutung des Zeit- und Potential- einflusses . . . . .	84
	2. Schematische Deutung des Konzentrations- einflusses der $\text{Cl}^-$ - und Fremdionen . . . . .	87
G	<u>Folgerungen für die Praxis</u> . . . . .	89
	1. Gefährdung durch Lochfrass . . . . .	89
	2. Schutzmassnahmen gegen Lochfrass . . . . .	91
H	<u>Literaturverzeichnis</u> . . . . .	94
I	<u>Anhang</u> . . . . .	105
	1. Tabellen . . . . .	105
	2. Abbildungen. . . . .	124
K	<u>Zusammenfassung</u> . . . . .	180
L	<u>Abstract</u> (Kurzfassung in englischer Sprache) . . . . .	182



## A Einleitung

Die Lochfrasskorrosion ist auch heute noch neben der Spannungsrissskorrosion und der Korrosionsermüdung die häufigste Ursache für die Zerstörung metallischer Werkstoffe. Dies muss festgestellt werden, da mit der Verbesserung der Korrosionseigenschaften der Werkstoffe zugleich auch deren Beanspruchung stieg.

Unter dem Begriff "Lochfrass" versteht man einen heterogenen Oberflächenzustand, wobei ausserordentlich hohe und sehr kleine Stromdichten örtlich nebeneinander auftreten. Das typische Erscheinungsbild sind dabei halbkugelförmige Löcher. Die wichtigsten lochfrassauslösenden Agentien sind im wesentlichen die Halogenidionen (Ausnahme: Fluoridionen).

Zeitlich gesehen lässt sich die Lochfrasskorrosion in Lochkeimbildung und Lochwachstum auftrennen. Als charakteristische Grösse für die Lochfrassanfälligkeit wird das einfach zu bestimmende Lochfrasspotential betrachtet. Dieser Potentialwert gibt aber prinzipiell nur Auskunft auf die Frage, ob und in welchem Potentialbereich sicher mit Lochfrasskorrosion zu rechnen ist. Bei der Bestimmung des Lochfrasspotentials steht daher eher der Lochbildungsprozess im Vordergrund. Ueber die nachträgliche Wachstumsphase, insbesondere über die Kinetik dieses Prozesses sagt dieses Potential nichts aus. Untersuchungen über die Lochwachstumskinetik sind aber sowohl von theoretischer wie auch von praktischer Bedeutung. Vorab sind Fragen bzgl. der Stabilität der Löcher, der Lochstromdichte bzw. deren Potentialabhängigkeit, des Einflusses der Zeit, der Chlorid- und Fremdionenkonzentration nur über Lochwachstumsmessungen zu beantworten.

Obwohl die Bedeutung dieser Fragen offensichtlich ist, wurden bisher nie systematische Untersuchungen dieser Art durchgeführt. Dieser Mangel führte dann notwendigerweise zu einer grossen Zahl von sich widersprechenden Modellvorstellungen.

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, eine Methodik zur Erfassung des Lochwachstums zu entwickeln und die wichtigsten Einflussgrössen zu studieren.



## B Literaturübersicht

Die nun folgende Literaturlauswertung wurde auf Untersuchungen an Aluminium beschränkt. Arbeiten an anderen Metallen wurden nur dort herangezogen, wo Experimente über wichtige Teillaspekte an Aluminium fehlen.

Der zeitliche Ablauf der Lochfrasskorrosion kann in Lochbildung und Lochwachstum aufgetrennt werden. Für das Auftreten von Lochfrass sind zwei Bedingungen zu erfüllen:

- a) Anwesenheit von aggressiven Anionen
- b) Ueberschreiten eines unteren kritischen Potentialwertes

Die Aggressivität von Anionen ist unterschiedlich. So wirken die Halogenidionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  viel stärker als alle anderen Ionen. Unter gewissen Bedingungen wirken aber auch Anionen lochfrasserzeugend, welche lange Zeit als unverdächtig angesehen wurden. So können beispielsweise  $\text{F}^-$ -Ionen bei Eisen [1] und Aluminium [2] oder  $\text{NO}_3^-$ -Ionen bei Eisen [3], Zink[4] und Aluminium[5,6,7] zu Lochfrass führen.

Ob gewisse Ionen zu Lochfrass führen, hängt neben dem Potential, der Konzentration und dem Material auch von der Gesamtzusammensetzung der Lösung ab. Der Einfluss beispielsweise von Methanol auf die Lochfrasskorrosion von Zink in gepufferter LiCl-Lösung zeigt Tabelle 1 [8]. So ergibt sich bei der 0.5 n LiCl/Methanol-Lösung mit nur 5% Wasser eine gleichmässige Korrosion. Bei der Anwesenheit von 20 oder mehr Prozent Wasser in der Lösung wird der Angriff lokaler.

Durch die Wahl geeigneter Fremdionen (Inhibitoren) kann die Lochfrasskorrosion unterdrückt werden. Abb. 1 gibt ein Beispiel für die Wirkung von  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{CrO}_4^{2-}$  auf die Lochfrasskorrosion von Aluminium in NaCl-Lösungen [9].

## 1. Lochfrasspotential

Unter dem Begriff "Lochfrasspotential" ( $\epsilon_L$ ) versteht man das kritische Grenzpotential, oberhalb welchem sicher Lochfrass auftritt. Die Bestimmung dieses Potentialwertes erfolgte bis heute für sehr viele Metall/Angriffsmittel-Kombinationen. Es wird als Mass für die Aggressivität der Lösung gegen ein bestimmtes Metall betrachtet, obwohl dieser Wert an sich nichts aussagt über die Geschwindigkeit des Angriffs bzw. über die Stromdichte, mit welcher das Metall perforiert wird.

Rein methodisch gesehen werden in der Korrosionsforschung folgende vier elektrochemische Verfahren angewendet:

- potentio- und galvanostatische Bestimmung
- potentio- und galvanokinetische Bestimmung

Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden sind schon in ausführlicher Art von verschiedenen Autoren behandelt worden [8,10,11,12].

Der Wert für das Lochfrasspotential ist vom Metall und von der Konzentration der aggressiven bzw. auch eventuell vorhandenen inhibierenden Ionen abhängig.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Lochfrasspotentials von Aluminium in NaCl-Lösungen war schon Gegenstand von sehr vielen Arbeiten. Eine Zusammenstellung von einigen Literaturdaten zeigt Abb. 2 [12]. Diese Abhängigkeit lässt sich allgemein durch die Beziehung

$$\epsilon_L = a + b \log a_A \quad (1)$$

beschreiben. In dieser Gleichung sind  $a$ ,  $b$  Konstanten und  $a_A$  die Aktivität des aggressiven Anions. Unterschiedliche  $b$ -Werte kommen durch das Zusammenwirken von verschiedenen Faktoren zustande (Oberflächenzustand, Versuchsmethodik).

Wie bei anderen Metallen so ist auch bei Aluminium das Lochfrasspotential pH-unabhängig [13,14].

Durch Zugabe von verschiedenen Ionen, sogenannten Inhibitoren, kann das Lochfrasspotential zu höheren Werten hin verschoben werden [5,6,7,15,16,17,18].

Auf Grund der Potentialabhängigkeit von  $\epsilon_L$  bzw. wegen der Beeinflussbarkeit durch andere Ionen wird vermutet, dass es sich hier um ein Adsorptionsphänomen handelt [19,20].

Die Frage aber, ob das Lochfrasspotential ein Lochbildungs- oder ein Lochwachstumspotential ist, wurde bis heute noch nicht genügend geklärt. Diese Unsicherheit führte zur Weiterentwicklung bestehender oder zur Entwicklung neuer Methoden. Als Beispiele seien hier nur die sogenannte Scratch-Methode oder die Aufnahme von potentiodynamischen Hysteresekurven (Auf-Ab-Kurven) genannt.

Im folgenden werden die Lochbildung knapp, das Lochwachstum hingegen ausführlich in separaten Kapiteln diskutiert.

## 2. Lochbildung

Strehblow [21] diskutiert die in der Literatur vorgeschlagenen Lochbildungsvorstellungen, wobei im wesentlichen die Penetrationshypothese von Hoar [22], die Adsorptionshypothese von Kolotytkin [19] und Hoar [23] und die Oxidbruchhypothese von Vetter [24] und Sato [25,26] behandelt werden.

Die in der Praxis häufig beobachteten kurzen Inkubationszeiten (= Zeit bis zum Erscheinen des ersten Loches) wären nach Strehblow [21] durch die Penetrationshypothese nicht erklärbar. Es sei hier angemerkt, dass der Einwand von Strehblow nur dann richtig ist, wenn unterhalb des Lochfrasspotentials absolut keine aggressiven Ionen in den Passivfilm eingebaut werden. Die Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$

in der Passivschicht ist umstritten. Bei der Untersuchung des Tiefenprofils der Zusammensetzung der Oxidhaut auf Eisen mittels der Auger-Spektroskopie wurde kein eingedrungenes  $\text{Cl}^-$  nachgewiesen [27,28]. Dem widersprechen die Ergebnisse von Augustynski und seinen Mitarbeitern [29,30,31].

Bei der Penetrationshypothese ist der Transport des aggressiven Anions durch die Passivschicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Daraus ergibt sich ein wichtiges Argument gegen diese Vorstellung, da grosse Anionen wie  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  auf Gitterplätzen des Oxids nicht in Frage kommen [32].

Das Adsorptionsmodell geht davon aus, dass ein Lochkeim durch Adsorption von aggressiven Ionen an energetisch günstigen Stellen auf dem Passivfilm gebildet werden kann.  $\text{OH}^-$  bzw.  $\text{O}^{2-}$  würden gegen  $\text{Cl}^-$  ausgetauscht. Dabei besässen die Oxihalide eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit. Je dünner dann die Passivschicht würde, um so höher würde die Metallauflösungsgeschwindigkeit, bis schliesslich das bare Metall erscheint. Strehblow [21] glaubt durch das Auftreten einer konkurrenzierenden Adsorption erklären zu können, warum Pikrationen wohl die Lochbildung, nicht aber das Lochwachstum unterdrücken. Diese bzgl. Lochbildung und Lochwachstum differenzierte Wirkungsweise von Ionen ist aber, das muss hier festgestellt werden, bis anhin in der Korrosionsforschung noch kaum beachtet worden.

Die Adsorptionsvorstellung hat neuerdings durch Untersuchungen von Heusler und Fischer [3,33,34] an einer Ring-Scheiben-Elektrode Unterstützung erhalten. Sie stellten nämlich fest, dass nach Zugabe von  $\text{Cl}^-$ -Ionen zuerst Fe(III)-Ionen stromlos in Lösung gehen und erst einige Zeit später die Fe/Fe(II)-Auflösung einsetzt.

Die Entstehung von Lochkeimen könnte weiter durch die Oxidbruchhypothese (auch Elektrostriktionshypothese genannt) erklärt werden. Das stete Aufreissen der Oxidhaut, verursacht durch die wegen der hohen Feldstärke sicher grossen mechanischen Spannungen, würde den aggressiven Ionen den direkten Zugang zum baren Metall ermöglichen. Ueber die Ausführungen von Strehblow [21] hinaus muss hier doch die Frage gestellt werden, ob in diesem Falle das Lochfrasspotential nicht immer ein Lochwachstumspotential sein müsste. Gegen diese Vorstellung spricht weiter der experimentelle Befund der starken Beeinflussbarkeit der Lochkeimbildung, sei es durch den Oberflächenzustand der Probe oder durch die Untersuchungsmethode selbst (Bsp: das Ueberfahren des Lochfrasspotentials bei potentiokinetischen Versuchen).

Es ist hier anzufügen, dass der experimentellen Erfassung der Lochbildungskinetik grosse Schwierigkeiten entgegenstehen. Die lichtmikroskopische Betrachtung in situ beispielsweise ist beschränkt auf offene und relativ grosse Löcher ( $>0.1\mu\text{m}$ ). Zieht man in Betracht, dass die Oxidhaut in der Regel eine Dicke von  $20-100 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-4}\mu\text{m}$ ) aufweist, so ist ein Loch mit einem Durchmesser von  $0.1\mu\text{m}$  immerhin schon 10 bis 50 mal grösser als die Oxidhaut.

Bei einer nachträglichen mikroskopischen Untersuchung von korrodierten Proben ist aber eine sichere Unterscheidung von echten und unechten Lochkeimen wohl nur schwer zu realisieren.

Eine andere Möglichkeit, die Lochkeimbildung zu studieren, bieten potentiostatische Versuche, bei denen das Ansteigen der Stromstärke als Auftreten des ersten Loches gewertet wird. Auf diese Weise sind bis heute sehr viele Arbeiten über die Lochbildung zustande gekommen [35,36]. Dieses Vorgehen hat aber den entscheidenden Nachteil, dass die Erkennbarkeit der Löcher vom Verhältnis der Lochstromstärke zur Gesamtstromstärke abhängt. Resultiert

aus einem wachsenden Loch nur eine kleine Stromstärke, so wird dieses Loch erst nach langer Zeit überhaupt erkennbar sein. Die Erkennbarkeit wird so in der Nähe des Lochfrasspotentials viel schlechter sein, als bei grossen Abweichungen. Diese Tatsache allein kann Anlass zu ganz wesentlichen Verfälschungen sein.

### 3. Lochwachstum

Obwohl der Lochwachstums- im Vergleich zum Lochbildungsvorgang der experimentell zugänglichere ist, gibt es nur eine geringe Anzahl systematischer Untersuchungen. Dies mag -wie bei den Lochbildungsuntersuchungen- zum Teil in der ungenügenden bzw. fehlenden Methodik zum anderen im grossen erforderlichen Zeitaufwand begründet sein. Weiter scheint hier die Tatsache mitgespielt zu haben, dass man dem mit relativ einfachen Mitteln zu bestimmten Lochfrasspotential einen zu hohen Stellenwert zuordnete. Man hat dadurch wichtige Parameter bzgl. des Lochwachstums gar nie untersucht (Bsp: die Leitfähigkeit der Lösung).

Die zur Erfassung des Lochwachstums in der Literatur beschriebenen Methoden sind:

- a) Mikroskop oder Sonde
- b) Kinematographische Auswertung
- c) Stromstärke-Zeit-Kurven (I-t-Kurven)
- d) Ausmessen des Potentialfeldes

Alle diese genannten Methoden sind mit einem oder mehreren Nachteilen behaftet:

    Methode a) : erfordert statistisches Erfassen

    Auswertung verdeckter oder zerklüfteter  
    Löcher schwierig

    zeitintensiv



Methode b) : nur brauchbar, wenn Lochboden sauber erkennbar ist, d.h. sehr grosse oder verdeckte, zerklüftete Löcher oder Bildung von Schlieren wirken als Grenzen

Methode c) : nicht voraussetzungsfrei, da Annahmen bzgl. Lochgeometrie und Lochanzahl notwendig sind

Methode d) : erfordert statistisches Erfassen

Gefahr der Störung der Strom- bzw. der Potentiallinien

In den folgenden Kapiteln sollen Ergebnisse hinsichtlich des Lochwachstums in aussenstromlosen und potentiostatischen Versuchen besprochen werden. Der Einfachheit halber geschieht dies in zwei getrennten Kapiteln. Galvanostatische Versuche wurden wegen Interpretationsschwierigkeiten weggelassen.

### 3.1. Aussenstromlose Versuche

In diesem Abschnitt werden mehrheitlich Untersuchungen an Aluminium herangezogen. Für wichtige Erkenntnisse oder zusätzliche Informationen werden aber auch Arbeiten an anderen Metallen besprochen. Weiter sei hier angemerkt, dass für die quantitative Betrachtung nur Resultate an Aluminium mit einer Reinheit von  $> 99\%$  berücksichtigt wurden.

An Aluminium sind aussenstromlose Versuche in Meeratmosphäre [37,38], in Meerwasser [39,40], im Boden [41,42] und in Trinkwasser [43,44,45] gemacht worden.

Im nun folgenden soll nur das System Al/Trinkwasser genauer betrachtet werden, da nur in diesem Falle umfangreichere Arbeiten vorliegen.

### 3.1.1. Einfluss der Zeit

Bei den bis anhin durchgeführten aussenstromlosen Versuchen an Aluminium kam zum Ausdruck, dass die Lochtiefezunahme mit der Zeit langsamer wird. Aziz und Godard [43] gaben an, dass die Wachstumskurve der Funktion  $d = at^{1/3}$  gehorchte, wobei  $d$  die Lochtiefe,  $a$  eine Konstante und  $t$  die Zeit sind. Porter [44] und Bell [45] haben ihre Resultate in Form von Kurvenzügen veröffentlicht, ohne ein Zeitgesetz anzugeben. Um das Zeitgesetz von Aziz und Godard zu überprüfen, wurden mit Hilfe der Daten von Porter [44] und Bell [45] lineare Regressionen der logarithmierten Gleichung  $d = at^b$  durchgeführt. Auf diese Weise konnten die Konstanten  $a$  und  $b$  ermittelt werden. Da die Ergebnisse der aussenstromlosen Versuche mit Inkubationszeiten behaftet sind und teilweise stark streuen, ergab die Regression der obigen Gleichung sehr stark unterschiedliche  $b$ -Werte (0.33 bis 1.26) mit einer Häufung zwischen 0.4 und 0.7. Da  $a$  und  $b$  miteinander verknüpft sind und beide stark streuen, konnte auf diesem Wege keine Interpretation der Resultate vorgenommen werden. Soweit zu den Ergebnissen an Aluminium.

Aussenstromlose Versuche wurden auch an Reineisen [46] und an verschiedenen Stählen [47,48] durchgeführt.

Butler [46] fand bei Reineisen in der 0.1 m NaCl/ $10^{-3}$  m  $\text{NaNO}_3$ -Lösung in einem 150 Tage dauernden Test, dass das Lochwachstum durch  $d = at^{0.5}$  wiedergegeben wird, wobei  $a = 1.4 \times 10^{-3}$  (mm/min<sup>1/2</sup>) ist.

Tomashov und seine Mitarbeiter [47] untersuchten einen 18/14-Cr/Ni- und einen 18/14/2.5-Cr/Ni/Mo-Stahl bzgl. des Lochwachstumsverhaltens. Sie tabellierten die  $d/t$ -Werte. Führt man mit diesen Daten eine Regression durch, so ergeben sich  $b$ -Werte von 0.34 bzw. 0.74.

$C_{10} = 45.6 \times 10^{-3}$   
 $C_L = 0.015 \times 10^{-3}$   
 $= 318 \text{ mm}^2/\text{cm}$



Rosenfeld und Danilov [48] fanden über das Ausmessen des elektrischen Feldes einen b-Wert von 0.45 bis 0.5 und bei mikroskopischer Bestimmung der Lochtiefe/Zeit-Kurve einen b-Wert von ca. 0.5.

Die Schwierigkeiten, genaue b-Werte zu gewinnen, sind verschiedener Natur. Einerseits können es Messfehler sein, weil in der Versuchszeit eine gewisse Inkubationszeit mitgemessen wurde oder weil die Lochtiefe nicht genau ermittelt werden konnte. Andererseits aber kann es eine wichtige Rolle spielen, wie gross die Lochzahl pro ausgesetzte Fläche ist. So stellten Rosenfeld und Danilov in einer anderen Arbeit [49] fest, dass je stärker die Neigung des Stahls zu Lochfrasskorrosion (Anzahl der Löcher) war, umso geringer war auch die mittlere Eindringgeschwindigkeit der Löcher. Aus diesem Grunde haben sie bei einem molybdänhaltigen Stahl tiefere Löcher messen können als beispielsweise bei einem 13%-Cr-Stahl.

### 3.1.2. Einfluss der Zusammensetzung der Lösung

Bei der Charakterisierung von Trinkwässern sind der pH-Wert, der Kupfer-, der  $\text{Cl}^-$ -, der  $\text{CO}_3^{2-}$ , der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt von erhöhter Bedeutung.

Der pH-Einfluss auf die Lochwachstumsgeschwindigkeit scheint bei Trinkwässern gering zu sein, wie vergleichende Untersuchungen zeigten [45].

Kupfer, so wird berichtet [45,50], ist in einer minimalen Konzentration notwendig (ca. 0.01 ppm). Wie die Abb. 3 zeigt, hat eine Erhöhung des Kupfergehaltes von 0.02 auf 0.5 ppm keinen sehr grossen Einfluss mehr auf das Lochwachstum [45].

Der Einfluss der Cl<sup>-</sup>-Konzentration ist bei den Trinkwässern schwierig auszumachen, da der Gehalt nur wenig variiert. Bei Porter [44] hatten die verwendeten Trinkwässer einen Cl<sup>-</sup>-Gehalt zwischen 11 und 37 ppm. Bell [45] benutzte Wässer mit einer Cl<sup>-</sup>-Konzentration von 4 bis 20 ppm.

Sverepa [51] fand, dass Wässer mit Ca(CO<sub>3</sub>), Cl<sup>-</sup> und Kupfer zu starkem Lochfrass führten. Mit zunehmender CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Konzentration wurde die Lochzahl geringer, hingegen nahm die Lochtiefe zu. Weiter hat er festgestellt, dass der Einfluss des Kations -von Ca zu Na und Mg- gering ist.

Der Einfluss von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> wurde von Bell [45] genauer überprüft. Mit zunehmendem Sulfatgehalt nahm die Lochtiefe stark zu, wie Abb. 4 zeigt. Ob durch die Sulfatzugabe auch das Ruhepotential verändert wurde, geht aus dieser Arbeit nicht hervor.

Auch die Untersuchungen von Porter [44] zeigen, dass die Lochtiefe mit zunehmender Härte bzw. zunehmendem Feststoffgehalt der Wässer zunimmt. Wie schon erwähnt, kann der Zusammenhang zwischen den Grössen a und b und der Zusammenhang der Lösung nicht ohne weiteres quantifiziert werden.

Neben den hier aufgezählten Einflussgrössen ist selbstverständlich eine gewisse O<sub>2</sub>-Konzentration zur Aufrechterhaltung der kathodischen Reaktion notwendig.

### 3.2. Potentiostatische Versuche

Ueber das Lochwachstum an unter potentiostatischen Bedingungen korrodierenden Aluminium waren insgesamt nur gerade drei Arbeiten zu finden [13,52,53], wobei diejenige von Kaesche [13] die weitaus umfangreichste ist. Allen dreien ist gemeinsam, dass I-t-Kurven ausgewertet wurden, und dass die Versuchszeit einige Minuten nicht überstieg. Da von keinem der obigen Autoren eine Korrelation zu echten Lochtiefmessungen versucht wurde, und da bei den obigen Arbeiten nicht alle interessierenden Einflussgrößen miteinbezogen wurden, müssen für die folgenden Betrachtungen im wesentlichen Untersuchungen an Nickel, Reineisen und an verschiedenen Stählen herangezogen werden.

#### 3.2.1. Einfluss der Zeit

Um den Einfluss der Zeit auf das Lochwachstum zu studieren, wurden zur Hauptsache drei Methoden benützt. Die eine geht von der Auswertung der I-t-Kurve aus; die anderen beruhen auf echten Lochtiefmessungen, d.h. Lochtiefbestimmungen über das Mikroskop oder über Filmaufnahmen.

Es drängt sich hier eine Bemerkung bzgl. der Auswertung von I-t-Kurven auf. Diese Auswertungsmethode steht und fällt mit der Erfassung der Lochzahl, welche zeitlich konstant, zu- oder abnehmend sein kann. Ist die Lochzahl gering ( $< 10/\text{cm}^2$ ), so dürfte eine zuverlässige Auswertung noch möglich sein. Wird die Lochzahl aber sehr gross, wie z.B. bei Eisen in Perchlorat [54], wo die Lochzahl bis zu  $60'000/\text{cm}^2$  beträgt, oder sind die Löcher nicht als solche erkennbar, müssen bei dieser Auswertungsmethode doch einige Vorbehalte angemeldet werden.

Weitere Schwierigkeiten ergeben sich durch die Lochgeometrie und durch die Rauigkeit der Lochoberfläche. Insgesamt muss man festhalten, dass die Resultate aus I-t-Kurven -so ernsthaft sie auch erarbeitet sein mögen- höchstens zu qualitativen Hinweisen benützt werden dürfen.

Auf Grund des oben gesagten werden die Ergebnisse aus der Auswertung von I-t-Kurven von den anderen Resultaten abgetrennt.

#### Ergebnisse aus I-t-Kurven

Kaesche [13] hat Aluminium in verschiedenen NaCl-Lösungen untersucht und kam zum Schluss, dass die Lochstromdichte über die Zeit konstant ist, was zugleich bedeutet, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Löcher zeitlich sich ebenfalls nicht ändert.

Der Zusammenhang zwischen Lochtiefe- und Stromdichte-Zeit-Kurve geht aus folgenden Ueberlegungen hervor.

Wird die Lochwachstumskurve durch

$$\underline{d = a \cdot t^b} \quad [\text{mm, min}] \quad (2)$$

beschrieben, so ist die Lochwachstumsgeschwindigkeit  $\dot{d}_L$  gleich der Ableitung der Gleichung (2) nach der Zeit:

$$\underline{\dot{d}_L = a \cdot b \cdot t^{b-1}} \quad [\text{mm/min}] \quad (3)$$

Aus Gleichung (3) kann die Lochstromdichte sehr einfach berechnet werden.

$$\underline{i_L = a \cdot b \cdot c \cdot t^{b-1}} \quad [\text{mA/cm}^2] \quad (4)$$

Für Aluminium ist die Konstante  $c = 48.3 \times 10^3$ .

Wenn der Exponent  $b = 1$  ist, so sind  $\dot{d}_L$  und  $i_L$  zeitlich konstant.

Ist  $b$  gerade 0.5, so erhält man

$$\underline{d = a \cdot t^{0.5}} \quad [\text{mm, min}] \quad (5)$$

$$\text{bzw. } \underline{\dot{d}_L} = 0.5 \cdot a \cdot t^{-0.5} \quad [\text{mm/min}] \quad (6)$$

$$\text{bzw. } \underline{i_L} = 0.5 \cdot a \cdot c \cdot t^{-0.5} \quad [\text{mA/cm}^2] \quad (7)$$

$$\text{oder } \underline{i_L} = i_L^0 \cdot t^{-0.5} \quad [\text{mA/cm}^2] \quad (8)$$

Bei der Zeit  $t=1$  min weist ein Loch die Tiefe  $a$  bzw. die Lochstromdichte  $i_L^0$  auf.  $i_L^0$  kann als Anfangsstromdichte bezeichnet werden.

Für den Fall  $b=0.5$  ist die Lochtiefe und die Lochstromdichte gegen die Zeit in Abb. 5 schematisch dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass mit zunehmendem Alter des Loches die Lochstromdichte kleiner wird.

Streng genommen gilt die über das Lochwachstumsgesetz berechnete Lochstromdichte nur für den Lochboden. Lochboden und Lochwände korrodieren prinzipiell nur bei Vorliegen von halbkugelförmigen Löchern gleich schnell. In vielen Fällen ist aber die Halbkugelform mehr oder weniger gewahrt, so dass die aus dem Lochwachstumsgesetz berechnete Lochstromdichte auch für die Lochwände zutrifft.

Wie Kaesche [13] fanden auch Engell und Stolicea [55,56] für Eisen in 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dass die Stromdichte im Loch bzw. die Wachstumsgeschwindigkeit zeitlich sich nicht ändert.

Sehr umfangreiche Arbeiten mit dieser Methode sind von Tousek veröffentlicht worden. Seine Untersuchungen führte er an Eisen [54,57,58], an Nickel [59,60] und an einem Cr/Ni-Stahl [61] durch. Abhängig von der Metall/Elektrolytkombination errechnete er, dass die Lochstromdichte entweder zeitlich konstant ist oder mit der 3. Wurzel aus der Zeit im Quadrat abnimmt ( $i_L \sim t^{-2/3}$ ).

### Ergebnisse aus echten Lochwachstumsmessungen

In der Tabelle 2 sind die in der Literatur gefundenen Resultate zusammengestellt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, gibt es keine zwei Arbeiten mit der gleichen Metall/Angriffsmittel-Kombination. Ein Vergleich der Daten untereinander ist daher unmöglich. Selbst die Resultate über die Zeitabhängigkeit des Lochwachstums bei einzelnen Kombinationen müssen mit Vorsicht betrachtet werden, da sich die Untersuchungen in den allermeisten Fällen nur über wenige Minuten erstreckten. Weitere Komplikationen, und deshalb für gültige Aussagen kaum verwendbar, ergeben sich bei Systemen, welche während des Lochwachstums einen makroskopischen Niederschlag auf der Lochoberfläche ausbilden. Diese Erscheinung tritt sicherlich bei der Eisen/Sulfat-Kombination mit kleinen  $\text{Cl}^-$ -Gehalten auf [55,71,72,73]. Möglicherweise ist dies der Grund für die zeitliche Invarianz der Lochwachstumsverhältnisse.

Insgesamt betrachtet können aus den oben vorgestellten Resultaten, unabhängig mit welcher Versuchsmethodik sie gewonnen wurden, bzgl. der Zeitabhängigkeit des Lochwachstums keine eindeutigen Schlussfolgerungen gezogen werden.

### 3.2.2. Einfluss des Potentials

Diese Einflussgrösse soll auch hier getrennt nach den zwei wichtigsten Untersuchungsmethoden behandelt werden.

### Ergebnisse aus I-t-Kurven

Kaesche [13] kommt durch seine Berechnungen zum Resultat, dass die Abweichung des Elektrodenpotentials vom Lochfrasspotential massgebend für die Höhe der Lochstromdichte ist und zwar in dem Sinne, dass sie mit grösser werdender Abweichung ansteigt. Dieser Zusammenhang ist für drei verschiedene  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen in Abb. 6 dargestellt.

Bei den meisten seiner Untersuchungen findet auch Toušek [57,58,60,61] eine gewisse Potentialabhängigkeit. Hingegen bei Eisen in methanolischer Schwefelsäure ist die Lochstromdichte vom Potential unabhängig [59]. Wie Tousek glaubt, ist dies auf die Bildung einer hochviskosen Polierschicht zurückzuführen [74].

Engell und Stolica [55] errechneten bei Eisen in Schwefelsäure ebenfalls ein potentialunabhängiges Verhalten. Dies lässt sich ohne weiteres durch die schon oben erwähnte Bildung der Eisensulfatschicht erklären.

Eine potentialabhängige Stromdichte im Loch wiederum ergab sich bei den Untersuchungen an einem 16%-Cr-Stahl in 0.7 n  $H_2SO_4$ /0.7 n NaCl [75].

#### Ergebnisse aus echten Lochwachstumsmessungen

Herbsleb und Engell [62,63,71] fanden bei Reineisen in 1 n  $H_2SO_4$ /0.01 m NaCl eine potentialunabhängige Lochstromdichte. Bei Weicheisen ergab sich ein potentialunabhängiges Verhalten, wenn die  $Cl^-$ -Konzentration kleiner als  $10^{-2}$ , ein potentialabhängiges Verhalten, wenn die Konzentration grösser als  $10^{-2}$  mol/l war. Die Erklärung für die schwache bzw. nicht vorhandene Potentialabhängigkeit liegt vermutlich wiederum bei der Bildung der Eisensulfatschicht.

Eine potentialabhängige Lochstromdichte zeigt der 18/9-Cr/Ni-Stahl in 0.1 m  $NaSO_4$ /0.2 m NaCl [68] und in 1 n  $H_2SO_4$ /0.5 n NaCl [69].

Wenners [64,65] konnte den Potentialeinfluss bei Nickel in Phthalatpuffer/ $Cl^-$ -Lösungen auf die Differenz des Elektrodenpotentials vom Lochfrasspotential zurückführen. Aehnliche Verhältnisse fand er für Nickel in Boratpuffer/ $Cl^-$ -Lösungen. Beim Eisenlochfrass in Phthalatpuffer/ $Cl^-$ -Lösungen war die Lochstromdichte ebenfalls potentialabhängig. Hingegen wurde für Eisen



und Nickel in Phthalatpuffer/ $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Lösungen ein teilweise potentialunabhängiges Verhalten festgestellt. Dieser Befund wird vom Autor nicht gedeutet. Es kann aber vermutet werden, dass hier ebenfalls ein Polierfilm für diese Erscheinung verantwortlich ist. Die Abb. 7 und 8 geben den Potentialeinfluss bei Nickel in Phthalat- und Boratpuffer/ $\text{Cl}^-$ -Lösungen wieder.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von Kaesche [13] ist hier ein Unterschied festzuhalten. Und zwar handelt es sich um den Einfluss der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration. Wie Abb. 6 zeigt, wirkt sich die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration sehr stark auf die berechnete Lochstromdichte aus, währenddem dieser Einfluss bei den Ergebnissen von Wenners [64,65] (Abb. 7 und 8) nur beim Boratpuffer mit wenig Chlorid sichtbar wird. Auf diesen Unterschied wird im Kap. D 3 noch zurückzukommen sein.

Gesamthaft betrachtet lässt das oben gesagte, trotz einiger Widersprüche und Unklarheiten, vermuten, dass die Lochstromdichte dann potentialabhängig ist, wenn zugleich ein zeitabhängiges Verhalten festgestellt werden kann oder umgekehrt. Dieser hier als Vermutung geäußerte Zusammenhang kann mit den vorhandenen Arbeiten nicht bewiesen werden.

### 3.2.3. Einfluss der $\text{Cl}^-$ -Konzentration

Die einzige Untersuchung hinsichtlich der grundlegenden Frage, ob  $\text{Cl}^-$ -Ionen auch während des Lochwachstums erforderlich sind oder nicht, wurde von Engell und Stolica [56] vor gut 20 Jahren veröffentlicht. Abb. 9 zeigt, dass bei der Verdünnung der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration von  $5 \times 10^{-4}$  auf  $1.4 \times 10^{-4}$  mol/l die Stromdichte abnimmt.



Alle Versuche, die bzgl. des Einflusses der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration auf die Lochwachstumsgeschwindigkeit durchgeführt wurden [13,58,60,62,63,64], ergaben die gleiche Aussage und zwar: bei gleichem Potential steigt die Lochstromdichte mit der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration an. In Abb.10 ist dieser Zusammenhang für Nickel in Phthalatpuffer bzw. Boratpuffer/ $\text{Cl}^-$ -Lösungen dargestellt [64].

#### 3.2.4. Einfluss von Fremdionen

Durch die Auswertung von I-t-Kurven kam Tousek zum Schluss, dass die Lochstromdichte bei Nickel mit steigender Sulfatkonzentration kleiner wird [76]. In einer späteren Arbeit [60] untersuchte er auch die Wirkung kleinerer  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen. Dabei kam er zum überraschenden Resultat, dass kleine Konzentrationen die Lochstromdichte erhöhen, hohe Konzentrationen die Stromdichte verkleinern. Die Wirkung von Sulfationen durchläuft dabei ein Maximum, wie die Abb. 11 zeigt. In der gleichen Arbeit gibt er auch an, dass steigende Nitrat-Zugaben bei Nickel eine steigende Lochstromdichte bewirkten.

Bei allerdings sehr viel höheren Potentialen bzw. Stromdichten untersuchte auch Weners [64] den Einfluss der Sulfat- und Nitrationen auf die Lochstromdichte bei Nickel. Wie aus der Abb. 12 ersichtlich ist, nimmt die Lochstromdichte mit steigendem Zusatz von Nitrat bzw. Sulfat ab.

An Eisen ergaben die Untersuchungen [24,63,71], dass die Lochstromdichte mit zunehmender Sulfatkonzentration kleiner wird. Eine Erniedrigung der Stromdichte durch höhere Sulfatgehalte wird aber auch bei ganzflächig aktiven Eisenproben beobachtet [71]. Eisen in Sulfathaltigen Medien stellt auch hier vermutlich ein Sonderfall dar, da die Bildung der Eisensulfatschicht sich auf die gesamte Auflösungskinetik auszuwirken scheint.

Alles in allem betrachtet, ist der Fremdioneneinfluss auf die Lochstromdichte widersprüchlich und muss als nicht geklärt angesehen werden.

### 3.2.5. Einfluss des pH-Wertes

Der pH-Einfluss auf die Lochwachstumsgeschwindigkeit ist bis anhin nur wenig untersucht worden. Tousek [60] arbeitete in diesem Zusammenhang mit Nickel in verschiedenen  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Lösungen bei pH-Werten von 2.7 bis 6.3. Er stellte keine Abhängigkeit fest. Diese Beobachtung wurde von Weners [64] an Nickel bei pH-Werten von 1 bis 8 bestätigt. Ebenfalls keine pH-Abhängigkeit ergab sich bei Untersuchungen an einem 18/9-Cr/Ni-Stahl in einer  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ -Lösung bei pH-Werten von 2.3 bis 5 [68].

## 4. Zusammenfassende Darstellung der Literaturresultate

Die über das Lochwachstum vorhandene Literatur wurde bzgl. der Einflussgrößen auf das Lochwachstum durchgesehen. Dabei wurde auf folgende Abhängigkeiten besonders geachtet:

Zeit  
Potential  
Chloridkonzentration  
Fremdionen  
pH-Wert

Bei den aussenstromlosen Versuchen wird die Lochstromdichte mit der Zeit stetig kleiner. Dieser Zusammenhang ist bei den potentiostatischen Versuchen nicht gesichert.

Ueber das Potential, so macht es den Anschein, kann die Lochstromdichte gesteuert werden.

Aus potentiostatischen Versuchen ging weiter hervor, dass die Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$ -Ionen zur Aufrechterhaltung des Lochwachstums erforderlich ist. Diese Aussage beruht auf

einem einzigen, vor 20 Jahren durchgeführten Experiment. Dabei wirkt sich die Höhe der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration auf die Lochwachstumsgeschwindigkeit aus.

Die in der Literatur beschriebene Wirkung von Fremdionen auf die Lochstromdichte ist widersprüchlich. Wurde einerseits bei aussenstromlosen Versuchen eine beschleunigende Wirkung gefunden, so ergaben potentiostatische Versuche keinen eindeutigen Zusammenhang.

Unterschiedliche pH-Werte der Lösung verändern die Lochstromdichte nicht.

Diese insgesamt nicht geklärten, ja teilweise sogar widersprüchlichen Zusammenhänge erlauben nicht, die in der Literatur vorgeschlagenen Vorstellungen bzgl. der Lochfrasskorrosion in umfassender und kritischer Art zu betrachten. Daher wurde es als sinnvoll erachtet, diese Betrachtung in die Diskussion der eigenen Resultate und Vorstellungen miteinzubeziehen.

## C Experimenteller Teil

### 1. Versuchsdurchführung

#### 1.1 Allgemeines

Alle Versuche wurden mit kaltgewalztem Aluminiumblech (R.V. Neher AG, Kreuzlingen) durchgeführt, wobei der Gehalt an Aluminium grösser als 99.2 % war. Die verwendeten Bleche waren 0.05, 0.1 und 0.2 mm dick. Von den 500 mm breiten Rollen wurden Proben der ungefähren Abmessung 25x25 mm herausgeschnitten. Diese Proben wurden abwechselnd in Wasser, Aceton und Benzin im Ultraschallbad je ca. 20 Sekunden gereinigt.

Die Versuchslösungen wurden mit Substanzen der Reinheit p.A. und mit total entsalztem Wasser hergestellt. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und im gerührten,  $O_2$ -freien ( $N_2$ - oder Ar-Spülung) Elektrolyten durchgeführt.

Als Referenzelektrode für die Potentialmessung diente eine in gesättigter KCl-Lösung eingetauchte Kalomel-elektrode. Auf diese Elektrode beziehen sich alle Potentialangaben. Haber-Luggin-Kapillare und ein zwischen Haber-Luggin-Kapillare und Referenzelektrode eingesetztes Zwischengefäss mit Fritte wurden mit der jeweiligen Versuchslösung gefüllt.

Alle Versuche wurden erst 15 Minuten nach der Elektrolytzugabe gestartet. Nach Ablauf dieser Zeit wurde vom Ruhepotential direkt auf -1000 mV vorpolarisiert. Ausgehend von diesem Potential konnten die einzelnen Versuche begonnen werden.

Die einzelnen Lochfrasspotentiale  $\epsilon_L$  wurden mit mehreren potentiostatischen Versuchen bestimmt. Die potentiostatische Methode wurde gewählt, da nur so ein Ueberfahren des Lochfrasspotentials sicher verhindert wird. Dabei wurden die gewünschten Potentiale ausgehend von -1000 mV auf potentiokinetischem Wege eingestellt.

In der Nähe des Lochfrasspotentials wurde das Potential mehrere Stunden konstant gehalten. Die sich ergebende Stromstärke-Zeit-Kurve (I-t-Kurve) und die metallografische Betrachtung im Lichtmikroskop sowie unter der Stereolupe erlaubte eine gut reproduzierbare Bestimmung.

Um die Stromdichte-Spannungskurve von Aluminium in  $\text{Cl}^-$ -haltigen Medien zu ermitteln, kamen die potentiostatische, die quasipotentiostatische und die potentiokinetische Methode zur Anwendung. Bei diesen Versuchen wurde darauf geachtet, dass die gesamte Probenfläche aktiv war.

Bei den potentiostatischen Versuchen wurde die Stromdichte über Gewichtsverlustmessungen in der 1 m  $\text{AlCl}_3$ , bei pH 2.2, errechnet.

Die quasipotentiostatischen Versuche wurden abweichend vom üblichen Vorgehen durchgeführt. Ausgehend von -1000 mV wurden die Proben über das Lochfrasspotential hinaus polarisiert. Nachdem sich eine konstante Stromstärke eingestellt hatte (nach ca. 5 Minuten) bzw. die ganze Fläche aktiv korrodierte, wurde das Potential schrittweise erniedrigt (Ab-Kurve). Wegen der starken  $\text{H}_2$ -Entwicklung wurde die Stromstärke jeweils nach dem Entfernen der  $\text{H}_2$ -Blasen durch Klopfen abgelesen. Diese Ab-Kurven wurden in der 1 m NaCl-Lösung mit pH-Werten von 11 und 5.85 aufgenommen. Die exponierte Fläche wurde durch Abdecken der Restfläche mit schnellhärtendem Araldit auf  $0.12 \text{ cm}^2$  beschränkt.

Auch bei den potentiokinetischen Messungen wurde versucht, die ganze Fläche schon zu Beginn vollständig zu aktivieren. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 10 mV/min.

Die exponierte Fläche wurde auch hier mit schnellhärten- dem Araldit abgegrenzt. Die verwendeten  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen waren 1, 0.5 und 0.1 molar mit pH-Werten von 2.2, 2.9 und 3.6.

Für all diese Untersuchungen wurde die gleiche Zelle wie für die Lochwachstumsmessungen eingesetzt. Sie ist im nächsten Kapitel beschrieben.

### 1.2. Versuchsmethodik für Lochwachstumsuntersuchungen

Den in dieser Arbeit durchgeführten Lochwachstumsuntersuchungen liegt eine einfache Idee zugrunde, die es erübrigte, die üblichen Lochtiefebestimmungen mit all ihren Nachteilen anzuwenden. Die grundlegende Idee geht davon aus, dass man bei der Verwendung von Blechen nur ein geeignetes Detektorsystem auf der Rückseite der elektrochemisch belasteten Probe zu installieren brauchte. Dieses Detektorsystem musste in der Lage sein, die Durchbruchzeit (= Zeitpunkt, bei welchem ein oder mehrere Löcher das Blech durchfressen hatten) festzustellen.

Das für diese Arbeit entworfene und eingesetzte Detektorsystem sei im folgenden näher beschrieben.

Auf einer Kupferplatte (30x40x2 mm) wurde ein pH-Indikatorpapier festgemacht. Das Indikatorpapier wird von der Firma Merck für den sauren pH-Bereich hergestellt (Acilit pH 0.5 bis 5). Auf Anfrage wurde dieses Papier in einer Rollenbreite von 25 cm geliefert. Auf dieses Indikatorpapier wurde die gereinigte Probe gelegt und mit Klebeband befestigt. Das so gefertigte Sandwich wurde in die elektrochemische Zelle eingebaut.

Zwischen der Probe und der Kupferplatte wurde eine Gleichspannung von 12 V angelegt. Haben sich die Löcher nach einer gewissen Zeit durch das Blech mit der genau definierten Dicke durchgefressen, so benetzten sie das Indikatorpapier, was zu einer Widerstandsverkleinerung führte. Diese Widerstandsänderung im Papier verursachte einen erhöhten Stromfluss. Diese Zunahme wurde ausgenutzt, um über einen Schalttransistor ein Relais anzusteuern, welches die elektrochemischen Geräte, Schreiber oder Betriebsstundenzähler abschaltete.

Das pH-Indikatorpapier zwischen Aluminium und Kupfer sollte im weiteren erlauben, den pH des Lochelektrolyten zu messen. Doch, das sei vorweggenommen, konnte diese angestrebte Messung nicht zur vollen Befriedigung realisiert werden, da die Farbänderung des Indikatorpapiers durch die im Loch vorhandene Lösung stark gestört wurde.

Die verwendete Zelle mit der oben beschriebenen Abschaltvorrichtung ist in Abb. 13 schematisch dargestellt.

Abb. 14 zeigt die vollständige elektrochemische Zelle mit Deckel und Sandwichhalterung. Es sind hier zwei Besonderheiten zu beachten. Einmal ist die Rückseite der Zelle flach, um eine optische Betrachtung der exponierten Probenfläche zu gewährleisten. Zum anderen wurde auf die Zellenöffnung eine angeschrägte Teflonabdichtung mit Araldit angeklebt, um einen möglichst geringen Spalt-effekt zu erzielen.

Das vollständige Schaltschema der Abschaltvorrichtung gibt Abb. 15 wieder.

Mit dieser Versuchseinrichtung konnte man also die Zeit bestimmen, welche die Löcher unter definierten elektrochemischen Bedingungen benötigten, um ein bestimmtes Blech zu durchlaufen. Diese Zeit wird im folgenden



Durchbruchzeit  $t_D$  genannt. Die Verwendung mehrerer Blechdicken erlaubte dann die Erfassung der Wachstums-kinetik bei ganz verschiedenen Potential/Angriffsmittel-kombinationen. Im weiteren sei hier angemerkt, dass die Begriffe Blechdicke und Lochtiefe in dieser Arbeit sinngemäss identisch sind und deshalb auch parallel benutzt werden.

Die Grenze dieser Untersuchungsmethodik liegt einerseits bei sehr dünnen Blechen einmal wegen der Verletzungsgefahr zum anderen auch, weil zu dünne Bleche keinen innigen Kontakt der Rückseite mit dem Indikatorpapier gewährleisten. Die Verwendung von 0.05 mm dicken Aluminiumblechen war immerhin noch problemlos. Andererseits ist dieses Messsystem nur sinnvoll, wenn die Löcher sich in das Material hineinfressen, oder anders gesagt, wenn die Ausdehnung der Löcher in die Tiefe grösser oder gleich ist wie diejenige in die Breite.

Alle Lochwachstumsversuche wurden unter potentiostatischen Bedingungen durchgeführt, wobei das gewünschte Potential ausgehend von -1000 mV mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit angefahren wurde. Ein Teil der Proben wurde unterhalb des Lochfrasspotentials bis zu einer Stunde vorpassiviert, um die Lochzahl gering zu halten. Bei allen Versuchen wurde die Stromstärke und das Potential mittels eines 2-kanaligen Zeitschreibers aufgezeichnet. Die Durchbruchzeiten wurden aus der Länge des Papierstreifens und aus der Vorschubgeschwindigkeit des Schreibers errechnet.

Die für die Lochwachstumsmessungen verwendeten Lösungen wurden mit konzentrierter NaOH auf den pH 11 eingestellt.



Neben dem Einfluss der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration wurde auch der Einfluss von Fremdionen auf die Lochwachstumskinetik geprüft. Um die eventuelle Lochkeimbildungshemmende Wirkung der Ionen zu umgehen, wurde das entsprechende Salz erst einige Minuten nach dem Start der Löcher zugegeben. Zur Untersuchung der Wirkung auf die Lochbildung wurde das Salz schon vor Beginn des Versuchs der Lösung zugeetzt. Für diese Experimente wurde mit der 0.01 m NaCl-Lösung (pH 11) und mit konzentrierten  $\text{Na}_2\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NaClO}_4^-$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4^-$  und  $\text{NaNO}_3^-$ -Lösungen gearbeitet. Die I-t-Kurven und die Durchbruchzeit dienten hier als Untersuchungsgrößen.

Der Frage, ob  $\text{Cl}^-$ -Ionen auch für das Lochwachstum notwendig sind, wurde mittels sogenannten Elektrolytaustauschexperimenten nachgegangen. Bei diesen Versuchen konnten die Löcher bis zu einer Tiefe von ca. 0.05 mm wachsen. Nach dieser Zeit wurde die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration erniedrigt. Um den Widerstand der Lösung nicht zu erhöhen, wurde gleichzeitig die entsprechende Menge  $\text{ClO}_4^-$  zugegeben. Die Verdünnung der Lösung wurde dadurch erreicht, indem aus einem Tank die gewünschte verdünnte Lösung der Zelle zugeführt wurde. Die oben beschriebene Zelle musste zu diesem Zwecke mit einem im oberen Drittel der Zelle angesetzten Abflussrohr versehen werden. Die aktuelle  $\text{Cl}^-$ -Konzentration wurde über eine chloridsensitive Elektrode (Metrohm AG, Herisau) verfolgt. Auf diesem Wege konnte festgestellt werden, wann der Elektrolytaustauschvorgang abgeschlossen war. Dies war bei den meisten Versuchen in weniger als zwei Minuten der Fall.

## 2. Resultate

### 2.1. Lochfrasspotentiale/i-ε-Kurven

Die potentiostatisch bestimmten Lochfrasspotentiale für die verschiedenen  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Die potentiokinetisch aufgenommenen i-ε-Kurven von Aluminium in den  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen sind in der Abb. 16 im halblogarithmischen Massstab dargestellt. Es zeigt sich, dass die Abweichung vom tafelschen Verhalten umso früher einsetzt, je grösser der Widerstand des Elektrolyten ist ( $R_E(1.0 \text{ m AlCl}_3) = 12.4$ ;  $R_E(0.5 \text{ m AlCl}_3) = 17.4$ ;  $R_E(0.1 \text{ m AlCl}_3) = 62.5 [\Omega\text{cm}]$ ). Diese Abweichung kann rechnerisch auf die Tafelgerade zurückkorrigiert werden, wenn sie nur durch den ohmschen Spannungsabfall verursacht wird. Das Vorgehen für diese Korrektur ist einfach. Man berechnet für eine bestimmte Stromdichte und der dazugehörenden Differenz zwischen dem vorgegebenen und dem Potential, welches sich aus der Verlängerung des linearen Teils der log i-ε-Kurve ergibt, den Widerstand. Mit dem berechneten Widerstand lässt sich die eine in die andere Kurve überführen, wenn tatsächlich nur der ohmsche Widerstand für die Abweichung verantwortlich ist. Alle drei experimentell bestimmten i-ε-Kurven in der Abb. 16 konnten auf diese Weise auf eine Tafelgerade zurückgeführt werden. Dies beweist, dass die Abweichung tatsächlich auf das Auftreten eines ohmschen Spannungsabfalls zwischen Arbeitselektrode und Haber-Luggin-Kapillare zurückgeführt werden kann. Die Neigung (Tafelkonstante  $b_T$ ) der einzelnen eingezeichneten Geraden beträgt ungefähr 30 mV/Dekade.

Die bei zwei verschiedenen pH-Werten in der 1 m NaCl-Lösung quasipotentiostatisch aufgenommenen Ab-Kurven zeigen die Abb. 17 und 18. Wie schon oben kann die Abweichung problemlos auf die Tafelgerade zurückkorrigiert werden. Die Steigung der Geraden beträgt 10 bzw. 12 mV. Aus der Abb. 19 geht hervor, dass die korrigierten  $\log i-\epsilon$ -Kurven nahezu zusammenfallen. Zum weiteren Vergleich ist auch das Lochfrasspotential für die 1 m NaCl-Lösung eingetragen.

In der Abb. 20 ist die über Gewichtsverlustmessungen bestimmte  $\log i-\epsilon$ -Kurve eingezeichnet. Auch hier kann die Abweichung auf eine Tafelgerade mit einer Neigung von ca. 15 mV zurückgeführt werden.

## 2.2. Resultate der Lochwachstumsuntersuchungen

Die pH-Bestimmung des Lochelektrolyten wurde nur bei den Versuchen mit der 1 m NaCl-Lösung durchgeführt. Sie liess wegen der erwähnten Schwierigkeit nur eine grobe Abschätzung zu. Mit Hilfe von Vergleichslösungen aus  $\text{AlCl}_3$  konnte der pH nur auf einen Wert zwischen 2 und 4 eingeschränkt werden.

Die I-t-Kurven, wie sie aus den Experimenten anfielen, wurden wohl registriert aber nicht ausgewertet, da zur Auswertung zu viele Annahmen erforderlich wären. Ausserdem konnte ja die Lochstromdichte über die Lochwachstums-kinetik auf viel elegantere Art bestimmt werden.

Die in reinen  $\text{Cl}^-$ -Lösungen gemessenen mittleren Durchbruchzeiten  $t_D$  sind für die verschiedenen Blechdicken/Potential/Chlorid-Kombinationen in der Tabelle 4 zusammengestellt. Der Mittelwert von  $t_D$  wurde aus vier bis zehn Einzelmessungen berechnet. In der gleichen Tabelle sind auch die Std.abw. in Minuten und in % des Mittel-

wertes aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Standardabweichung für dünne Bleche eher grösser ist. Im weiteren wurde die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit  $\bar{v}_L$  bzw.  $\bar{i}_L$  in mm/min und in mA/cm<sup>2</sup> bestimmt und zwar:

$$\bar{v}_L = d/t_D \quad [\text{mm/min}] \quad (9) \quad \begin{array}{l} d: \text{Blechdicke} \\ t_D: \text{Durchbruchzeit} \end{array}$$

$$\bar{i}_L = \bar{v}_L \cdot c \quad [\text{mA/cm}^2] \quad (10) \quad \begin{array}{l} c: \text{Umrechnungsfaktor} \\ c = 48.3 \times 10^3 \end{array}$$

Im folgenden werden wegen der angestrebten Uebersichtlichkeit die einzelnen Einflussgrössen in separaten Abschnitten besprochen.

### 2.2.1. Einfluss der Zeit

Wie schon aus der Tabelle 4 ersichtlich ist, wird die Durchbruchzeit bei der Verdopplung der Blechdicke ungefähr vervierfacht.

Diese Lochtiefe (Blechdicke)-Zeit-Abhängigkeit wurde für die einzelnen Potential/Chlorid-Kombinationen mittels linearer Regression der logarithmierten Form der Potenzfunktion  $d = a \cdot t^b$  berechnet. Der Korrelationskoeffizient war bei allen Kombinationen besser als 0.98. In der Tabelle 5 sind die berechneten Werte für a und b für die verschiedenen Kombinationen zusammengestellt. Der Wert a wurde nach Gleichung (4) auf die Anfangsstromdichte  $i_L^0$  ( $i_L^0 = a \cdot b \cdot c$ ) umgerechnet. Die Anfangsstromdichte entspricht somit der Lochstromdichte zur Zeit  $t = 1$  Minute. Der Exponent b hat, wie aus der Tabelle hervorgeht, einen Wert von ca. 0.5. Dies bedeutet, dass die Verlangsamung des Tiefenwachstums unabhängig von der Potential/Chlorid-Kombination ist.

Bei drei Versuchskombinationen wurde die Durchbruchzeit nicht für alle drei Blechdicken gemessen. Da der Exponent  $b$  als systemunabhängig betrachtet werden darf, können für diese Kombinationen die Werte  $a$  bzw.  $i_L^0$  mit  $b = 0.5$  berechnet werden. Diese so ermittelten Werte sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

### 2.2.2. Einfluss des Potentials

Dieser Einfluss kommt in den Lochtiefe-Zeit-Darstellungen gut zum Ausdruck. In den Abb. 21, 22 und 23 sind die  $d/t$ -Kurven für drei verschiedene  $Cl^-$ -Konzentrationen und für verschiedene Potentialwerte eingezeichnet. Gestrichelte Kurvenzüge bedeuten, dass nicht alle Blechdicken zur Berechnung der Wachstumskurve vorhanden waren. Um die Bilder übersichtlich zu gestalten, wurden nicht alle Messpunkte und nur einzelne charakteristische Streubänder eingezeichnet (vgl. Tabelle 4). Die Abb. 21, 22 und 23 machen zweifellos klar, dass über das Potential die Lochtiefezunahme stark beeinflusst werden kann. Beispielsweise sind bei der Abb. 21 die Löcher nach 40 Minuten ca. 0.045, 0.105, 0.16 oder 0.19 mm tief, je nachdem ob das Potential der Probe bei -750, -720, -680 oder -650 mV lag.

### 2.2.3. Einfluss der $Cl^-$ -Konzentration

Der Vergleich der Lochwachstumskurven für verschiedene  $Cl^-$ -Konzentrationen bei gleichem Potentialwert lässt diese Einflussgrösse sichtbar werden.

In den Abb. 24 und 25 sind zwei solche Vergleiche dargestellt. Die Potentialdifferenz von je 10 mV hat auf die Aussagekraft dieses Vergleichs keine Bedeutung. Aus den beiden Abbildungen ist erkenntlich, dass bei gleichem Potential eine höhere Chloridkonzentration zu schnellerem Lochwachstum führt. Beispielsweise sind bei der 1 m NaCl-Lösung für ein 0.2 mm tiefes Loch ca. 44 Minuten erforderlich, währenddem bei der 0.1 m NaCl-Lösung über 600 Minuten notwendig sind.

#### 2.2.4. Einfluss von Fremdionen

Um die mögliche lochbildungshemmende Wirkung auszuschalten, wurden die Fremdionen erst einige Minuten nach dem Start der Löcher zugegeben. Ausgehend von der 0.01 m NaCl-Lösung wurden bei -565 bzw. bei -430 mV Fremdionen in unterschiedlicher Konzentration hinzugefügt. Die Zeit bis zur Zugabe der Fremdionen ( $t^*$ ) betrug für das Potential -565 mV 60 Minuten, für das Potential -430 mV nur 10 Minuten.

Für das Potential -565 mV sind in der Tabelle 7 die so bestimmten mittleren Durchbruchzeiten mit den berechneten Std.abw. in Minuten und in % für verschiedene Sulfatkonzentrationen zusammengestellt. Für diese Versuche wurde das 0.1 mm Blech verwendet. Tabelle 8 umfasst die gemittelten Durchbruchzeiten und die Standardabweichung für unterschiedliche Sulfat-, Perchlorat-, Chromat- und Nitratkonzentrationen bei -430 mV. Diese Durchbruchzeiten gelten für das 0.2 mm Blech. In beiden Tabellen sind weiterhin die Elektrolytwiderstände für die einzelnen Lösungen zu finden. Die Abb. 26 und 27 geben den Verlauf des Elektrolytwiderstandes mit zunehmender Fremdionenkonzentration wieder (durchgezogene Linie). Dabei wurde die Konzentration im logarith-

mischen Massstab dargestellt. Weiter sind in diesen Abbildungen die Durchbruchzeiten eingetragen. Die Parallelität zwischen der Elektrolytwiderstandsänderung und der Verminderung der Durchbruchzeit ist offensichtlich und in einem gewissen Rahmen unabhängig von der Ionenart. Bei den  $\text{NO}_3^-$ - und bei den  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Lösungen (gestrichelte Kurve in Abb. 27) kommt neben der Widerstandsänderung eine weitere Wirkungsweise dieser Ionen zum Tragen. Offenbar handelt es sich hier um die bekannte inhibierende Eigenschaft der Nitrat- und Chromationen.

Die Beeinflussung der Durchbruchzeit durch den Widerstand wird in den Abb. 28 und 29 noch augenfälliger, da die normierte Durchbruchzeit gegen den normierten Widerstand aufgetragen ist. Dabei bedeutet der Index m Zeit bzw. Widerstand mit Fremdionen, der Index o Zeit bzw. Widerstand ohne Fremdionen. In diesen beiden Darstellungen wurden die durch den inhibierenden Effekt beeinflussten Messwerte weggelassen. Es sind dies die Werte für die  $5 \times 10^{-3}$  und  $10^{-2}$  m Nitrat- und für die 0.1 bzw. 0.5 m Chromatlösung.

Die in Abb. 28 eingezeichneten normierten Werte können durch die Gleichung

$$\frac{t_{D,m}}{t_{D,o}} = 0.19 + 0.78 \left( \frac{R_m}{R_o} \right) \quad (11)$$

beschrieben werden.

Bei der Abb. 29, so macht es den Anschein, ist der Punkt 1/1 zu hoch. Möglicherweise liegt die Ursache in den wegen der doch sehr hohen Abweichung vom Lochfrasspotential nicht mehr so schön ausgebildeten Löchern.



Daher wurde die Normierung nochmals durchgeführt, und zwar mit dem Bezugspunkt der  $10^{-2}$  m NaCl/ $10^{-4}$  m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. Diese so normierten Werte zeigt Abb. 30. Wiederum können die Punkte durch eine Gerade dargestellt werden, und zwar durch

$$\frac{t_{D,m}}{t_{D,o}} = 0.15 + 0.81 \left( \frac{R_m}{R_o} \right) \quad (12)$$

Zugleich wurde in der Abb. 30 die berechnete Gerade aus Abb. 28 miteinbezogen. Die annähernde Uebereinstimmung dieser beiden Geraden ist auffallend.

Im folgenden Teil soll ein sinnvoller Vergleich der Ergebnisse aus den Untersuchungen mit Fremdionen untereinander bzw. auch mit den Resultaten der reinen Chloridlösung angestrebt werden. Als Vergleichsgrößen bieten sich a bzw. die Anfangsstromdichte  $i_L^o$  an. Diese Werte können aus einem einzigen Blechdicke/Zeit-Paar berechnet werden, wenn die gleichen Gesetzmässigkeiten wie bei den reinen Chloridlösungen wirksam sind. Dies musste über einige zusätzliche Experimente sichergestellt werden.

Stichprobenartig wurden dazu Versuche gemacht, bei denen die Fremdionen schon vor Beginn des Experimentes der Lösung beigegeben wurden. Dabei wurden nur jene Ionen berücksichtigt, welche auch in höheren Konzentrationen keine inhibierende Wirkung aufwiesen. In der Tabelle 9 sind die Durchbruchzeiten für die zwei Versuchsvarianten mit verschiedenen Fremdionenkonzentrationen zusammengestellt. Aus dieser Tabelle geht klar hervor, dass die beschleunigende Wirkung auch dann auftritt, wenn die Ionen schon beim Start der Löcher in der Lösung sind.



In anderen Experimenten wurde der Einfluss der Zeit durch die Variation der Blechdicke überprüft. Zu diesem Zwecke wurde bei -430 mV die Durchbruchzeit für das 0.1 mm und ausnahmsweise für ein 0.457 mm dickes Blech (Goodfellow Metals, Cambridge GB) bestimmt. Tabelle 10 gibt die für diese Ueberlegung benötigten Daten wieder. Aus den drei  $d/t_D$ -Paaren wurde eine lineare Regression der Funktion  $\log d = \log a + b \log t$  durchgeführt. Für  $b$  ergab sich dabei ein Wert von 0.66. Nun ist aber zu berücksichtigen, dass die tabellierten Durchbruchzeiten auch die 10 Minuten bis zur Ionenzugabe beinhalten. Da aber gerade beim dünnen Blech diese 10 Minuten einen beachtlichen Anteil an der Gesamtzeit ausmacht, wurde die gleiche Regression auch mit den um 10 Minuten verminderten Durchbruchzeiten gerechnet. Der so bestimmte  $b$ -Wert betrug 0.56. Es lässt sich also sagen, dass der effektive  $b$ -Wert zwischen 0.56 und 0.66 liegt und somit nahe an den bei reinen  $\text{Cl}^-$ -Lösungen erhaltenen Wert herankommt.

Das oben gesagte kann wie folgt zusammengefasst werden:

- a) Die beschleunigende Wirkung der Fremdionen ist unabhängig vom Zeitpunkt der Zugabe
- b) Das Lochwachstumsgesetz bleibt auch bei Anwesenheit von Fremdionen erhalten.

Diese beiden Befunde berechtigen, die Werte  $a$  bzw.  $i_L^0$  aus einem einzigen  $d/t_D$ -Paar, wie sie aus den Experimenten angefallen sind, zu berechnen. Dazu muss aber die gemessene Durchbruchzeit  $t_{D,m}$  in die berechnete Durchbruchzeit  $t_{D,ber}$  überführt werden.

Die berechnete Durchbruchzeit  $t_{D,ber}$  ist nach Abb. 31

$$t_{D,ber} = t_{D,m} - O_m \quad (13)$$

bzw. 
$$t_{D,ber} = (t_{D,m} - t^*) + (t^* - O_m) \quad (14)$$

Die Differenz  $(t_{D,m} - t^*)$  geht aus dem Experiment hervor.

Die Differenz  $(t^* - O_m)$  kann ohne weiteres berechnet werden, da sich zwei Lochtiefen zueinander verhalten wie die Wurzel aus den entsprechenden Zeiten. Somit kann man schreiben:

$$\left(\frac{d^*}{d_2}\right)^2 = \frac{t^*}{t_{D,o}} = \frac{(t^* - O_m)}{t_{D,ber}} \quad (15)$$

Aufgelöst auf  $(t^* - O_m)$  ergibt sich

$$(t^* - O_m) = (d^*/d_2)^2 \cdot t_{D,ber} \quad (16)$$

Setzt man Gleichung (16) in (14) ein, so erhält man

$$t_{D,ber} = (t_{D,m} - t^*) + (d^*/d_2)^2 \cdot t_{D,ber} \quad (17)$$

bzw. 
$$t_{D,ber} = \frac{(t_{D,m} - t^*)}{[1 - (d^*/d_2)^2]} \quad (18)$$

Die Lochtiefe  $d^*$  beim Zeitpunkt der Ionenzugabe  $t^*$  kann aus dem Lochwachstumsgesetz der reinen  $Cl^-$ -Lösung bestimmt werden ( $d^* = a_o t^{*b}$ ). Sie beträgt 0.034 mm beim Potential -430 mV und 0.04 mm bei -565 mV.

Aus Gleichung (18) ergibt sich somit für die Versuche bei -565 mV

$$t_{D,ber} = \frac{(t_{D,m} - 60)}{[1 - (0.04/0.1)^2]} \quad (19)$$

bzw. 
$$t_{D,ber} = (t_{D,m} - 60) \left(\frac{6}{5}\right) \text{ [min]} \quad (20)$$

Für die Versuche bei -430 mV ergibt sich

$$t_{D,ber} = \frac{(t_{D,m} - 10)}{[1 - (0.034/0.2)^2]} \quad (21)$$

bzw. 
$$t_{D,ber} = (t_{D,m} - 10) \left(\frac{30}{29}\right) \text{ [min]} \quad (22)$$

In den Tabellen 11 und 12 sind die nach den Gleichungen 20 und 22 berechneten Werte für  $t_{D,ber}$  und die daraus abgeleiteten Grössen  $a$ ,  $i_L^0$ ,  $\bar{i}_L$  für die verschiedenen untersuchten nichtinhibierenden Fremdionenkonzentrationen zusammengestellt.

Um den Einfluss der Fremdionen anschaulicher zu gestalten, wurden in der Abb. 32 die Wachstumskurven für die reine  $10^{-2}$  m NaCl bzw. mit  $10^{-2}$  und 1 Mol/l Sulfat dargestellt. Vergleichsweise braucht es für ein 0.2 mm tiefes Loch bei der 1 m Sulfat/0.01 m  $Cl^-$ -Lösung ca. 44 Minuten, bei der 0.01 m Sulfat/0.01 m  $Cl^-$ -Lösung ca. 98 und bei der reinen  $Cl^-$ -Lösung ca. 388 Minuten.

Da der Einfluss des Widerstandes als sehr wichtig betrachtet wird und um einen Vergleich mit ev. später durchgeführten Arbeiten zu ermöglichen, wurden die normierten Werte für  $a$  ( $a_m/a_o$ ) gegen den normierten Elektrowiderstand ( $R_m/R_o$ ) aufgetragen (Abb. 33). In den Tabellen 13 und 14 sind die einzelnen eingezeichneten Werte zusammengestellt. Die in der Abb. 33 eingezeichnete Gerade wird durch Gleichung (23) beschrieben.

$$\frac{a_m}{a_o} = 2.58 - 1.70 \left(\frac{R_m}{R_o}\right) \quad (23)$$

Bis hierher wurde nur die Veränderung der Durchbruchzeit durch die verschiedenen Ionen betrachtet. Die tendenzielle Wirkung von Ionen geht aber schon aus dem Verlauf der I-t-Kurve nach der Zugabe hervor. Diese Erscheinung soll Abb. 34 deutlich machen, wo die normierte Stromstärke gegen die Zeit für Fremdionenkonzentrationen von  $10^{-2}$  Mol/l aufgetragen ist. Die Zugabe von Sulfat und Chromat bewirken einen schnellen Anstieg innerhalb weniger Sekunden auf 1.2 bis 1.4. Weiter folgt ein zeitlich ziemlich konstantes Zunehmen. Ganz anders ist die Wirkung der Nitrationen. Zu Beginn ist zwar ebenfalls ein steiler Anstieg auf 1.2 bis 1.4 festzustellen, dem aber ein sehr rascher Stromstärkeabfall bis auf die Passivstromstärke folgt.

Abb. 35 gibt diesen Vergleich für die sehr hohen Sulfat- und Perchloratkonzentrationen wieder. Durch die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Zugabe vergrößert sich die Stromstärke auf ungefähr das 2- bzw. 6-fache. Wird  $\text{ClO}_4^-$  zugesetzt, so beträgt diese Zunahme sogar das 3.5- bzw. 9-fache der Stromstärke nach 10 Minuten. Bei beiden Ionen tritt auch bei höchsten Konzentrationen keine Abnahme der Stromstärke ein.

Im Gegensatz dazu stehen die  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ionen. In den Abb. 36 und 37 ist der zeitliche Verlauf der normierten Stromstärke für diese beiden Ionen dargestellt. Aus der Abb. 36 geht hervor, dass  $\text{NO}_3^-$ -Ionen in einer Konzentration von über  $10^{-3}$  Mol/l die Stromstärke zu vermindern vermögen. Eine Verminderung der Stromstärke, die ja aus der Gesamtheit der wachsenden Löcher resultiert, kann sowohl eine Verlangsamung des Lochwachstums, wie auch ein Repassivieren einzelner Löcher bedeuten oder beides zugleich. Zieht man die gemessenen Durchbruchzeiten bei, so spielt hier die Verlangsamung des Lochwachstums sicherlich entscheidend mit.

Prinzipiell ähnlich ist der Einfluss der  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ionen. Chromat ruft aber erst in einer Konzentration von grösser als  $10^{-2}$  Mol/l eine Lochwachstumshemmende Wirkung hervor.

Ein Lochwachstumsstop bzw. eine Verminderung der Stromstärke auf die Passivstromstärke ergibt sich bei der  $10^{-2}$  m  $\text{NO}_3^-$  bzw. bei der 0.5 m  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Lösung.

Bemerkenswert ist also beim Vergleich der Durchbruchzeiten mit den I-t-Kurven, wie problemlos sich beide korrelieren lassen.

Bis hierher war nur von der Wirkung der Fremdionen auf das Lochwachstum die Rede. Zum vollständigen Bild des Einflusses der Fremdionen gehört auch deren Wirkung auf die Lochbildung. Dies wurde untersucht, indem die Durchbruchzeit für Lösungen bestimmt wurden, bei denen sich die Fremdionen schon von Beginn weg in der Lösung befanden.

Tabelle 15 soll den Vergleich des Einflusses auf die Lochbildung (LB) bzw. auf das Lochwachstum (LW) gestatten. Darin bedeuten  $t_{D, LB}$  die Durchbruchzeit beim Lochbildungsversuch (Fremdionen schon zu Beginn in der Lösung) und  $t_{D, LW}$  die Durchbruchzeit beim Lochwachstumsversuch (Fremdionenzugabe nach  $t^*$ ). Schon durch die oberflächliche Betrachtung erkennt man konzentrations- und ionenabhängige Effekte. Zum weiteren Verständnis dieser Tabelle ist die Kenntnis der Bedeutung der verschiedenen Kennbuchstaben notwendig. Der einfachste mögliche Fall ist die Buchstaben-Kombination C) + C). Dies bedeutet, dass weder die Lochbildung noch das Lochwachstum verlangsamt werden (Bsp: gewisse Sulfat- und Perchloratkonzentrationen). Sind die Buchstaben A) oder B) mit C) kombiniert, so führt die betreffende Ionenkonzentration nur zu einer Verlangsamung des Lochbildungsvorganges. Dies ist ganz offensichtlich bei gewissen

Konzentrationen von  $\text{SO}_4^{2-}$ -,  $\text{CrO}_4^{2-}$ - und  $\text{NO}_3^-$ -Ionen der Fall. Bei der Kombination A) oder B) mit D) kann eine Verlangsamung beider Vorgänge vorliegen.

Die Unterdrückung der Lochbildung erfolgt, wenn überhaupt, eher bei einer tieferen Konzentration als der vollständige Stop des Lochwachstums. Diese Erscheinung soll Tabelle 16 deutlich machen. Es sind hier die  $\text{Cl}^-$ :Fremdionen-Verhältnisse für diese Betrachtung zusammengestellt. Daraus geht hervor, dass beispielsweise  $\text{NO}_3^-$ -Ionen bei demselben Verhältnis die Lochbildung und das Lochwachstum verhindern. Bei den  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Ionen ist für den Wachstumsstop ein Verhältnis von ca. 1:50 notwendig, für die Lochbildungsverhinderung hingegen nur ein Verhältnis von ca. 1:10. Sulfationen im Verhältnis 1:100 unterdrücken zwar die Lochbildung, hemmen aber in keiner Weise das Lochwachstum. Perchlorationen beeinflussen weder die Lochbildung noch das Lochwachstum. Aus den Tabellen 15 und 16 geht die Reihenfolge der Wirksamkeit der Ionen ganz klar hervor. Das wirksamste Ion ist zweifellos  $\text{NO}_3^-$ . Im weiteren folgen  $\text{CrO}_4^{2-}$ -,  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen.

#### 2.2.5. Elektrolytaustauschexperimente

Bei verschiedenen Potential/Chlorid-Kombinationen wurde ausgehend von wachsenden Löchern die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration innerhalb kurzer Zeit reduziert, wobei die Leitfähigkeit durch  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen aufrechterhalten wurde. Zwei Beispiele für I-t-Kurven solcher Versuche geben die Abb. 38 und 39 wieder. Wie beide deutlich machen, sinkt die Stromstärke mit abnehmender  $\text{Cl}^-$ -Konzentration. Oberhalb einer gewissen Konzentration erfolgt in einer späteren Phase wieder ein Stromstärkeanstieg. Unterhalb dieser kritischen Konzentration fällt die Stromstärke kontinuierlich auf die Passivstromstärke ab. Jedem Potentialwert liess sich so die ungefähre kritische  $\text{Cl}^-$ -Konzentration zuordnen.

Um sicher zu gehen, dass die  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen nicht in einem wesentlichen Ausmass stören, wurden bei -565 mV zusätzliche Versuche ohne  $\text{ClO}_4^-$  durchgeführt. Wie aus der Abb. 40 ersichtlich ist, ergibt sich für das Potential -565 mV ungefähr den gleichen Wert für die Grenzkonzentration wie bei den Versuchen mit  $\text{ClO}_4^-$ .

Ebenfalls zur punktuellen Ueberprüfung dienten sogenannte Potentialsprungexperimente, bei welchen ausgehend von einer bestimmten Potential/Chlorid-Kombination das Potential nach einer gewissen Zeit sehr schnell (20 mV/sec) auf einen tieferen Wert abgesenkt wurde. Abb. 41 zeigt den I-t-Verlauf solcher Experimente. Bei der verwendeten  $10^{-2}$  m  $\text{Cl}^-$ -Lösung erscheint das Potential -640 mV als unterer kritischer Wert.

Die Gesamtheit dieser Experimente ist in der Abb. 42 zusammengefasst. Hier ist das Potential gegen den Logarithmus der Aktivität der  $\text{Cl}^-$ -Ionen aufgetragen. Weiter sind in dieser Abbildung die Lochfrasspotentiale  $\epsilon_L$  (s. Tabelle 3) eingezeichnet. Diese Werte lassen sich durch die Gerade

$$\underline{\epsilon_L = -777 - 90.4 \log(f \cdot c_{\text{NaCl}}) \quad [\text{mV}] \quad (24)}$$

darstellen. In dieser Gleichung ist f der Aktivitätskoeffizient und c die Konzentration in Mol/l. Weiterhin wurde versucht eine Gerade in die durch die übrigen Experimente bestimmten Punkte zu legen. Dabei handelt es sich nicht um eine mathematisch berechnete Kurve. Die Differenz dieser Gerade (=Lochwachstumspotentialgerade) zur Lochfrasspotentialgerade beträgt ca. 30 mV.



Ob bei sehr kleinen Konzentrationen eine Abweichung von der eingezeichneten Geraden auftritt, kann mangels Messdaten nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Sicher hingegen ist, dass die Neigung beider Geraden bei mittleren und hohen Konzentrationen ungefähr gleich ist und ca. -90 mV beträgt.

### 2.3. Resultate der aussenstromlosen Versuche an Aluminium (Literaturdaten)

Bei der Besprechung der Literaturresultate (Kap. B 3.1.) wurde festgestellt, dass zwischen dem Feststoffgehalt und dem Lochwachstum nur ein qualitativer Zusammenhang ausgemacht werden konnte. Im Hinblick auf einen Vergleich der aussenstromlosen Versuche in verschiedenen Trinkwässern untereinander und auch mit den eigenen Resultaten soll im folgenden eine Quantifizierung des Zusammenhangs angestrebt werden.

Um die Resultate vergleichbar zu machen, ist man gezwungen, den b-Wert konstant zu halten. Bei einigen Literaturarbeiten im aussenstromlosen Zustand wie auch bei potentiostatischen Bedingungen wurde für b einen Wert um 0.5 gefunden. Aus diesem Grund, und auch um den Vergleich mit den eigenen Ergebnissen ohne weiteres zu ermöglichen, wurden die Literaturdaten von Bell [45] und Porter und Hadden [44] mit  $b=0.5$  ausgewertet.

Für jedes Lochtiefe/Zeit-Paar wurde das zugehörige  $a$  bestimmt. Für verschiedene Lochtiefe/Zeit-Paare wurde dann das mittlere  $\bar{a}$  mit der Std.abw.  $s$  errechnet.

Aus der Grösse  $\bar{a}$  wurde auch die Anfangsstromdichte  $i_L^0$  nach Gleichung 7 ( $i_L^0 = 0.5 \cdot a \cdot c$ ) berechnet. In der Tabelle 17 sind die Werte  $\bar{a}$ ,  $s$  und  $i_L^0$  zusammen mit den wichtigsten Daten über die verschiedenen Trinkwässer aufgeführt.



Dass der Berechnungsweg für  $\bar{a}$  sinnvoll ist, soll Abb. 43 verdeutlichen. Hier sind die berechneten Werte für  $\bar{a}$  gegen die experimentell bestimmte Lochtiefe nach 24 Wochen eingetragen (Resultate von Porter und Hadden [44]). Die eingezeichnete Gerade gibt den Verlauf der Lochtiefe (nach 24 Wochen), wie sie aus der Grösse  $\bar{a}$  berechnet werden kann. Die Uebereinstimmung ist bemerkenswert gut und besagt, dass mit der Grösse  $\bar{a}$  die tatsächlichen Verhältnisse beschrieben werden können.

Wie schon Tabelle 17 zeigt, wird  $\bar{a}$  mit steigendem totalen Feststoffgehalt F grösser. Abb. 44, wo  $\bar{a}$  gegen F aufgetragen ist, macht den vorhandenen quantitativen Zusammenhang zwischen diesen Grössen noch deutlicher. Warum die Wässer 18 und 19 relativ stark abweichen, kann auf Grund der vorhandenen Daten nicht beurteilt werden. Weiter wurde in die Abb. 44 die regressierte Kurve (Potenzfunktion) dieser Daten eingezeichnet.

In Abb. 45 sind die berechneten Wachstumskurven für zwei verschiedene Trinkwässer eingetragen. Die vorhandenen eingezeichneten Messpunkte liegen bis auf die ersten Werte innerhalb der berechneten Std.abw., was wiederum beweist, dass das angewandte Berechnungsverfahren die experimentellen Resultate recht gut wiedergibt. Weiterhin wurde zum Vergleich die extrapolierte Wachstumskurve für die  $10^{-3}$  m NaCl-Lösung beim Potential -470 mV in die Darstellung miteinbezogen.

Bei den eigenen Versuchen wurde der Widerstand der Lösung als eine sehr wichtige Einflussgrösse für das Lochwachstum erkannt. Um diese Einflussgrösse auch bei den aussenstromlosen Experimenten für den Vergleich zugänglich zu machen, wurde die Leitfähigkeit von verschiedenen  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Lösung gemessen. Die für diese Bestimmung verwendeten  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen entsprechen denen

der zitierten Literaturstellen. Abb. 46 gibt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Feststoffgehalt wieder. Die einzelnen Messpunkte lassen sich durch die Gleichung (25):

$$\underline{\sigma = 9.3 \times 10^{-6} \cdot (F)^{0.7} \quad [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}] \quad (25)}$$

darstellen. Diese Gleichung ist nur im angegebenen ppm-Bereich (0 bis 400 ppm) gültig. Aus dem mittleren Feststoffgehalt der Trinkwässer wurde mit der Gleichung 25 die mittlere Leitfähigkeit berechnet. In der Tabelle 18 sind die Grössen  $\bar{a}$ ,  $\bar{F}$  und  $\bar{\sigma}$  aufgelistet. In der Abb. 47 wurde  $\bar{a}$  gegen die berechnete mittlere Leitfähigkeit  $\bar{\sigma}$  der Trinkwässer aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade wurde mittels Regression von  $\bar{a}$  gegen  $\bar{\sigma}$  (Potenzfunktion) berechnet.

$$\underline{\bar{a} = 2.39 \times \sigma^{0.964} \quad [\text{mm}/\text{min}^{1/2}] \quad (26)}$$

Abb. 48 soll den angestrebten Vergleich zwischen den Literaturdaten und den eigenen Resultaten vervollständigen. Einerseits ist die aus den aussenstromlosen Versuchen berechnete und auf höhere Leitfähigkeiten extrapolierte Kurve eingezeichnet (Gleichung 26). Andererseits sollen die regressierten Kurven für die eingetragenen Messdaten der Versuche bei -430 mV bzw. bei -565 mV einen Vergleich ermöglichen. Bei der Berechnung der Kurven wurde angenommen, dass bei der Leitfähigkeit  $\sigma=0$  keine Löcher wachsen können. Die Grösse  $a$  muss daher für diesen Fall Null sein. Allen drei Kurven in der Abb. 48 ist gemeinsam, dass  $a$  mit zunehmender Leitfähigkeit grösser wird. Die Lage der Kurvenzüge wird durch das Potential beeinflusst. Geht man davon aus, dass bei den aussenstromlosen Versuchen das Potential ungefähr gleich dem Lochfrasspotential ist, so ist die gegenüber den eigenen Versuchen tiefere Lage absolut verständlich.

Dieser Befund macht klar, dass der gewählte Weg bei der Berechnung von  $\bar{a}$  aus den aussenstromlosen Versuchen richtig ist, und dass die aussenstromlosen und die eigenen potentiostatischen Versuche ein hinsichtlich Potential- und Fremdioneneinfluss widerspruchloses Gesamtbild ergeben. Hier bleibt noch festzustellen, dass die berechnete Abhängigkeit zwischen  $a$  und der Leitfähigkeit nur in dem eingezeichneten Leitfähigkeitsbereich gültig ist. Demzufolge sind Extrapolationen auf höhere Leitfähigkeiten nicht zulässig.

## D Diskussion

### 1. Grenzen der Lochstromdichte

Für sehr viele heutigen Modellvorstellungen spielt die Lochstromdichte eine ganz zentrale Rolle. Deshalb soll über ihre Höhe hier kurz diskutiert werden.

In dieser Arbeit wurde der Begriff der Anfangsstromdichte eingeführt. Darunter wird die Stromdichte im Loch bei  $t = 1$  Minute verstanden. Da das Zeitgesetz für die Lochstromdichte ( $i_L = i_L^0 \cdot t^{-0.5}$ ) nicht abhängig von der Potential/Angriffsmittelkombination ist, beeinträchtigt die Wahl des Zeitpunktes den Vergleich nicht. Zudem sind in der Anfangsstromdichte alle wesentlichen Einflussgrößen miterfasst. Sie ist deshalb sicherlich für einen Vergleich der Aggressivität verschiedener Potential/Angriffsmittel-Kombinationen bzgl. eines Werkstoffes geeignet. Für etwaige Modellvorstellungen ist aber auch die Lochstromdichte bei kürzeren wie auch bei längeren Wachstumszeiten der Löcher von Interesse. Deshalb soll versucht werden, die Grenzen der Lochstromdichte grob abzuschätzen.

Setzt man voraus, dass die Stromdichte-Zeitabhängigkeit auch bei kleineren Versuchszeiten erhalten bleibt, so kann die Lochstromdichte für solche Zeiten abgeschätzt werden. Die Gültigkeit dieser Voraussetzung kann nicht überprüft werden. Sie ist aber mit Sicherheit dann nicht mehr gültig, wenn der Lochradius kleiner als die Oxidfilmdicke ist (bei  $d < 10^{-5}$  mm). Aus diesem Grunde wurde die Extrapolation nur bis zu 1/10 Sekunde durchgeführt.

Die grössten Lochstromdichten treten in der vorliegenden Arbeit sicher in der 1 m NaCl-Lösung bei hohen Potentialen auf. Die Parameter der Zeitabhängigkeit der Lochstromdichte für diese Lösung können aus den Tabellen 5 und 6 entnommen werden. Bei 1 Sekunde hätte die Lochstromdichte beim Potential -650 mV einen Wert von ca.  $3.5 \text{ A/cm}^2$  bzw. bei -600 mV ungefähr  $7 \text{ A/cm}^2$ . Bei 1/10 Sekunde steigt die Lochstromdichte sogar auf 9 bzw.  $22 \text{ A/cm}^2$ . Diese Werte scheinen auf den ersten Blick unglaublich. Betrachtet man aber die Stromdichten in der Abb. 7 und 8, wie sie Wenners [64,65] aus Kurzzeitexperimenten (0.1 - 1 Sekunde) aus dem Radienwachstum berechnet hat, so liegen die extrapolierten Werte in der gleichen Grössenordnung. Bei Eisen in sulfatfreiem Phthalatpuffer wurde ebenfalls aus Radienwachstumsmessungen (Wachstumszeit 3 bis 60 Sekunden) die Lochstromdichte zu ca.  $9 \text{ A/cm}^2$  bestimmt [24]. Bei beiden zitierten Arbeiten lässt sich keine genaue Zeit angeben, da die betreffenden Autoren von einem linearen Wachstum ausgingen (d.h.  $i_L = \text{konst.}$ ). Die Stromdichten bei kurzen Versuchszeiten können aber durchaus auch kleinere Werte annehmen. Die in dieser Hinsicht kleinsten Werte bei der eigenen Arbeit sind in der  $10^{-3}$  m NaCl-Lösung zu verzeichnen. Es ergibt sich für  $t = 1$  Sekunde  $0.48 \text{ A/cm}^2$  und für  $t = 1/10$  Sekunde  $1.43 \text{ A/cm}^2$ . Zu noch tieferen Lochstromdichten führen die aussenstromlosen Versuche. Bei Trinkwasser Nr. 9 (Tabelle 17) sind die entsprechenden Werte  $0.03$  bzw.  $0.1 \text{ A/cm}^2$ .

Neben der Extrapolation zu kurzen Versuchszeiten ist es auch sehr aufschlussreich, die Lochstromdichten bei langen Wachstumszeiten zu kennen. Die kleinsten Werte sind auch hier bei den aussenstromlosen Versuchen zu finden.

Extrapoliert man für die in der Abb. 45 eingezeichnete Kurve für das Trinkwasser Nr. 20 auf 1 Jahr, so ergibt dies einen Wert um  $22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Die Stromdichte im Loch kann aber ohne weiteres noch kleiner werden, wenn die Löcher mit einer noch kleineren Anfangsstromdichte starten oder wenn man zu noch längeren Versuchszeiten übergeht. Bei dem obigen Trinkwasser wären nach 10 Jahren nur noch  $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  zu erwarten.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Stromdichte im Loch zwischen einigen  $\text{A}/\text{cm}^2$  und einigen  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  liegt, je nach Potential/Angriffsmittel-Verhältnissen.

## 2. Ueber den Zeiteinfluss auf die Lochstromdichte

Wie schon im Kap. 3.2.1. vermerkt, gilt die aus dem Lochwachstumsgesetz ( $d = a \cdot t^b$ ) berechnete Lochstromdichte streng genommen nur für den Lochboden. Da die Löcher aber mehr oder weniger Halbkugelform aufweisen, kann angenommen werden, dass diese Stromdichte in etwa auch an den Lochwänden auftritt.

Mehrfach wurde bis anhin darauf hingewiesen, dass die Lochstromdichte sich mit der Zeit vermindert. Nichts aber wurde bis jetzt über die möglichen Ursachen dieses Phänomens gesagt.

In diesem Zusammenhang sind zwei experimentelle Befunde von ganz wesentlicher Bedeutung. Einmal ist die von der Potential/Angriffsmittel-Kombination unabhängige Wachstumskinetik bemerkenswert. Zum anderen ist der von der Ionensorte unabhängige beschleunigende Einfluss von Fremdionen auf die Lochstromdichte auffallend, welcher proportional zur Widerstandsänderung ist. Dabei erfolgt bei der Ionenzugabe ein sofortiger Stromstärkeanstieg. Beide Feststellungen lassen nur den Schluss zu, dass dem

ohmschen Spannungsabfall als Steuergrösse eine zentrale Bedeutung zukommt. Diese Aussage soll im folgenden näher betrachtet werden.

Die zeitlich sich vermindernde Lochstromdichte kann nur durch ein Absinken des Potentials an der Probe verursacht sein. Dabei muss der ohmsche Spannungsabfall zeitlich zunehmen. Diese Ueberlegung basiert auf der Annahme einer echten  $i$ - $\epsilon$ -Beziehung, was im nächsten Kapitel ausführlich diskutiert wird.

Der Potentialabfall kann prinzipiell berechnet oder gemessen werden. Die Berechnung des ohmschen Spannungsabfalls bei wachsenden Löchern wurde aber bis anhin in der Literatur nicht beschrieben. Sicher auch deshalb, weil dieser Grösse bis heute nicht der ihr zukommende Stellenwert zugebracht wurde. Darüber hinaus ist die wegen der geometrischen Verhältnisse beachtliche Komplexität dieses Problems nicht zu übersehen. Die Problematik des Spannungsabfalls wurde hingegen bei der Spannungsrisskorrosion von verschiedenen Autoren aufgegriffen [77,78,79,80]. \* Doch keine dieser Arbeiten kann für die Berechnung des ohmschen Spannungsabfalls bei wachsenden Löchern herangezogen werden, da von hier nicht erfüllten Randbedingungen ausgegangen wurde. Deshalb sei hier nur der von Melville [80] benutzte Zusammenhang zwischen Spannungsabfall und Stromstärke wiedergegeben:

$$d\epsilon = \frac{I(x)}{t \cdot w \cdot C} dx \quad (27)$$

$d\epsilon$  : Spannungsabfall  
 $I(x)$  : Stromstärke entlang Rissflanken  
 $x$  : Risstiefe  
 $t$  : Rissbreite  
 $w$  : Rissweite  
 $C$  : Leitfähigkeit

\* P. Dorig, P.E.J. Flewitt; An Analysis of Stress Corrosion Crack Growth by Anodic Dissolution  
Metallurgical Transactions, Vol. 12 A (1981), (6), p. 923



Daraus geht hervor, dass der Spannungsabfall mit steigender Stromstärke bzw. tiefer werdendem Riss zunimmt, bei zunehmender Rissbreite bzw. Rissweite und zunehmender Leitfähigkeit abnimmt. Hier wird vorausgesetzt, dass sich die Leitfähigkeit entlang der Risstiefe nicht ändert.

Obwohl bei der Lochfrasskorrosion die Lochstromdichte zeitlich abnimmt, resultiert aus einem wachsenden Loch eine Stromstärkezunahme. Diese Zunahme kann ohne weiteres aus dem Lochwachstumsgesetz berechnet werden. Unter der Annahme von halbkugelförmigen Löchern ergibt sich für die Stromstärke aus einem Loch  $I_L$ :

$$I_L = O_L \cdot i_L \quad (28)$$

$O_L$  : Lochoberfläche  
[cm<sup>2</sup>]  
 $i_L$  : Lochstromdichte  
[mA/cm<sup>2</sup>]

$$I_L = 2 \times 10^{-2} \pi d^2 \cdot i_L \quad (29)$$

$d$  : Lochradius (-tiefe)  
[mm]

$$I_L = 2 \times 10^{-2} (at^{0.5})^2 \cdot \pi \cdot a \cdot 0.5 \cdot c \cdot t^{-0.5} \quad (30)$$

$c$  : Umrechnungsfaktor  
 $a$  : Konstante aus  $d=at^b$   
 $t$  : Zeit

$$\underline{I_L = \pi \times 10^{-2} \cdot a^3 \cdot c \cdot t^{0.5} \quad [\text{mA}] \quad (31)}$$

Die zunehmende Lochtiefe und Lochstromstärke dürften nach Gleichung 27 auf die Höhe des Spannungsabfalls, bei gegebener Leitfähigkeit, bestimmend wirken.

Eine weitergehendere Betrachtung dieses mathematisch recht komplexen Problems würde weit über das in dieser Arbeit gesetzte Ziel hinausführen und soll daher unterbleiben.



Für die experimentelle Erfassung des Spannungsabfalls bei wachsenden Löchern bieten sich zwei Möglichkeiten an:

- a) direkte Messung des Potentials im Innern eines Loches mittels Potentialsonde
- b) Ein- bzw. Ausschaltmessungen

Den direkten Weg zur Bestimmung des Potentials bei potentiostatisch belasteten Proben wurde bis heute nur wenig gewählt [70,71,81]. In Bezug auf solche Experimente muss jedoch betont werden, dass das Einführen einer Potentialsonde in ein wachsendes Loch zu einer erheblichen Störung der Stromlinien bzw. zur Verfälschung der Messung führen kann. Die so festgestellten sehr hohen Spannungsabfälle (bis 1 V) sind daher mit Vorsicht zu betrachten. Trotzdem sei erwähnt, dass mit Hilfe solcher Messungen bei abnehmender Lochstromdichte ein zeitlich zunehmender Spannungsabfall gefunden wurde [70].

Arbeiten mit Hilfe von Ein- oder Ausschaltmessungen an wachsenden Löchern sind keine veröffentlicht worden. Sicherlich liegt dies daran, dass bei heterogenen Oberflächenzuständen diese Methoden nicht ohne weiteres verwendet werden können. Eigene Versuche -dies sei nur am Rande erwähnt- führten demzufolge auch nicht zum gewünschten Erfolg.

Die im Kap. 3.2.2. auf Grund von Literaturresultaten geäußerte Vermutung, dass die Lochstromdichte dann zeitlich abnimmt, wenn zugleich eine Potentialabhängigkeit vorliegt, ist im Lichte des oben gesagten ohne weiteres verständlich. Ist nämlich die Stromdichte vom Potential unabhängig (wenn beispielsweise ein Diffusionsgrenzstrom vorliegt), so wirkt sich ein zunehmender Spannungsabfall erst dann aus, wenn das Potential unter den Grenzstrombereich abgesunken ist.

Wie die Auswertung der Lochwachstumskurven verschiedener Trinkwässer gezeigt hat, ist hierfür die gleiche Zeitabhängigkeit massgebend wie bei den potentiostatischen Versuchen. Dies mag zuerst einmal erstaunen. Man muss aber davon ausgehen, dass normalerweise beim Lochfrass die anodische und kathodische Reaktion örtlich getrennt sind, sich also sozusagen Makroelemente bilden und dass demzufolge der Stromfluss doch über eine gewisse Distanz führen muss. In diesem Sinne sind die nominell aussenstromlosen Versuche eher den potentiostatischen vergleichbar. Daher ist es nicht erstaunlich, dass auch bei den aussenstromlosen Versuchen der Spannungsabfall die Wachstumskinetik prägt. Diese Ueberlegung wird gestützt durch Messungen der Feldstärke bzw. des Potentialfeldes über wachsenden Löchern, die eine zeitliche Zunahme ergaben [46,48,82].

Eine abweichende Lochwachstumskinetik wäre sicher dann zu erwarten, wenn sich die Löcher gegenseitig beeinflussen. Dies könnte dann der Fall sein, wenn die anodische Stromstärke in den Löchern nicht durch eine entsprechende kathodische Stromstärke kompensiert werden könnte; oder anders gesagt, wenn  $F_A \cdot i_A > F_K \cdot i_K$  wird ( $F_A, i_A$  = anodische Fläche bzw. Stromdichte,  $F_K, i_K$  = kathodische Fläche bzw. Stromdichte). Da aber  $F_A \cdot i_A$  bei aussenstromlosen Bedingungen nie grösser als  $F_K \cdot i_K$  werden kann, muss  $i_A$  und/oder  $F_A$  kleiner werden. Mit dieser Ueberlegung kann vermutlich die Beobachtung von Rosenfeld und Danilov [49] verstanden werden, wonach eine kleine Anzahl Löcher sehr viel schneller wachsen kann als eine Vielzahl gleichzeitig vorhandener Löcher.

Die Frage, warum beim Lochwachstumsgesetz  $d=at^b$  für alle eigenen und für einige andere Arbeiten der Exponent  $b$  ca. 0.5 ist, kann nicht ohne weiteres erklärt werden. Würde man nur vom Wert  $b = 0.5$  ausgehen, so könnte man zur Ansicht gelangen, dass es sich um einen diffusionsgesteuerten Prozess handelt. Man könnte dabei annehmen, dass der Antransport bzw. der Abtransport der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre. In Frage kämen die Chloridionen beim Antransport oder die  $Al^{3+}$ -Ionen bzw. ein  $Al^{3+}$ -Hydroxo-Chlorokomplex beim Abtransport. Einer solchen Deutung widersprechen aber verschiedene experimentelle Befunde. So wäre nicht einzusehen, warum Fremdionen überhaupt und darüber hinaus proportional zum Elektrolytwiderstand den Auflösungsprozess zu beschleunigen vermöchten. Ebenso wäre die gefundene Potentialabhängigkeit der Lochstromdichte kaum zu verstehen.

In den Kap. E 3 und F 1 werden weitere mögliche Deutungen von  $b$  diskutiert werden.

### 3. Diskussion der Lochstromdichte-Potential-Beziehung

Bei allen elektrochemischen Vorgängen interessiert vorab einmal die Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential. Die Bestimmung dieser Abhängigkeit stösst dann auf grosse Schwierigkeiten, wenn sehr grosse Stromdichten auftreten oder wenn die Probe heterogen korrodiert. Bei der Lochfrasskorrosion treten gleich beide Erschwernisse auf. Es ist deshalb auch äusserst schwierig die echte Stromdichte-Spannungs-Charakteristik bei der Lochfrasskorrosion zu erfassen. Daher ist auch zu verstehen, dass eine solche Charakteristik in der Korrosionsforschung lange Zeit als nicht vorhanden angesehen wurde. Zudem stiess ja schon die Bestimmung der Lochstromdichte auf beinahe unüberwindliche Schwierigkeiten.

Die Lochstromdichte kann mittels der in dieser Arbeit entwickelten Methodik auf elegante Art bestimmt werden. Die Erfassung des wahren Potentials hingegen bereitet schon viel mehr Mühe. Da das Lochbodenpotential nicht direkt gemessen werden kann, ist man darauf angewiesen, diesen Einfluss sozusagen auf Umwegen in den Griff zu bekommen.

In den Untersuchungen kam zum Ausdruck, dass eine Erhöhung des Potentials eine Erhöhung der Lochstromdichte zur Folge hat. Für diese hier angestellten Betrachtungen gibt diese Beobachtung einen ganz wesentlichen Hinweis. Weiter wurde festgestellt, dass bei ganzflächig korrodierenden Proben in  $\text{Cl}^-$ -haltigen Lösungen eine echte Stromdichte-Spannungskurve vorhanden ist. Dabei wird diese Charakteristik ganz offensichtlich von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration, nicht aber vom pH-Wert der Lösung beeinflusst. Wie die Abb. 16 bzw. 19 und 20 zeigen, wird die  $i$ - $\epsilon$ -Kurve in Abhängigkeit von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration auf der Potentialachse verschoben, d.h. je kleiner die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration ist, umso höher liegt die Kurve. Bei der Abb. 16 beträgt diese Verschiebung ca. 100 mV pro Dekade der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration.

Dieses Phänomen tritt auch bei lokal korrodierenden Proben in genau gleicher Weise in Erscheinung. Dies soll die Abb. 49 veranschaulichen. Hier sind insgesamt sechs Wachstumskurven in Lösungen mit unterschiedlichem  $\text{Cl}^-$ -Gehalt eingetragen. Wie schon oben festgestellt wurde, spielt der Widerstand der Lösung eine ganz wichtige Rolle beim Lochwachstum. Deshalb wurden in diese Abbildung nur Wachstumskurven in Lösungen mit ungefähr gleichem Elektrowiderstand miteinbezogen. Aber trotz gleicher Leitfähigkeit wird bei unterschiedlicher  $\text{Cl}^-$ -Konzentration die gleiche Lochwachstumskurve nur über eine gewisse Potentialdifferenz sichergestellt, und zwar ist diese Differenz 155 bis 220 mV pro zwei Dekaden in der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration bzw. 80 bis 110 mV pro Dekade. Bezieht man weiter

die Lochwachstumspotentialkurve (Abb. 42) mit einer Neigung von ca. 90 mV pro Dekade in die Ueberlegung ein, so darf mit Recht festgestellt werden, dass beide Informationen eine widerspruchslose Deutung erlauben. Man kann also mit Sicherheit sagen, dass die  $i$ - $\epsilon$ -Kurve auch bei der Lochfrasskorrosion durch die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration auf der Potentialachse verschoben wird, und zwar um ca. 90 mV pro Dekade Chlorid.

Die Analogie der  $i$ - $\epsilon$ -Kurve bei lokal und ganzflächig korrodierenden Proben ist durch das oben dargelegte offensichtlich geworden. Es soll daher versucht werden, die  $i$ - $\epsilon$ -Kurve der Lochfrasskorrosion aus den erarbeiteten Daten zu gewinnen.

Auf den ersten Blick scheint eine Darstellung der Anfangsstromdichte gegen das Potential sinnvoll. Doch eine solche Darstellung kann zu falschen Folgerungen führen. Würde man nämlich die Anfangsstromdichte heranziehen, so wäre -definitionsgemäss- auch die Lochtiefe bei  $t=1$  Minute massgebend. Da aber die bei einer Minute zu erwartende Lochtiefe sehr stark von der Potential/Angriffsmittel-Kombination abhängt, wäre der ohmsche Spannungsabfall nicht für alle Kombinationen vergleichbar, da dieser ja auch -neben der Proportionalität zur Stromdichte bzw. Stromstärke- proportional zur Distanz ist. Demzufolge ist es sinnvoller, die Lochstromdichte bei einer bestimmten Lochtiefe gegen das Potential aufzutragen. Bei diesem Vorgehen wird vorausgesetzt, dass der Lochelektrolytwiderstand nicht allzusehr von der Lochstromdichte beeinflusst wird.

In diesem Sinne wurden die Lochstromdichten für Löcher der Tiefe 0.05 und 0.2 mm berechnet und zwar für alle  $\text{Cl}^-$ -Lösungen sowie zusätzlich für einige  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ -Lösungen. Die für diese Berechnung notwendige Gleichung kann wie folgt hergeleitet werden:

$$i_L = i_L^0 \cdot t^{b-1} \quad (32)$$

$$t = (d/a)^{1/b} \quad (33)$$

$$\underline{i_L = i_L^0 \cdot (d/a)^{1-1/b}} \quad (34)$$

In der Tabelle 19 und 20 sind die so berechneten Werte aufgelistet. In der Abb. 50 sind die logarithmierten Lochstromdichten für die Lochtiefe von 0.05 mm dargestellt. Die in dieser Abbildung enthaltenen Informationen sind teilweise schon ausführlich behandelt worden. Trotzdem sollen einige Punkte nochmals angesprochen werden. Am eindrucklichsten kommt der Potentialeinfluss bei der 1 m NaCl-Lösung zum Ausdruck. Vergleicht man weiter, so erkennt man, dass auch bei kleinen  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen Stromdichten erreicht werden, wie sie eher bei hohen  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen erwartet werden. Dies bedeutet, dass unter Umständen (abhängig vom Potential), der Werkstoff durch kleine  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen ebenso gefährdet ist wie bei hohen. Beispielsweise werden ungefähr gleiche Stromdichten bei folgenden Kombinationen festgestellt:

- a) 1 m NaCl, -750 mV
- b)  $10^{-1}$  " , -640 mV
- c)  $10^{-3}$  " , -200 mV

Weiterhin erscheint in dieser Abbildung der Einfluss von Fremdionen (hier am Beispiel der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen) auf eindruckliche Art. Wie schon mehrmals betont, können bei Anwesenheit von nicht inhibierenden Substanzen höchste Stromdichten erreicht werden.



Würde man die gleiche Darstellung bei kleineren oder tieferen Löchern benützen, so wären die Stromdichten zu höheren bzw. tieferen Werten hin verschoben. Eine wesentliche Aenderung ergäbe sich nicht, da alle berechneten Stromdichten dem gleichen Zeitgesetz unterliegen.

Im Zusammenhang mit der Abb. 50 ist der Versuch interessant, auch die Resultate der aussenstromlosen Arbeiten miteinzubeziehen. Aus der Abb. 48 (oder aus der Gleichung 26) lassen sich die Werte  $a$  unter aussenstromlosen Bedingungen für die  $10^{-2}$  und die  $10^{-3}$  m NaCl-Lösung abschätzen ( $\sigma = 0.81 \times 10^{-3}$  bzw.  $0.13 \times 10^{-3}$  [ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]). Es ergibt sich für die  $10^{-2}$  bzw.  $10^{-3}$  molare Lösung einen Wert für  $a$  um  $2.50 \times 10^{-3}$  bzw.  $0.48 \times 10^{-3}$  [ $\text{mm}/\text{min}^{1/2}$ ]. Nach Gleichung 34 ist die Lochstromdichte bei einem 0.05 mm tiefen Loch 3.02 bzw. 0.09  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Unter der Annahme, dass das Potential an der Probe bei aussenstromlosen Versuchen ungefähr gleich dem Lochfrasspotential ist, kann man feststellen, dass die Lochstromdichte für die  $10^{-2}$  m NaCl-Lösung bei einem 0.05 mm tiefen Loch und bei einem Potential von ca. -600 mV in etwa 3  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $\log i_L = 0.48$ ) beträgt. Bei der  $10^{-3}$  m NaCl-Lösung wären das Potential um -500 mV und die Lochstromdichte um 0.09  $\text{mA}/\text{cm}^2$  ( $\log i_L = -1.05$ ). Auch diese Werte wurden in die Abb. 50 eingetragen. Sie vervollständigen das Bild bzgl. der Potentialabhängigkeit und zeigen nochmals auf eindrückliche Art, dass noch tiefere als die aus den eigenen Versuchen ermittelten Stromdichten möglich sind.

Für die weitere Betrachtung soll die Kurve für die 1 m NaCl-Lösung herausgegriffen werden. Dies aus zwei Gründen. Einmal sind nur bei dieser Lösung so viele Messdaten vorhanden; dies bedeutet, dass mit dieser Lösung auch der grösste Stromdichtebereich überstrichen wurde. Zum anderen aber ist bei dieser Lösung nur eine

kleine Widerstandsänderung überhaupt möglich (verglichen beispielsweise mit der  $10^{-2}$  molaren reinen Chloridlösung). Dieser zweite Aspekt ergibt bzgl. des Spannungsabfalls sicher ein überschaubareres Bild.

In die Abb. 51 ist die logarithmierte Stromdichte in der 1 m NaCl-Lösung für lokal und ganzflächig korrodierende Proben gegen das Potential aufgetragen. Die absolute Aehnlichkeit beider  $i$ - $\epsilon$ -Kurven ist verblüffend. Die Abweichung von der Tafelgerade konnte beim ganzflächigen Angriff ohne weiteres auf das Wirksamwerden des Spannungsabfalls zurückgeführt werden. Es drängt sich daher auf, auch die experimentelle  $i$ - $\epsilon$ -Kurve bei der Lochfrasskorrosion daraufhin zu überprüfen bzw. zu versuchen, die gemessene Kurve auf eine Tafelgerade zurückzukorrigieren. Es sei hier noch erwähnt, dass die in der Abb. 51 für den lokalen Angriff berechneten und eingezeichneten Stromdichten für 0.05 mm tiefe Löcher gelten. Bei anderen Stromdichten ergäbe sich lediglich eine Parallelverschiebung.

In der Abb. 52 sind nun sowohl die Lochstromdichten für 0.05 bzw. 0.2 mm tiefe Löcher wie auch die um den ohmschen Spannungsabfall korrigierten Werte eingetragen. Die Korrektur der eingezeichneten Punkte wurde mit zwei verschiedenen Widerständen ( $R = 0.17$  bzw.  $0.7 [\Omega\text{cm}^2]$ ) durchgeführt. Die korrigierten Werte lassen sich durch eine Tafelgerade mit einer Neigung von ca. 22 mV darstellen. Dass die Korrektur eine Tafelgerade ergibt, ist ganz und gar nicht selbstverständlich und hat umso mehr Gewicht, da dieses Ergebnis aus sehr vielen Einzelmessungen hervorgegangen ist. Zudem erscheint in dieser Abbildung die Tafelgerade der ganzflächigen Korrosion in der gleichen Lösung (Ab-Kurve). Die Uebereinstimmung bzgl. Lage und Neigung der Tafelgeraden darf angesichts



der kleinen Tafelkonstante und der sich daraus ergebenden Schwierigkeit der genauen Bestimmung als gut bezeichnet werden.

Weiterhin lässt sich sagen, dass die Tafelkonstante bei der Lochfrasskorrosion zwischen dem Wert aus den potentiokinetischen Versuchen (Abb. 16) und demjenigen aus den Gewichtsverlustmessungen (Abb. 20) liegt. Es muss nochmals betont werden, dass die experimentelle Bestimmung einer so kleinen Tafelkonstante sehr schwierig ist. Daher sind die unterschiedlichen Werte für die Tafelkonstante an sich nicht erstaunlich.

Die obige Betrachtung lässt also den Schluss zu, dass auch bei der Lochfrasskorrosion eine echte Stromdichte-Spannungscharakteristik vorhanden ist. Da keine  $i$ - $\epsilon$ -Kurven an Aluminium weder in  $\text{Cl}^-$ -haltigen noch in  $\text{Cl}^-$ -freien Lösungen von anderen Autoren bekannt sind, ist ein Vergleich bzgl. Lage und Neigung nicht möglich.

Die obige Korrektur wurde über die Stromdichte durchgeführt. Dies widerspricht aber nicht der im vorigen Kapitel gemachten Ueberlegung, wonach der Spannungsabfall der Stromstärke proportional sein könnte. Denn bei einer bestimmten Lochtiefe/Lochstromdichte-Kombination resultiert immer auch die gleiche Lochstromstärke. Man könnte daher die gleiche rechnerische Korrektur auch über die Lochstromstärke anbringen. Dabei würde natürlich der Widerstand einen anderen Wert annehmen.

Die Grösse des Widerstandes in der Abb. 52 ist interessant, hat sie doch beim 0.2 mm tiefen Loch ungefähr den vierfachen Wert des 0.05 mm tiefen Loches. Ob es sich aber tatsächlich nur um den Einfluss der Lochtiefe handelt, kann aus den vorhandenen Unterlagen nicht bewiesen werden.

In diesem Zusammenhang wäre natürlich die Bestimmung der wahren  $i$ - $\epsilon$ -Abhängigkeit auch bei kleineren Konzentrationen von Interesse. Doch dafür reichen die vorhandenen Messungen nicht aus. Es ist aber anzunehmen, dass auch bei kleineren  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen eine solche Abhängigkeit existiert. Dabei würde die Lage der  $i$ - $\epsilon$ -Kurve bei einer Neigung um 20 mV- für kleinere  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen zu höheren Potentialen hin verschoben. Dafür spricht -wie schon eingangs dieses Kapitels erwähnt- einerseits die Lochwachstumspotentialabhängigkeit von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration (Abb. 42) und andererseits die Tatsache, dass bei unterschiedlicher  $\text{Cl}^-$ -Konzentration die gleiche Lochtiefe/Zeit-Kurve nur bei zugleich unterschiedlichem Potential erhalten werden kann (Abb. 49). Für diese Annahme sprechen weiterhin auch die  $i$ - $\epsilon$ -Kurven in der Abb. 16.

Dies bedeutet insgesamt, dass bei gleichem Elektrolytwiderstand und insbesondere bei gleicher Abweichung des Lochbodenpotentials vom Lochwachstumspotential die gleiche Lochstromdichte resultieren muss. Diese Aussage steht prinzipiell im Einklang mit der Abb. 7, wo die Lochstromdichte von Nickel in Phthalatpuffer mit unterschiedlichem  $\text{Cl}^-$ -Gehalt gegen die Differenz zwischen angelegtem Potential und Lochfrasspotential dargestellt ist [64]. Eine teilweise Übereinstimmung ist auch aus der Abb. 8 ersichtlich. Durch die Verwendung von Pufferlösungen war die für einen solchen Vergleich notwendige Bedingung des gleichen Elektrolytwiderstandes in etwa erfüllt gewesen. Der diesbezügliche Vergleich mit den Ergebnissen von Kaesche [13] an Aluminium (Abb. 6) fällt schwer, da die von ihm berechneten Stromdichten auf Versuchen in reinen  $\text{Cl}^-$ -Lösungen beruhen, was unterschiedliche Elektrolytwiderstände zur Folge hatte. Dies ist vermutlich der Grund, warum die Kurven in der Abb. 6 für die verschiedenen  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen nicht näher

zusammenrücken. Es sei hier noch festgehalten, dass die von Kaesche [13] für die 1 m NaCl-Lösung berechneten Stromdichten ungefähr den eigenen Werten für 0.05 mm tiefe Löcher entsprechen. Zu dieser Aussage gelangt man, wenn man das von Kaesche für diese Lösung bestimmte Lochfrasspotential von -720 bis -730 mV mit in die Abb. 6 einbezieht. So würde beispielsweise die Abweichung des Elektrodenpotentials vom Lochfrasspotential von ca. 50 mV einem Potential von ca. -680 mV entsprechen. Die zugehörige Stromdichte wäre dann nach Abb. 6 um  $415 \text{ mA/cm}^2$ . Der eigene Wert wäre nach Tabelle 19 um  $358 \text{ mA/cm}^2$ . Nun darf aber nicht vergessen werden, dass die eigenen Werte stark zeitabhängig, diejenigen von Kaesche hingegen zeitunabhängig sind. Deshalb hat dieser Vergleich nur eine beschränkte Aussagekraft. Er ist deshalb auch nicht als kritische Ueberprüfung der eigenen Resultate zu betrachten.

#### 4. Diskussion über die Zusammensetzung des Lochelektrolyten

Die experimentelle Erfassung des Lochelektrolyten ist wohl neben der Bestimmung der Lochkeimbildungskinetik das schwierigste Problem bei der Lochfrasskorrosion.

Bei reinen  $\text{Cl}^-$ -Lösungen wäre die Kenntnis des pH-Wertes und der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration des Lochelektrolyten von grossem Interesse; bei Anwesenheit von Fremdionen auch deren Lochkonzentration.

Nur schon eine qualitative Analyse ist angesichts des kleinen Elektrolytvolumens in den Löchern (10 bis 100 Nanoliter) mit ausserordentlichen Schwierigkeiten verbunden. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass nur gerade zwei Arbeiten über die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration im Loch vorhanden sind und diese sich sogar widersprechen [83,84]. In diesem Zusammenhang wurden Arbeiten mit künstlichen Zellen oder Löchern nicht berücksichtigt, um nicht mit etwaigen nicht übertragbaren Folgerungen zu verwirren.

Der pH-Wert der Lösung, so wurde schon verschiedentlich festgestellt, kann viel tiefer sein als derjenige der Aussenlösung. Die eigene qualitative Messung bei der 1 m NaCl-Lösung ergab eine pH-Absenkung von 11 auf Werte zwischen 2 und 4. Geht man davon aus, dass der pH im Loch an eine bestimmte  $\text{AlCl}_3$ -Konzentration gebunden ist, so lässt sich aus dem gemessenen pH-Wert die  $\text{AlCl}_3$ -Lösung abschätzen. Nach Abb. 53 entspricht dem pH-Wert 2 bis 4 eine  $\text{AlCl}_3$ -Konzentration zwischen 0.01 und 1 mol/l. Diese Information ist ungenügend und lässt bzgl. der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration im Loch keine weiteren Folgerungen zu.

Um aber diesbezüglich trotzdem Aussagen zu gewinnen, ist man auf Hinweise aus anderen Versuchen angewiesen. Aus den eigenen Untersuchungen sind einige hier bemerkenswerte Punkte hervorgegangen. Abb. 49 zeigt, dass der  $\text{Cl}^-$ -Einfluss auch bei gleichen Wachstumsgeschwindigkeiten erhalten bleibt, und zwar im gleichen Ausmass wie bei der Lochwachstumspotentialgerade (Abb. 42) oder bei den  $i$ - $\epsilon$ -Kurven in der Abb. 16. Daraus ergibt sich zweifellos, dass die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration im Loch bei unterschiedlicher Aussenkonzentration ebenfalls unterschiedlich ist. Dies widerspricht ganz klar der bis heute oft geäusserten Ansicht, dass im Loch eine hochkonzentrierte oder gar gesättigte  $\text{Cl}^-$ -Lösung vorhanden sei. Man könnte sogar aus der bei den Abb. 49 und 42 festgestellten ähnlichen Potentialdifferenz pro Dekade in der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration ableiten, dass die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration im Loch ungefähr derjenigen der Aussenlösung entspricht.

Weiter sind hier die Elektrolytaustauschexperimente erwähnenswert. Dort führte schon eine kleine Reduktion der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration (bei gleichem Elektrolytwiderstand) zu einer sofortigen Verminderung der Stromstärke. Diese Tatsache kann nicht anders gedeutet werden, als dass die Lochkonzentration sich sofort auf die neue im Aussenelektrolyten vorhandene  $\text{Cl}^-$ -Konzentration einstellt. Diese schnelle Reaktion würde wohl kaum eintreten, wenn das Loch sozusagen als Konzentrationsinsel zu betrachten wäre.

Auch aus den Versuchen mit den Fremdionen ergibt sich ebenfalls ein wichtiger Hinweis. Bei diesen Experimenten wurde nämlich festgestellt, dass der Wert für  $a$  bzw. die Lochstromdichte bei gegebener Potential/Chlorid-Kombination proportional zur Widerstandsveränderung ansteigt (Abb. 33). Würde die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration im Loch durch die erhöhten Stromdichten wirklich angehoben, so müsste doch die Stromdichte mehr als nur proportional zur Widerstandsveränderung zunehmen, da ja die Lochstromdichte bei einem bestimmten Potential ganz wesentlich von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration abhängt.

Die exakte mathematische Berechnung der Zusammensetzung des Lochelektrolyten steht noch aus. Man müsste dabei von der nichtstationären Diffusion aus einer konkaven, sich dauernd vergrößernden Halbkugel ausgehen. In Anbetracht der ausserordentlich komplexen Probleme, die sich bei einem solchen Unterfangen einstellen, ist das Ausbleiben einer solchen Berechnung nicht erstaunlich. Neben der mathematischen Formulierung dieser Transportvorgänge ist ein weiteres fast unüberwindliches Hindernis vorhanden. Es handelt sich um die Effusion von  $\text{H}_2$ -Blasen aus den Löchern, welche sicherlich einem starken Rühren gleichkommt.

Verschiedentlich sind vereinfachte Berechnungen zum Teil auch für Modelllöcher (beispielsweise Zylinder mit korrodierender Grundfläche) vorgeschlagen worden [13,24,81,85]. Dass vereinfachte Berechnungen dieser Problematik nicht ohne weiteres gerecht werden, äussert sich in den widersprüchlichen Ergebnissen. Daher wird hier auf eine eingehendere Betrachtung verzichtet.

### 5. Inhibierung der Lochfrasskorrosion

Bei der Untersuchung des Fremdioneneinflusses kam neben der beschleunigenden auch die lochwachstums- und die lochkeimbildungshemmende Wirkung der Nitrat- und Chromationen zur Geltung (Tabelle 8 und 15, sowie Abb. 27). Diese Werte sollen mit der Abb. 1 verglichen werden [9]. Extrapoliert man die Geraden in der Abb. 1 auf eine Konzentration von  $10^{-2}$  mol/l Chlorid, so ergeben sich die für die Inhibierung notwendigen Werte zu  $10^{-2}$  mol/l  $\text{NO}_3^-$  bzw. zu ca.  $3 \times 10^{-2}$  mol/l  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Die für die Inhibierung notwendige Nitratkonzentration stimmt mit dem aus der eigenen Arbeit gefundenen Wert überein. Hingegen ergeben sich für die notwendige Chromatkonzentration gewisse Differenzen, da bei der eigenen Arbeit das Lochwachstum erst bei 0.5 und die Lochbildung erst bei 0.1 mol/l unterdrückt wurde. Eine Verlangsamung der Lochbildung konnte bei der  $10^{-2}$  molaren Lösung festgestellt werden. In Anbetracht des zeitabhängigen Vorganges der Lochbildung und des Lochwachstums, ist diese Konzentrationsdifferenz nicht erstaunlich. Man kann sich vorstellen, dass durch potentiokinetische Versuche das langsame Ansteigen der Stromstärke (die ja die experimentell zugängliche Grösse ist) gar nicht oder erst bei hohen Potentialen bemerkt werden kann. Bei galvanokinetischen Versuchen gilt das gesagte in analoger Weise.



Die Sulfationen stellen insofern einen Sonderfall dar, als bei der 1 m  $\text{SO}_4^{2-}$ -Lösung das Lochwachstum gar nicht, die Lochbildung hingegen vollständig unterdrückt wird. Der gleiche Unterschied in der Wirkung wurde auch bei Eisen in pikrathaltigen Lösungen beobachtet [21].

Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die schon früher erwähnten Arbeiten von Tousek [60] und Wenners [64]. Wie die Abb. 11 (Kurve  $i_L$ ) zeigt, beschleunigen bei Nickel kleine Sulfatgehalte, höhere dagegen verlangsamen das Lochwachstum. Die Anwesenheit von  $\text{NO}_3^-$ -Ionen beschleunigt das Lochwachstum auch bei hohen Konzentrationen [60]. Wenners [64] stellt bzgl. des Nitrateinflusses genau das Gegenteil fest (Abb. 12). Dieser scheinbare Widerspruch lässt sich lösen, wenn das Potential in die Ueberlegung miteinbezogen wird. Der Vergleich basiert in der Abb. 12 auf den gemessenen Stromdichten bei 1.0 bzw. 1.4  $V_H$ . Obwohl Wenners [64] in seiner Arbeit nur die lochstromdichtevermindernde Wirkung der  $\text{NO}_3^-$ -Ionen erwähnt, so muss hier festgehalten werden, dass auch er -bei allerdings tieferen Potentialen- eine durch Nitrationen erhöhte Stromdichte gemessen hat. Die Abbildungen 10 und 54 bestätigen dies klar. So ist beispielsweise beim Potential 0.8  $V_H$  die Stromdichte in der reinen  $\text{Cl}^-$ /Pufferlösung kleiner als 10  $\text{A/cm}^2$  (Abb. 10). Die Anwesenheit von  $3 \times 10^{-2}$  mol/l Nitrat erhöht die Stromdichte auf über 25  $\text{A/cm}^2$  (Abb. 54). Bei der 0.1 molaren Nitratlösung liegt der Wert bei 20  $\text{A/cm}^2$ . Erst die Anwesenheit von 0.3 mol/l drückt die Stromdichte auf ungefähr den Wert der reinen  $\text{Cl}^-$ -Lösung. Dass höhere Nitratkonzentrationen die Stromdichten im Gegensatz zu Tousek [60] vermindern, mag an der unterschiedlichen Potential/Angriffsmittel-Kombination (vgl. Abb. 11 und 12) liegen.

In den oben diskutierten Ergebnissen sind einige wesentliche Aspekte herausgeschält worden:

- a) Die Wirksamkeit der Inhibierung der Lochfrasskorrosion ist stark von der Inhibitorkonzentration abhängig.
- b) Der Inhibierung geht eine beschleunigende Wirkung bei kleineren Konzentrationen voran.
- c) Die für die Inhibierung der Lochbildung bzw. des Lochwachstums notwendige Inhibitorkonzentration muss nicht identisch sein ( $\text{SO}_4^{2-}$  bei Aluminium).
- d) Die Wirkung der Ionen ist materialspezifisch ( $\text{SO}_4^{2-}$  bei Aluminium und Nickel).
- e) Die Wirkung der Ionen ist potentialabhängig ( $\text{NO}_3^-$  bei Nickel).
- f) Vergleichbare Untersuchungen über die  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationsabhängigkeit der Inhibitorwirkung bzgl. des Lochwachstums liegen keine vor. Es kann aber aus Untersuchungen der Wirkung auf die Lochbildung angenommen werden, dass die für eine wirksame Inhibierung notwendige Inhibitorkonzentration stark von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration abhängig ist (Abb. 1).

Bis hierher wurde nichts über den Wirkmechanismus von Inhibitoren gesagt. Da es nicht das Ziel dieser Arbeit war, die Wirkung von Inhibitoren zu untersuchen, soll die Diskussion des Wirkmechanismus auf eine rein qualitative Betrachtung beschränkt bleiben.



Als Inhibitoren im engeren Sinne des Wortes werden Substanzen betrachtet, die sich an der Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung anreichern, sei es durch Adsorption unmittelbar auf dem Metall, sei es durch Filmbildung in der Grenzschicht vor dem Metall [86]. In der Korrosionsforschung interessieren vornehmlich die Adsorptionsinhibitoren der Säurekorrosion und die Passivatoren.

Adsorptionsinhibitoren sind typischerweise organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen, deren Wechselwirkung mit der Metalloberfläche die Adsorption stabilisiert [86]. Diese Art von Inhibitoren wird durch die Inhibitorwirksamkeit charakterisiert, für die der konzentrationsabhängige Bedeckungsgrad eine zentrale Rolle spielt. Die Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von der Konzentration kann durch verschiedene Gleichungen beschrieben werden (Langmuir, Temkin, Frumkin usw.) [86].

Unter Passivatoren dagegen versteht man Substanzen, die fähig sind als Oxidationsmittel auf die Metalloberfläche einzuwirken. Solche Substanzen werden durch das Redoxpotential charakterisiert. Genauso wichtig aber ist die Reduktionskinetik solcher Stoffe. Der weitaus wichtigste Passivator in der Korrosion ist der Sauerstoff.

Aus den beiden Definitionen lässt sich folgern, dass die in der obigen Diskussion erwähnten Inhibitoren zu der Klasse der Adsorptionsinhibitoren zu zählen sind. Insbesondere kann eine Reduktion von  $\text{SO}_4^{2-}$ - oder Pikrationen nicht angenommen werden. Weiter spricht für die Zuordnung zu den Adsorptionsinhibitoren der experimentelle Befund, dass beispielsweise die Sulfationen an Aluminium eine unterschiedliche Wirkung auf eine oxidbedeckte bzw. korrodierende Oberfläche ausüben.

Die Wirkung der Inhibitoren auf die Lochfrasskorrosion kann als Verdrängen der  $\text{Cl}^-$ -Ionen von der Metalloberfläche gedeutet werden. Dieser Vorgang wird mit dem Begriff der "konkurrenzierenden Adsorption" umschrieben. In diesem Sinne kann man vermuten, dass bei einer genügend hohen Inhibitorkonzentration die  $\text{Cl}^-$ -Ionen soweit von der Metalloberfläche verdrängt werden, dass eine Neubildung des Oxidfilms möglich ist (Repassivierung) bzw. dass dieser erst gar nicht zerstört werden kann.

Eine weitergehendere Betrachtung dieses Aspektes erübrigt sich vorerst, da zu wenig quantitative Ergebnisse vorliegen.

#### 6. Lochwachstumspotential - Lochfrasspotential

Die in der Tabelle 3 angegebenen Lochfrasspotentiale gehören zu den tiefsten je gemessenen Werten. Sie entsprechen ungefähr den Referenzen a und b in der Abb. 2. Einmal entstandene Löcher können aber auch unterhalb des Lochfrasspotentials weiterwachsen. Auf Grund dieser Beobachtung wurde der Begriff des Lochwachstumspotential eingeführt, worunter der Potentialwert verstanden wird, oberhalb dem Lochwachstum möglich ist. Beispielsweise wurde bei der 1 m NaCl-Lösung für das Lochfrasspotential der Wert  $-760 \pm 10$  mV gefunden. Das Lochwachstumspotential läge nach Abb. 42 bei ungefähr  $-790 \pm 10$  mV. Aus der Abb. 19 kann entnommen werden, dass dieser Potentialbereich mit dem Beginn der Abweichung vom tafelschen Verhalten zusammenfällt. Insofern könnte man das Lochwachstumspotential auch als Repassivierungspotential bezeichnen.

Das Auftreten der Potentialdifferenz zwischen Lochwachstums- und Lochfrasspotential kann mit Hilfe des erwähnten Adsorptionsmodells qualitativ gedeutet werden. Dabei wäre die Adsorption der  $\text{Cl}^-$ -Ionen auf der oxidbedeckten bzw. auf der korrodierenden Oberfläche unterschiedlich, analog der inhibierenden Wirkung von Fremdionen auf die Lochbildung bzw. auf das Lochwachstum.

Die bei Aluminium festgestellte Potentialdifferenz ist relativ klein. Man kann sich aber vorstellen, dass bei Metallen mit einer grösseren Hemmung der Lochbildung diese Differenz wesentlich grösser ausfallen kann. Zudem ist sie sicher auch abhängig von der Genauigkeit der Lochfrasspotentialbestimmung. Arbeiten über die Abhängigkeit des Lochwachstumspotentials von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration bzw. deren Lage zum Lochfrasspotential sind bis anhin nicht veröffentlicht worden. Daher sind Vergleiche mit anderen Metallen unmöglich.

Im Lichte des oben gesagten kann man folgern, dass das Lochfrasspotential eher ein Lochkeimbildungspotential ist. Damit wäre jenes Potential gemeint, oberhalb dem die aggressiven  $\text{Cl}^-$ -Ionen die schützende Oxidhaut zerstören und der Lösung den Zutritt zur Metalloberfläche ermöglichen. Beim Unterschreiten des Lochwachstumspotentials würde dieser Vorgang im umgekehrten Sinne ablaufen, d.h. die Löcher würden repassivieren. Die Anwesenheit von Fremdionen in ausreichender Konzentration kann die Adsorption der  $\text{Cl}^-$ -Ionen empfindlich konkurrenzieren bzw. verunmöglichen, was ebenfalls zur Unterdrückung des Lochwachstums bzw. zur Repassivierung führt.

## E Kritische Betrachtung der heutigen Modellvorstellungen

Die Frage des Mechanismus der Lochfrasskorrosion ist alt und wurde schon von sehr vielen Forschern zu beantworten versucht. Immer ging es dabei um das grundlegende Verständnis, warum beim Lochfrass sehr hohe (in den Löchern) und sehr kleine (auf der restlichen passiven Oberfläche) Stromdichten nebeneinander auftreten können. Im Mittelpunkt der Diskussion stand in dem meisten Fällen das Alles-oder Nichts-Gesetz von Frank [87,88], wonach aktive und passive Oberflächenbereiche nicht koexistieren dürfen. Um diesem Gesetz nicht zu widersprechen, musste einer der folgenden Punkte nicht erfüllt sein [89]:

1. Gleichheit der Metallphase
2. Gleichheit der Elektrolytphase
3. Gleichheit des Potentials

Bei der Lochfrasskorrosion an sehr reinen Metallen ist, abgesehen von geringfügigen Gefügeinhomogenitäten, Punkt 1 erfüllt.

Neben dem Alles-oder Nichts-Gesetz wurde der Fortgang der Auseinandersetzung ganz wesentlich von Vetter mitgeprägt, der die Lochfrasskorrosion auf Grund thermodynamischer Ueberlegungen zu deuten versucht hat [90].

Die heutigen Modellvorstellungen zu diskutieren, ist ein schwieriges Unterfangen, da deren Zahl gross ist, und da sie sich teilweise auf ein doch recht schwaches experimentelles Fundament abstützen. Insbesondere sind bei den meisten vorgeschlagenen Modellen weder der Zeit- noch der Fremdioneneinfluss berücksichtigt worden.

Um bei der folgenden Diskussion die erwünschte Uebersichtlichkeit zu wahren, wurden die Modellvorstellungen bzgl. des Zustandes der Lochoberfläche geordnet.

## 1. Lochoberfläche "aktiv"

In diesem Abschnitt werden diejenigen Modelle der Lochfrasskorrosion besprochen, welche von einer starken Konzentrationsänderung im Loch und/oder von einem hohen Potentialabfall ausgehen. Dadurch wäre das Potential bzw. die Stromdichte im Bereich der aktiven Auflösung.

Ausgehend von Untersuchungen an Eisen in  $\text{Cl}^-$ -haltiger Schwefelsäure ist von Engell, Stolica und Herbsleb vorgeschlagen worden, dass es sich bei der Lochfrasskorrosion um eine Widerstandspolarisation handle [55,56,62,63,71]. Engell hat in einer neueren Veröffentlichung diese Vorstellung noch einmal dargelegt [72]. Nach dieser Ansicht würde diese Widerstandsschicht einen sehr hohen Spannungsabfall verursachen, wodurch das wahre Potential an der Probe (=Lochbodenpotential) auf das Fladepotential abgesenkt würde. Dieser Vorstellung entspricht auch diejenige von Frank [87,88]. Sie ist schematisch in der Abb. 55 dargestellt. Wie daraus hervorgeht, würde die Lochstromdichte ungefähr den Wert der für die Passivierung notwendigen Stromdichte  $i_{\text{krit}}$  annehmen.

Es mag sein, dass dieser Vorschlag für Eisen in  $\text{Cl}^-$ -haltiger Schwefelsäure gültig ist. Als Modell für die Lochfrasskorrosion generell kann er nicht angesehen werden. Dagegen sprechen verschiedene experimentelle Befunde.

Ein Polierfilm irgendwelcher Art muss durch eine hohe Stromdichte aufrechterhalten werden. Wie aber aus der eigenen Arbeit und aus der Auswertung der aussenstromlosen Versuche an Aluminium hervorging, sind auch Stromdichten von nur wenigen  $\text{mA/cm}^2$  möglich. Diese Feststellung hat durchaus auch ihre Gültigkeit bei anderen Metallen, wie beispielsweise Untersuchungen an Eisen in einer  $0.1 \text{ m NaCl}/10^{-3} \text{ m NaNO}_3$ -Lösung gezeigt haben [46]. Berechnet man nämlich die Lochstromdichte für dieses System

nach 150 Tagen (längste Versuchszeit), so ergibt dies einen Wert von ca.  $0.07 \text{ mA/cm}^2$ .

Daneben wäre bei Anwesenheit eines Polierfilms die Potential- und Zeitabhängigkeit des Lochwachstums nur schwerlich zu deuten. Ebenfalls einige Mühe würde der Versuch bereiten, den Einfluss der  $\text{Cl}^-$ - und Fremdionenkonzentration in diesen Vorschlag miteinzubeziehen.

In diesem Zusammenhang ist auch die Frage berechtigt, ob die Lochstromdichte je grösser sein könnte als  $i_{\text{krit}}$  [54].

Die Grundvorstellung von Kaesche [13,32,91] geht von einem an  $\text{AlCl}_3$  gesättigten Lochelektrolyten aus. Dabei beruht diese Annahme auf einer zeitlich unveränderlichen, sehr hohen Lochstromdichte, wie er sie aus der Auswertung von I-t-Kurven an Aluminium berechnete. Beim Lochfrasspotential hätte die Lochstromdichte unabhängig von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration den enorm hohen Wert von  $0.3 \text{ A/cm}^2$  (Abb. 6). Er versucht dann im weiteren rechnerisch zu belegen, dass diese Grenzstromdichte ausreichen würde, um im Loch eine gesättigte  $\text{Cl}^-$ -Lösung aufrechtzuerhalten. Die starke Konzentrationsverschiebung im Loch würde nach dieser Vorstellung das Passivierungspotential zu höheren Potentialen verschieben und so eine aktive Auflösung ermöglichen. Das Lochbodenpotential wäre nach seiner Ansicht gleich dem potentiostatisch vorgegebenen Wert, d.h. ein Spannungsabfall wäre nicht vorhanden.

Es sind hier einige Widersprüche zu den eigenen Resultaten zu besprechen. Nach Abb. 50 ist beim Lochfrasspotential für unterschiedliche  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen nicht die gleiche Stromdichte zu erwarten. Diese Aussage ist nur qualitativ, da eine exakte Extrapolation mit den vorhandenen Daten nicht möglich ist. Weit schwerwiegender



ist aber der experimentelle Befund, dass die Lochstromdichte nur gerade in der 1 m NaCl-Lösung bei grösseren Abweichungen vom Lochfrasspotential und kurzen Wachstumszeiten den von Kaesche geforderten Wert von  $0.3 \text{ A/cm}^2$  erreicht. Anders gesagt, sind bei den meisten Potential/ $\text{Cl}^-$ -Kombinationen mit sehr viel kleineren Stromdichten zu rechnen. Dies gilt insbesondere bei der unter aussenstromlosen Bedingungen wachsenden Löchern.

Prinzipiell den gleichen Widerspruch ergibt sich, wollte man die Aussage der Abb. 49 mit den Vorstellungen von Kaesche verstehen. Denn trotz gleicher Lochstromdichte und gleichem Elektrolytwiderstand bleibt bei unterschiedlicher  $\text{Cl}^-$ -Aussenkonzentration eine bestimmte Potentialdifferenz bestehen (s. Kap. E 3 und 4). Eine solche Differenz dürfte nicht auftreten, wenn in allen Fällen ein gesättigter Lochelektrolyt vorhanden wäre. Aus der Abb. 49 muss daher vielmehr angenommen werden, dass die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration im Loch eng mit derjenigen der Aussenlösung verknüpft ist.

Zudem erscheint es unmöglich, mit dem von Kaesche vorgeschlagenen Modell den Einfluss der Zeit bzw. der Fremdionen zu deuten.

Insgesamt betrachtet, darf festgestellt werden, dass in den weitaus meisten Fällen, wenn nicht sogar in allen, der Lochelektrolyt sicherlich nicht an Metallchlorid gesättigt ist. Demzufolge kann ein gesättigter Lochelektrolyt auch keine notwendige Voraussetzung für das Auftreten von Lochfrass sein. Diese Aussage verliert möglicherweise dann ihre Gültigkeit, wenn mehr oder weniger geschlossene Löcher vorliegen.

Pickering und Frankenthal [81] postulieren ebenfalls eine aktive Auflösung im Loch. Sie begründen ihre Ansicht mit den gemessenen hohen Spannungsabfällen, welche durch die  $\text{H}_2$ -Blasen in den Löchern verursacht würden. Das



Entstehen und Effundieren solcher Blasen würden die beobachteten Stromstärkeschwankungen erklären. Das Lochwachstum der Löcher wäre demnach intermittierend, d.h. die durchschnittliche Lochwachstumsgeschwindigkeit wäre zusammengesetzt aus einzelnen Wachstumsperioden.

Stromstärkeschwankungen sind auch bei den eigenen Versuchen festgestellt worden und stehen in einem gewissen Zusammenhang mit der  $H_2$ -Effusion. Sie erreichten aber nie das Ausmass der von Pickering und Frankenthal beobachteten, was vermutlich auf die von ihnen verwendete künstliche Einlochzelle zurückzuführen ist. Dass das Lochwachstum wegen der  $H_2$ -Blasen intermittierend ist, scheint angesichts der von der Potential/ $Cl^-$ -Kombination unabhängigen Wachstumskinetik unwahrscheinlich. Auch müssten bei einem intermittierenden Lochwachstum die gemessenen Durchbruchzeiten viel stärker streuen. Zudem wäre der eindeutige Einfluss des Elektrolytwiderstandes, vorausgesetzt die  $H_2$ -Blasen wären für das Wachstum von entscheidender Bedeutung, wohl kaum zu verstehen.

Die pH-Absenkung im Loch wird von Galvele [85] als wichtigster Grund für die Lochfrasskorrosion betrachtet. Doch aus verschiedenen Gründen kann die Ansäuerung im Loch nicht Ursache für die Lochfrasskorrosion sein. Beispielsweise ist die Bildung eines Lochkeimes wegen der Ansäuerung kaum denkbar, da diese ja selbst erst beim nachträglichen Lochwachstum auftreten kann. Es ist auch nicht anzunehmen, dass bei den kleinen und kleinsten Lochstromdichten immer ein für diese Vorstellung notwendiger tiefer pH-Wert erreicht wird. Eine solche Vorstellung vermöchte auch nicht die experimentell festgestellten Einflussgrössen (Zeit,  $Cl^-$ - und Fremdionenkonzentration und Potential) zu deuten. Als wichtigstes Argument gegen diesen Vorschlag von Galvele spricht folgendes: Weder beim ganzflächigen Angriff ( $i$ - $\epsilon$ -Kurven in der Abb. 16 und 19) noch bei der Lochfrasskorrosion selbst war der pH-Wert der Aussenlösung von Bedeutung [60,64,68].

## 2. Lochoberfläche "oxidbedeckt"

Auf Grund von sehr umfangreichen Untersuchungen hat Tousek [57,58,59,60,61] ein eigenes Konzept bzgl. der Lochfrasskorrosion entworfen. Es beruht auf der quantitativen Auswertung von I-t-Kurven. Die aus seiner Arbeit hervorgegangenen Ergebnisse sind im folgenden zusammengefasst:

- a) Die Lochstromdichte ist potentialabhängig und ergibt im halblogarithmischen Massstab ein tafelsches Verhalten. Dabei ist die Tafelkonstante sehr viel höher als es der anodischen aktiven Auflösung entsprechen würde.
- b) Die Lochstromdichte wird mit der Zeit kleiner.
- c) Höhere  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen führen zu schnellerem Lochwachstum.
- d) Fremdionen können die Lochstromdichte erhöhen oder erniedrigen.

Den unter a) aufgeführten Befund bringt Tousek in Zusammenhang mit einem Oxidfilm auf der Lochoberfläche, wobei dieser wegen der sehr hohen Defektdichte gut leitend bzw. schlecht schützend wäre. Der Grund für die zeitlich abnehmende Stromdichte sieht er in der zunehmenden Oxidfilmdicke. Eine steigende  $\text{Cl}^-$ -Konzentration würde seiner Meinung nach die Oxidauflösung verstärken bzw. würde auch ermöglichen, dass die aggressiven Anionen die Metalloberfläche direkt komplexieren könnten. Den beschleunigenden Einfluss von Fremdionen glaubt er deuten zu können, indem er annimmt, dass solche Ionen die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle aus dem Oxidfilm verdrängen und infolgedessen die Oxidauflösungsgeschwindigkeit vergrössern.

Vorab sei nochmals auf die im Kap. B 3.2.1. gemachte kritische Bemerkung zur quantitativen Auswertung von I-t-Kurven hingewiesen. Dies gilt insbesondere für den unter a) vermerkten Zusammenhang zwischen dem Logarithmus

der Stromdichte und dem Potential. Solange nämlich die Lochstromdichte nicht sicher bekannt ist, darf auch kein quantitativer Zusammenhang zum Potential gesucht werden. Trotz dieser einschränkenden Bemerkung kann festgehalten werden, dass die Ergebnisse von Tousek eine qualitative Uebereinstimmung zu den eigenen Resultaten ergeben.

Zu der von Tousek entwickelten Vorstellung, dass die Lochoberfläche oxidbedeckt ist, sind aber weitere Ueberlegungen notwendig. Wie Tousek [57,60] und andere Autoren [64,68] festgestellt haben, beeinflusst der pH-Wert der Aussenlösung die Lochstromdichte nicht. Dieser Befund wäre nur dann zu verstehen, wenn die Oxidauflösungsgeschwindigkeit nicht vom pH-Wert abhängt oder wenn der Lochelektrolyt unter allen Umständen immer den gleichen pH-Wert besässe. Beide Bedingungen können nicht zutreffen. Einerseits ist bekannt, dass die Auflösungs geschwindigkeit eines Oxidfilms stark vom pH abhängig ist [92]. Andererseits ist nicht anzunehmen, dass der pH-Wert bei beliebigen Lochstromdichten immer gleich bleibt, sodass er sozusagen von der Aussenlösung unabhängig wäre.

Weiter ist ein Oxidfilm in sehr sauren Medien, wie es bei der Lochfrasskorrosion von Eisen in  $\text{Cl}^-$ -haltiger Schwefelsäure der Fall sein müsste, wohl kaum beständig.

Darüber hinaus ergeben sich Schwierigkeiten, wollte man den Fremdioneneinfluss als Veränderung der Oxidfilmeigenschaft deuten. Schon die sehr schnelle Reaktion der Lochstromdichte auf die Zugabe von Fremdionen wäre kaum zu verstehen, da die Oxidfilmveränderung doch eine grössere Zeit beanspruchen müsste und eher einen schleppenden Stromanstieg zur Folge hätte. Zudem ist im Sinne der Vorstellung von Tousek die Tatsache

ganz unverständlich, dass die Wirkung von der Ionensorte unabhängig, hingegen aber von der Widerstandsveränderung abhängig ist (Abb. 30 und 33).

Die Vorstellung von Sato [68] deckt sich prinzipiell mit derjenigen von Tousek, wobei er -im Gegensatz zu Tousek- das Wachstum der Löcher als diffusionsgesteuert betrachtet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre dabei die Diffusion des Metallions durch das Loch.

Die Hypothese eines Oxidfilms im Loch wurde oben diskutiert und verworfen. Die Möglichkeit eines diffusionsgesteuerten Mechanismus wurde ebenfalls besprochen (Kap. D 2) und musste aus verschiedenen Gründen fallengelassen werden.

### 3. Lochoberfläche "salzfilmbedeckt"

Schon sehr früh hat sich Vetter [90] gegen die Vorstellung von Kaesche [13,32,91] gewendet, da er ernste Schwierigkeiten bzgl. des Potentials an der Berandung des Loches sah, an dem ein Uebergang vom aktiven in den passiven Zustand auftreten soll. Auch die von Frank [87,88] vorgeschlagene Widerstandsschicht würde seiner Meinung nach keine Deutung des Lochfrasspotentials erlauben. Ausgehend von diesen Schwierigkeiten zieht Vetter [90] die Möglichkeit in Betracht, dass an der Lochberandung eine oxidische und eine Salzdeckschicht (z.B. Metallchloridschicht) örtlich nebeneinander vorliegen. Für diese Schicht wäre es wie bei der Passivschicht nicht erforderlich, dass der Elektrolyt an dem Schichtsalz gesättigt ist, da es sich um eine thermodynamisch stabile Schicht handelt; mit anderen Worten: die Salzdeckschicht entsteht nicht aus der Uebersättigung des Lochelektrolyten.

Die Frage der Schärfe der Lochränder bzw. in welchem örtlichen Bereich die Stromdichte von sehr hohen zu sehr niedrigen Werten abfällt, hat er in einer späteren Arbeit zu beantworten versucht [24]. Auf Grund von elektronenmikroskopischen Aufnahmen kam er zum Schluss, dass der Sprung der Stromdichte auf einen sehr kleinen Bereich ( $< 100 \text{ \AA}$ ) beschränkt ist. Dieser extrem scharfe Uebergang, so glaubt er, könne weder durch eine Widerstandsschicht noch durch Aufkonzentration von Protonen oder Chloridionen erklärt werden.

Die von Vetter aus thermodynamischen Ueberlegungen in Betracht gezogene Salzschiebt wurde mittels Elektronenmikrosondeanalysen zu beweisen versucht [73]. Das Problem, den korrosionsbereiten Zustand auch nach der Unterbrechung des potentiostatischen Versuchs zu erhalten, bereitete dabei grosse Schwierigkeiten. Es wurde so gelöst, dass die Korrosion unterbrochen wurde, indem die Probe durch eine Benzolphase gezogen und anschliessend mit Aceton kurz abgespült wurde. Durch dieses Vorgehen konnten die Löcher im korrosionsbereiten Zustand gehalten werden, wie mikroskopische Aufnahmen nach dem Wiedereintauchen bestätigten. Die auf diese Weise präparierten Proben wurden dann mit der Elektronenmikrosonde untersucht. Dabei wurden Chloridmengen gefunden, die Chloridschichten von einigen  $10 \text{ \AA}$  Dicke entsprachen. Bei sulfathaltigen Elektrolyten wurde neben Chlorid auch Sulfat nachgewiesen. Diese Untersuchung scheint die Hypothese des Salzfilms zu bestätigen. Es muss aber doch die Frage gestellt werden, ob bei dieser Präparation nicht notwendigerweise immer eine gewisse Menge Elektrolyt im Loch bleibt. Ist aber ein Rest an Lochelektrolyt vorhanden, so wird dieser beim Evakuieren eintrocknen und so die Analyse beeinflussen. Nach dieser Ueberlegung ist es auch nicht erstaunlich, dass bei grösseren Löchern mehr Chlorid in den Löchern nachzuweisen war.

Das Ergebnis dieser Arbeit muss deshalb mit Vorsicht betrachtet werden.

Die Bemühungen um die Aufklärung des Mechanismus der Lochfrasskorrosion wurde in weiteren Arbeiten fortgesetzt [64,65,93,94]. Ein Aspekt dieser Untersuchungen ist in diesem Zusammenhang besonders bemerkenswert. In konzentrierten (1 bis 4 molar) Salzlösungen wurde bei galvanostatischen Versuchen (Stromdichten bis  $100 \text{ A/cm}^2$ ) an ganzflächig korrodierenden Proben die Potential-Zeit-Kurve verfolgt. Diese Kurven begannen mit einem sehr steilen Anstieg um den Betrag des ohmschen Spannungsabfalls. Nach Umladung der Doppelschicht wurde ein Potentialplateau erreicht. Darauffolgend stieg das Potential erneut stark an. Die Transitionszeit (= Zeit bis zum erneuten Potentialanstieg) war im wesentlichen abhängig von der galvanostatisch vorgegebenen Stromdichte und lag ungefähr zwischen 0.04 und 0.6 Sekunden. Die Annahme einer wegen der extrem hohen Stromdichten bewirkten Uebersättigung des Elektrolyten bzw. die Ausfällung einer festen, porösen Salzschrift ist einleuchtend, reicht aber nicht aus, um den Potential-Zeit-Verlauf vollumfänglich zu deuten. Aus den Ueberlegungen zur Stromdichte in den Poren und da bei den angelegten Potentialen keine Chlorentwicklung stattfand, wurde geschlossen, dass unter der porösen Salzschrift zusätzlich eine porenfreie Salzschrift vorhanden sein muss [64,94].

Es erhebt sich nun die Frage, welche dieser Schichten beim Lochfrass immer in Erscheinung treten muss. Wie oben festgestellt, ist die Ausfällung der porösen Schicht an sehr hohe Stromdichten und hochkonzentrierte Elektrolyte gebunden. Die in der eigenen Arbeit gefundenen Lochstromdichten erreichen nur bei sehr kurzen Zeiten hohe Werte und sind darüber hinaus zeitlich stark abnehmend.



Zudem wurden keine hochkonzentrierten Elektrolyte verwendet. Auch aus Ueberlegungen, wie sie im Kap. D 4 dargelegt wurden, kann nicht mit einem gesättigten Lochelektrolyten gerechnet werden. Weiterhin müsste nach Strehblow und Weners [65] die Transitionszeit bei wachsenden Löchern noch grösser werden. Aus all diesen Gründen ist normalerweise nicht mit einer porösen Salzschrift zu rechnen. Dagegen könnte die porenfreie Salzschrift von allem Anfang an die Lochoberfläche bedecken und der entsprechen, die Vetter auf Grund thermodynamischer Ueberlegungen vorgeschlagen hat. Eine solche Schicht könnte durch Adsorption von aggressiven Ionen auf der Oxidoberfläche und der darauffolgenden Umwandlung in eine Metallchloridschicht entstehen. Dafür wäre ein an Metallchlorid gesättigter Elektrolyt nicht erforderlich [20,90]. Ueber die Dicke dieser Schicht kann vorläufig nichts ausgesagt werden.

In diesem Zusammenhang muss die Frage diskutiert werden, ob die Auflösungs geschwindigkeit einer solchen Schicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein kann, wie Beck und Alkire [95] vorgeschlagen haben. Dabei wäre die Auflösungs geschwindigkeit  $i_L$  der halbkugelförmigen Schicht nach Gleichung 35

$$\underline{i_L = z \cdot F \cdot D \cdot c_s / r} \quad (35)$$

proportional zur Wertigkeit  $z$ , zur Diffusionskonstante  $D$ , zur Sättigungskonzentration  $c_s$  und indirekt proportional zum Radius  $r$  der Halbkugel (= Lochtiefe). Aus Gleichung 35 ergibt sich für die Lochtiefe bzw. die Lochstromdichte die gleiche Zeitabhängigkeit wie sie bei den eigenen Versuchen bestimmt wurde. Trotz dieser Uebereinstimmung vermag sie aber die Lochwachstumskinetik nicht zu erklären.



Nach Gleichung 35 wäre die Lochstromdichte weder vom Potential, noch von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration, noch vom Elektrolytwiderstand abhängig, was ganz im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen steht. Zudem ist es sehr fraglich, ob bei grösseren Löchern die Diffusionsgrenzschicht der Lochtiefe gleichgesetzt werden darf.

Aus dem oben gesagten kann ohne weiteres geschlossen werden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der Schicht nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann.

F Eigene Modellvorstellung bzgl. des Mechanismus der  
Lochfrasskorrosion

---

Wie aus der vorhergehenden Diskussion hervorging, vermag keine der dargelegten Modellvorstellungen die verschiedenen gefundenen Einflussgrößen zu erklären. Man muss zudem erwähnen, dass diese Einflussgrößen bis anhin nie systematisch untersucht wurden, und es daher auch nicht möglich war, ein Gesamtbild der Lochfrasskorrosion zu erarbeiten. In den bis heute veröffentlichten Arbeiten waren immer nur Teilaspekte dieses Problems bearbeitet worden. Darüber hinaus hat man sich lange Zeit mit der Erfassung des Lochfrasspotentials beschäftigt, ohne die darauffolgende Wachstumsphase zu beachten. Aber gerade aus dieser Phase lässt sich mehr Information bzgl. einer Modellvorstellung gewinnen.

Bevor die einzelnen Einflussgrößen schematisch dargestellt werden, sollen die wichtigsten Aspekte zusammengefasst werden.

Die Lochbildung erfolgt bei einem mehr oder weniger genau messbaren Lochfrasspotential. Sind die Löcher einmal gebildet, so können sie auch bei tieferen Potentialen wachsen. Das Lochwachstum kommt zum Stillstand, wenn das Potential unter das Lochwachstumspotential zu liegen kommt und ist nicht beschränkt durch eine untere kritische Stromdichte. Lochbildungs- und Lochwachstumspotential haben die gleiche Abhängigkeit von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration und beide werden in einem gewissen Rahmen nicht vom pH-Wert beeinflusst. Der Differenz zwischen beiden Potentialen liegt vermutlich die unterschiedliche Adsorption der  $\text{Cl}^-$ -Ionen auf der oxidbedeckten bzw. der korrodierenden Oberfläche zu Grunde.

Ueber das Vorhandensein einer Salzdeck- oder einer  $\text{Cl}^-$ -Adsorptionsschicht auf der korrodierenden Oberfläche, wie sie von Vetter und Strehblow vorgeschlagen und im vorigen Kapitel besprochen wurde, kann auf Grund der eigenen Resultate nichts ausgesagt werden. Eine solche, aus thermodynamischen Gründen stabile Schicht würde nicht im Widerspruch zu den eigenen Vorstellungen stehen. Falls eine solche Schicht vorhanden wäre, müsste diese bei der Lochkeimbildung entstehen. Man könnte sich vorstellen, dass sie aus der Umwandlung der Oxid- in eine Metallchloridschicht entsteht.

Die  $i$ - $\epsilon$ -Abhängigkeit weist ein tafelsches Verhalten auf, wobei die Durchtrittsreaktion vermutlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die  $i$ - $\epsilon$ -Kurve wird verfälscht durch den ohmschen Spannungsabfall. Die Grösse dieses Abfalls wird beeinflusst durch die Stromdichte (Stromstärke), den Elektrolytwiderstand und durch die Distanz (Geometrie).

Dieses hier vorgeschlagene Konzept hat gewisse Aehnlichkeiten mit demjenigen, welches Beck und Alkire [95] für die Startphase der Lochbildung (d.h. für Lochtiefe um  $10^{-7}$  cm bzw. Zeiten von weniger als  $10^{-6}$  Sekunden) angenommen haben. Gemäss dieser Vorstellung wäre nach der Lochkeimbildung die Auflösung der Salzschicht geschwindigkeitsbestimmend (s. Kap. E 3). Im Gegensatz dazu wird hier vorgeschlagen, dass der Spannungsabfall als Steuergrösse für den Lochwachstumsprozess von zentraler Bedeutung ist.

## 1. Schematische Deutung des Zeit- und Potentialeinflusses

Anhand der Abb. 56 und 57 sollen diese Einflussgrößen diskutiert werden.

Bei der Bestimmung der Stromdichte-Spannungs-Beziehung wird das Ergebnis durch den ohmschen Spannungsabfall verfälscht. Zugänglich ist daher nur die spannungsabfallbehaftete Kurve.

Wird das Potential auf den Wert  $\varepsilon_{\text{exp}}$  angehoben, so fließt nach Abb. 56 die Lochstromdichte  $i_L^0$ .

Aus der potentiostatischen Versuchsdurchführung ergibt sich:

$$\underline{\varepsilon_{\text{exp}} = \varepsilon(t) + \Delta\varepsilon_{\Omega}(t)} \quad (36)$$

$\varepsilon_{\text{exp}}$ : experimentelles  
oder potentiosta-  
tisch vorgegebenes  
Potential

$\varepsilon(t)$ : zeitabhängiges,  
wahres Potential

$\Delta\varepsilon_{\Omega}(t)$ : zeitabhängiger,  
ohmscher Span-  
nungsabfall

$\varepsilon(t)$  kann geschrieben werden als

$$\underline{\varepsilon(t) = \varepsilon^0 + b_T \log i_L(t)} \quad (37)$$

$\varepsilon^0$  : Ausgangspotential

$b_T$  : Tafelkonstante

$i_L$  : Lochstromdichte

Setzt man die experimentell bestimmte Zeitabhängigkeit der Lochstromdichte  $i_L(t)$  in Gleichung 37 ein, so ergibt sich:

$$\underline{\varepsilon(t) = \varepsilon^{\circ} + b_T \log i_L^{\circ} - 0.5 b_T \log t} \quad (38)$$

Aus Gleichung 36 und 38 kann der Zeitverlauf für den ohmschen Spannungsabfall bestimmt werden:

$$\Delta\varepsilon_{\Omega}(t) = \varepsilon_{\text{exp}} - \varepsilon^{\circ} - b_T \log i_L^{\circ} + 0.5 b_T \log t \quad (39)$$

Mit  $\Delta\varepsilon_{\Omega}^{\circ} = \varepsilon_{\text{exp}} - \varepsilon^{\circ} - b_T \log i_L^{\circ} \quad (40)$

erhält man

$$\underline{\Delta\varepsilon_{\Omega}(t) = \Delta\varepsilon_{\Omega}^{\circ} + 0.5 b_T \log t} \quad (41)$$

Zusammengefasst lässt sich also sagen, dass der ohmsche Spannungsabfall zeitlich dann zunehmen muss, wenn neben einer Stromdichte-Potential- auch eine Stromdichte-Zeitabhängigkeit vorliegt.

Ein Grenzfall ergibt sich dann, wenn die Tafelkonstante  $b_T = 0$ , bzw. wenn die Elektrode unpolarisierbar ist. In diesem Falle ist der ohmsche Spannungsabfall nach Gleichung 41 konstant.

Man kann daher für potentiostatische Bedingungen schreiben:

$$\underline{\Delta\varepsilon_{\Omega} = R \cdot d \cdot i_L = \varepsilon_{\text{exp}} - \varepsilon = \text{konst.}} \quad (42)$$

R : Elektrolytwiderstand

d : Lochtiefe

$i_L$  : Lochstromdichte

$\varepsilon_{\text{exp}}$  : experimentelles oder potentiostatisch vorgegebenes Potential

$\varepsilon$  : wahres Potential

Nimmt man weiter an, dass der Elektrolytwiderstand konstant ist, so muss nach Gleichung 42 das Produkt  $d \cdot i_L$  ebenfalls konstant sein.

$$\underline{d \cdot i_L = \text{konst.}} \quad (43)$$

Setzt man in der Gleichung 43 die Zeitabhängigkeit für  $d$  und  $i_L$  ein, so ergibt sich

$$i_L \cdot d = i_L^0 \cdot t^{b-1} \cdot a \cdot t^b = \text{konst.} \quad (44)$$

$$= i_L^0 \cdot a \cdot t^{2b-1} = \text{konst.} \quad (45)$$

Daraus folgt:

$$t^{2b-1} = 1 \quad (46)$$

$$\text{bzw.} \quad 2b - 1 = 0 \quad (47)$$

$$\text{bzw.} \quad \underline{b = 1/2} \quad (48)$$

Für den Fall  $b_T = 0$  bzw. für den Fall einer unpolarisierbaren Elektrode müsste man, wie die obigen Überlegungen zeigen, für den Exponenten  $b$  immer und exakt den Wert 0.5 erhalten.

Es ist natürlich auffallend, dass aus den eigenen Versuchen für  $b$  ungefähr der Wert 0.5 gefunden wurde. Doch darf nicht übersehen werden, dass einerseits die experimentell bestimmte Tafelkonstante nicht Null ist -was für elektrochemische Systeme üblicherweise der Fall ist-, und dass andererseits bei den durchgeführten Versuchen immer mehrere Löcher zugleich wachsen konnten und deren eventuell vorhandene gegenseitige Beeinflussung ebenfalls in den Exponenten eingehen kann. Darüber hinaus haben Versuche mit Einlochzellen (eingebettete Drahtelektroden) ergeben, dass auch andere Werte für  $b$  möglich sind [96].

Eine andere Deutung von  $b$  liegt zwar nicht auf der Hand, muss aber wohl doch angenommen werden. Möglicherweise kommt darin ein Gleichgewicht zwischen zunehmendem Spannungsabfall und der Aenderung der Geometrie (zunehmender Lochradius, zunehmende Lochoberfläche) und abnehmender Lochstromdichte bzw. zunehmender Lochstromstärke zum Ausdruck. Ein tiefergehendes Verständnis aber kann wohl erst bei Kenntnis des zeitlichen Verlaufes des Spannungsabfalls erwartet werden. Es sollte daher in weiteren Untersuchungen angestrebt werden, Gleichung 41 experimentell zu überprüfen. Um dies zu realisieren, müssen die Schwierigkeiten bzgl. der experimentellen Erfassung des ohmschen Spannungsabfalls überwunden werden.

Der Einfluss des Potentials kann nach Abb. 57 wie folgt verstanden werden: erhöht man das potentiostatisch vorgegebene Potential von  $\varepsilon_{\text{exp},1}$  auf  $\varepsilon_{\text{exp},2}$ , so steigt die Stromdichte nur proportional zur Erhöhung des wahren Potentials ( $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_2$ ).

## 2. Schematische Deutung des Konzentrationseinflusses der $\text{Cl}^-$ - und Fremdionen

---

Wie Abb. 58 zeigt, kann der Einfluss der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration als Verschieben der Tafelgerade verstanden werden. Betragsmässig ist diese Verschiebung gleich:

$$\frac{d \varepsilon_{\text{LW}}}{d \log a_{\text{Cl}^-}} = \text{konst.} \quad (49)$$

$\varepsilon_{\text{LW}}$  : Lochwachstumspotential  
 $a_{\text{Cl}^-}$  : Aktivität der  $\text{Cl}^-$ -Ionen

---



Bei Aluminium wurde dieser Wert zu ca. -90 mV bestimmt. In der Abb. 58 ist zugleich angedeutet, dass die Abweichung vom tafelschen Verhalten bei reinen  $\text{Cl}^-$ -Lösungen umso eher einsetzt, je grösser der Elektrolytwiderstand ist. Wäre man bei verdünnten Lösungen zu tieferen Potentialen übergegangen, um auch Werte im Bereich des tafelschen Verhaltens zu erhalten, so hätten die Durchbruchzeiten enorm hohe Werte angenommen. Möglicherweise liegen die Werte aus den aussenstromlosen Versuchen auf der Tafelgeraden (s. Kap. D 3, Abb. 50).

Der Einfluss nichtinhibierender Fremdionen kann nach Abb. 59 so gedeutet werden, dass beim potentiostatisch vorgegebenen Potential  $\epsilon_{\text{exp}}$  der Elektrolytwiderstand  $R_1$  durch die Zugabe von Fremdionen auf den Wert  $R_2$  reduziert wird. Dadurch steigt das wahre Potential an der Probe von  $\epsilon_1$  auf  $\epsilon_2$ , was einen Stromdichteanstieg von  $i_1$  auf  $i_2$  bewirkt.

## G Folgerungen für die Praxis

### 1. Gefährdung durch Lochfrass

Bis heute wurde das Lochfrasspotential als Mass der Gefährdung eines Werkstoffes in einem bestimmten Medium betrachtet, obwohl diese Grösse an sich nichts aussagt über die Geschwindigkeit des Angriffs. Wie die eigene Arbeit klar gemacht hat, kann die Aggressivität eines Angriffsmittels bzgl. eines Werkstoffes nur über echte Lochwachstumsmessungen zuverlässig beurteilt werden. Solche Messungen vermögen auch Aufschluss zu geben über die Wirkung von Fremdionen, und sie erlauben es zudem, die Lebensdauer unter gegebenen Bedingungen abzuschätzen.

Bei der Untersuchung einer Metall/Angriffsmittel-Kombination kann daher die Bestimmung des Lochfrasspotentials nur der erste Schritt sein. Die gleichzeitige Ermittlung der Lochwachstumsgeschwindigkeit ist unerlässlich. Das dafür notwendige Vorgehen soll deshalb kurz erläutert werden.

Da i.a. nicht bekannt ist, wie sich einzelne Komponenten eines Mediums auf die Lochwachstumsgeschwindigkeit auswirken, sind in einer ersten Stufe die Versuche mit reinen Lösungen (also nur aggressive Ionen in der Lösung) durchzuführen. Die Versuche sollten, wenn immer möglich, unter potentiostatischer Kontrolle durchgeführt werden, um Komplikationen, welche durch das gleichzeitige Wachsen vieler Löcher bei aussenstromlosen Versuchen auftreten können, zu vermeiden. Sollte es sich erweisen, dass das  $t^{1/2}$ -Gesetz auch für andere als die hier verwendeten Metall/Angriffsmittelkombinationen Gültigkeit hat, so reduziert sich die Arbeit auf die Bestimmung eines Lochtiefe/Zeit-Paares.

Dabei sind prinzipiell zwei Möglichkeiten denkbar. Liegt das Material in Blechform vor oder können dünne Blechproben hergestellt werden, so kann das für diese Arbeit eingesetzte Messsystem übernommen werden. Andernfalls müssen die Lochtiefen nach einer bestimmten Zeit statistisch ermittelt werden. Aus einem Lochtiefe/Zeit-Paar lassen sich ohne weiteres die Grössen  $a$  und  $i_L^0$  berechnen, welche sich als Vergleichsgrössen sehr gut eignen.

Sind die Werte  $a$  bzw.  $i_L^0$  einmal erarbeitet, so kann der Einfluss von zusätzlich in der Lösung sich befindenden Komponenten überprüft werden. Die Werte  $a$  und  $i_L^0$  ergeben bei nichtinhibierenden Ionen in einer normierten Darstellung gegen den Widerstand der Lösung eine Gerade (s. Abb. 33, Gleichung 23). Auf diese Weise lassen sich inhibierende und nichtinhibierende Fremdionen unterscheiden. Zudem können nichtinhibierende Fremdionen -dies muss allerdings abgesichert sein- dazu benützt werden, um die Versuchszeit bei reinen verdünnten Lösungen zu reduzieren, bzw. um die Grösse  $a_0$  für die reine Lösung zu extrapolieren. Aus der Gleichung 23 ergibt sich der Wert für  $a_0$  zu:

$$\underline{a_0 = a_m / (x + y \frac{R_m}{R_0})} \quad (50)$$

$a_0$ : Wert für  $a$  ohne Fremdion

$a_m$ : gemessener Wert mit Fremdion

$R_0, R_m$ : Widerstand ohne bzw. mit Fremdion

$x, y$ : Konstanten

Die Konstanten  $x, y$  wurden bei Aluminium zu 2.58 bzw. -1.70 bestimmt. Bei anderen Metallen müssten diese verifiziert werden.

Die Lebensdauer  $t_L$  kann mit der Grösse  $a$  ohne weiteres abgeschätzt werden.

$$\underline{t_L = \left( \frac{d}{a} \right)^2} \quad (51)$$

d: verwendete Wandstärke  
a: Konstante

Bei diesen Ueberlegungen sind mechanische Spannungseinflüsse nicht berücksichtigt worden. Deshalb können diese Berechnungen nicht auf Systeme, bei denen die mechanische Spannung eine wichtige Rolle spielt (Risskorrosion), übertragen werden.

Aus dem oben gesagten geht hervor, dass echte quantitative Beurteilungskriterien für die Aggressivität von Lösungen existieren. Damit ist es auch möglich, verschiedene Werkstoffe bzgl. der Beständigkeit vergleichend zu betrachten. Beispielsweise sollte der umstrittene Einfluss des Molybdängehaltes bei Stählen mit solchen Untersuchungen quantifizierbar sein.

Selbstverständlich bedingt das Erarbeiten solcher Unterlagen in den nächsten Jahren umfangreiche Untersuchungen. Doch sind solche Arbeiten angesichts der Bedeutung der Lochfrasskorrosion für die Betriebssicherheit und Wirtschaftlichkeit sicher vertretbar.

## 2. Schutzmassnahmen gegen Lochfrass

Die Wahl eines anderen korrosionsresistenteren Materials ist oft aus wirtschaftlichen oder anderen Gründen (Festigkeitswerte, Bearbeitungsmöglichkeit, Schweissbarkeit usw.) nicht möglich. Der Korrosionsschutz bleibt daher auf elektrochemische Schutzmassnahmen und auf den Einsatz von Inhibitoren beschränkt.

Bis heute besteht insbesondere bei den Stählen grosse Unsicherheit bzgl. des Lochfrasspotentials. Dies äussert sich in den intensiven Arbeiten, welche die Bestimmung eines unteren kritischen Potentialwertes zum Ziele haben. In der eigenen Arbeit wurde gezeigt, dass ein solcher Potentialwert (Lochwachstumspotential) tatsächlich existiert, und dass er darüber hinaus von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration abhängig ist. Da bis anhin bei anderen Metallen systematische und zuverlässige Daten über die Abhängigkeit des Lochwachstumspotentials von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration fehlen, sind auch hier die notwendigen Arbeiten dringend erforderlich. Die Bestimmung dieser Potentialwerte kann über Elektrolytaustausch- oder über Potentialsprungexperimente erfolgen. Ueber das genaue Vorgehen wurde in Kap. C 2.2.5. ausführlich berichtet. Sind diese Potentialwerte einmal bekannt, so können elektrochemische Schutzverfahren (potentio-, galvanostatische) ohne grosse Risiken eingesetzt werden.

Der Einsatz von Inhibitoren birgt dann eine grosse Gefahr, wenn deren Konzentration zeitlich abnimmt. Wie aus den hier vorgestellten Untersuchungen hervorging, wirken alle Inhibitoren beschleunigend auf das Lochwachstum, wenn die Inhibitorkonzentration unter einen kritischen Wert fällt. Dies bedingt, dass im praktischen Einsatz die Inhibitorkonzentration regelmässig kontrolliert wird. Andernfalls besteht die grosse Gefahr, dass bei einem an sich inhibierten System plötzlich sehr hohe Lochwachstumsgeschwindigkeiten auftreten.

Quantitative Aussagen über die Wirkung von Inhibitoren können nur über Lochwachstumsuntersuchungen gewonnen werden. Qualitative Rückschlüsse sind aber schon aus dem I-t-Verlauf bei der Zugabe der Ionen möglich. Wie aus der Diskussion im Kap. D 5 hervorging, ist die

Wirkung der Ionen materialspezifisch, d.h. es gibt keine universelle Inhibitoren. Zudem ist deren Wirkung potentialabhängig. Weiter ist die Frage der Beeinflussung der Inhibitorwirkung durch die Anwesenheit anderer eventuell beschleunigender Ionen noch ungeklärt.

Insgesamt gesehen sind auch hier noch sehr grosse Anstrengungen zu unternehmen, um die noch hängigen Fragen zu beantworten.

H Literaturverzeichnis

- [1] K.J. VETTER, H.-H. STREHBLOW: Lochfrasspotentiale und Lochfrassinhibitionspotentiale an reinem Eisen  
Ber. Bunsenges. phys. Chemie 74 (1970), 449-455
- [2] R.T. LOWSON: Aluminium corrosion studies  
IV Pitting corrosion  
Austr. J. Chem. 31 (1978), 943-956
- [3] L. FISCHER: Kinetik der Erzeugung von Lochfrass an Eisen und Eisen-Chrom-Legierungen  
Dissertation TU Clausthal, 1975
- [4] M.G. ALVAREZ, J.R. GALVELE: Pitting of high purity Zinc and pitting potential significance  
Corrosion 32 (1976), 285-293
- [5] M. KOUDELKOVA, J. AUGUSTYNSKI: Some aspects of the behavior of Aluminium in nitrate-chloride solutions  
J. Electrochem. Soc. 126 (1979), 1659-1661
- [6] H. HEINRICH, N. KANANI, H.G. FELLER: Lochfrasskorrosion und Lochmorphologie von Reinstaluminium in chlorid- und nitrathaltigen Elektrolyten, Teil I  
Aluminium 54 (1978), 124-128
- [7] H. HEINRICH, N. KANANI, H.G. FELLER: Lochfrasskorrosion und Lochmorphologie von Reinstaluminium in chlorid- und nitrathaltigen Elektrolyten, Teil II  
Aluminium 54 (1978), 198-202
- [8] H. BOEHNI: Ueber die Lochfrasskorrosion metallischer Werkstoffe  
Habilitationssarbeit, ETH Zürich, 1971
- [9] H. BOEHNI, H.H. UHLIG: Environmental factors affecting the critical pitting potential of Aluminium  
J. Electrochem. Soc. 116 (1969), 906-910



- [10] H. BOEHNI: Die Lochfrasskorrosion metallischer Werkstoffe  
Material und Technik 1 (1973), 33-43
- [11] D. KURON, H. GRAEFEN: Lochkorrosion an passiven Legierungssystemen der Elemente Eisen, Chrom und Nickel, Teil 2  
Z. Werkstofftechn. 8 (1977), 182-191
- [12] K. NISANCIOGLU, H. HOLTAN: Measurement of the critical pitting potential of Aluminium  
Corr. Sci. 18 (1978), 835-849
- a) J.R. Galvele, S.M. De Micheli, Corr. Sci. 10 (1970), 795
- b) G. Jangg, H. Meissner, R. Zürner, Aluminium 50 (1974), 205
- c) Z.A. Foroulis, M.J. Thubrikar, Electrochim. Acta 21 (1976), 225
- d) E.I. Storchai, A.V. Turkovskaya, Zavodskaya Laboratoria 35 (1969), 710
- e) Ref. [13]
- f) Ref. [9]
- g) H. Böhni, Werkst. und Korr. 25 (1974), 97
- h) Ref. [15]
- i) I.L. Rozenfeld, M.N. Ronzhin, V.G. Pedanova, Z. Metallov 8 (1972), 560
- k) M.N. Ronzhin, V.G. Pedanova, A.I. Golubev, V.I. Koshechkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 180 (1968), 1161
- l) A.P. Bond, G.F. Bolling, H.A. Domian, H. Biloni, J. Electrochem. Soc. 113 (1966), 773
- [13] H. KAESCHE: Untersuchungen über die gleichmässige Auflösung und den Lochfrass von Aluminiumelektroden  
Z. Phys. Chem. NF 34 (1962), 87-108
- [14] Z.A. FOROULIS, M.J. THUBRIKAR: A contribution to the study of the critical pitting potential of oxide covered Aluminium in aqueous chloride solutions  
Werkst. und Korr. 26 (1975), 350-355

- [15] B.N. STIRRUP, N.A. HAMPSON, I.S. MIDGLEY: Pit formation in relation to the etching of Aluminium in chloride solutions  
J. Appl. Electrochem. 5 (1975), 229-235
- [16] YU.I. KUZNETSOV, I.L. ROZENFEL'D, G.V. FILIMONOVA, T.V. LINICHUK: Effect of inhibiting anions on the pitting formation of alloy D16 in solutions of chlorides  
Protection Met. 14 (1978), 534-538
- [17] T.M. SALEM, J. HORVATH, P.S. SIDKY: The use of soluble corrosion inhibitors for Aluminium alloys  
Corr. Sci. 18 (1978), 363-369
- [18] R. ZUERNER: Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen an Aluminium  
Dissertation, TH Wien, 1973
- [19] JA.M. KOLOTYRKIN: Pitting corrosion of metals  
Corrosion 19 (1963), 261t-268t
- [20] H.-H. STREHLOW, B. TITZE: Pitting potentials and inhibition potentials of Iron and Nickel for different aggressive and inhibiting anions  
Corr. Sci. 17 (1977), 461-472
- [21] H.-H. STREHLOW: Nucleation and repassivation of corrosion pits for pitting on Iron and Nickel  
Werkst. und Korr. 27 (1976), 792-799
- [22] T.P. HOAR, D.C. MEARS, G.P. ROTHWELL: The relationships between anodic passivity, brightening and pitting  
Corr. Sci. 5 (1965), 279-289
- [23] T.P. HOAR, W.R. JACOB: Breakdown of passivity on stainless steel by halide ions  
Nature 216 (1967), 1299-1301

- [24] K.J. VETTER, H.-H. STREHBLow: Entstehung und Gestalt von Korrosionslöchern bei Lochfrass an Eisen und theoretische Folgerungen zur Lochfrasskorrosion Ber. Bunsenges. phys. Chem. 74 (1970), 1024-1035
- [25] N. SATO: A theory for breakdown of anodic oxide films on metals Electrochim. Acta 16 (1971), 1683-1692
- [26] N. SATO, K. KUDO, T. NODA: The anodic oxide film on Iron in neutral solution Electrochim. Acta 16 (1971), 1909-1921
- [27] Z. SKLARSKA-SMIALOWSKA, H. VIEFHAUS, M. JANIK-CZACHOR: Electron spectroscopy analysis of in-depth profiles of passive films formed on Iron in  $\text{Cl}^-$ -containing solutions Corr. Sci. 16 (1976), 649-652
- [28] M.F. ABD RABBO, J.A. RICHARDSON, G.C. WOOD: A study of the effects of inhibitive and aggressive ions on oxide-coated Aluminium using secondary ion mass spectrometry Corr. Sci. 16 (1976), 677-687
- [29] J. PAINOT, J. AUGUSTYNSKI: Etude potentiostatique et spectroscopique de l'Aluminium recouvert par une couche d'oxyde: Effect de differents anions Electrochim. Acta 20 (1975), 747-752
- [30] J. AUGUSTYNSKI, J. PAINOT: On the kinetics of the breakdown of passivity of preanodized Aluminium by chloride ions J. Electrochem. Soc. 123 (1976), 841
- [31] M. KOUDELKOVA, J. AUGUSTYNSKI: On the composition of the passivation films formed on Aluminium in chromate solutions J. Electrochem. Soc. 124 (1977), 1165-1168

- [32] H. KAESCHE: Die Korrosion der Metalle, 2. Aufl, Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [33] K.E. HEUSLER, L. FISCHER: Kinetics of pit initiation at passive Iron  
Werkst. und Korr. 27 (1976), 551-556
- [34] K.E. HEUSLER, L. FISCHER: Kinetics of pit initiation at the alloy Fe5Cr  
Werkst. und Korr. 27 (1976), 788-791
- [35] ST. DALLEK, R.T. FOLEY: Mechanism of pit initiation on Aluminum alloy type 7075  
J. Electrochem. Soc. 123 (1976), 1775-1779
- [36] Z.A. FOROULIS, M.J. THUBRIKAR: On the kinetics of the breakdown of passivity of preanodized Aluminum by chloride ions  
J. Electrochem. Soc. 122 (1975), 1296-1301
- [37] E. OTERO, R. LIZARBE, S. FELIU: Behavior of Aluminium during 10 years' exposure at a coastal test site at Alicante  
Br. Corr. J. 13 (1978), 82-84
- [38] W.H. AILOR: Five-year corrosion of Aluminium alloys at several marine sites  
Br. Corr. J. 1 (1966), 237-243
- [39] H.P. GODARD, W.B. JEPSON, M.R. BOTHWELL, R.L. KANE: The corrosion of light metals  
John Wiley & Sons, New York, 1967, Ref. [259]
- [40] T.E. WRIGHT, H.P. GODARD, I.H. JENKS: The performance of Alcan 65S-T6 Aluminum alloy embedded in certain woods under marine conditions  
Corrosion 13 (1957), 481t-487t
- [41] H.S. CAMPBELL: Corrosion and protection of Aluminium alloys underground  
J. Inst. Met. 93 (1964), 97-105

- [42] D.O. SPROWLS, M.E. CARLISLE: Resistance of Aluminum alloys to underground corrosion  
Corrosion 17 (1961), 125t-132t
- [43] P.M. AZIZ, H.P. GODARD: Pitting corrosion characteristics of Aluminum  
Ind. Eng. Chem. 44 (1952), 1791-1795
- [44] F.C. PORTER, S.E. HADDEN: Corrosion of Aluminium alloys in supply waters  
J. Appl. Chem. 3 (1953), 385-409
- [45] W.A. BELL, H.S. CAMPBELL: Aluminium in fresh waters  
Br. Corr. J. 1 (1966), 72-79
- [46] G. BUTLER, P. STRETTON, J.G. BEYON: Initiation and growth of pits on high-purity Iron and its alloys with Chromium and Copper in neutral chloride solutions  
Br. Corr. J. 7 (1972), 168-173
- [47] N.D. TOMASHOV, G.P. CHERNOVA, O.N. MARKOVA: The mechanism of pit formation in steels 18Cr-14Ni and 18Cr-14Ni-2.5Mo  
Protection of Met. 7 (1971), 85-90
- [48] I.L. ROSENFELD, I.S. DANILOV: Electrochemical aspects of pitting corrosion  
Corr. Sci. 7 (1967), 129-142
- [49] I.L. ROSENFELD, I.S. DANILOV: Lochfrass-(Pitting)-Korrosion passiver, rostfreier Stähle  
Z. Phys. Chem. 226 (1964), 257-282
- [50] Ref. [39], S. 108
- [51] O. SVEREPA: Korrosion des Aluminiums und seiner Legierungen in Wässern verschiedener Zusammensetzung  
Werkst. und Korr. 9 (1958), 533-536
- [52] B.N. STIRRUP, N.A. HAMPSON: Pit propagation in Aluminium under anodic polarization in aqueous chloride electrolyte  
J. Appl. Electrochem. 7 (1977), 91-92

- [53] ST. DALLEK, R.T. FOLEY: Propagation of pitting on Aluminum alloys  
J. Electrochem. Soc. 125 (1978), 731-733
- [54] J. TOUSEK: Mechanismus der Lochfrasskorrosion von Eisen in Perchloratlösungen  
Corr. Sci. 14 (1974), 251-259
- [55] H.-J. ENGELL, N.D. STOLICA: Die Kinetik der Entstehung und des Wachstums von Lochfrassstellen auf passiven Eisenelektroden  
Z. Phys. Chem. NF 20 (1959), 113-120
- [56] H.-J. ENGELL, N.D. STOLICA: Untersuchungen über Lochfrass an passiven Elektroden aus unlegiertem Stahl in chlorionenhaltiger Schwefelsäure  
Arch. Eisenhüttenw. 30 (1959), 239-248
- [57] J. TOUSEK: Zur Frage des Mechanismus der Lochfrasskorrosion  
Werkst. und Korr. 23 (1972), 109-112
- [58] J. TOUSEK: Eisenlochfrass in alkalischen Halogenidlösungen  
Corr. Sci. 15 (1975), 147-154
- [59] J. TOUSEK: On the mechanism of localized corrosion of Nickel in sulfuric acid  
Corrosion 33 (1977), 193-196
- [60] J. TOUSEK: Beitrag zum Mechanismus der Lochfrasskorrosion des Nickels  
Werkst. und Korr. 25 (1974), 496-501
- [61] J. TOUSEK: Temperature dependence of pitting corrosion in Cr-Ni-stainless steels  
Werkst. und Korr. 28 (1977), 619-622
- [62] G. HERBSLEB, H.-J. ENGELL: Bildung und Wachstum von Lochfrassstellen auf passiven Eisenelektroden  
Z. Phys. Chem. 215 (1960), 167-175

- [63] G. HERBSLEB, H.-J. ENGELL: Untersuchungen über die Lochfrasskorrosion des passiven Eisens in chlorionenhaltiger Schwefelsäure  
Werkst. und Korr. 17 (1966), 365-376
- [64] J. WENNERS: Untersuchungen zum Auflösungsmechanismus in Korrosionslöchern an Eisen und Nickel  
Dissertation, FU Berlin, 1977
- [65] H.-H. STREHBLow, J. WENNERS: Determination of the growth of corrosion pits on Iron and Nickel in an early stage of development and its relation to the metal dissolution in concentrated chloride media  
Z. Phys. Chem. NF 98 (1975), 199-214
- [66] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA: Kinetik der Lochfrasskorrosion bei konstantem Potential  
Werkst. und Korr. 22 (1971), 780-783
- [67] P. FORCHHAMMER, H.-J. ENGELL: Untersuchungen über den Lochfrass an passiven austenitischen Chrom-Nickel-Stählen in neutralen Chloridlösungen  
Werkst. und Korr. 20 (1969), 1-12
- [68] N. SATO, T. NAKAGAWA, K. KUDO, M. SAKASHITA: Generation and propagation of chloride-pits on rotating stainless steel electrode in acid solution  
Trans. Jap. Inst. Met. 13 (1972), 103-111
- [69] Y. HISAMATSU, T. YOSHII, Y. MATSUMURA: Electrochemical and microscopical study of pitting corrosion of austenitic stainless steel  
Conf. on Localized Corrosion, Williamsburg 1971, NACE Houston 1974, S. 427
- [70] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, J. MANKOWSKI: Effect of temperature on the kinetics of development of pits in stainless steel in 0.5 N NaCl + 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution  
Corr. Sci. 12 (1972), 925-934



- [71] G. HERBSLEB, H.-J. ENGELL: Untersuchungen über das Verhalten von aktivem und passivem Eisen in Schwefelsäure und über die Zerstörung der Passivschicht auf Eisen durch Chlorionen  
Z. Elektrochem. 65 (1961), 881-887
- [72] H.-J. ENGELL: Stability and breakdown phenomena of passivating films  
Electrochim. Acta 22 (1977), 987-993
- [73] H.H. STREHBLOW, K.J. VETTER: Ermittlung der Zusammensetzung der Oberfläche von Korrosionslöchern auf Eisen während des Lochfrasses mittels der Elektronenmikrosonde  
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 75 (1971), 822-829
- [74] J. TOUSEK: Zum Mechanismus des Elektropolierens von Metallen  
Corr. Sci. 15 (1975), 113-121
- [75] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA, M. JANIK-CZACHOR: Electrochemical investigation of the nucleation and propagation of pits in Iron-Chromium alloys  
Br. Corr. J. 4 (1969), 138-145
- [76] J. TOUSEK: Untersuchungen über den Lochfrass von Nickel und Eisen der durch Sulfationen hervorgerufen wird  
Corr. Sci. 12 (1972), 15-18
- [77] G.J. BIGNOLD: Electrochemical aspects of stress corrosion of steels in alkaline solutions  
Corrosion 28 (1972), 307-312
- [78] P. DOIG, P.E.J. FLEWITT: The electrode potential within a growing stress corrosion crack  
Proc. R. Soc. A 357 (1977), 439-452
- [79] P. DOIG, P.E.J. FLEWITT: Limitations of potentiostatic control in stress corrosion crack growth measurements  
Metall. Transactions A 9 (1978), 357-362

- [80] P.H. MELVILLE: Variation of potential in stress corrosion cracks  
Br. Corr. J. 14 (1979), 15-19
- [81] H.W. PICKERING, R.P. FRANKENTHAL: On the mechanism of localized corrosion of Iron and stainless steel. I Electrochemical studies  
J. Electrochem. Soc. 119 (1972), 1297-1304
- [82] H.S. ISAACS, G. KISSEL: Surface preparation and pit propagation in stainless steels  
J. Electrochem. Soc. 119 (1972), 1628-1632
- [83] J. MANKOWSKI, Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA: Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization  
Corr. Sci. 15 (1975), 493-501
- [84] A. MONNIER, H. CORIOU, G. PLANTE: Corrosion par piqûres des aciers austénitiques "fer-chrome-nickel". Etude de quelques facteurs intervenant dans le développement de l'attaque  
C.R. Acad. Sc. Paris t 264 (1967), 1683-1686
- [85] J.R. GALVELE: Transport processes and the mechanism of pitting of metals  
J. Electrochem. Soc. 123 (1976), 464-474
- [86] Ref. [32], S. 139 ff.
- [87] U. FRANK: Ueber die Stabilität von heterogenen Oberflächenstrukturen bei der Korrosion passivierbarer Metalle  
Werkst. und Korr. 11 (1960), 401-410
- [88] U.F. FRANK: Electrochemical studies of pitting corrosion of passive metals  
Korrosion 12 (hrsg. H.J. Engell, W. Katz), Weinheim 1960, S. 120-126

- [89] W. SCHWENK: Diskussion über die Ursache und Stabilität der Lochfrasskorrosion in Zusammenhang mit dem Alles-oder-Nichts-Gesetz der Passivität und einem kinetischen Modell  
Corr. Sci. 3 (1963), 107-121
- [90] K.J. VETTER: Eine thermodynamische Theorie zur Lochfrasskorrosion  
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 69 (1965), 683-688
- [91] H. KAESCHE: Untersuchungen über Korrosion und Lochfrass von Aluminium  
Habilitationssarbeit, TU Berlin, 1962
- [92] M.J. PRYOR, D.S. KEIR: Galvanic corrosion. II Effect of pH and dissolved oxygen concentration on the Aluminum-Steel couple  
J. Electrochem. Soc. 105 (1958), 629-635
- [93] H.-H. STREHBLOW, M.B. YVES: On the electrochemical conditions within small pits  
Corr. Sci. 16 (1976), 317-321
- [94] H.-H. STREHBLOW, J. WENNERS: Investigation of the processes on Iron and Nickel electrodes at high corrosion current densities in solutions of high chloride content  
Electrochim. Acta 22 (1977), 421-427
- [95] TH.R. BECK, R.C. ALKIRE: Occurrence of salt films during initiation and growth of corrosion pits  
J. Electrochem. Soc. 126 (1979), 1662-1666
- [96] P. HEIMGARTNER, Inst. für Baustoffe, Werkstoffchemie und Korrosion, unveröffentlichte Arbeit, 1980

I Anhang

1. Tabellen

Cl <sup>-</sup> -Konz.	Vol.% H <sub>2</sub> O			
	5%	10%	20%	100%
0,03 n	●	◐	●	●
0,05 n	○	◐	●	●
0,1 n	○	◐	●	●
0,2 n	○	◐	●	●
0,5 n	○	○	◐	●

Tabelle 1: Einfluss von Methanol auf die Lochfrasskorrosion von Zink (99.99 %) in gepufferter LiCl-Lösung; galvanostatische Halteversuche:  $i = 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ; Elektrolyt: Methanol/H<sub>2</sub>O/LiCl; Boratpuffer pH 9.9; 25 °C

- nadelstichtartiger Lochfrass
- ◐ muldenartiger Lochfrass
- gleichmässige Korrosion

(nach Böhni [8])

Material	Lösung	Cl <sup>-</sup> , mol/l	d(t)	i <sub>L</sub> (t)	Ref.
Weicheisen	1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\leq 10^{-3}$ $> 10^{-3}$ $10^{-2}$	$\sim t$ $\sim t^{0.5}$ $\sim t$	konst. $\sim t^{-0.5}$ konst.	} 62,63
"	"				
Reineisen	"				
Reineisen 1)	} Phthalat- und Boratpuffer	} $10^{-2}$ bis 1.0	$\sim t$ $\sim t$	konst. konst.	} 64,65
Nickel 1)					
Nickel	0.1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$10^{-1}$	$\sim t^{0.4}$	$\sim t^{-0.6}$	} 66
Nickel	"	$10^{-2}$	$\sim t$	konst.	
Cr/Ni-18/10		0.5	$\sim t^{0.33}$	$\sim t^{-0.66}$	} 67
Cr/Ni-18/10		1.0	$\sim t^{0.33}$	$\sim t^{-0.66}$	
Cr/Ni-18/9	0.1 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2	$\sim t^{0.5}$	$\sim t^{-0.5}$	68
Cr/Ni-18/9 2)	1.0 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5	$\sim t^{0.63}$	$\sim t^{-0.37}$	69
Cr/Ni/Mo-18/12/2.3	0.1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.4	$\sim t^{0.7}$	$\sim t^{-0.3}$	66
	"	0.5	$\sim t^{0.75}$	$\sim t^{-0.25}$	70

1) bei  $t > 1$  Sekunde,  $d \sim t^{b < 1}$  bzw.  $i_L \sim t^{b < 0}$

2) Auswertung der Lochtiefe-Zeit-Kurve für das Potential 0.4 V SCE in der Abb. 14 der Ref. [69]

Tabelle 2: Zusammenstellung verschiedener Literaturresultate bzgl. des Lochwachstums. d= Lochtiefe; t= Zeit; i<sub>L</sub>= Lochstromdichte (potentiostatische Versuche)

$c_{\text{NaCl}}$ (mol/l)	$\epsilon_L$ (mV)
1.0	$-760 \pm 10$
$10^{-1}$	$-675 \pm 8$
$10^{-2}$	$-600 \pm 5$
$10^{-3}$	$-500 \pm 5$

Tabelle 3: Potentiostatisch bestimmte Lochfrasspotentiale in verschiedenen NaCl-Lösungen



Blechdicke (mm)	Cl <sup>-</sup> -Konz. (mol/l)	Potential (mV) <i>N<sub>2</sub></i>	t <sub>D</sub> (min)	± s (min)	± s (%)	$\bar{v}_L$ (mm/min)	$\bar{i}_L$ (mA/cm <sup>2</sup> )
0.2	1.0	-750 <i>32</i>	733	104	14	$2.73 \times 10^{-4}$	13.19
0.1	1.0	-750	194	57	29	$5.16 \times 10^{-4}$	24.92
0.05	1.0	-750	51	7	14	$9.83 \times 10^{-4}$	47.48
0.2	1.0	-720 <i>62</i>	122	14	12	$1.63 \times 10^{-3}$	78.73
0.1	1.0	-720	38	7	19	$2.60 \times 10^{-3}$	125.58
0.05	1.0	-720	9	2	26	$5.38 \times 10^{-3}$	259.85
0.2	1.0	-680 <i>120</i>	54	5	10	$3.70 \times 10^{-3}$	178.71
0.2	1.0	-650 <i>132</i>	44	3	8	$4.58 \times 10^{-3}$	221.21
0.1	1.0	-650	14	2	13	$7.17 \times 10^{-3}$	346.31
0.05	1.0	-650	4	1	17	$13.89 \times 10^{-3}$	670.89
0.2	1.0	-600 <i>140</i>	29	3	10	$6.90 \times 10^{-3}$	333.27
0.2	10 <sup>-1</sup>	-640	657	233	35	$3.04 \times 10^{-4}$	14.68
0.1	10 <sup>-1</sup>	-640	188	18	10	$5.32 \times 10^{-4}$	25.70
0.05	10 <sup>-1</sup>	-640	46	12	26	$10.85 \times 10^{-4}$	52.41

Tabelle 4: Durchbruchzeit t<sub>D</sub> und mittlere Wachstumsgeschwindigkeit  $\bar{v}_L$  bzw.  $\bar{i}_L$   
für verschiedene Blechdicken/Potential/Chlorid-Kombinationen  
( $\bar{v}_L$  bzw.  $\bar{i}_L$  berechnet nach Gl. 9 bzw. 10)

Blechdicke (mm)	Cl <sup>-</sup> -Konz. (mol/l)	Potential (mV)	t <sub>D</sub> (min)	± s (min)	± s (%)	$\bar{v}_L$ (mm/min)	$\bar{i}_L$ (mA/cm <sup>2</sup> )
0.2	10 <sup>-2</sup>	-565	1543	317	21	1.30x10 <sup>-4</sup>	6.28
0.1	10 <sup>-2</sup>	-565	369	60	16	2.71x10 <sup>-4</sup>	13.09
0.05	10 <sup>-2</sup>	-565	91	25	27	5.48x10 <sup>-4</sup>	26.47
0.2	10 <sup>-2</sup>	-480	625	101	16	3.20x10 <sup>-4</sup>	15.46
0.1	10 <sup>-2</sup>	-480	145	25	17	6.90x10 <sup>-4</sup>	33.33
0.05	10 <sup>-2</sup>	-480	36	11	30	14.01x10 <sup>-4</sup>	67.67
0.2	10 <sup>-2</sup>	-430	388	74	19	5.15x10 <sup>-4</sup>	24.87
0.1	10 <sup>-2</sup>	-430	97	21	21	10.31x10 <sup>-4</sup>	49.80
0.05	10 <sup>-2</sup>	-430	21	7	33	24.27x10 <sup>-4</sup>	117.22
0.2	10 <sup>-3</sup>	-470	3330	406	12	0.60x10 <sup>-4</sup>	2.90
0.1	10 <sup>-3</sup>	-470	845	173	20	1.18x10 <sup>-4</sup>	5.70
0.05	10 <sup>-3</sup>	-470	243	77	32	2.05x10 <sup>-4</sup>	9.90
0.1	10 <sup>-3</sup>	-200	192	43	22	5.21x10 <sup>-4</sup>	25.16
0.05	10 <sup>-3</sup>	-200	31	14	45	16.39x10 <sup>-4</sup>	79.16

Tabelle 4: Fortsetzung

$s_{\text{galvane}} \cdot i_L = d(4 \cdot 10^{-4}) \cdot i_L \cdot 10^{-4}$

Cl <sup>-</sup> -Konz. (mol/l)	Potential (mV)	a 1) (mm/min <sup>b</sup> )	b	i <sub>L</sub> <sup>0</sup> 2) (mA/cm <sup>2</sup> )
1.0	-750	6.47x10 <sup>-3</sup>	0.52	162.5
1.0	-720	15.26x10 <sup>-3</sup>	0.53	390.9
1.0	-650	22.22x10 <sup>-3</sup>	0.58	622.5
10 <sup>-1</sup>	-640	6.72x10 <sup>-3</sup>	0.52	168.8
10 <sup>-2</sup>	-565	5.50x10 <sup>-3</sup>	0.49	130.2
10 <sup>-2</sup>	-480	8.82x10 <sup>-3</sup>	0.49	208.7
10 <sup>-2</sup>	-430	11.65x10 <sup>-3</sup>	0.47	264.5
10 <sup>-3</sup>	-470	2.76x10 <sup>-3</sup>	0.53	70.7

*Handwritten notes:*  
 1.04 x 10<sup>-4</sup>  
 5.82 x 10<sup>-4</sup>  
 13.83 x 10<sup>-4</sup>  
 8.2 x 10<sup>-4</sup>

- 1) a = Lochtiefe bei t = 1 min
- 2) i<sub>L</sub><sup>0</sup> = Lochstromdichte bei t = 1 min  
(Anfangsstromdichte)

Tabelle 5: Berechnete Werte für a, i<sub>L</sub><sup>0</sup> und b für verschiedene Potential/Chlorid-Kombinationen

Cl <sup>-</sup> -Konz. (mol/l)	Potential (mV)	Blechdicke (mm)	a (mm/min <sup>1/2</sup> )	i <sub>L</sub> <sup>0</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )
1.0	-680	0.2	27.22x10 <sup>-3</sup>	657.5
1.0	-600	0.2	37.14x10 <sup>-3</sup>	897.0
10 <sup>-3</sup>	-200	0.1 1)	8.10x10 <sup>-3</sup>	195.5
10 <sup>-3</sup>	-200	0.05 2)		

*Handwritten note:* 23.8 x 10<sup>-4</sup>

- 1) a = 7.22x10<sup>-3</sup>
- 2) a = 8.98x10<sup>-3</sup>

Tabelle 6: Mit b = 0.5 berechnete Werte für a bzw. i<sub>L</sub><sup>0</sup> für verschiedene Potential/Chlorid-Kombinationen

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Konz. (mol/l)	t <sub>D</sub> (min)	± s (min)	± s (%)	R (Ω·cm)
1.0	88.4	10	11	14.5
10 <sup>-1</sup>	106.2	13.7	13	81.6
10 <sup>-2</sup>	123.5	30.7	25	426
10 <sup>-3</sup>	312	62.5	20	893
0	369	60	16	1100

Tabelle 7: Einfluss der Sulfatkonzentration bzw. des Elektrolytwiderstandes R auf die Durchbruchzeiten für das 0.1 mm dicke Blech in der 10<sup>-2</sup> m NaCl-Lösung bei -565 mV

Fremdion	Konz. (mol/l)	$t_D$ (min)	$\pm s$ (min)	$\pm s$ (%)	R ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
$\text{SO}_4^{2-}$	1.0	52.6	15.8	30	14.5
	$10^{-1}$	83	13.5	16	81.6
	$10^{-2}$	105	21.1	20	426
	$10^{-3}$	223.2	17	8	893
	$10^{-4}$	276.4	84	30	1047
	0	388	74	19	1100
$\text{ClO}_4^-$	1.0	36.6	7.8	21	18.5
	$10^{-1}$	75.2	13.4	18	131.6
$\text{CrO}_4^{2-}$	0.5	>23 (h)	repassiviert		20.9
	$10^{-1}$	165	6.6	4	75.5
	$10^{-2}$	119	10.5	9	406
$\text{NO}_3^-$	$10^{-1}$	>20 (h)	repassiviert		129
	$10^{-2}$	>22 (h)	repassiviert		625
	$5 \times 10^{-3}$	675	213.1	32	758
	$10^{-3}$	264	45	17	1020

Tabelle 8: Einfluss der Fremdionenkonzentration bzw. des Elektrolytwiderstandes R auf die Durchbruchzeiten für das 0.2 mm Blech in der  $10^{-2}$  m NaCl-Lösung bei -430 mV

Fremdion	Konz. (mol/l)	$t_{D, LB}$ (min)	$t_{D, LW}$ (min)
$SO_4^{2-}$	$10^{-3}$	243	223
$ClO_4^-$	$10^{-1}$	78	75
$ClO_4^-$	1.0	36	37

Tabelle 9: Einfluss der Fremdionen auf die Durchbruchzeit im Lochwachstums (LW)- (Fremdionenzugabe nach  $t^*$ ) und im Lochbildungs (LB)-Versuch (Fremdionen schon bei Beginn in der Lösung) für das 0.2 mm dicke Blech in der  $10^{-2}$  m NaCl-Lösung bei -430 mV; nichtinhibierende Ionenkonzentration

Blechdicke (mm)	$t_D$ (min)
0.1	28.5
0.2	83
0.457	283

191  
75  
281

Tabelle 10: Durchbruchzeiten für verschiedene Blechdicken in der  $10^{-2}$  m NaCl/ $10^{-1}$  m  $Na_2SO_4^-$  Lösung bei -430 mV

$\text{SO}_4^{2-}$ -Konz. (mol/l)	$t_D$ (min)	$t_{D,ber}$ (min)	$a$ (mm/min <sup>1/2</sup> )	$i_L^O$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\bar{i}_L$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\bar{v}_L$ (mm/min)
0	-	369	$5.50 \times 10^{-3}$	133	13.1	$2.71 \times 10^{-4}$
$10^{-3}$	312	302.4	$5.75 \times 10^{-3}$	139	16.0	$3.31 \times 10^{-4}$
$10^{-2}$	123.5	76.4	$11.46 \times 10^{-3}$	276	63.2	$13.12 \times 10^{-4}$
$10^{-1}$	106.2	55.4	$13.44 \times 10^{-3}$	324	87.2	$18.05 \times 10^{-4}$
1.0	88.4	34.1	$17.13 \times 10^{-3}$	413	141.6	$29.33 \times 10^{-4}$

Tabelle 11: Einfluss der Sulfatkonzentration auf die Werte  $a$ ,  $i_L^O$ ,  $\bar{i}_L$  und  $\bar{v}_L$   
in der  $10^{-2}$  m NaCl-Lösung bei -565 mV  
( $t_{D,ber}$  berechnet nach Gleichung 20)



Fremdion	Konz. (mol/l)	$t_D$ (min)	$t_{D,ber}$ (min)	a (mm/min <sup>1/2</sup> )	$i_L^O$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\bar{i}_L$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\bar{v}_L$ (mm/min)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	-	388	11.7x10 <sup>-3</sup>	281	24.9	0.52x10 <sup>-3</sup>
	10 <sup>-4</sup>	276.4	275.6	12.1x10 <sup>-3</sup>	291	35.1	0.73x10 <sup>-3</sup>
	10 <sup>-3</sup>	223.2	220.6	13.7x10 <sup>-3</sup>	331	43.8	0.91x10 <sup>-3</sup>
	10 <sup>-2</sup>	105	98.3	20.2x10 <sup>-3</sup>	487	98.3	2.03x10 <sup>-3</sup>
	10 <sup>-1</sup>	83	75.5	23.0x10 <sup>-3</sup>	556	128.0	2.65x10 <sup>-3</sup>
	1.0	52.6	44.1	30.1x10 <sup>-3</sup>	727	219.1	4.54x10 <sup>-3</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>-1</sup>	75.2	67.5	24.4x10 <sup>-3</sup>	588	143.1	2.97x10 <sup>-3</sup>
	1.0	36.6	27.5	38.1x10 <sup>-3</sup>	921	351.3	7.27x10 <sup>-3</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>-3</sup>	264	254.2	12.5x10 <sup>-3</sup>	303	38.0	0.79x10 <sup>-3</sup>
	10 <sup>-2</sup>	119	105.4	19.5x10 <sup>-3</sup>	<del>470</del> 474	91.7	1.90x10 <sup>-3</sup>

Tabelle 12: Einfluss der Fremdionenkonzentration auf die Werte a,  $i_L^O$ ,  $\bar{i}_L$  und  $\bar{v}_L$  in der 10<sup>-2</sup> m NaCl-Lösung bei -430 mV ( $t_{D,ber}$  berechnet nach Gleichung 22)

SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Konz. (mol/l)	a (mm/min <sup>1/2</sup> )	a <sub>m</sub> /a <sub>o</sub>	R <sub>m</sub> /R <sub>o</sub>
1.0	17.13x10 <sup>-3</sup>	3.11	0.01
10 <sup>-1</sup>	13.44x10 <sup>-3</sup>	2.44	0.07
10 <sup>-2</sup>	11.46x10 <sup>-3</sup>	2.08	0.39
10 <sup>-3</sup>	5.75x10 <sup>-3</sup>	1.05	0.81
0	5.50x10 <sup>-3</sup>	1.0	1.0

Tabelle 13: Einfluss der Sulfatkonzentration auf die normierten Werte a<sub>m</sub>/a<sub>o</sub> bzw. R<sub>m</sub>/R<sub>o</sub> in der 10<sup>-2</sup> m NaCl-Lösung bei -565 mV (s. Abb. 33)

Fremdion	Konz. (mol/l)	a (mm/min <sup>1/2</sup> )	a <sub>m</sub> /a <sub>o</sub>	R <sub>m</sub> /R <sub>o</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.0	30.1x10 <sup>-3</sup>	2.49	0.01
	10 <sup>-1</sup>	23.0x10 <sup>-3</sup>	1.90	0.08
	10 <sup>-2</sup>	20.2x10 <sup>-3</sup>	1.67	0.41
	10 <sup>-3</sup>	13.7x10 <sup>-3</sup>	1.13	0.85
	10 <sup>-4</sup>	12.1x10 <sup>-3</sup>	1.0	1.0
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.0	38.1x10 <sup>-3</sup>	3.15	0.02
	10 <sup>-1</sup>	24.4x10 <sup>-3</sup>	2.02	0.13
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>-3</sup>	12.5x10 <sup>-3</sup>	1.04	0.97
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>-2</sup>	19.5x10 <sup>-3</sup>	1.61	0.39

Tabelle 14: Einfluss von Fremdionen auf die normierten Werte a<sub>m</sub>/a<sub>o</sub> bzw. R<sub>m</sub>/R<sub>o</sub> in der 10<sup>-2</sup> m NaCl-Lösung bei -430 mV (s. Abb. 33)

Fremdion	Konz. (mol/l)	$t_{D, LB}$ (h)	Kennbuch- stabe	$t_{D, LW}$ (h)	Kennbuch- stabe
$SO_4^{2-}$	$10^{-3}$	4.05	C	3.72	C
	$10^{-1}$	7	A	1.39	C
	1.0	197	B	0.88	C
$ClO_4^-$	$10^{-1}$	1.3	C	1.25	C
	1.0	0.6	C	0.61	C
$CrO_4^{2-}$	$10^{-2}$	10	A	1.98	C
	$10^{-1}$	90	B	2.75	D
$NO_3^-$	$10^{-3}$	21.8	A	4.4	C
	$5 \times 10^{-3}$	23.6	A	11.3	D
	$10^{-2}$	64	B	repassiviert	

- A) Verlangsamung der Lochbildung und/oder des Lochwachstums (wegen grosser Streuungen nur kürzeste Versuchszeit angegeben)
- B) keine Lochbildung während der Versuchszeit
- C)  $t_D$  entsprechend des Elektrolytwiderstandes
- D) Verlangsamung des Lochwachstums

Tabelle 15: Einfluss von Fremdionen auf die Durchbruchzeit im Lochwachstums (LW)- (Fremdionenzugabe nach  $t^*$ ) und im Lochbildungs (LB)-Versuch (Fremdionen schon bei Beginn des Versuchs in der Lösung) in der  $10^{-2}$  m NaCl-Lösung bei -430 mV; teilweise inhibierende Ionenkonzentrationen

Wirkung beim Ver- hältnis $\text{Cl}^-$ : Fremd- ion	$\text{NO}_3^-$	$\text{CrO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{ClO}_4^-$
keine Lochbildung	1:1	1:10	1:100	>1:100*
kein Lochwachstum	1:1	1:50	>1:100*	>1:100*

\* keine verlangsamende Wirkung  
auf Lochbildung bzw. Loch-  
wachstum

Tabelle 16: Vergleich des zur Unterdrückung der Loch-  
bildung bzw. des Lochwachstums notwendigen  
Verhältnisse  $\text{Cl}^-$ : Fremdion für verschiedene  
Ionen in der  $10^{-2}$  m NaCl-Lösung bei -430 mV

Trinkwasser Nr.	$\bar{a} \times 10^3$ (mm/min <sup>1/2</sup> )	$i_L^O$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\pm s$ (%)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	CaCO <sub>3</sub> (ppm)	CaSO <sub>4</sub> (ppm)	Tot.Feststoff- gehalt (ppm)	Ref.
1	1.32	31.9	20	20	100-250	-	140-290	45
2	0.63	15.2	19	20	20-50	-	60-90	
3	0.2	4.8	-	4	20	-	28	
4	0.23	5.6	-	4	20	1	29	
5	0.39	9.4	-	4	20	5	33	
6	0.51	12.3	-	4	20	10	38	
7	0.68	16.4	-	4	20	20	48	
8	1.41	34.1	-	4	20	100	128	
9	0.17	4.1	-	20	20	-	60	
10	0.26	6.3	-	20	20	1	61	
11	0.52	12.6	-	20	20	5	65	
12	0.54	13.0	-	20	20	10	70	
13	1.19	28.7	-	20	20	125	185	
14	1.85	44.7	9	19-21	270-285	6-18	310-360	44
15	1.93	46.6	9	29-37	225-280	68-104	370-415	
16	1.18	28.5	14	20-25	90-200	86	190-300	
17	1.54	37.2	28	21-23	150-155	76-88	210-250	
18	1.56	37.7	18	11	61	46	80	
19	0.36	8.7	50	16	43-46	56	110	
20	0.67	16.3	8	10-25	13-28	4-20	22-40	
21	0.79	19.1	5	14-30	24-40	12-18	40	

1) berechnet aus dem Mittel der d/t-Kurven mit 0.02 bis 0.5 ppm Kupfer (Abb. 3a)

2) berechnet aus dem Mittel der d/t-Kurven (Abb. 3b)

Tabelle 17: Mit  $b = 0.5$  berechnete Werte für  $a$  bzw.  $i_L^O$  für verschiedene Trinkwässer und deren ungefähre Zusammensetzung (Literaturresultate)

Trinkwasser Nr.	$\bar{a} \times 10^3$ (mm/min <sup>1/2</sup> )	$\bar{F}$ (ppm)	$\bar{\sigma} \times 10^3$ (1/Ω·cm)
1	1.32	215	0.4
2	0.63	75	0.19
3	0.2	28	0.1
4	0.23	29	0.1
5	0.39	33	0.11
6	0.51	38	0.12
7	0.68	48	0.14
8	1.41	128	0.28
9	0.17	60	0.16
10	0.26	61	0.16
11	0.52	65	0.17
12	0.54	70	0.18
13	1.19	185	0.36
14	1.85	335	0.54
15	1.93	393	0.61
16	1.18	245	0.44
17	1.54	230	0.42
18	1.56	80	0.2
19	0.36	110	0.25
20	0.67	31	0.1
21	0.79	40	0.12

Trinkwasser 1 bis 13 Ref. [45]

Trinkwasser 14 bis 21 Ref. [44]

Tabelle 18: Zusammenstellung der Werte  $\bar{a}$ ,  $\bar{F}$  (mittlerer Feststoffgehalt der Trinkwässer) und  $\bar{\sigma}$  (mittlere Leitfähigkeit der Trinkwässer, berechnet nach Gleichung 25) (Literaturresultate)

Cl <sup>-</sup> -Konz. (mol/l)	Potential (mV)	$i_{L1}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	log $i_{L1}$	$i_{L2}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	log $i_{L2}$	1-1/b
1.0	-750	24.76	1.39	6.92	0.84	-0.92
1.0	-720	136.02	2.13	39.61	1.60	-0.89
1.0	-650	347.17	2.54	127.95	2.11	-0.72
1.0	-680	357.94	2.55	89.49	1.95	-1.0
1.0	-600	666.29	2.82	166.57	2.22	-1.0
10 <sup>-1</sup>	-640	26.64	1.43	7.44	0.87	-0.92
10 <sup>-2</sup>	-565	13.11	1.12	3.10	0.49	-1.04
10 <sup>-2</sup>	-480	34.35	1.54	8.12	0.91	-1.04
10 <sup>-2</sup>	-430	51.0	1.71	10.65	1.03	-1.13
10 <sup>-3</sup>	-470	5.37	0.73	1.56	0.19	-0.89
10 <sup>-3</sup>	-200	31.67	1.50	7.92	0.90	-1.0

Tabelle 19: Nach Gleichung 34 berechnete Lochstromdichten für verschiedene

Potential/Chlorid-Kombinationen

( $i_{L1}$  : Lochstromdichte bei  $d = 0.05$  mm;  $i_{L2}$  : Lochstromdichte bei  $d = 0.2$  mm)

Potential (mV)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -Konz. (mol/l)	i <sub>L1</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	log i <sub>L1</sub>	i <sub>L2</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	log i <sub>L2</sub>	1-1/b
-565	10 <sup>-2</sup>	63.26	1.80	15.8	1.2	-1.0
-565	1.0	141.49	2.15	35.37	1.55	-1.0
-430	10 <sup>-2</sup>	196.75	2.29	49.19	1.69	-1.0
-430	1.0	437.65	2.64	109.41	2.04	-1.0

Tabelle 20: Nach Gleichung 34 berechnete Lochstromdichten für verschiedene

Potential/Chlorid/Sulfat-Kombinationen in der 10<sup>-2</sup> m NaCl-Lösung

(i<sub>L1</sub> : Lochstromdichte bei d = 0.05 mm; i<sub>L2</sub> : Lochstromdichte bei d = 0.2 mm)



2. Abbildungen

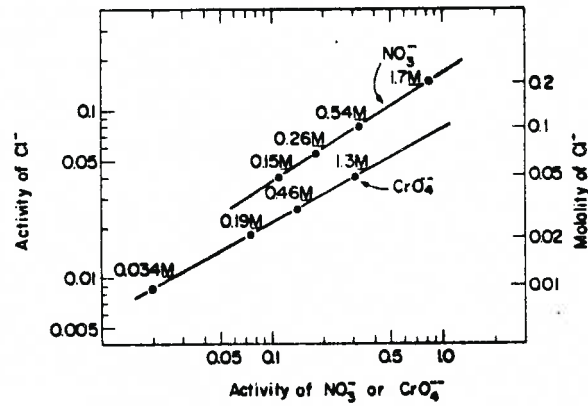


Abb. 1: Notwendige  $\text{NO}_3^-$  bzw.  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Aktivitäten zur Inhibierung der Lochfrasskorrosion an Aluminium in NaCl-Lösungen

(nach Böhni und Uhlig [9])

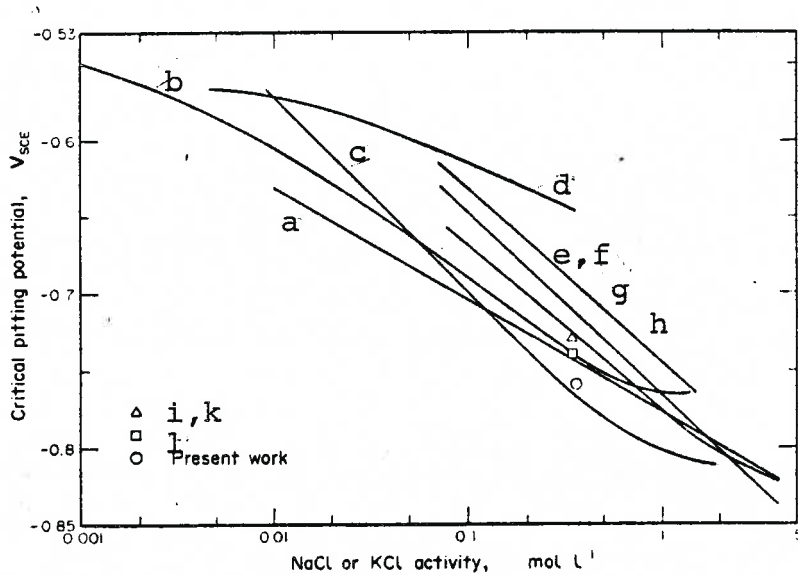


Abb. 2: Zusammenstellung von Literaturresultaten bzgl. des Lochfrasspotentials (critical pitting potential) bei Aluminium (stromdurchflossen)

(nach Nisancioglu und Holtan [12])

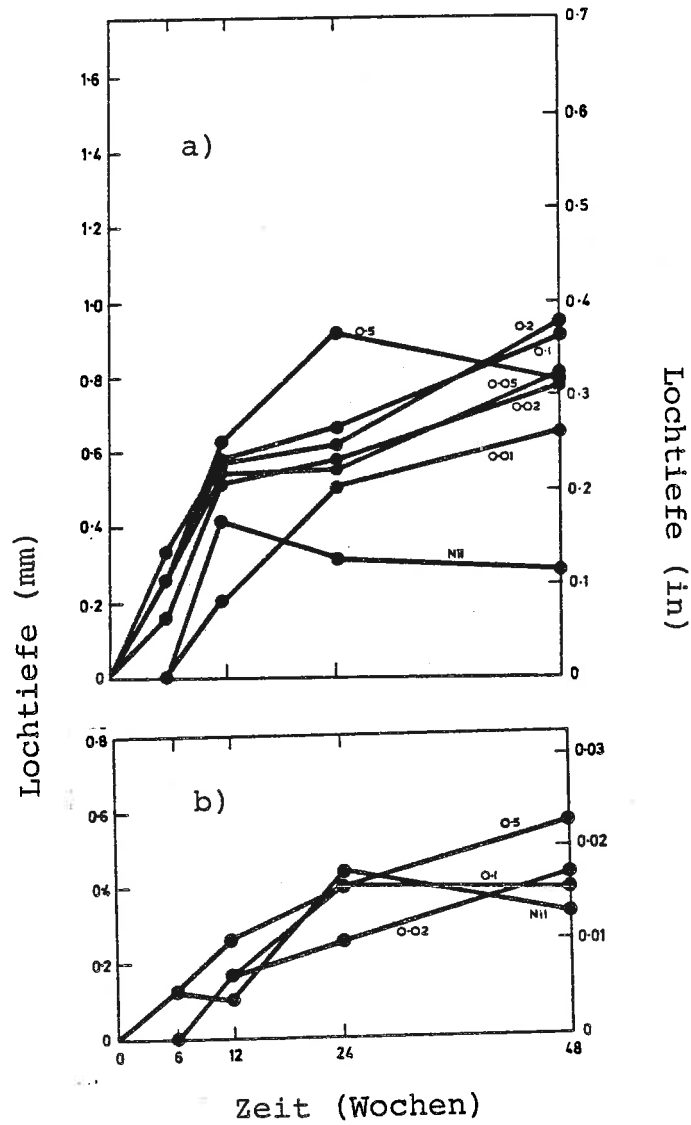


Abb. 3: Einfluss des Kupfergehaltes (in ppm) auf die Lochtiefe-Zeit-Kurve in zwei verschiedenen Trinkwässern bei Aluminium (ausenstromlos) (nach Bell und Campbell [45])

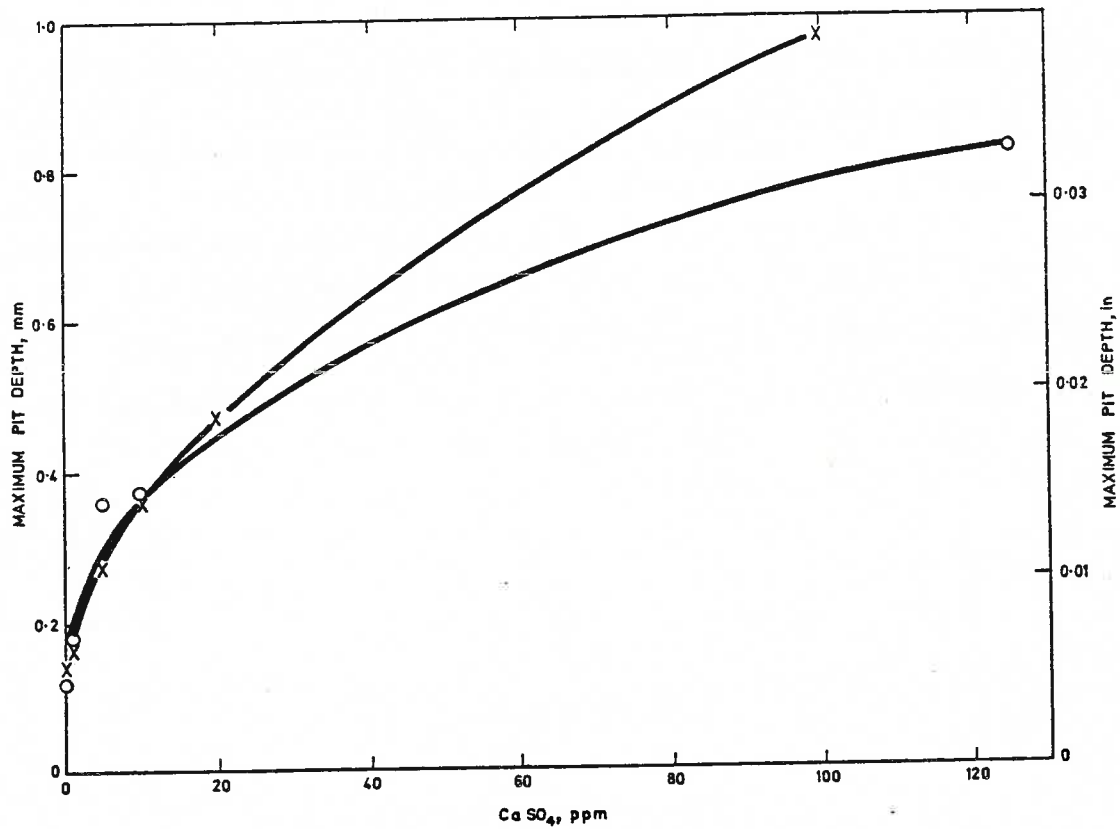


Abb. 4: Einfluss von  $\text{CaSO}_4$  auf die maximale Lochtiefe nach 48 Wochen bei Aluminium (ausenstromlos)

o $\text{CaCO}_3$	20	$\text{Cl}^-$	4	Cu	0.2 ppm
x $\text{CaCO}_3$	20	$\text{Cl}^-$	20	Cu	0.2 ppm

(nach Bell und Campbell [45])

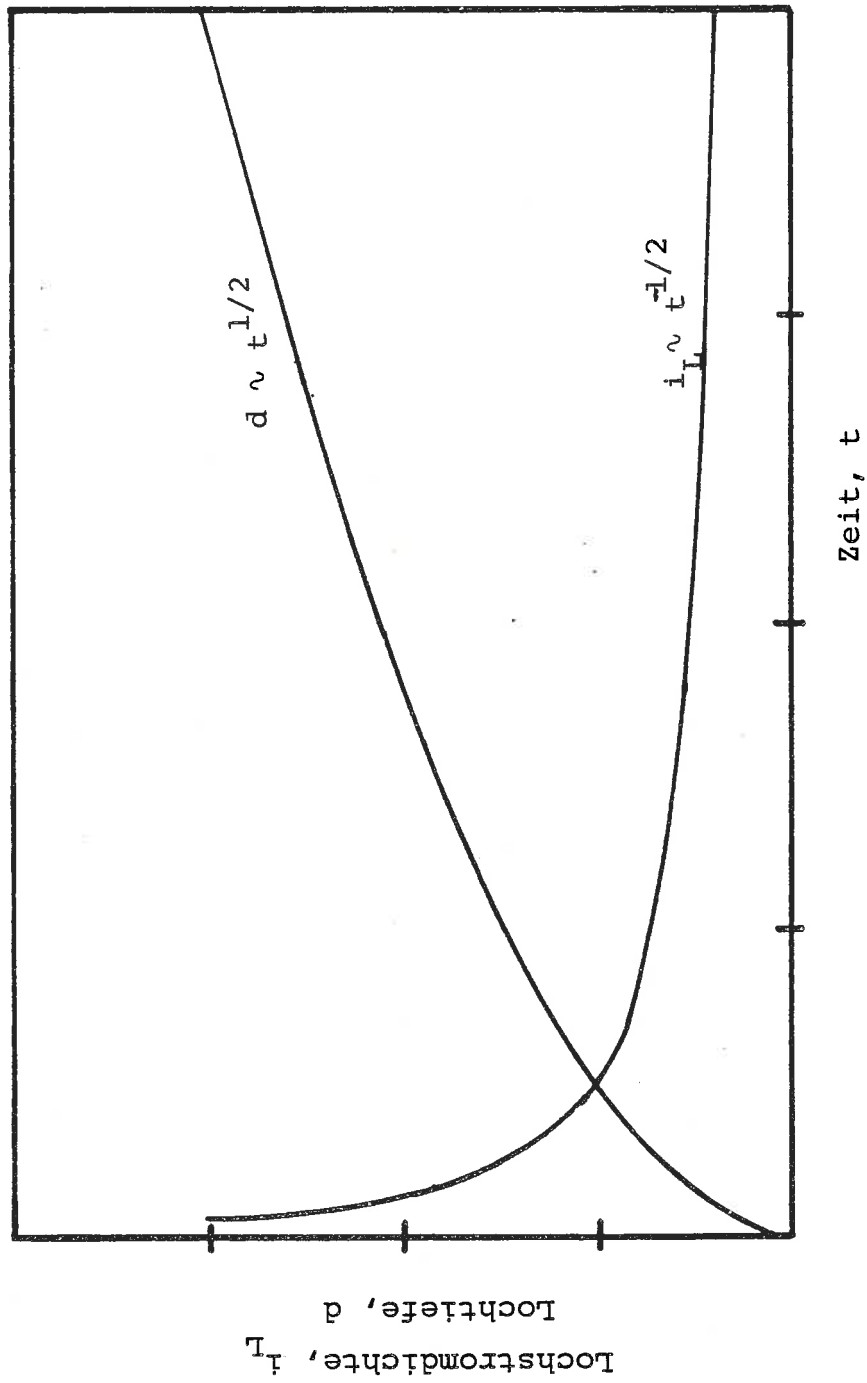


Abb. 5: Schematische Darstellung der Lochtiefe- bzw. Lochstromdichte-Zeit-Kurve für  $b = 0.5$

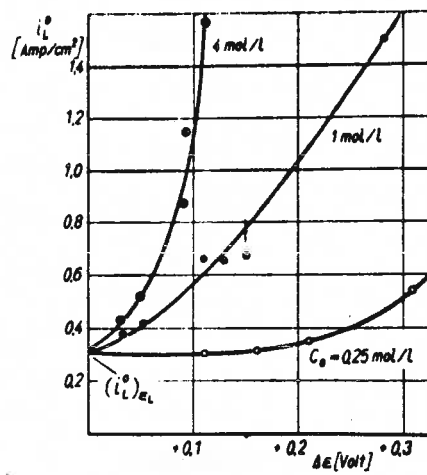


Abb. 6: Die Lochfrass-Auflösungsstromdichte  $i_L^0$  als Funktion der Abweichung  $\Delta \epsilon$  des Elektrodenpotentials vom Lochfrasspotential und der NaCl-Konzentration  $c_0$  des Elektrolyten bei Aluminium

(nach Kaesche [13])

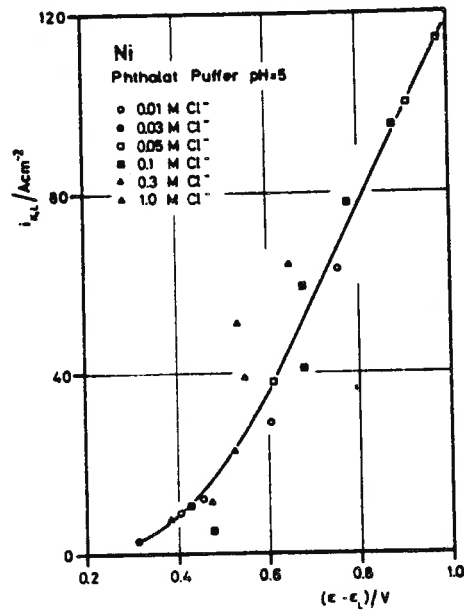


Abb. 7: Abhängigkeit der Lochstromdichte von der Differenz zwischen Potential und Lochfrasspotential bei verschiedenen Chloridkonzentrationen bei Nickel in Phthalatpuffer pH = 5  
(nach Weners [64])

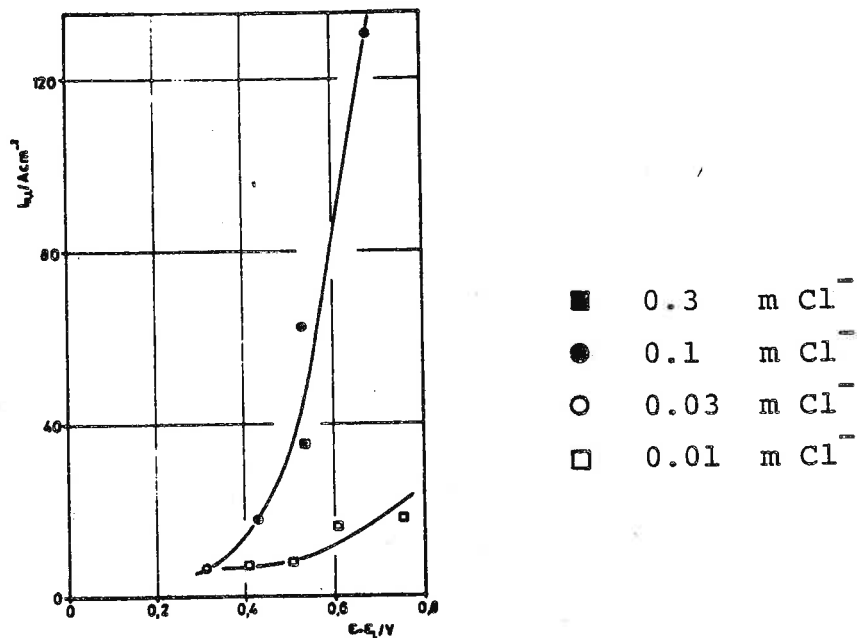
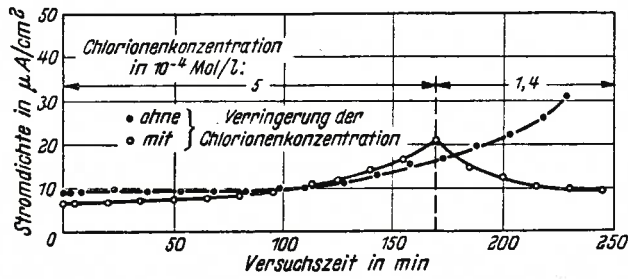
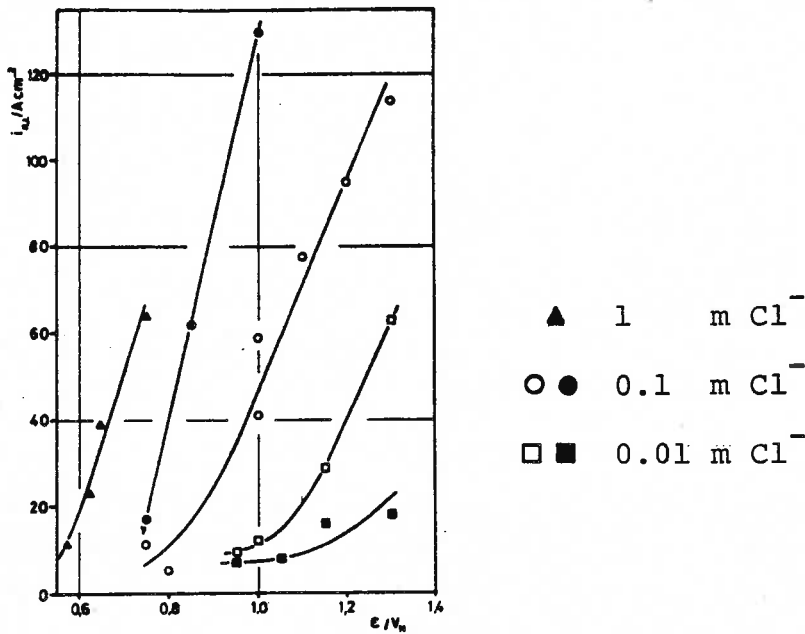


Abb. 8: Wie Abb. 7 für Boratpuffer pH = 8  
(nach Weners [64])



**Abb. 9:** Einfluss der Verringerung der Chloridkonzentration nach Beginn des Anstiegs der Stromdichte auf ihren weiteren Verlauf bei Weicheisen in einer 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei +1250 mV<sub>H</sub>

(nach Engell und Stolica [56])



**Abb.10:** Potentialabhängigkeit der Lochstromdichte bei Nickel in Phthalatpuffer pH = 5 (offene Punkte) und in Boratpuffer pH = 8 (gefüllte Punkte)

(nach Weners [64])



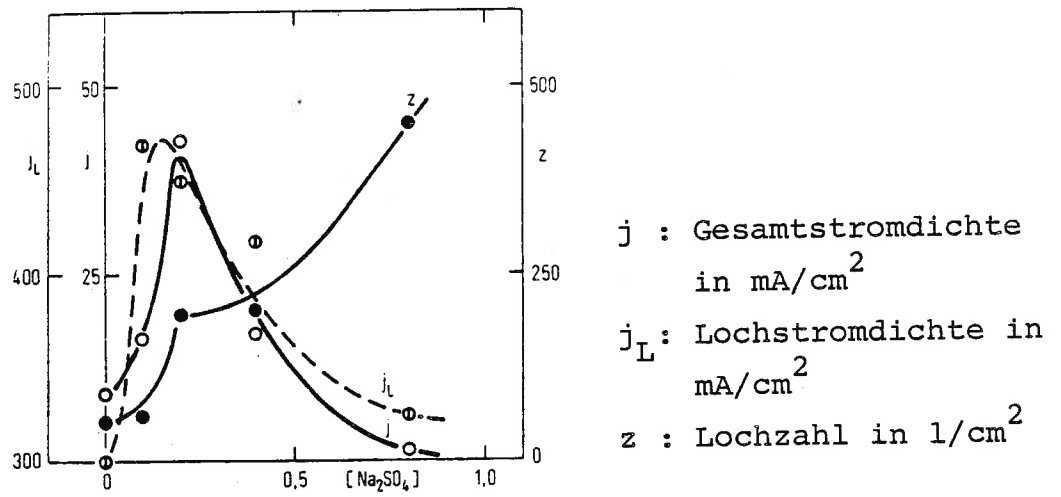


Abb. 11: Abhängigkeit der Lochfrasskorrosion bei Nickel von der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentration in der 0.2 m KCl-Lösung bei  $+282 \text{ mV}_{\text{SCE}}$

(nach Tousek [60])

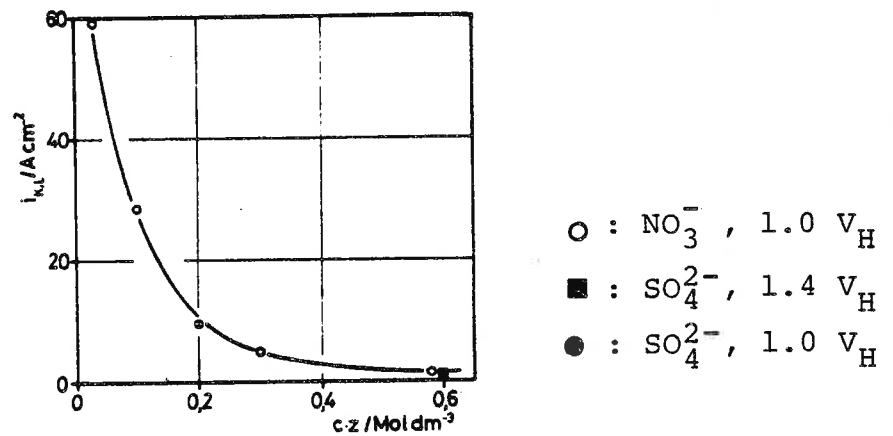


Abb. 12: Einfluss der Äquivalentkonzentration an Sulfat und Nitrat auf die Lochstromdichte bei Nickel in Phthalatpuffer  $\text{pH} = 5 + 0.1 \text{ m Cl}^-$

(nach Wenners [64])

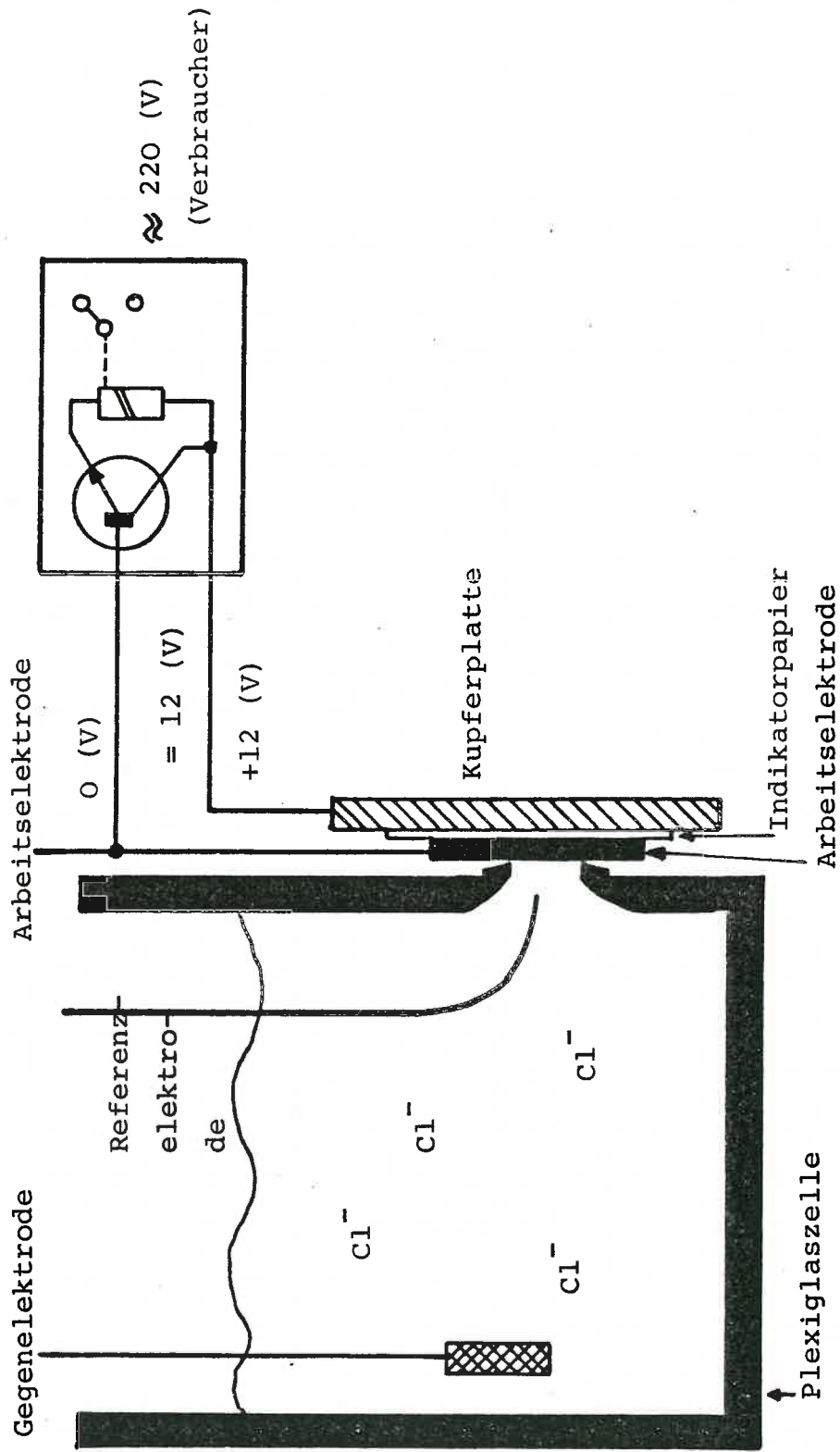


Abb. 13: Schemazeichnung der Zelle mit Abschaltvorrichtung (Detektorsystem)



Abb. 14: Elektrochemische Zelle mit Deckel und Sandwichhalterung

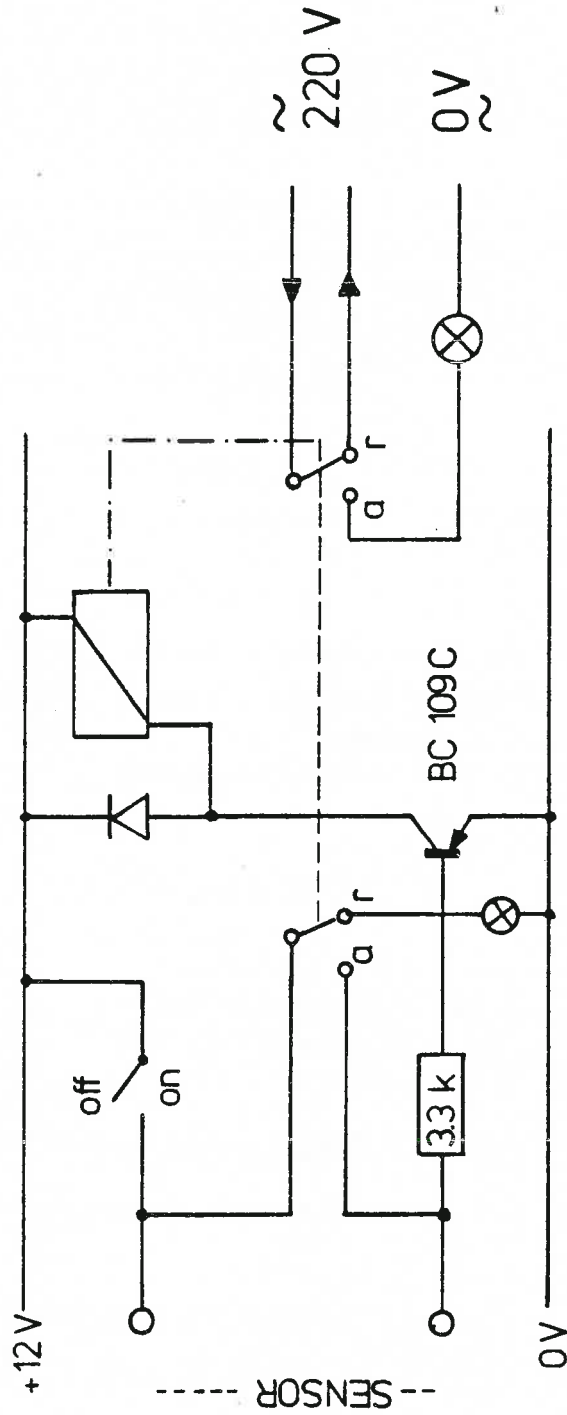


Abb. 15: Schaltschema der Abschaltvorrichtung

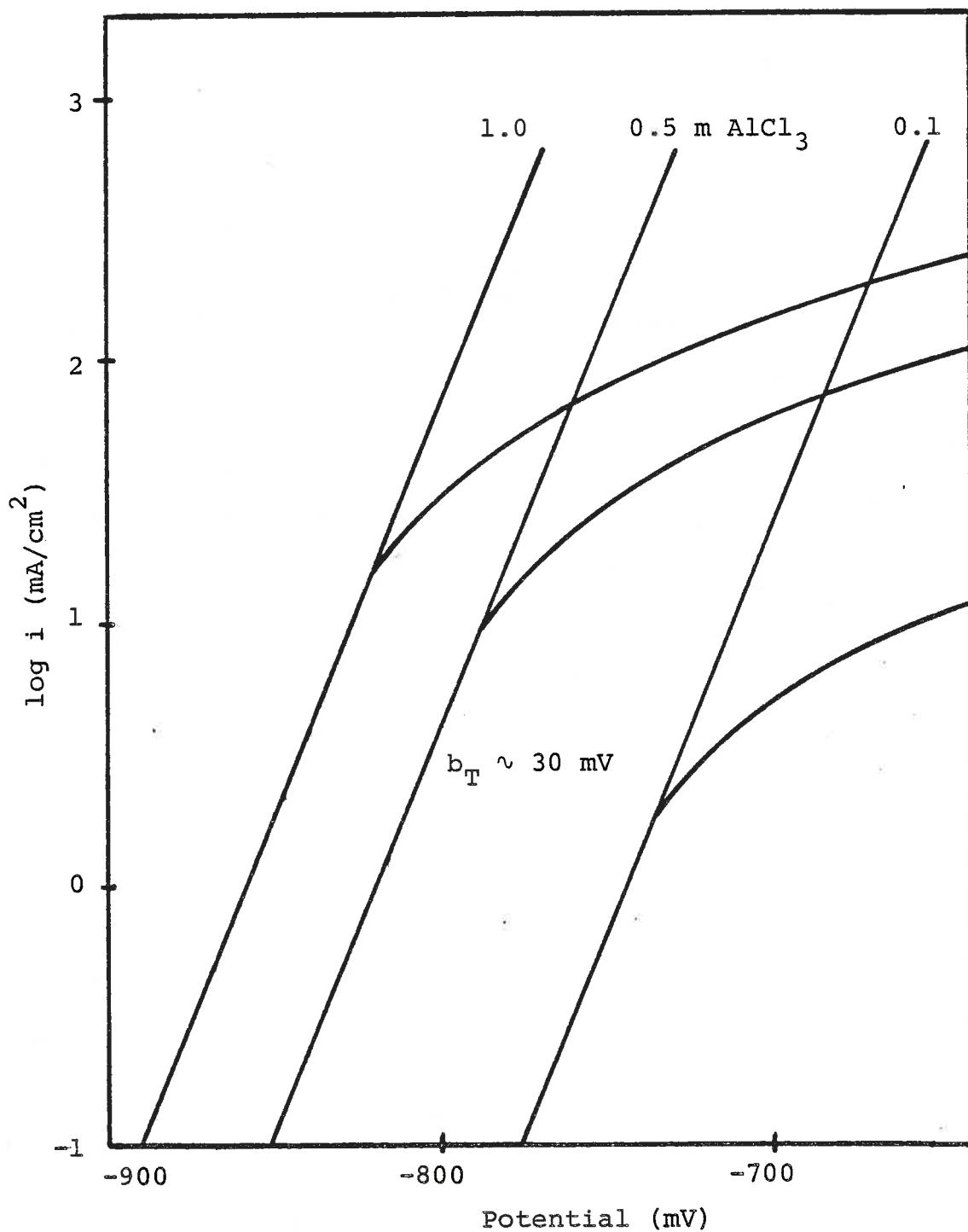


Abb. 16: Potentiokinetisch aufgenommene Stromdichte-Spannungskurven in verschiedenen  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen (Vorschub: 10 mV/min)

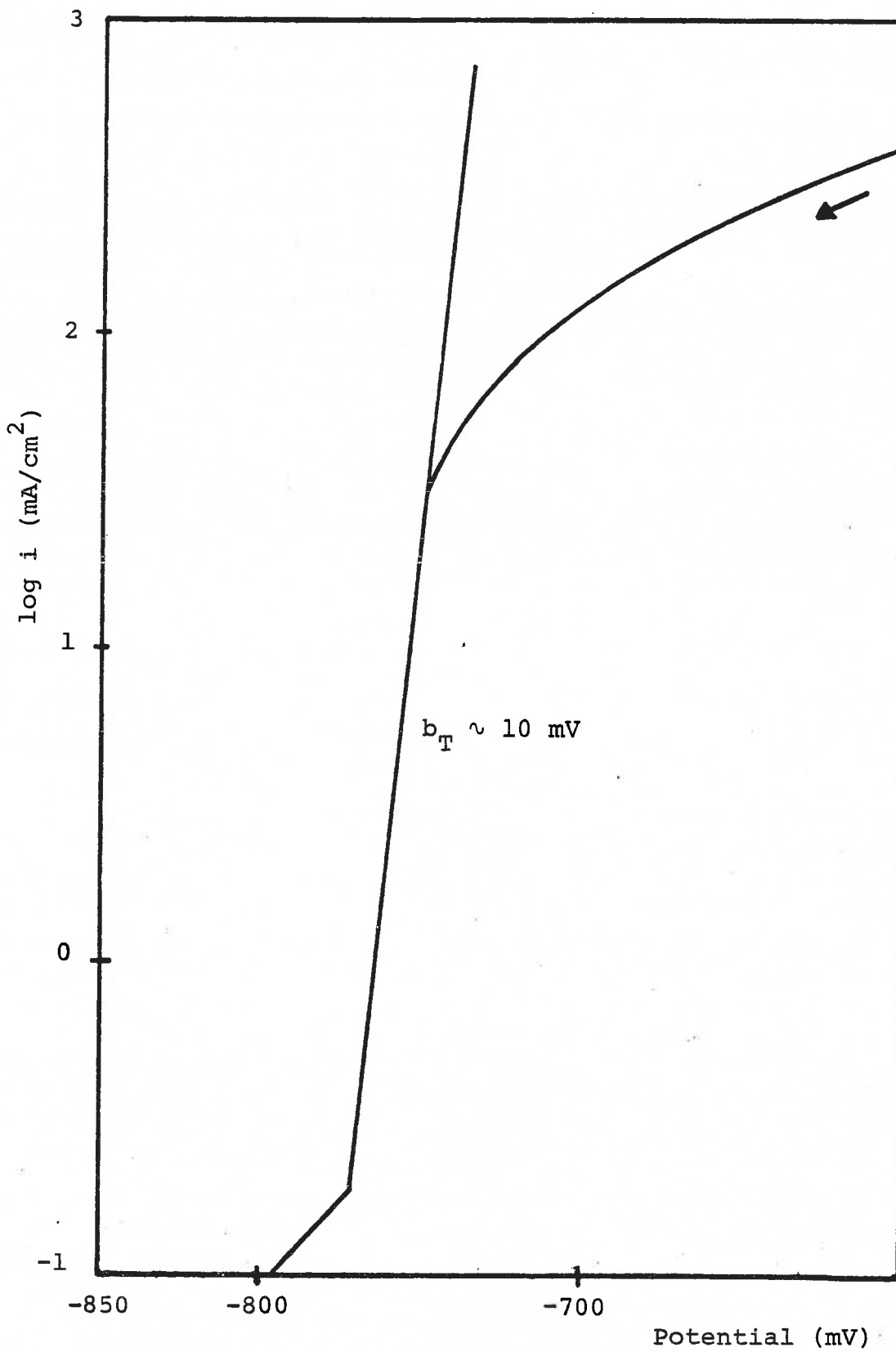


Abb. 17: Quasipotentiostatisch aufgenommene Ab-Kurve in der 1 m NaCl-Lösung, pH 11

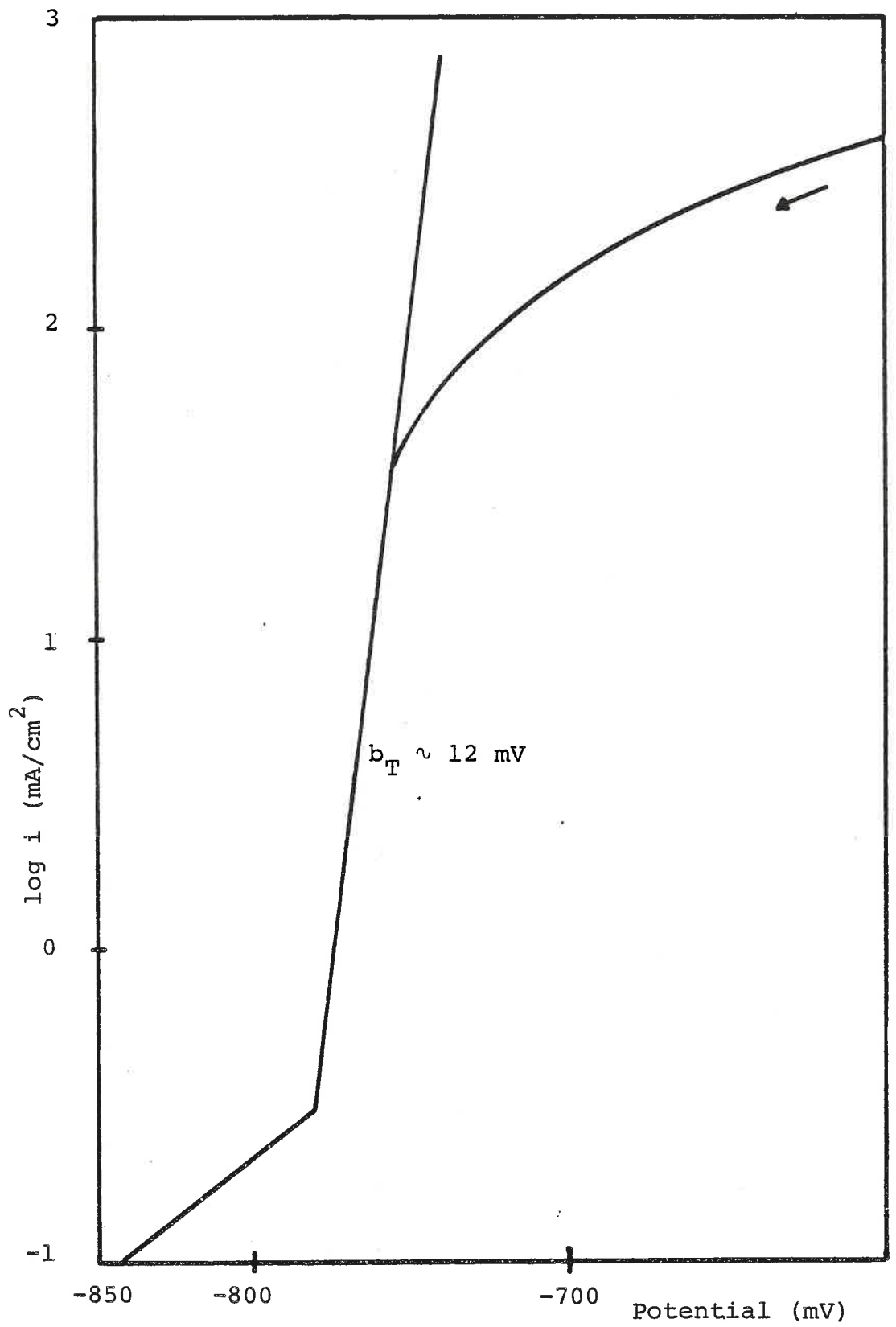


Abb. 18: Quasipotentiostatisch aufgenommene Ab-Kurve in der 1 m NaCl-Lösung, pH 5.85

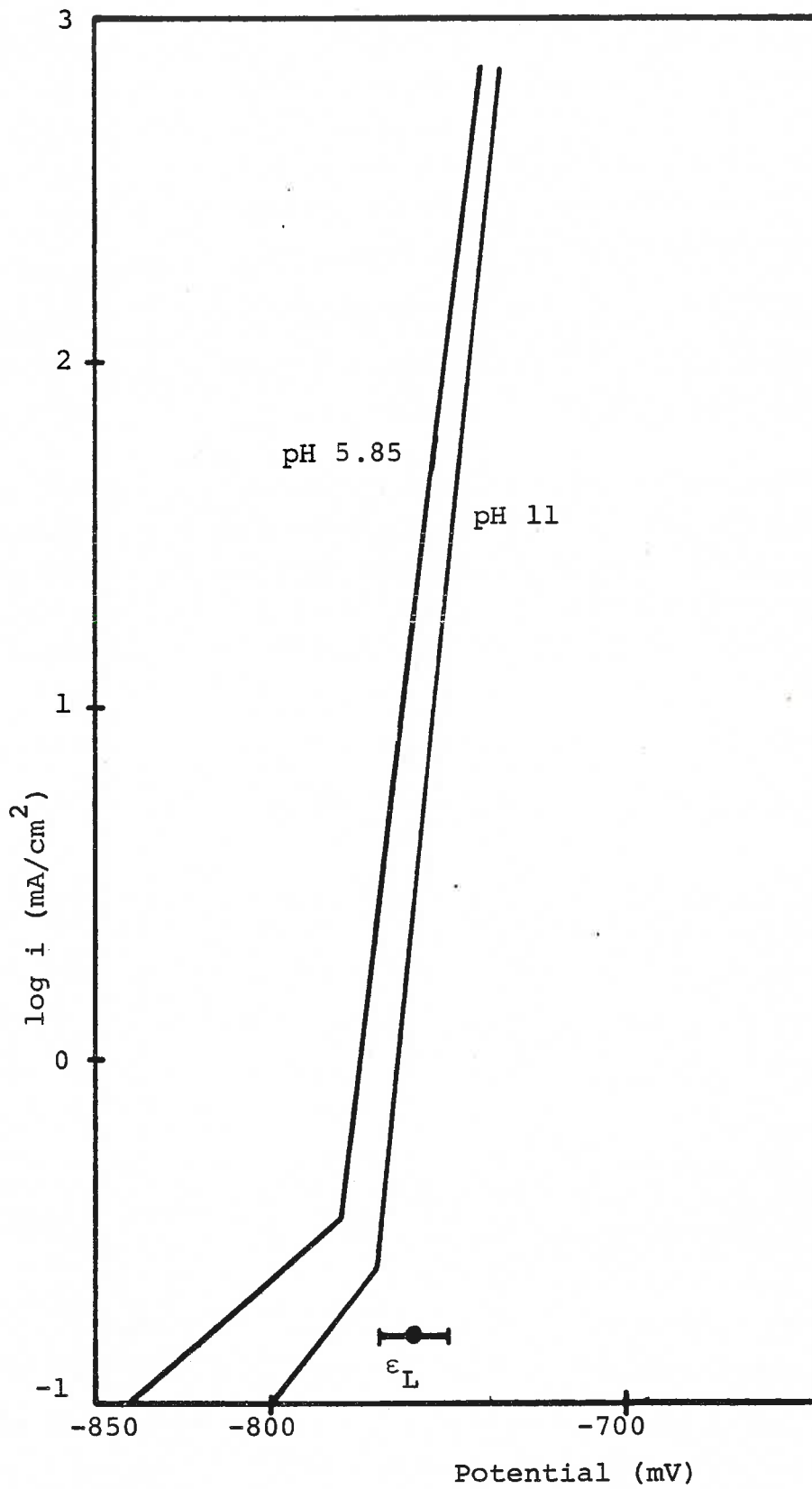


Abb. 19: Vergleich der quasipotentiostatisch aufgenommenen Ab-Kurven in der 1 m NaCl-Lösung bei zwei verschiedenen pH-Werten



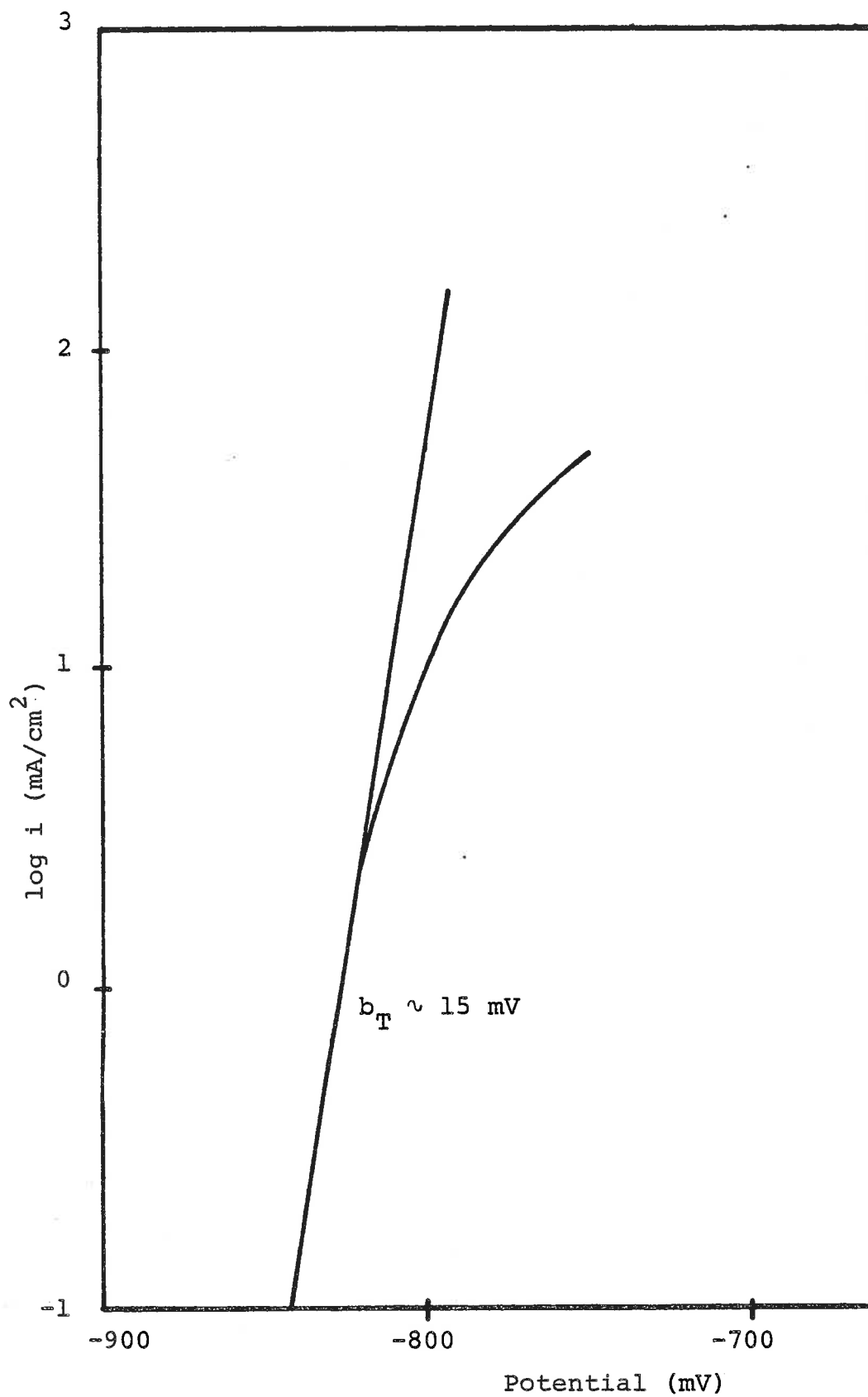


Abb. 20: Stromdichte-Spannungskurve aus Gewichtsverlustmessungen in der 1 m  $\text{AlCl}_3$ -Lösung

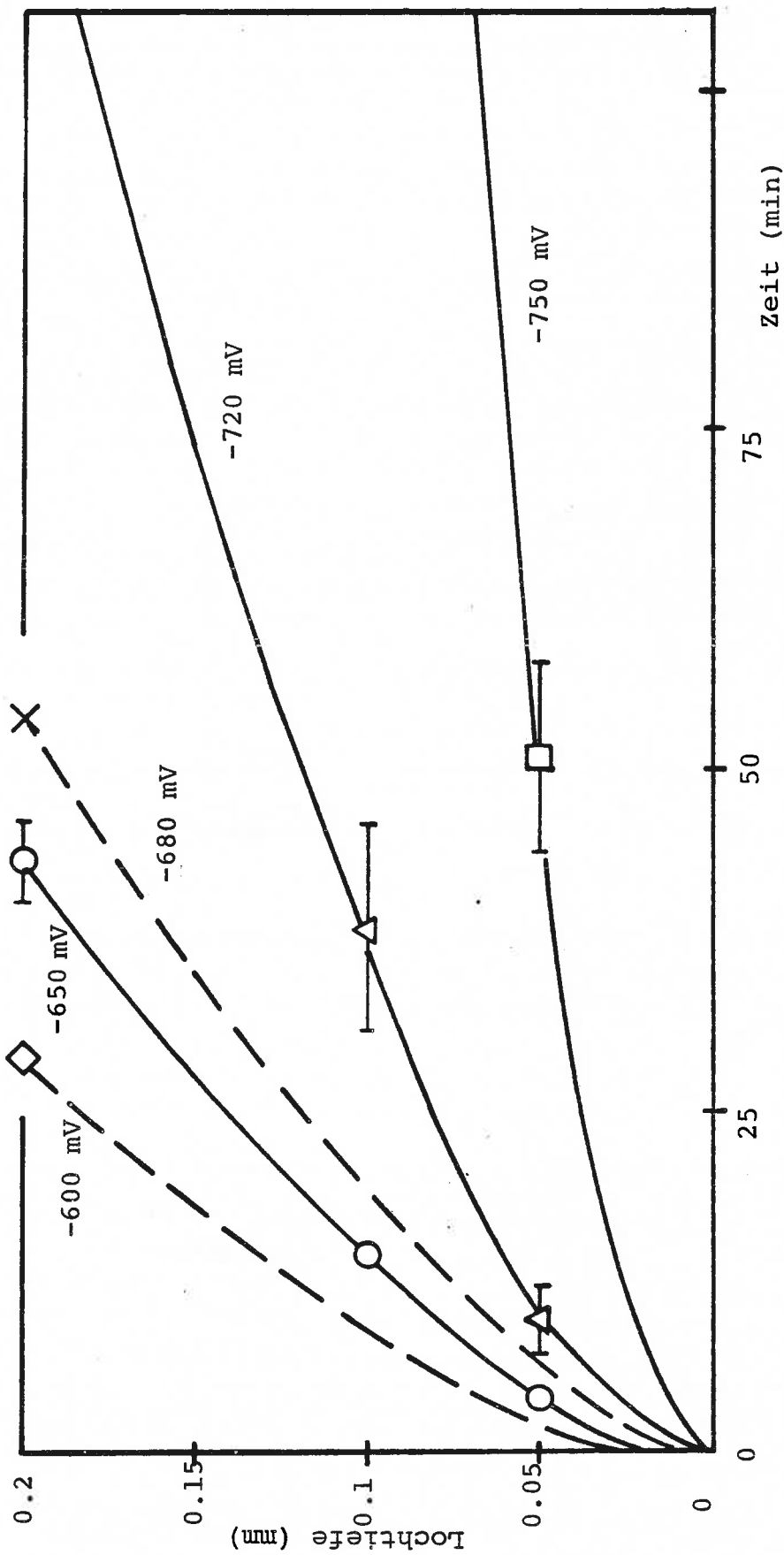


Abb. 21: Einfluss des Potentials auf die Lochtiefe-Zeit-Kurve in der 1 m NaCl-Lösung, pH 11  
(gestrichelte Kurven:  $t_D$  nicht für alle Blechdicken bestimmt)

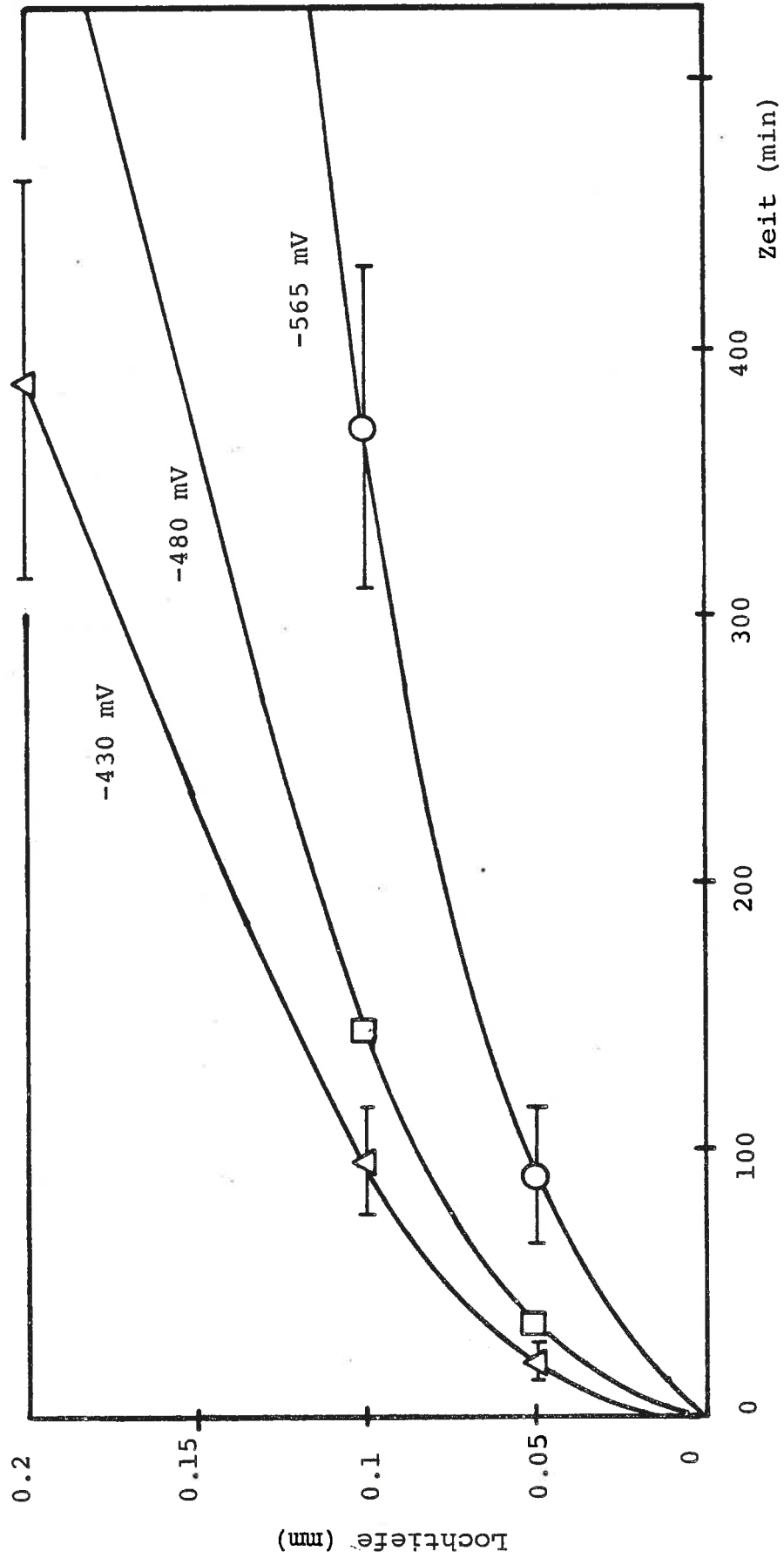


Abb. 22: Einfluss des Potentials auf die Lochtiefe-Zeit-Kurve in der  $10^{-2}$  m NaCl-

Lösung, pH 11

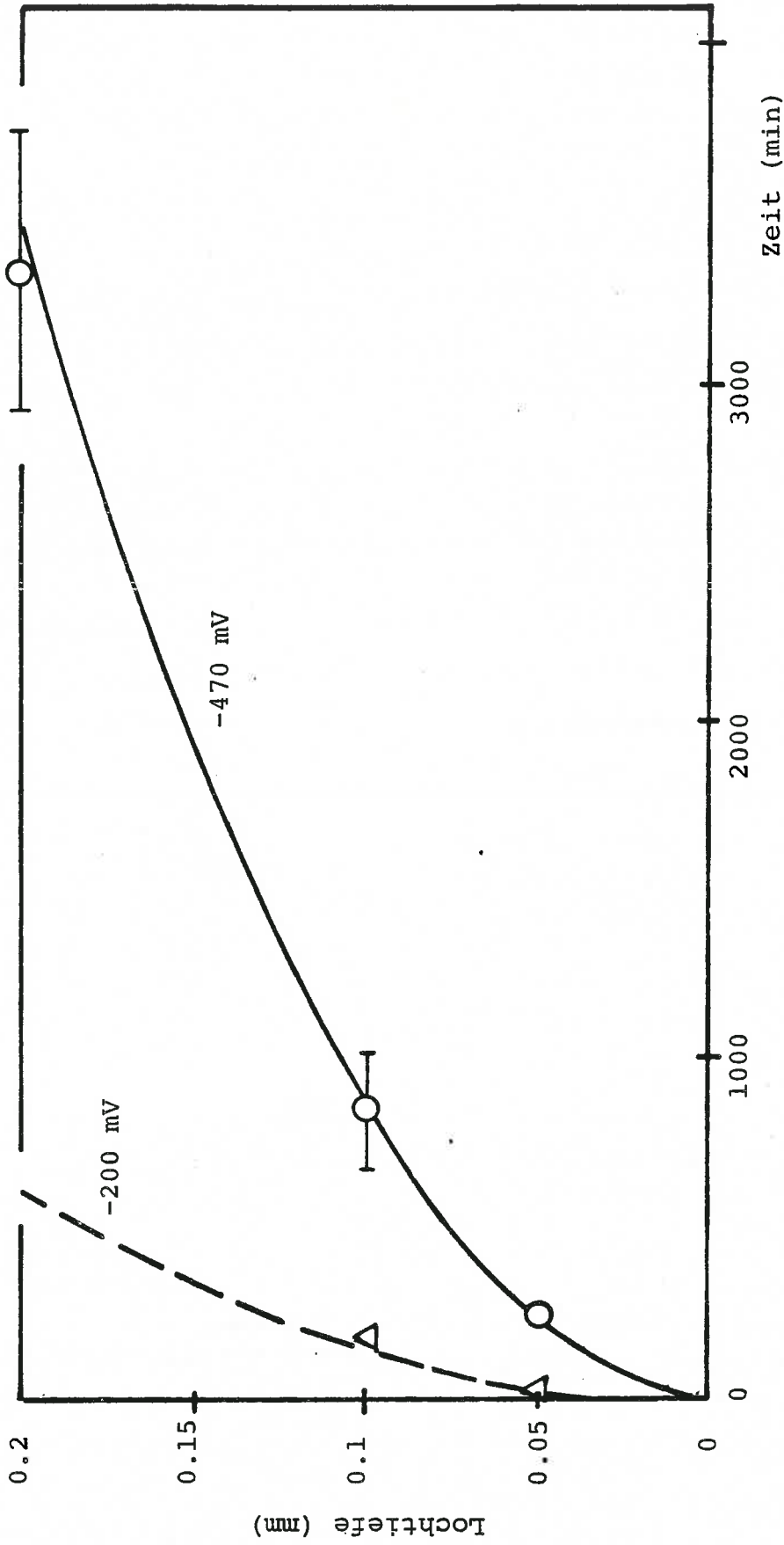


Abb. 23: Einfluss des Potentials auf die Lochtiefe-Zeit-Kurve in der  $10^{-3}$  m NaCl-Lösung, pH 11  
(gestrichelte Kurve:  $t_D$  nicht für alle Blechdicken bestimmt)

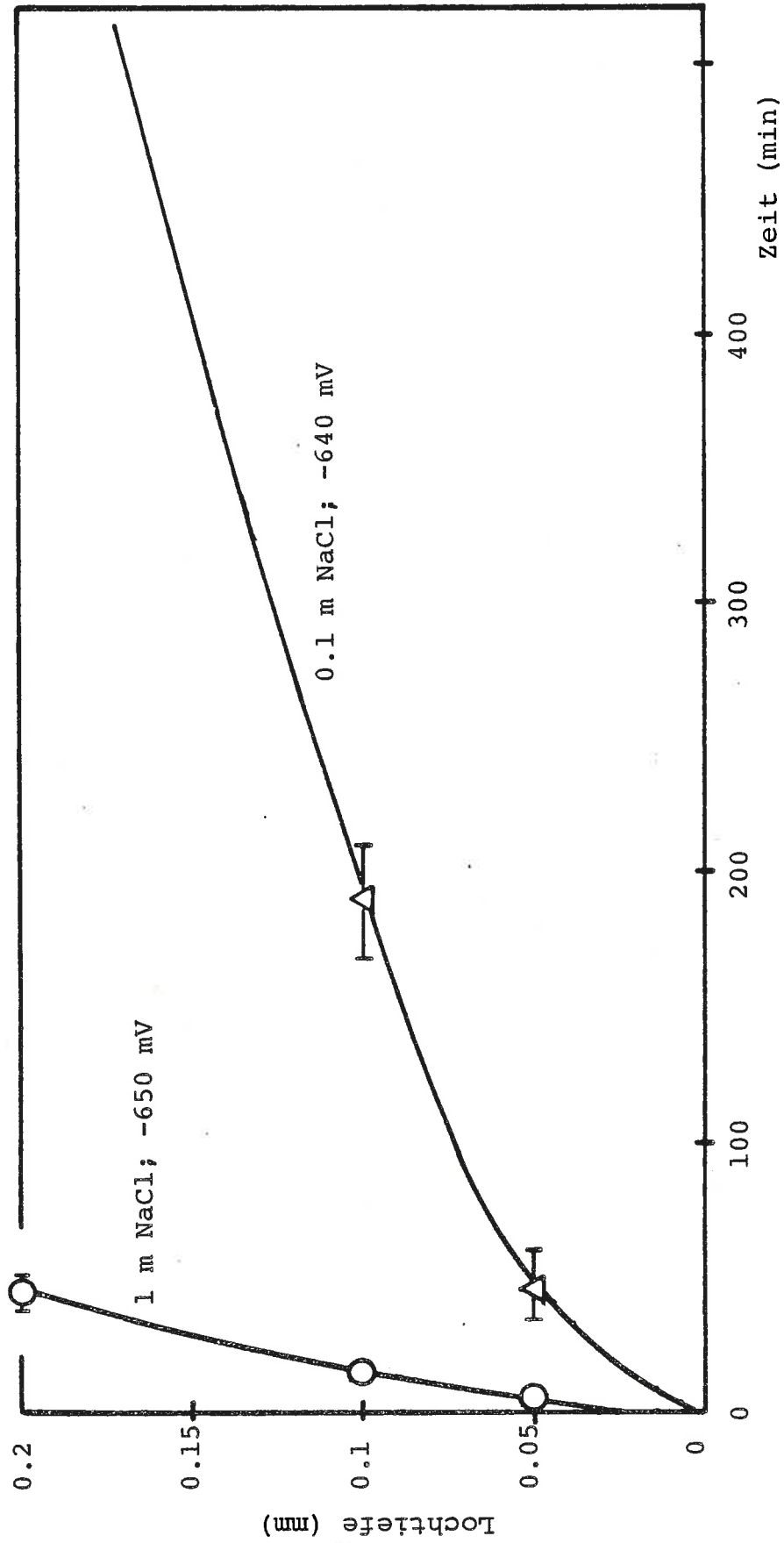


Abb. 24: Einfluss der Chloridkonzentration auf die Lochtiefe-Zeit-Kurve;

Vergleich: 1.0 und 0.1 m NaCl-Lösung, pH 11

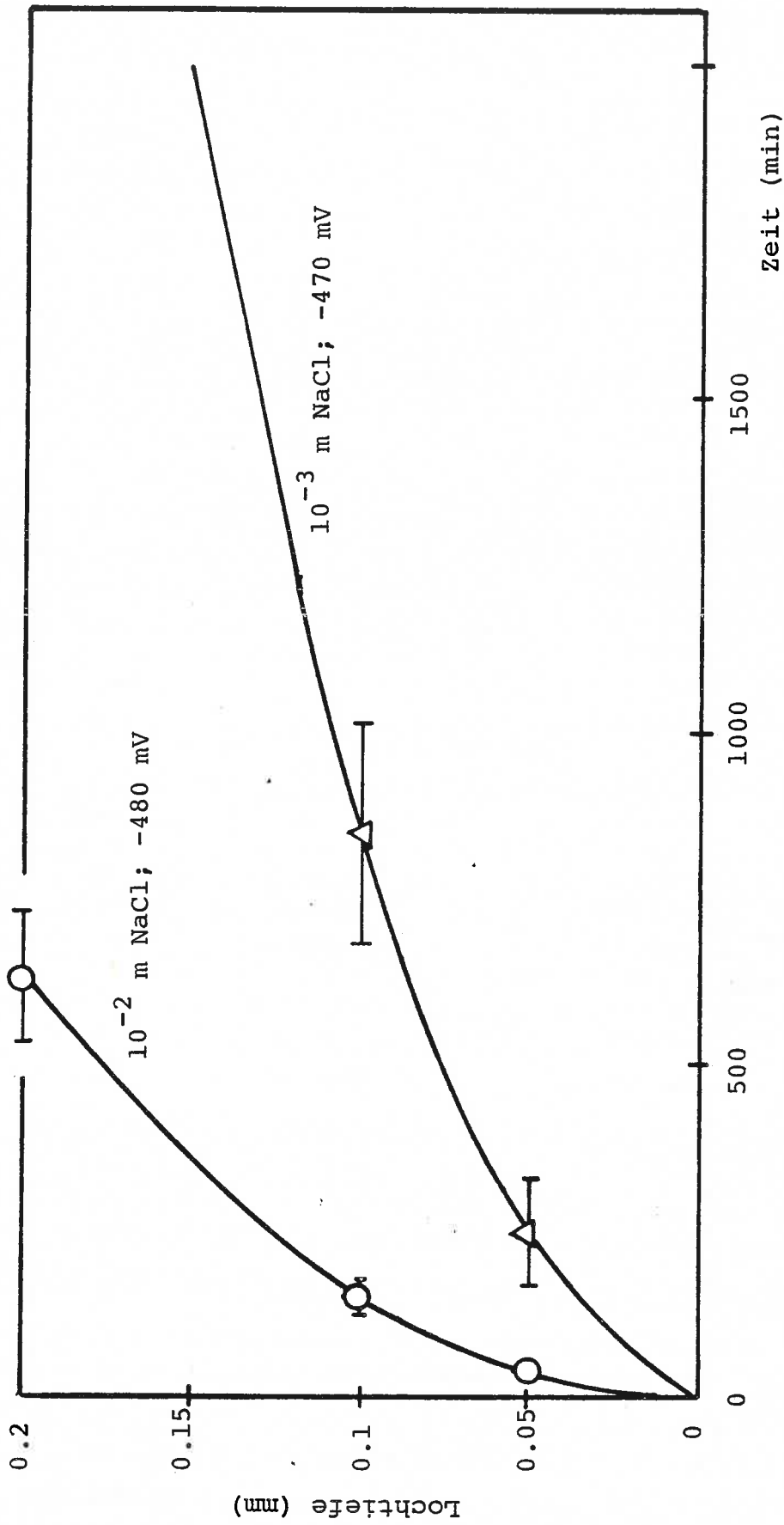


Abb. 25: Einfluss der Chloridkonzentration auf die Lochtiefe-Zeit-Kurve;  
Vergleich:  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$  m NaCl-Lösung, pH 11

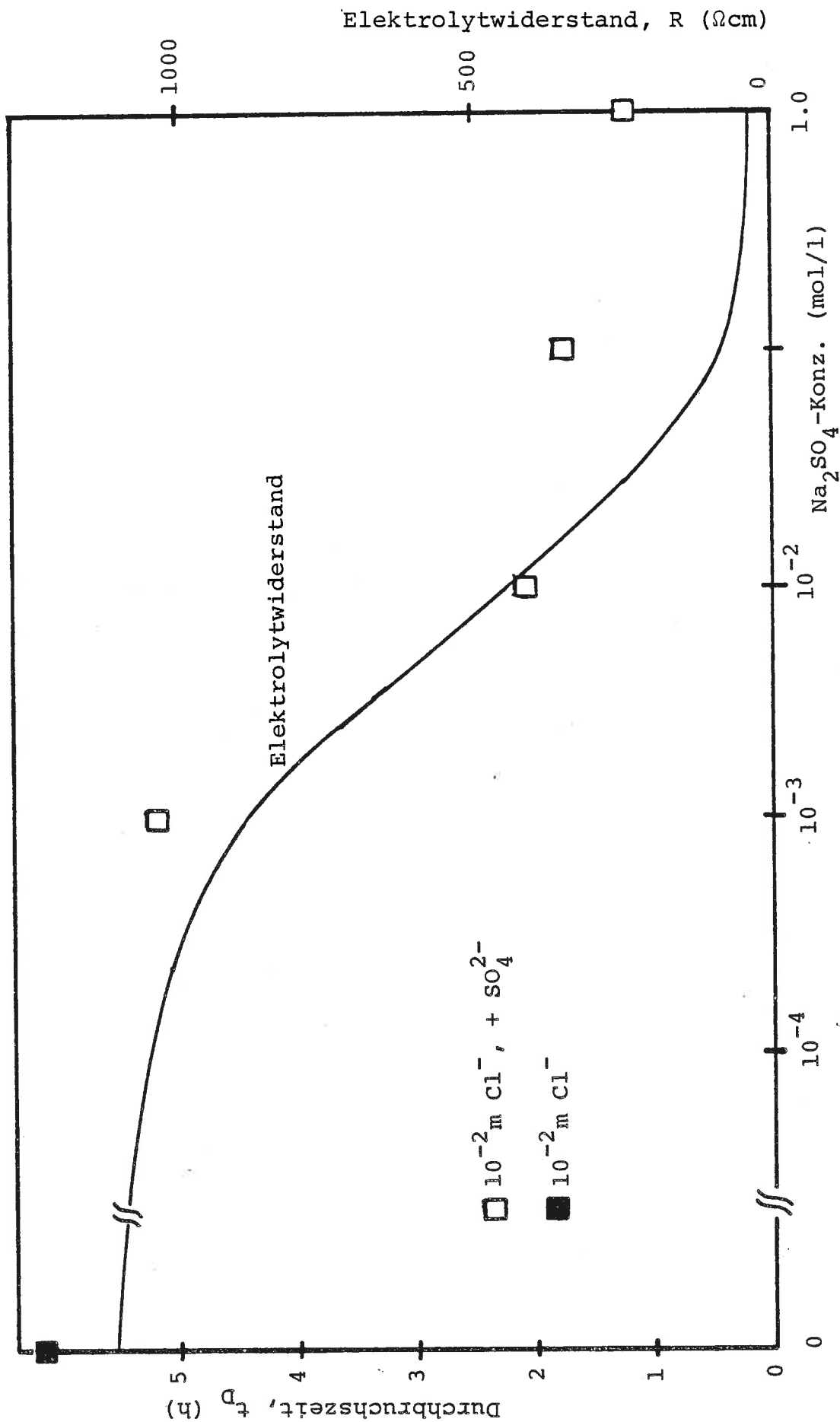


Abb. 26: Wirkung von Natriumsulfat auf die Durchbruchzeit  $t_D$  bzw. auf den Elektrolytwiderstand R (0.1 mm Blech;  $10^{-2}$  m NaCl; -565 mV)

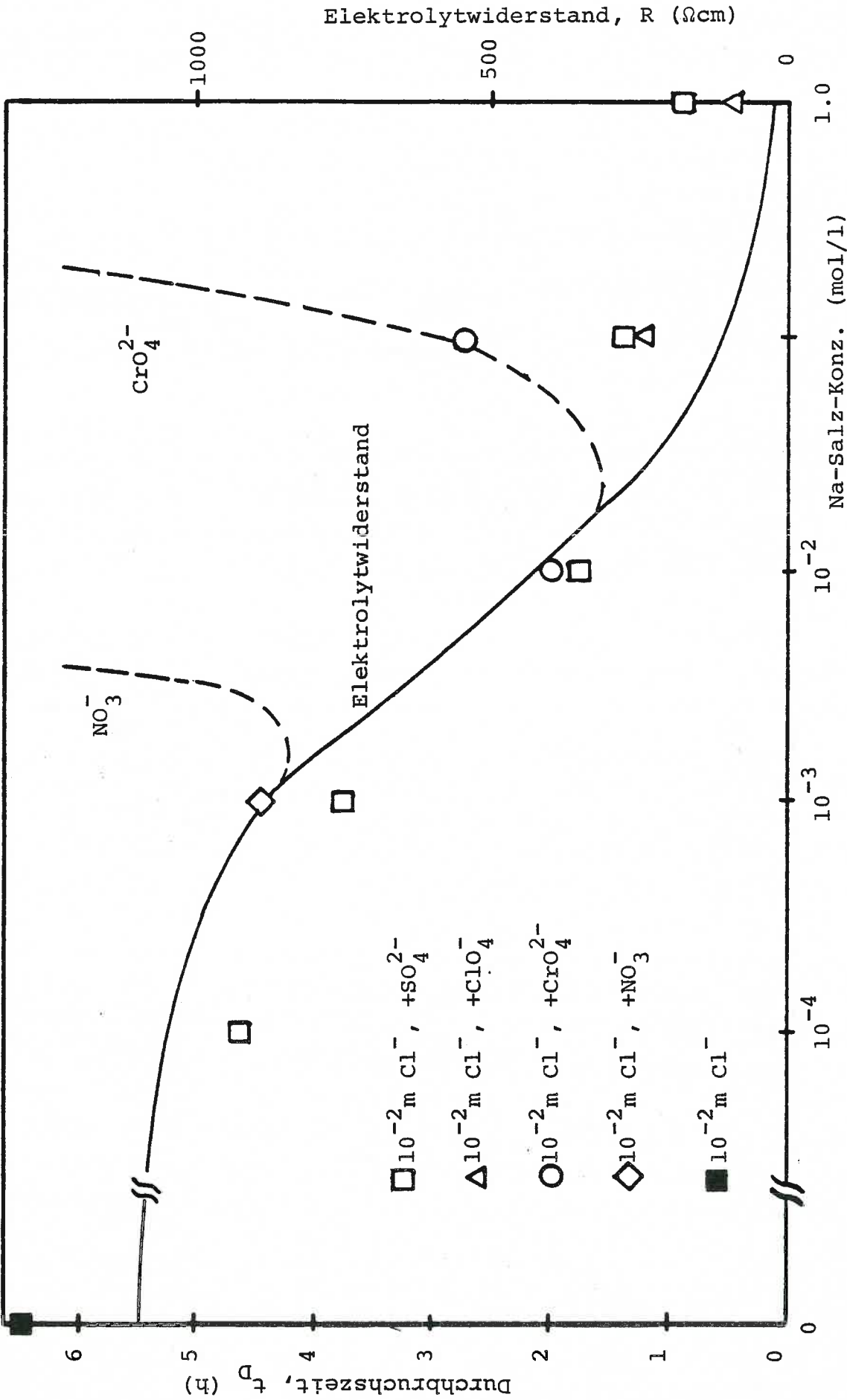


Abb. 27: Wirkung von Fremdionen auf die Durchbruchzeit  $t_D$  bzw. auf den Elektrolytwiderstand R (0.2 mm Blech;  $10^{-2}$  m NaCl; -430 mV)



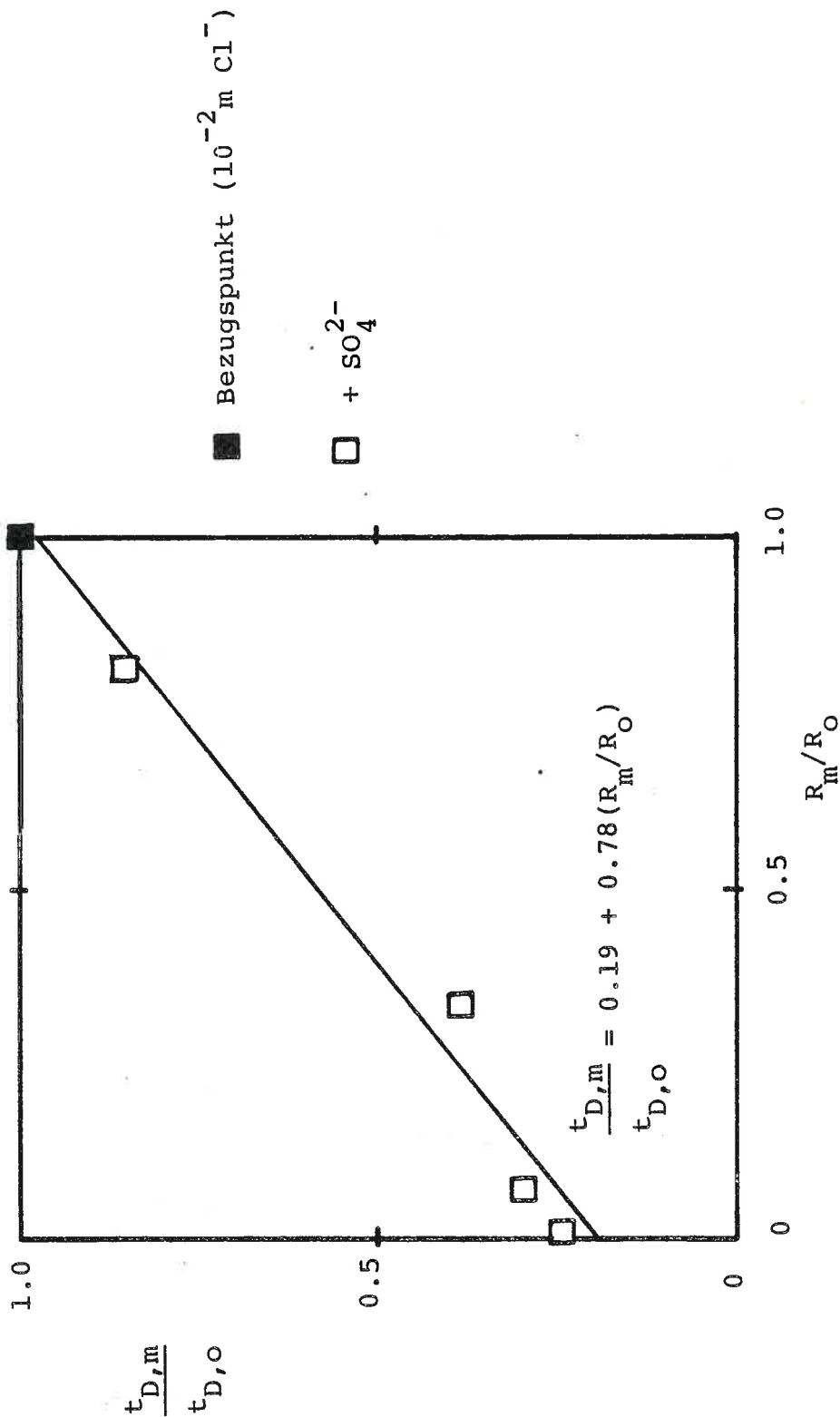


Abb. 28: Zusammenhang zwischen der normierten Durchbruchzeit und dem normierten Widerstand (0.1 mm Blech;  $10^{-2}$  m NaCl; -565 mV)

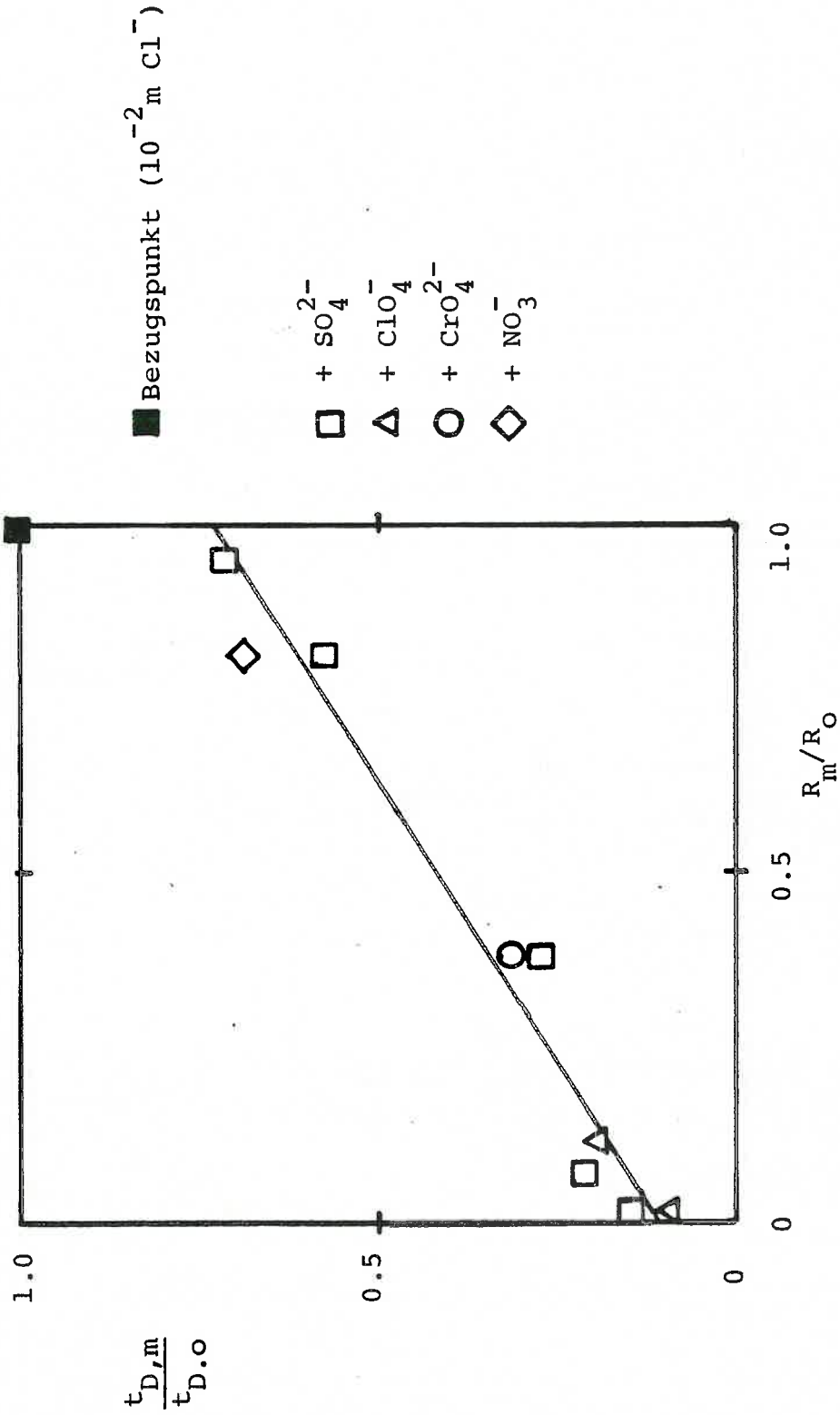
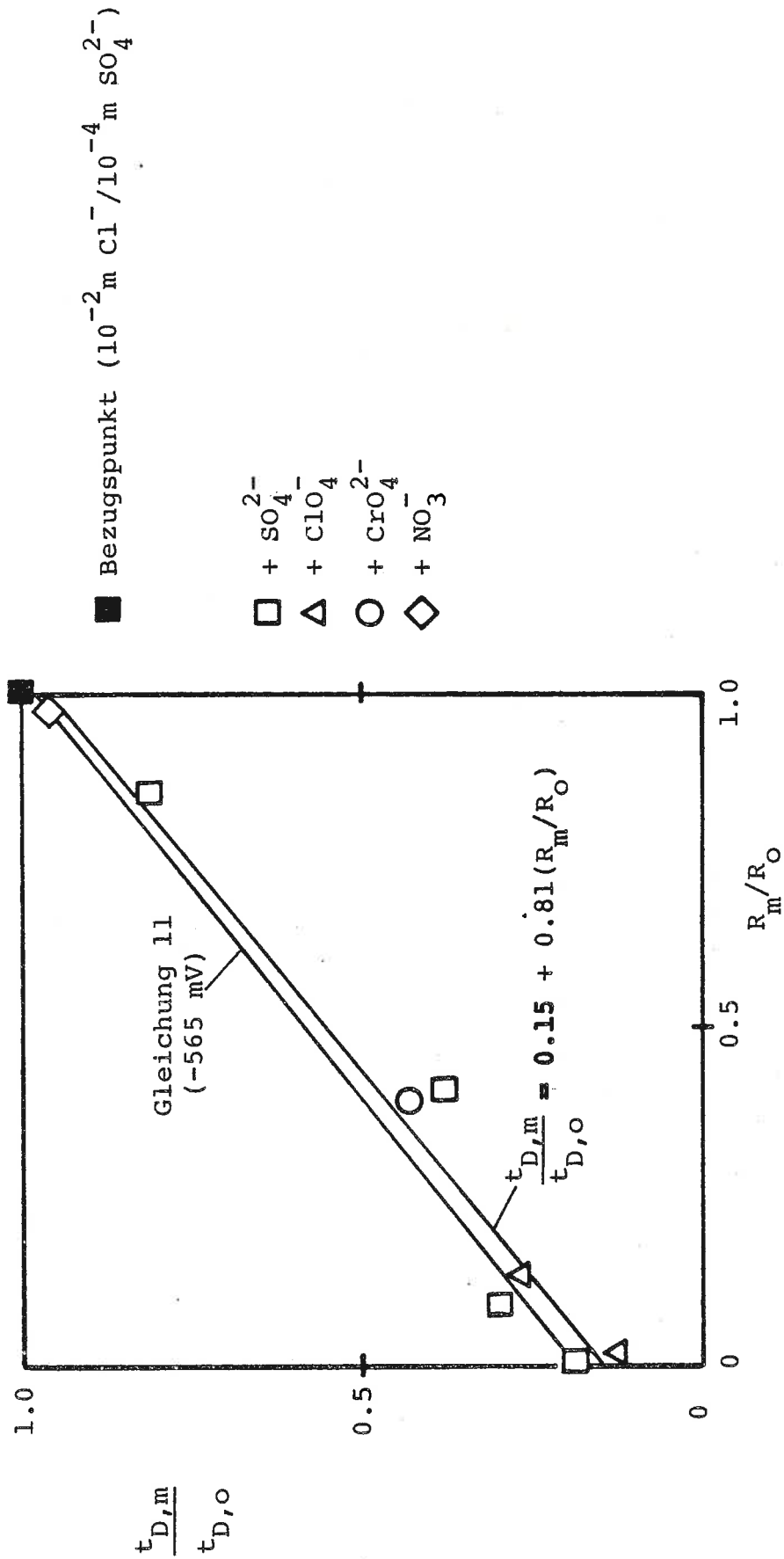


Abb. 29: Zusammenhang zwischen der normierten Durchbruchzeit und dem normierten Widerstand (0.2 mm Blech;  $10^{-2}$  m NaCl; -430 mV)



**Abb. 30:** Zusammenhang zwischen der normierten Durchbruchzeit und dem normierten Widerstand

Vergleich:  $10^{-2}$  m NaCl; -565 und -430 mV

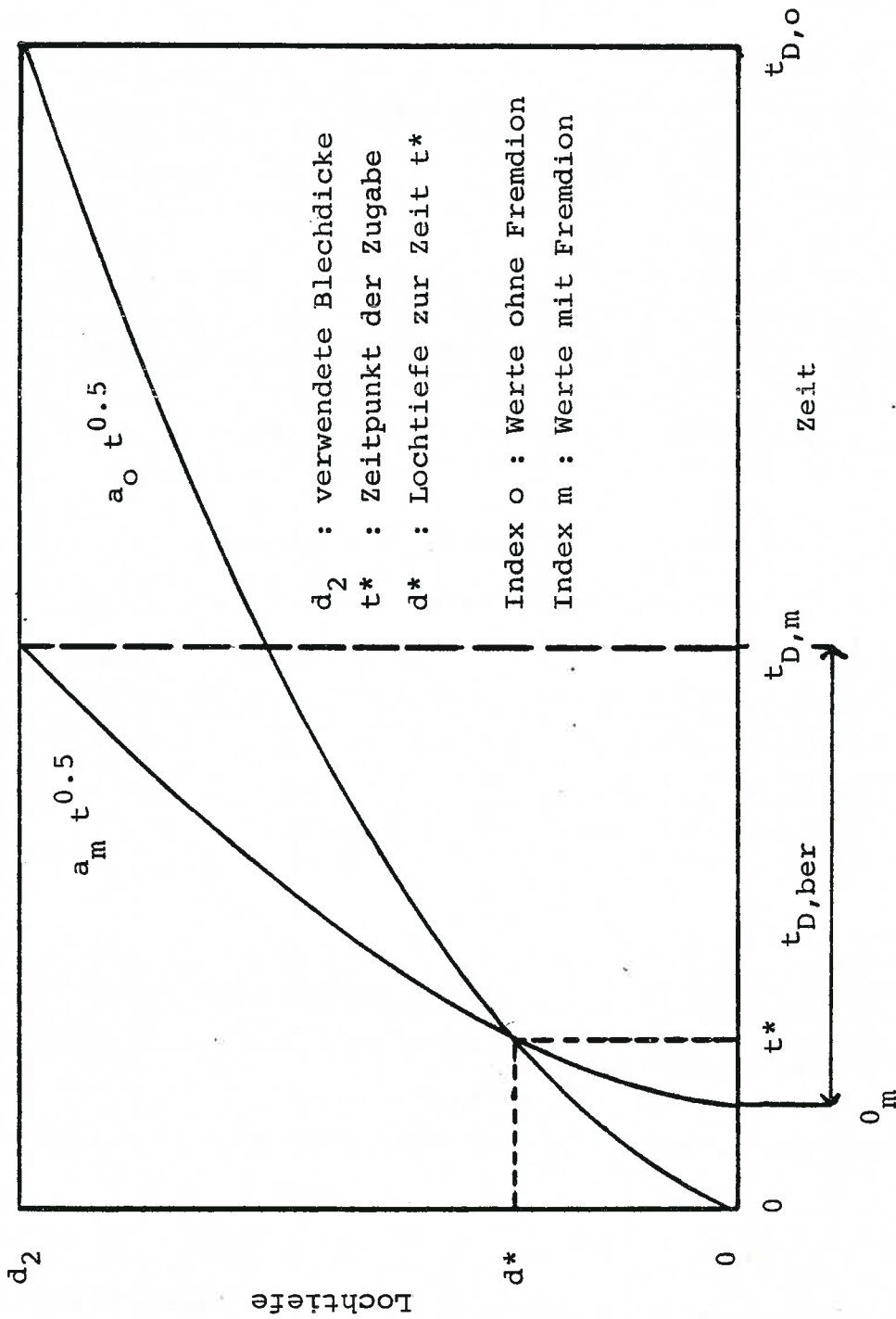


Abb. 31: Schematische Darstellung zur Berechnung der wahren Durchbruchzeit  $t_{D,ber}$  aus der gemessenen Durchbruchzeit  $t_{D,m}$  für die Experimente mit der Fremdionzugabe zur Zeit  $t^*$  (Erläuterung s. Text)

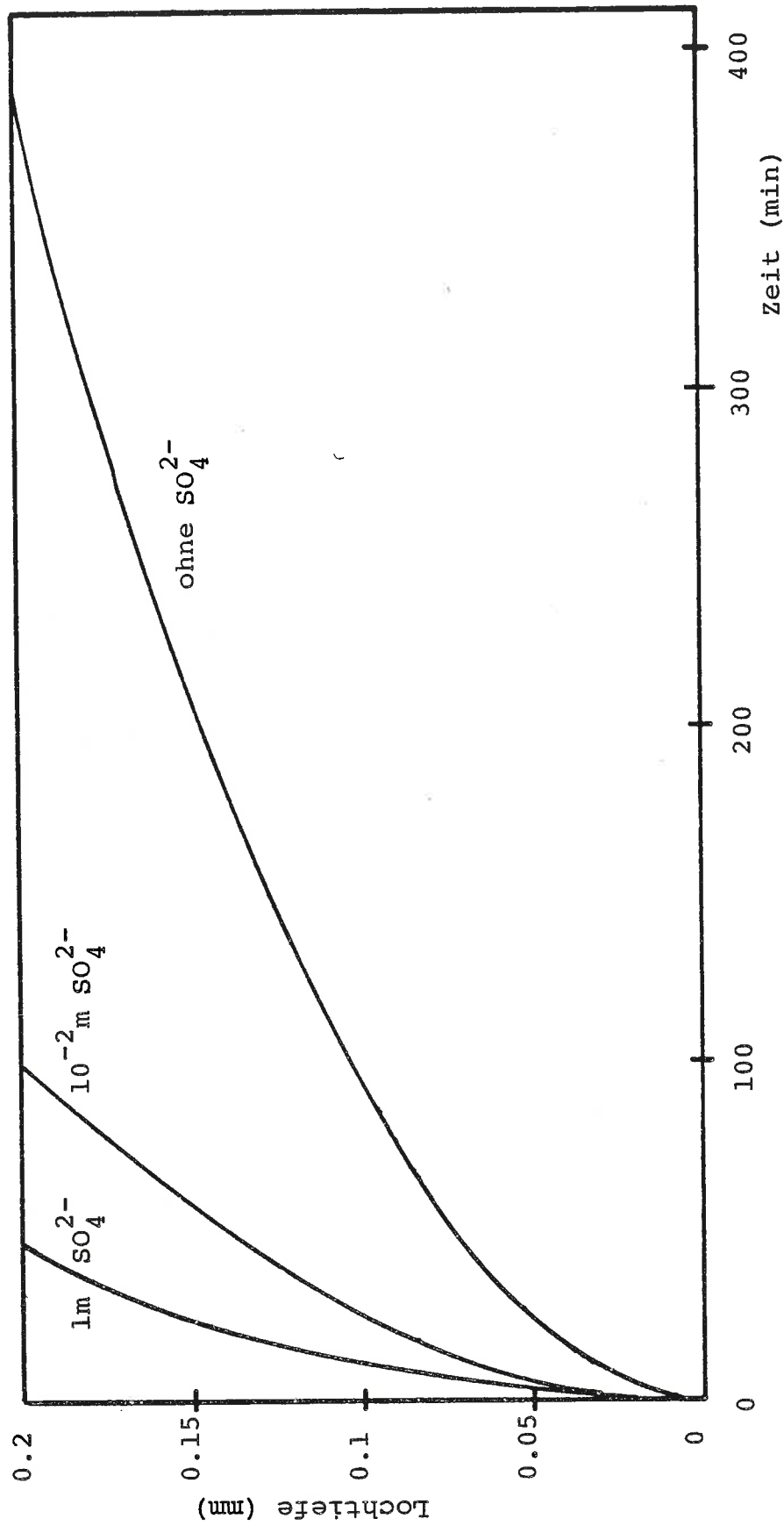


Abb. 32: Fremdioneneinfluss auf die Lochtiefe-Zeit-Kurve am Beispiel der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen  
(10<sup>-2</sup> m NaCl; -430 mV)

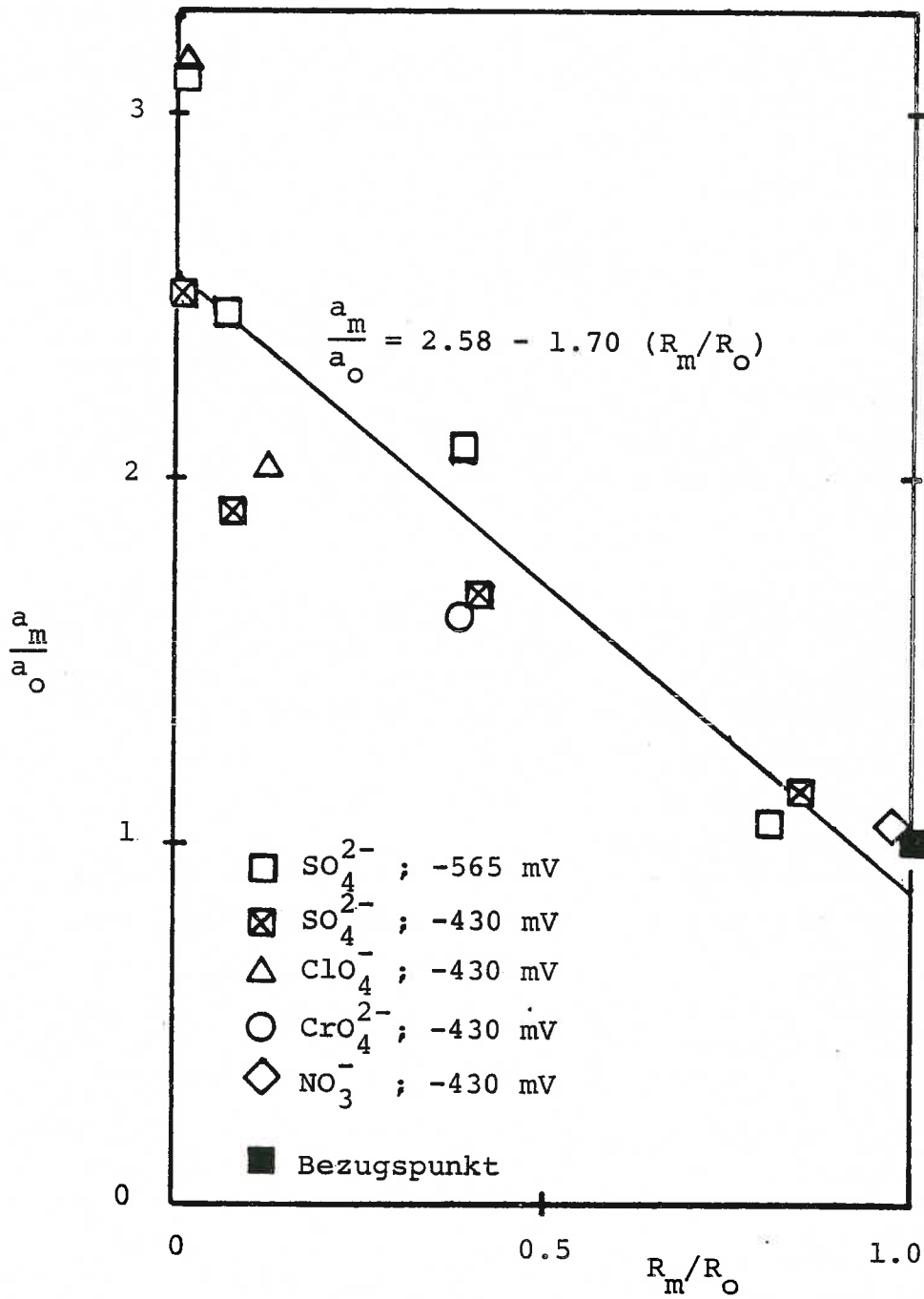


Abb. 33: Zusammenhang zwischen der normierten Konstante  $a$  (aus dem Lochwachstumsgesetz  $d = at^b$ ) und dem normierten Elektrolytwiderstand  $R$  ( $10^{-2}$  m NaCl; -565 und -430 mV)

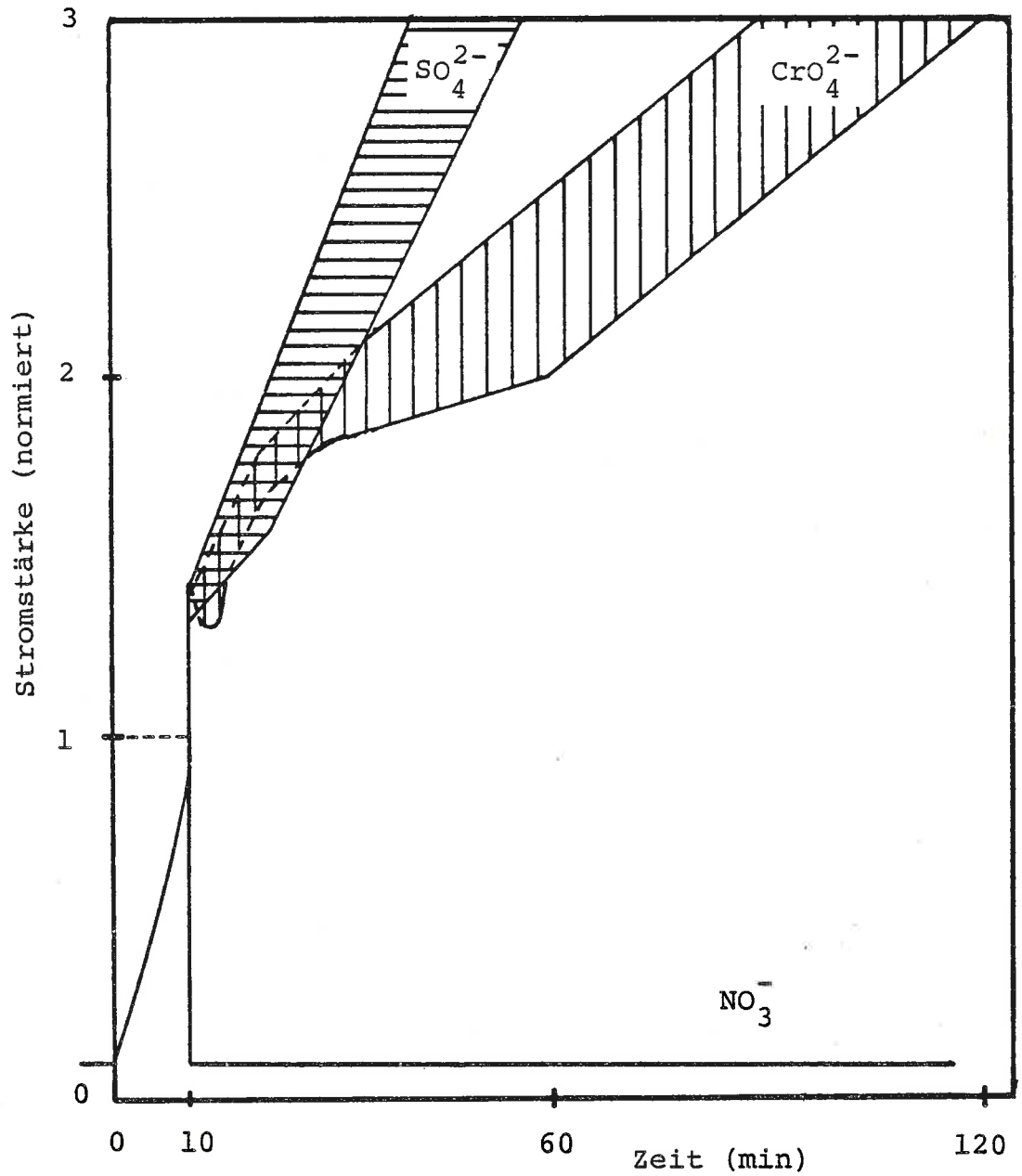


Abb. 34: Einfluss von Fremdionen auf den Verlauf der Stromstärke(normiert)-Zeit-Kurve nach der Zugabe ( $10^{-2}$  m NaCl, +  $10^{-2}$  m Na-Salz; -430 mV)

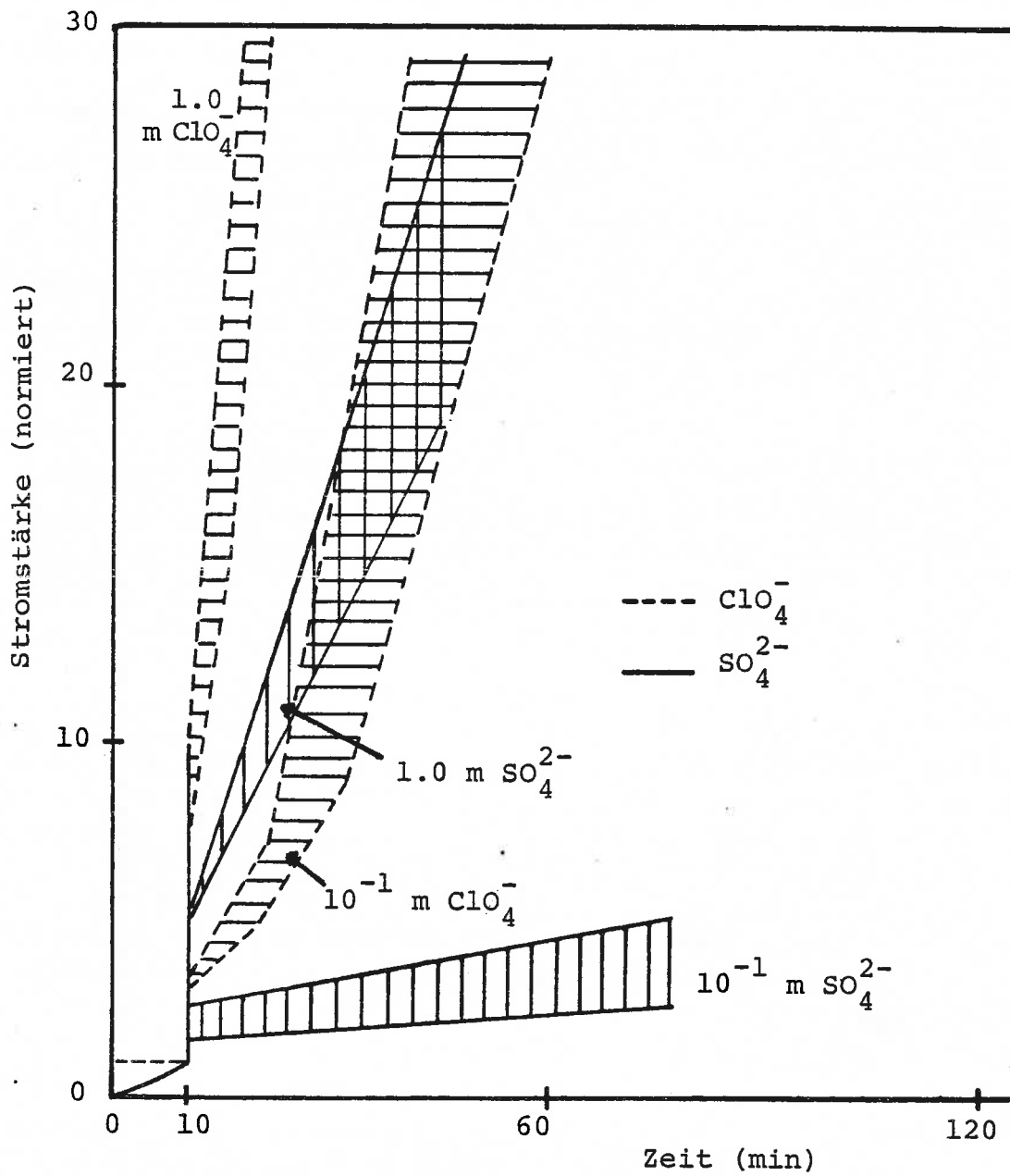


Abb. 35: Einfluss verschiedener Na-Sulfat und -Perchlorat-konzentrationen auf den Verlauf der Stromstärke (normiert)-Zeit-Kurve nach der Zugabe ( $10^{-2} \text{ m NaCl}$ , + Fremdionen;  $-430 \text{ mV}$ )



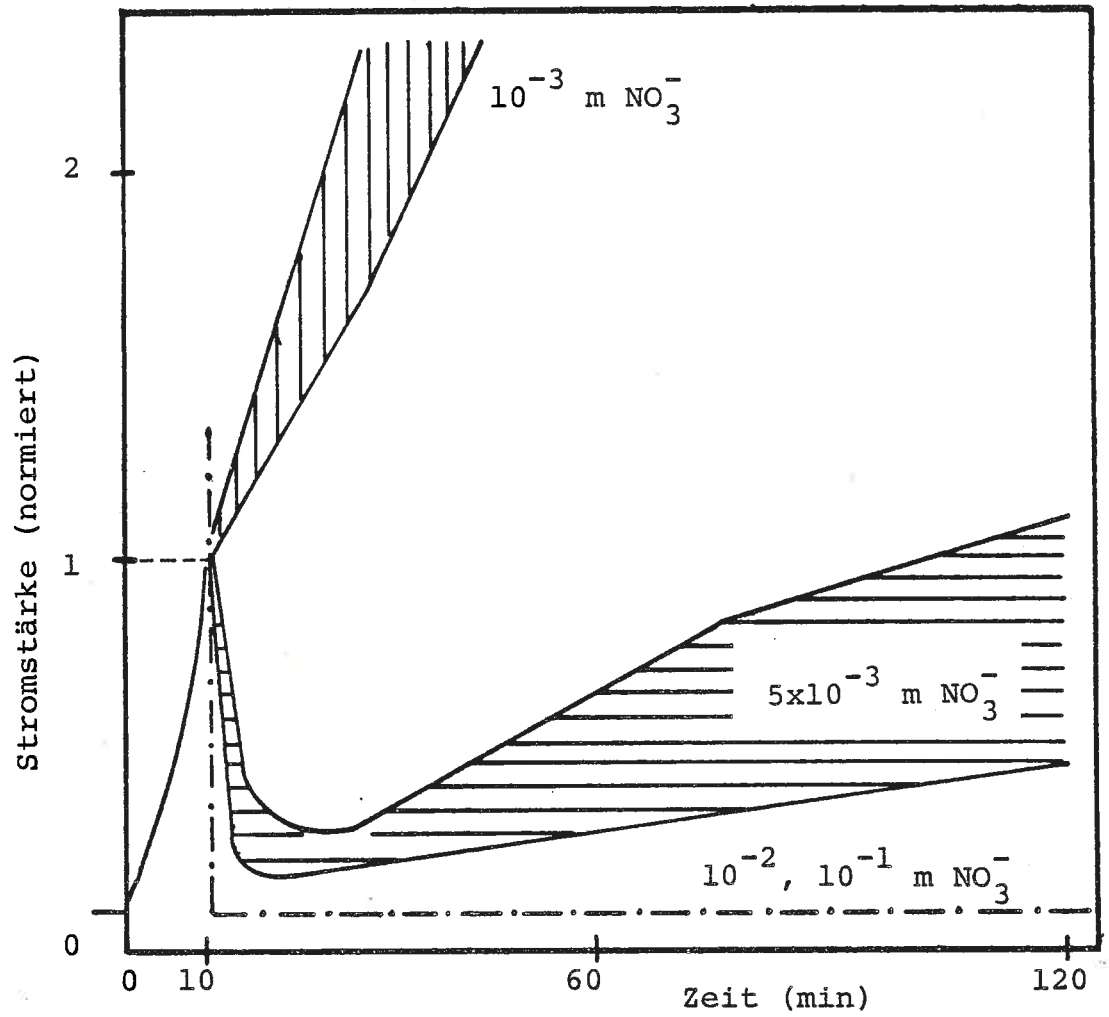


Abb. 36: Einfluss verschiedener Nitratkonzentrationen auf den Verlauf der Stromstärke (normiert)-Zeit-Kurve nach der Zugabe ( $10^{-2} \text{ m NaCl}$ , +  $\text{NO}_3^-$ ; -430 mV)

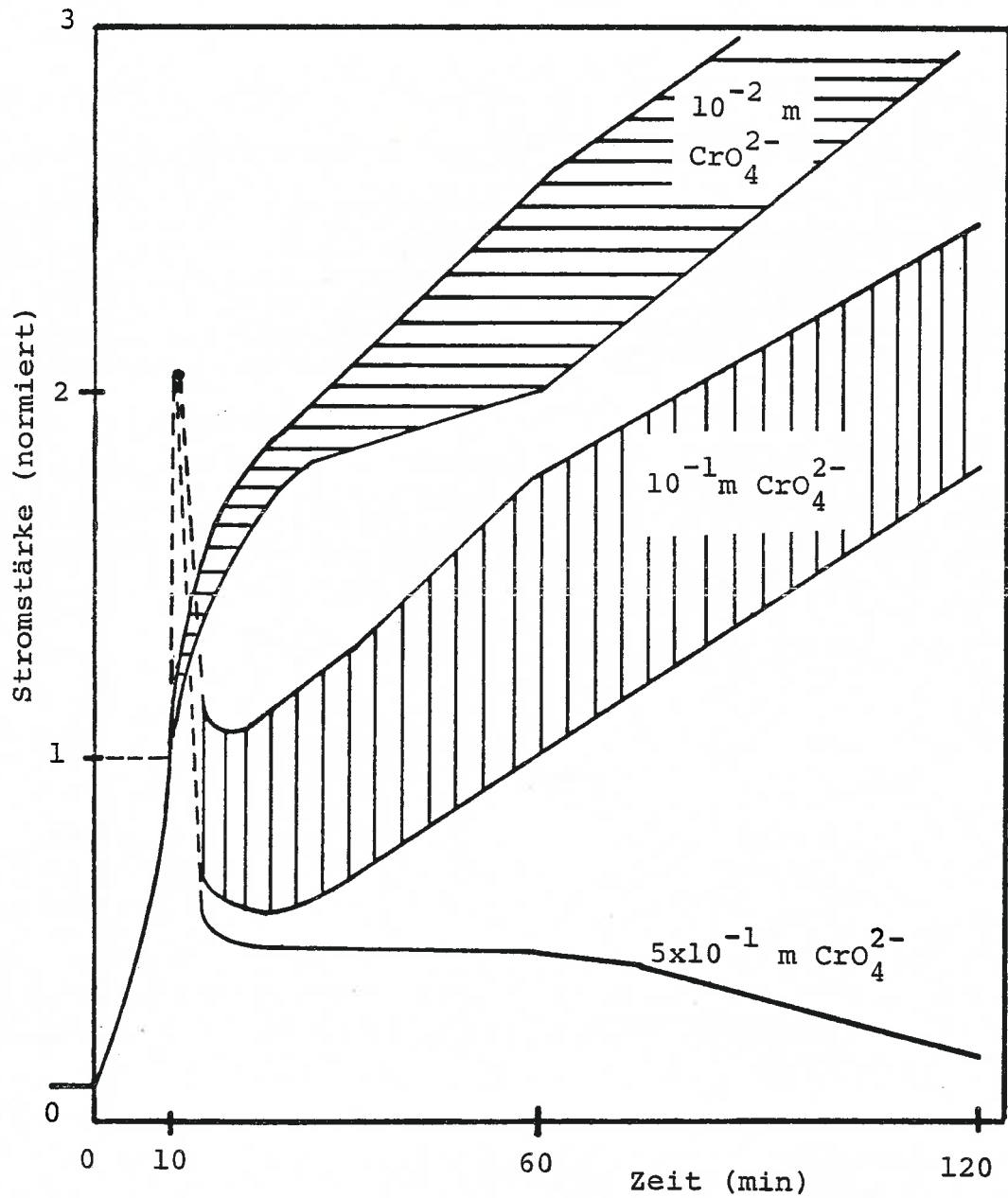


Abb. 37: Einfluss verschiedener Chromatkonzentrationen auf den Verlauf der Stromstärke (normiert)-Zeit-Kurve nach der Zugabe ( $10^{-2}$  m NaCl, +  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; -430 mV)

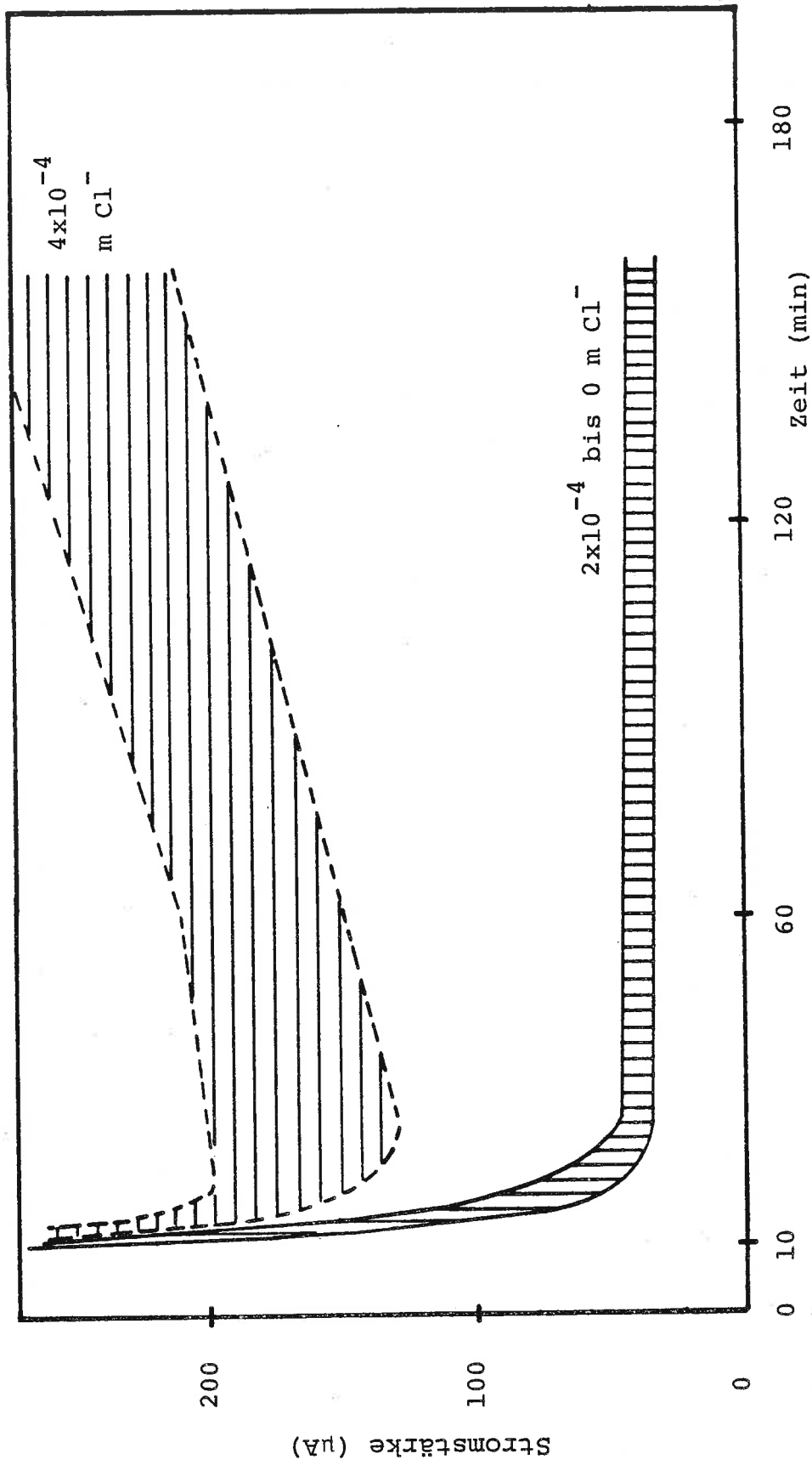


Abb. 38: Einfluss der Verminderung der Chloridkonzentration -bei gleichzeitigem Ersatz durch Perchlorat- auf den Verlauf der Stromstärke-Zeit-Kurve (Elektrolytaustauschexperiment)  
(Ausgangslösung:  $10^{-2} \text{ m NaCl}$ ;  $-430 \text{ mV}$ )

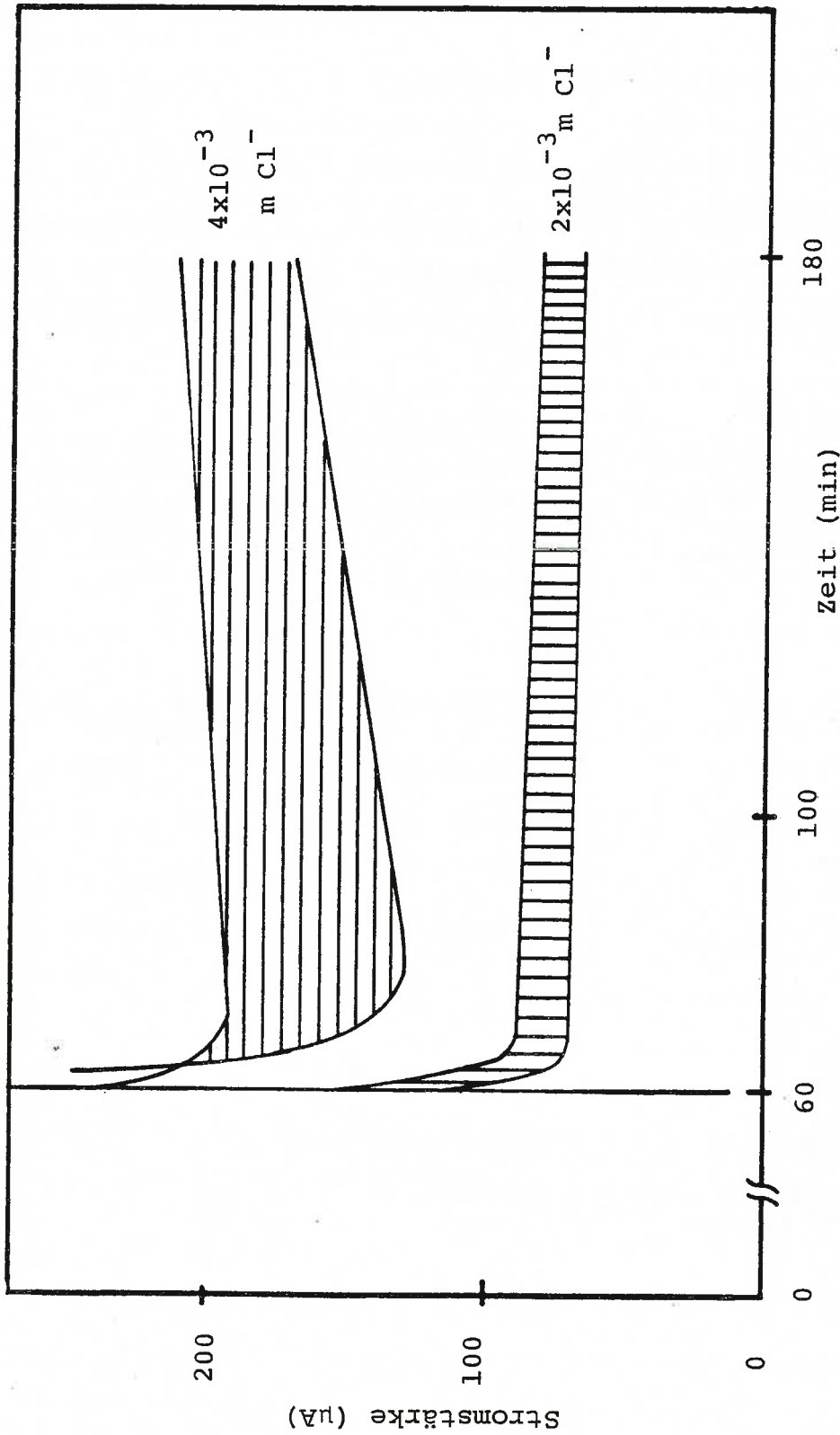


Abb. 39: Einfluss der Verminderung der Chloridkonzentration -bei gleichzeitigem Ersatz durch Perchlorat- auf den Verlauf der Stromstärke-Zeit-Kurve (Elektrolyttauschauchexperiment)  
(Ausgangslösung:  $10^{-2} \text{ m NaCl}$ ;  $-565 \text{ mV}$ )

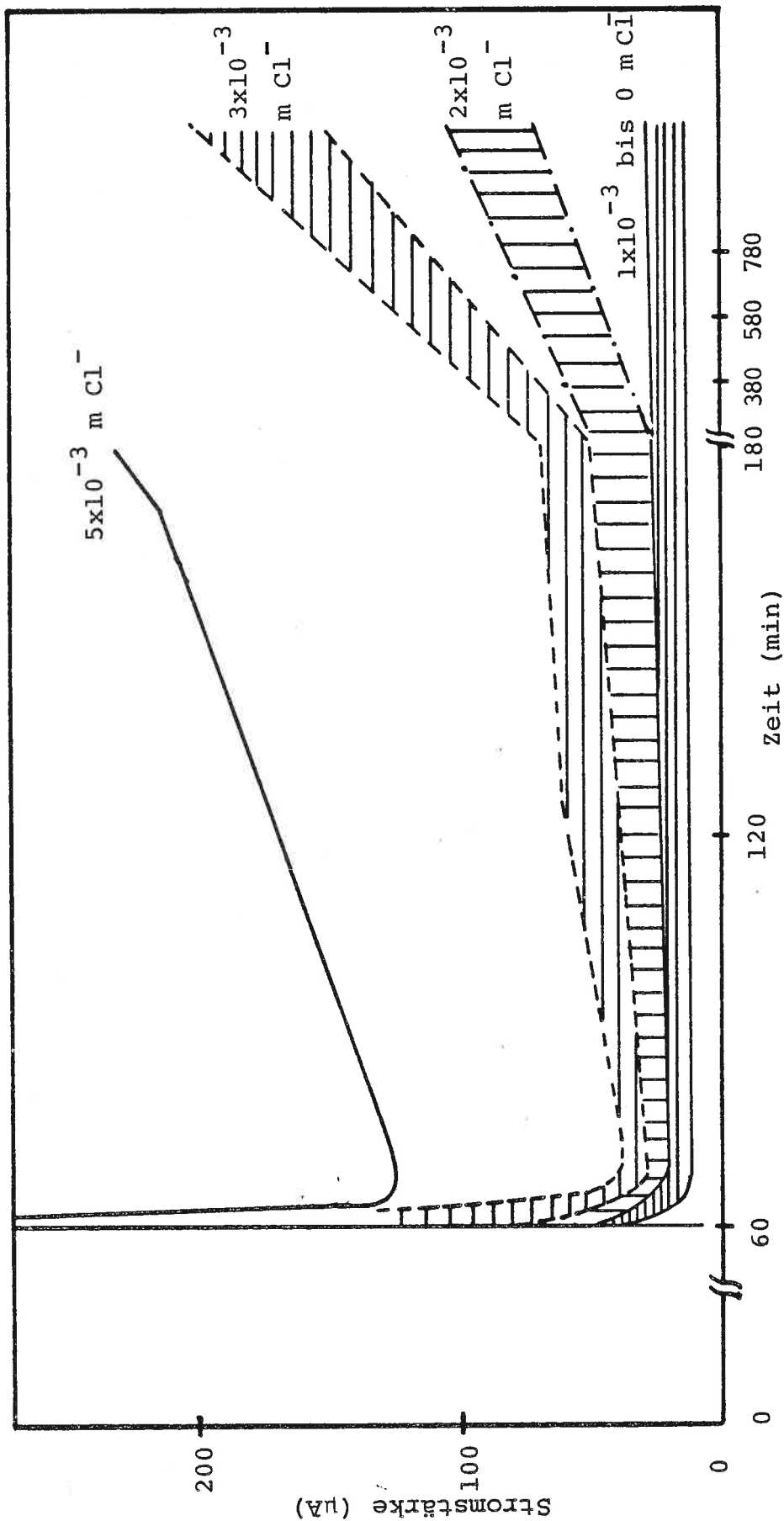


Abb. 40: Einfluss der Verminderung der Chloridkonzentration auf den Verlauf der Stromstärke-Zeit-Kurve  
(Ausgangslösung:  $10^{-2} \text{ m NaCl}$ ;  $-565 \text{ mV}$ )

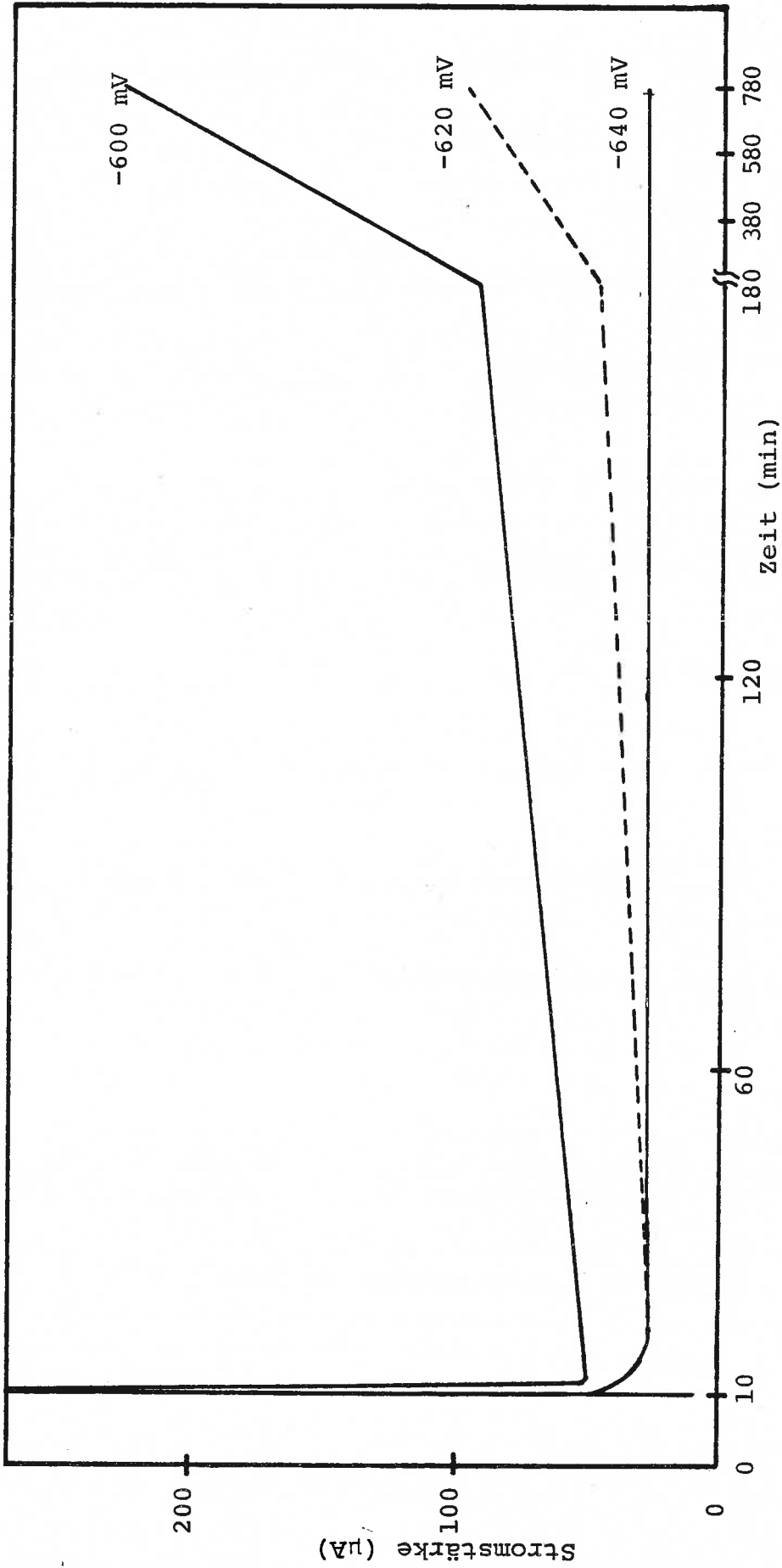


Abb. 41: Verlauf der Stromstärke-Zeit-Kurve nach schnellem Absenken des Potentials (Potentialsprungexperiment) ( $10^{-2}$  m NaCl; Ausgangspotential: -430 mV)

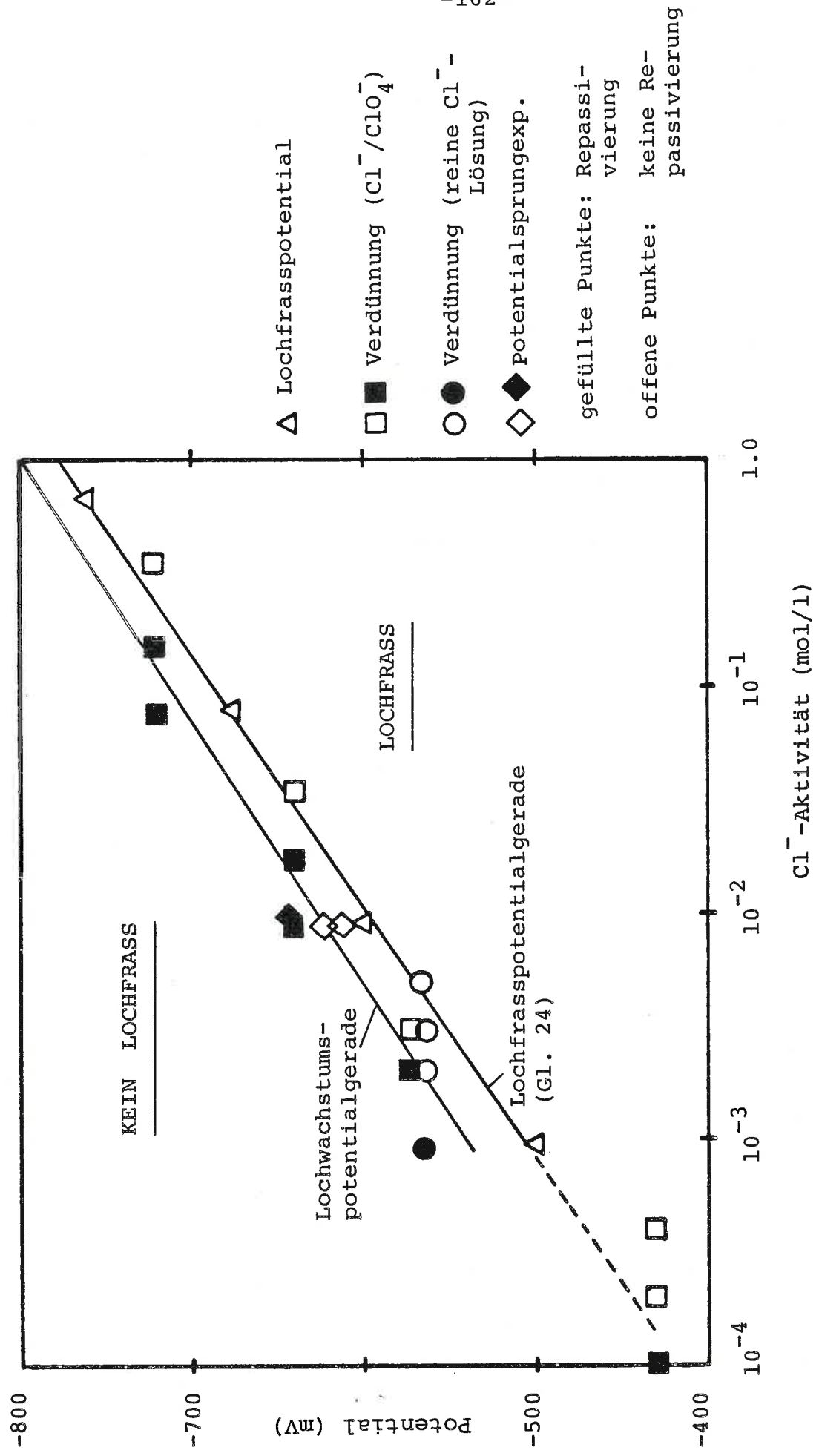


Abb. 42: Abhängigkeit des Lochwachstums- und des Lochfrasspotentials von der Aktivität der Chloridionen (zusammengefasste Darstellung verschiedener Experimente)

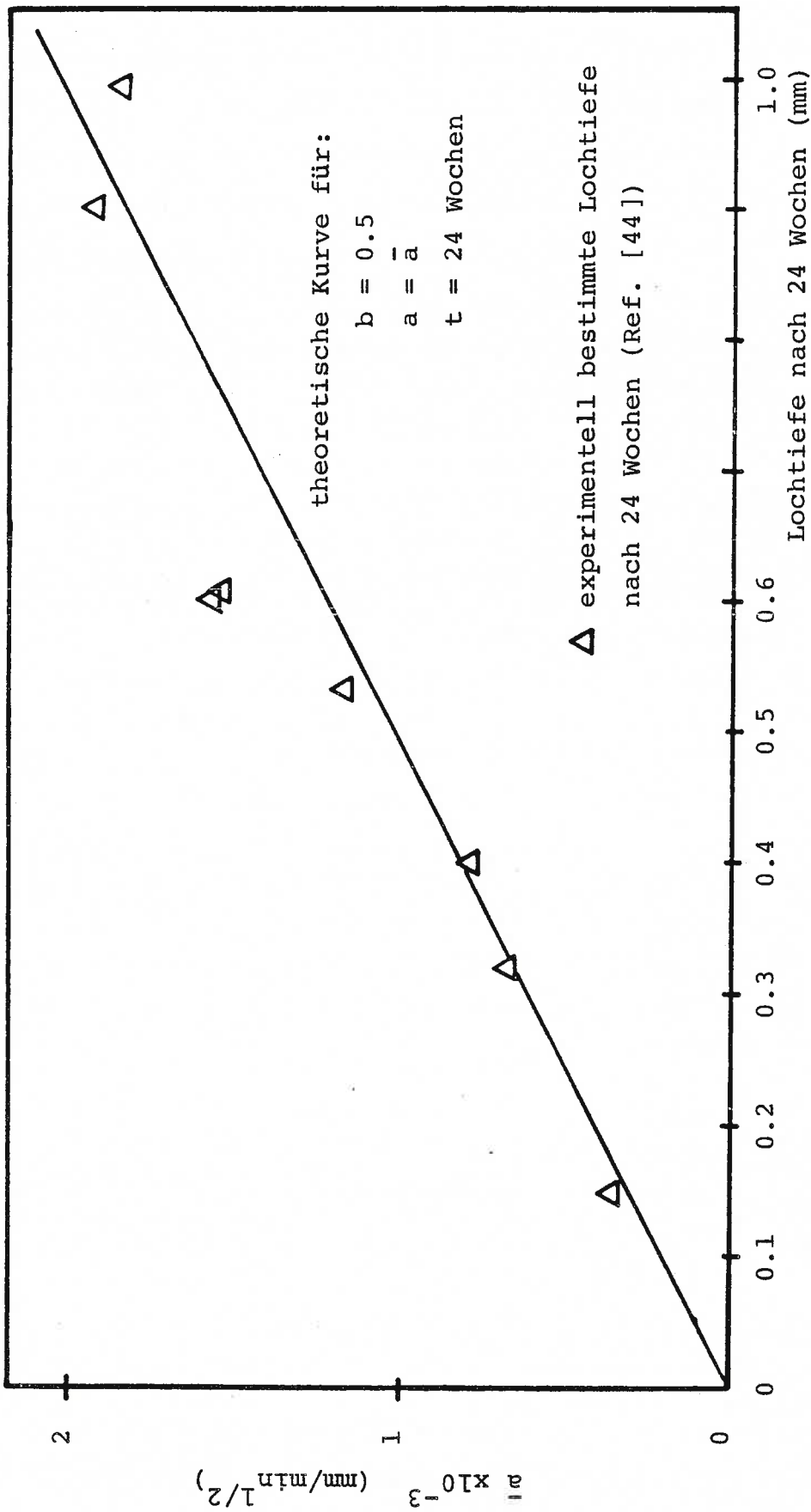


Abb. 43: Vergleich der aus den aussenstromlosen Versuchen berechneten Werte  $\bar{a}$  mit der theoretischen Kurve in Abhängigkeit der Lochtiefe nach 24 Wochen



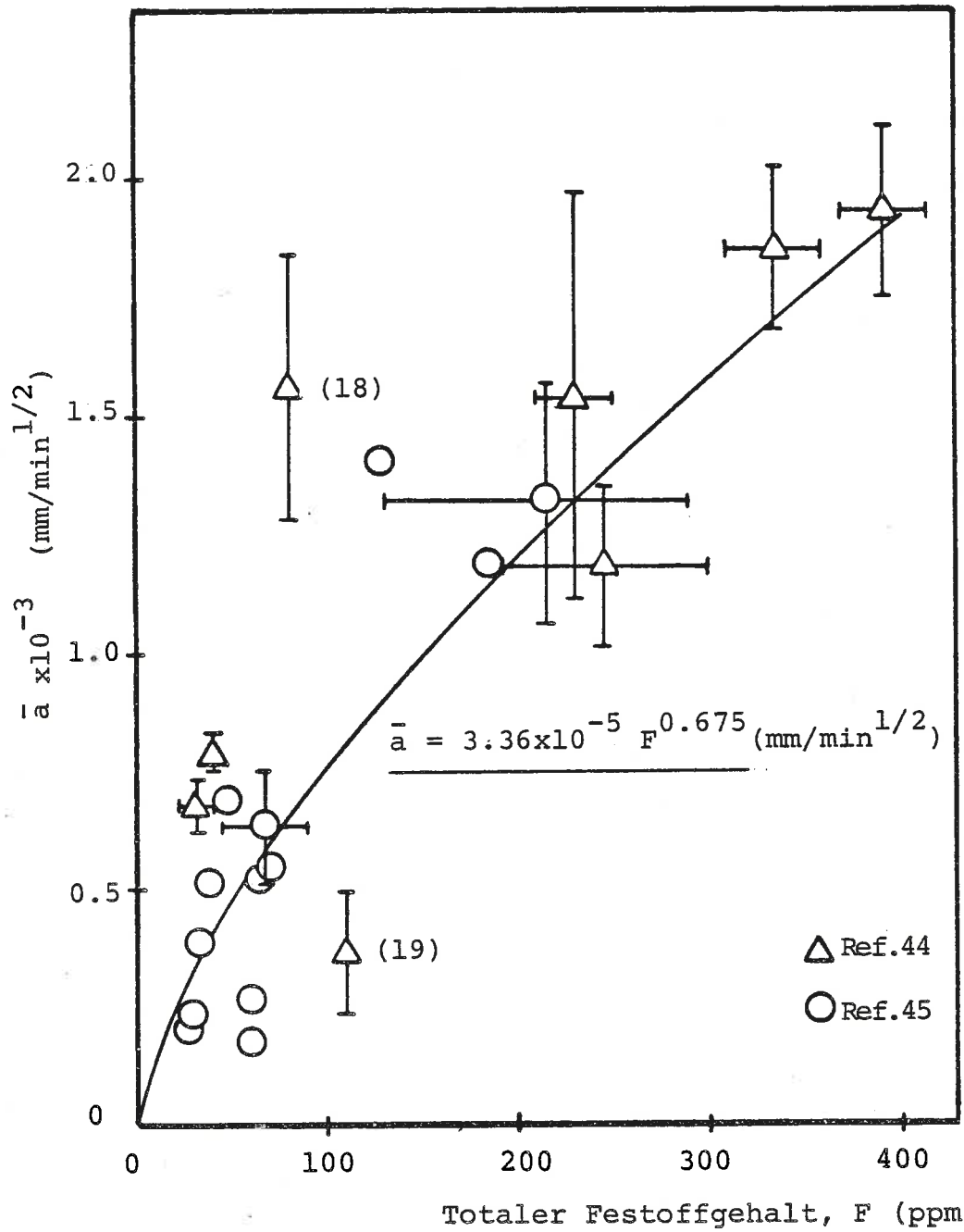


Abb. 44: Abhängigkeit der Grösse  $\bar{a}$  vom totalen Festoffgehalt F des Trinkwassers

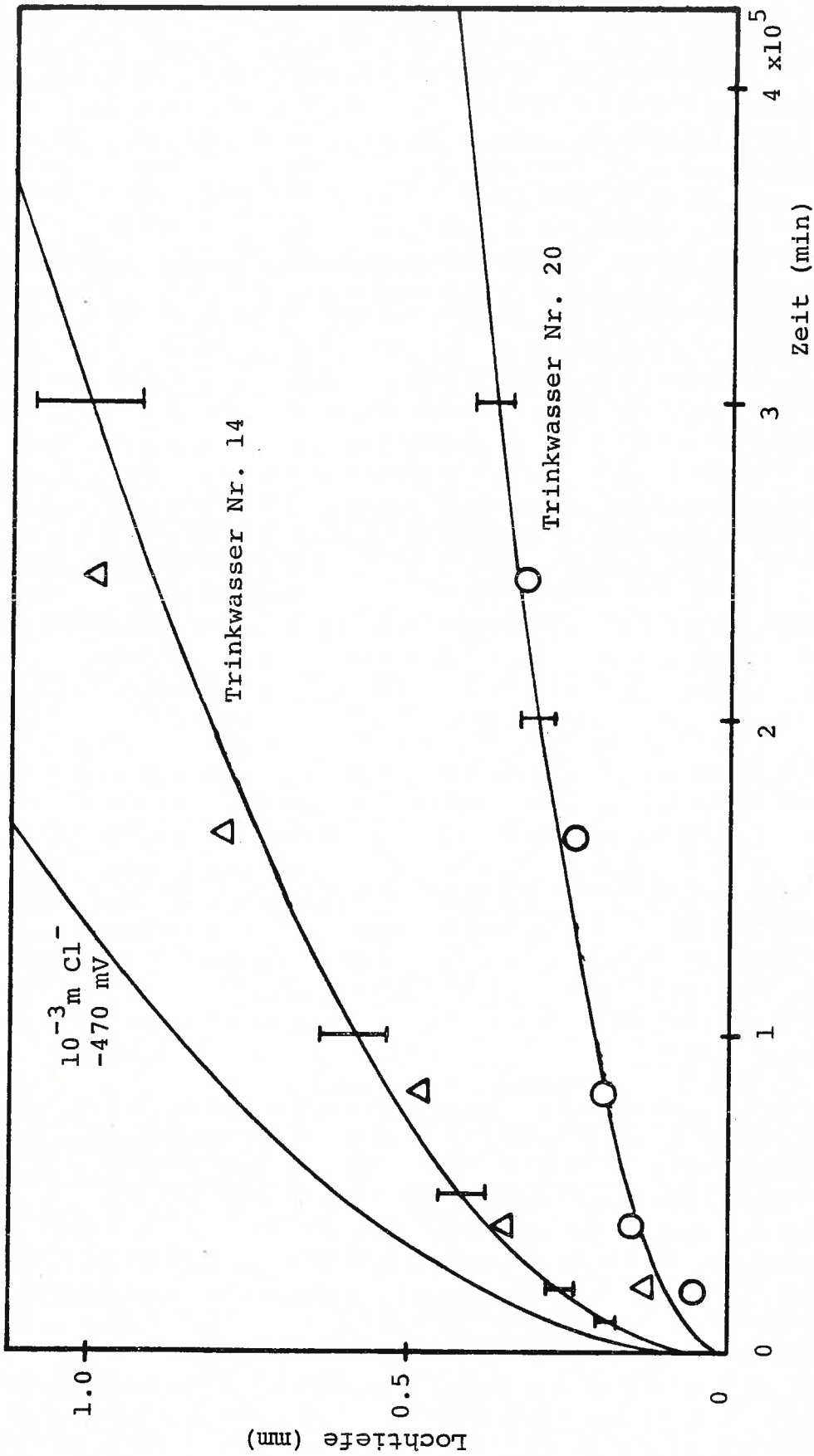


Abb. 45: Vergleich der berechneten Lochtiefe-Zeit-Kurve für zwei verschiedene Trinkwässer mit den experimentell bestimmten Werten (ausenstromlos, Ref. [44]) und der Vergleich dieser Kurven mit der Lochtiefe-Zeit-Kurve für die  $10^{-3} \text{ m NaCl}$ -Lösung bei -470 mV (potentiostatisch, eigene Messung)

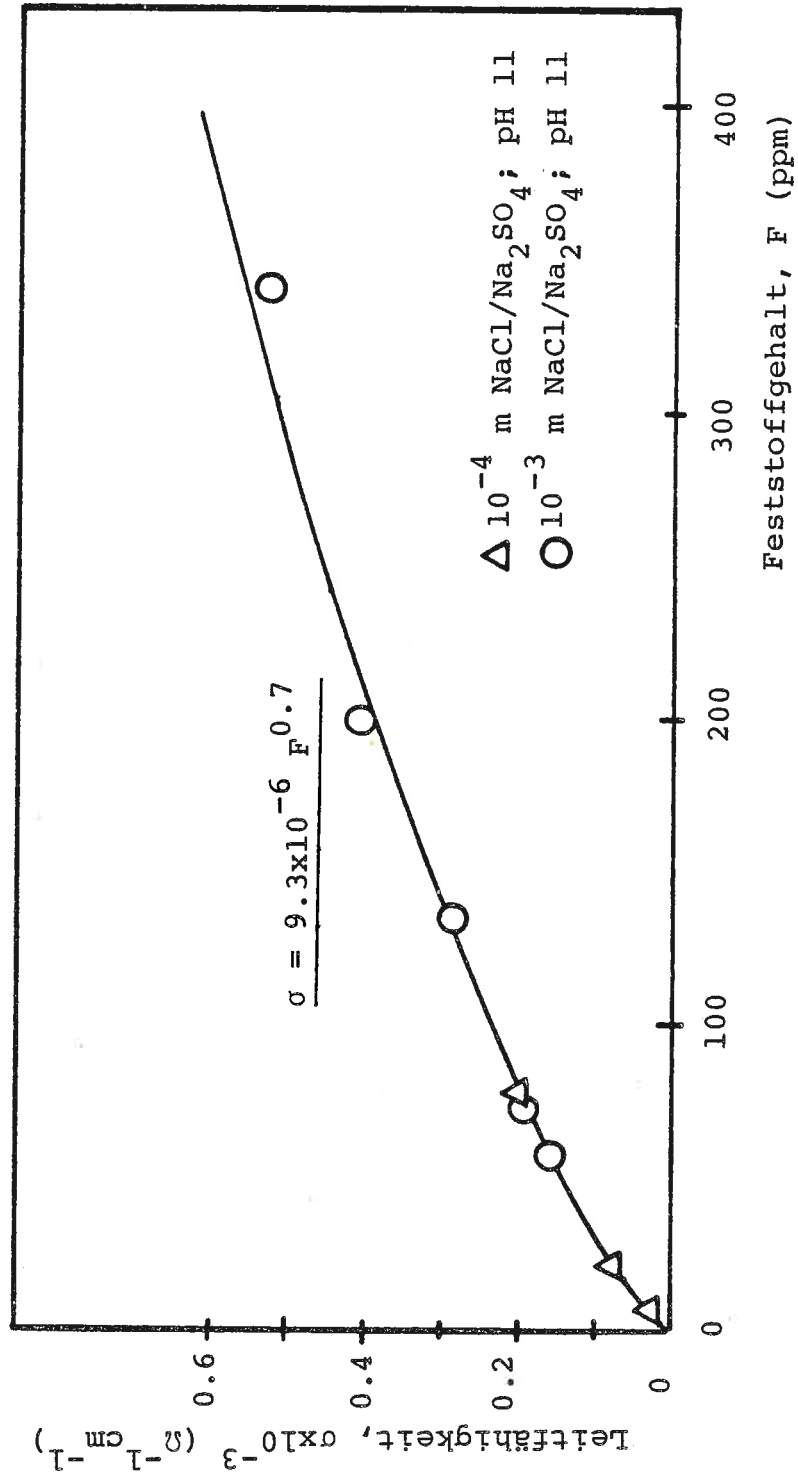


Abb. 46: Abhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma$  vom Feststoffgehalt  $F$

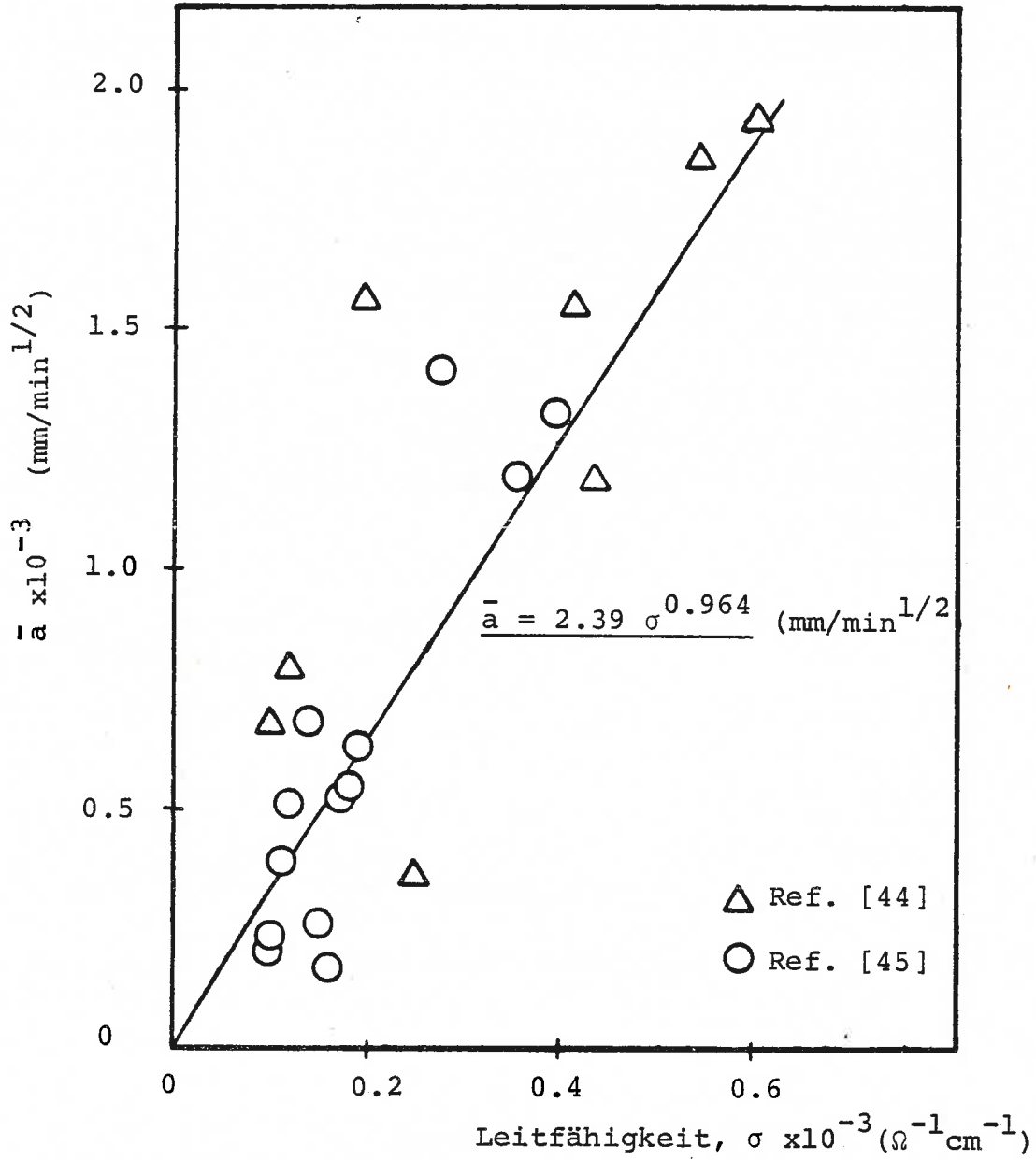


Abb. 47: Abhängigkeit der Grösse  $\bar{a}$  von der mittleren Leitfähigkeit  $\sigma$  bei verschiedenen Trinkwässern

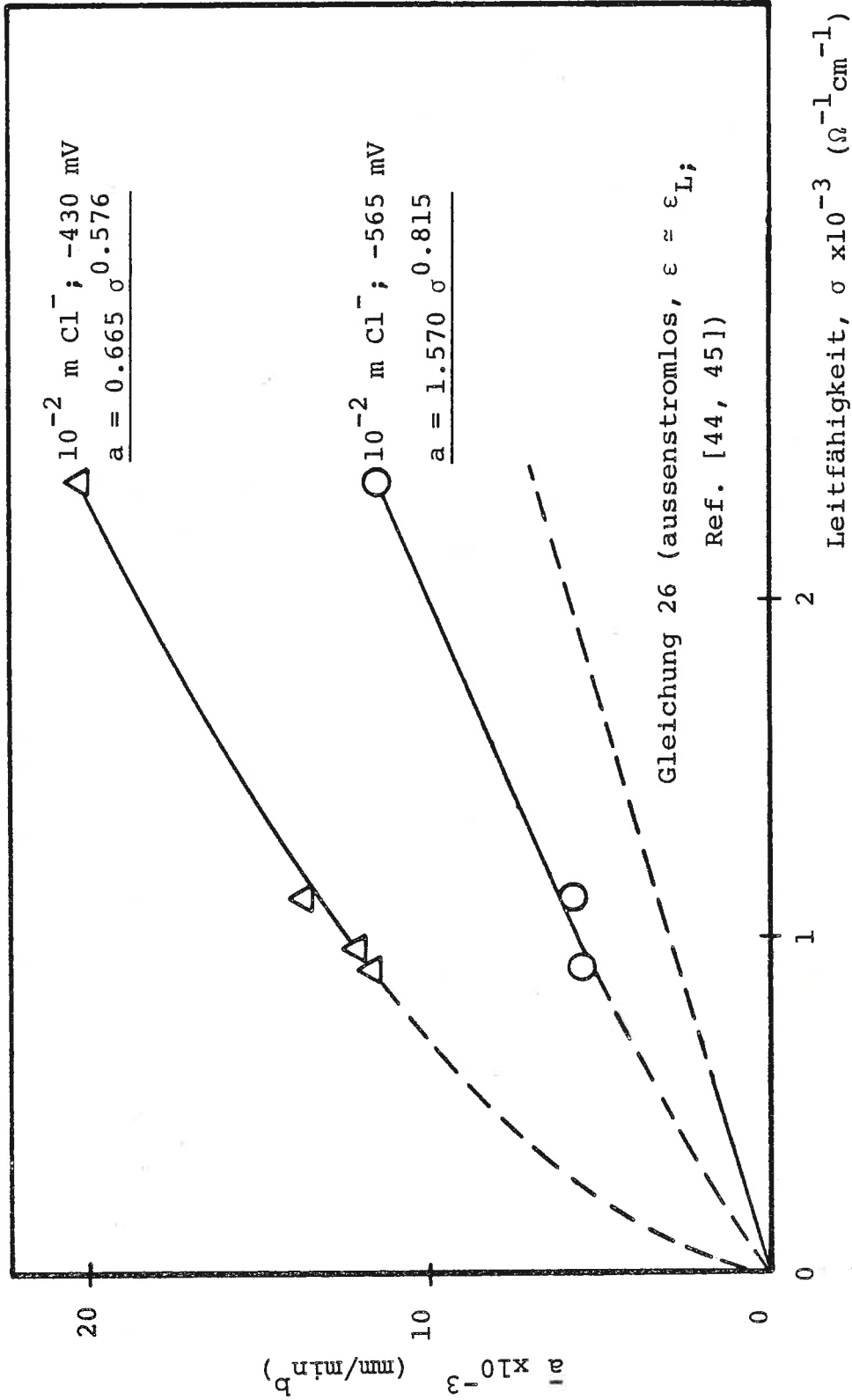


Abb. 48: Einfluss der Leitfähigkeit und des Potentials auf die Grösse a; Vergleich zwischen den eigenen und den Literaturresultaten

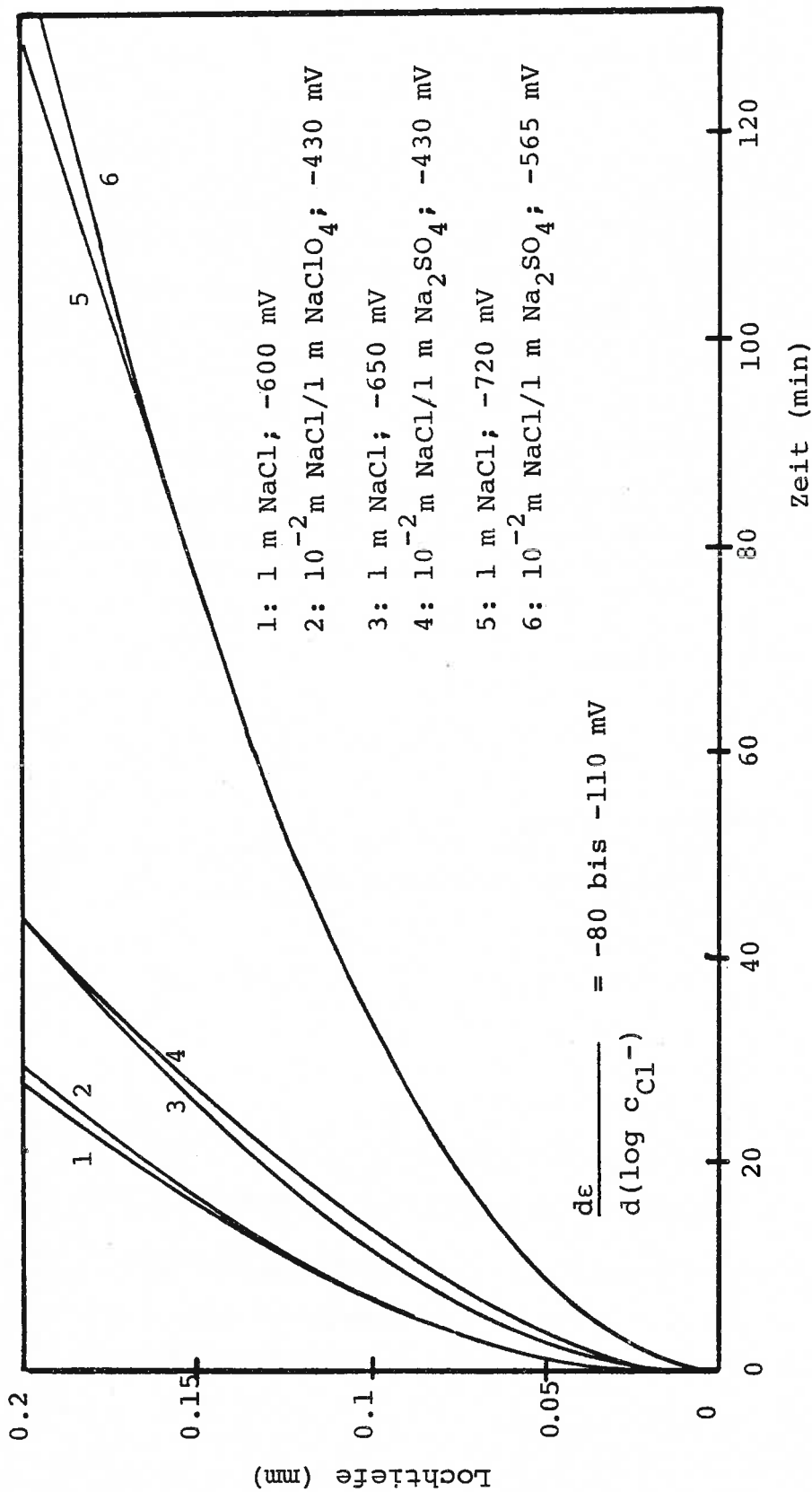


Abb. 49: Vergleich der Lochtiefe-Zeit-Kurve für verschiedene Potential/Chlorid-Kombinationen bei gleichem Elektrolytwiderstand (Erläuterung s. Text)

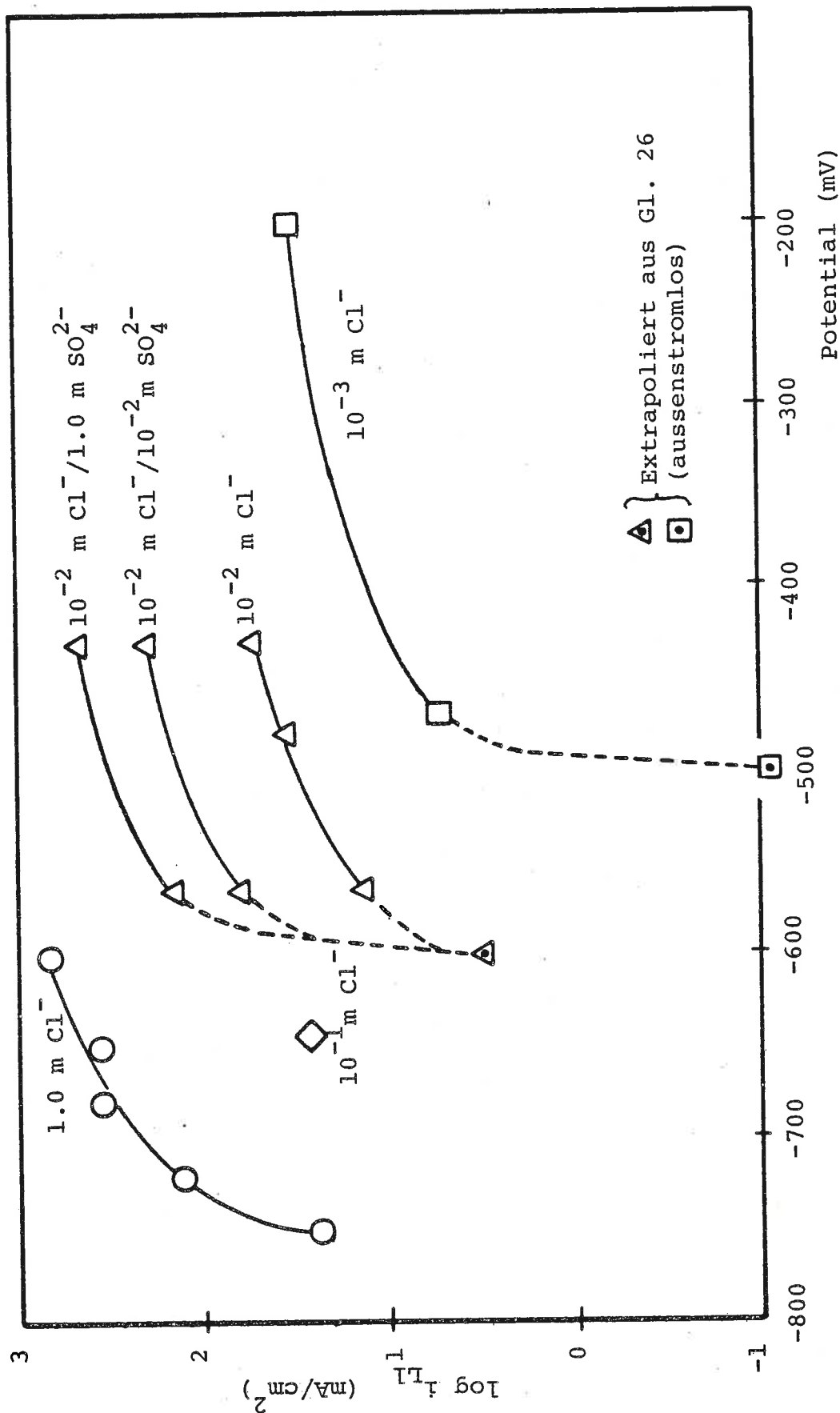


Abb. 50: Potential-, Chlorid- und Fremdioneneinfluss auf die Lochstromdichte bei  $d = 0.05$  mm ( $i_{L1}$ );  $i_{L1}$  berechnet nach Gl. 34 (Erläuterung s. Text)

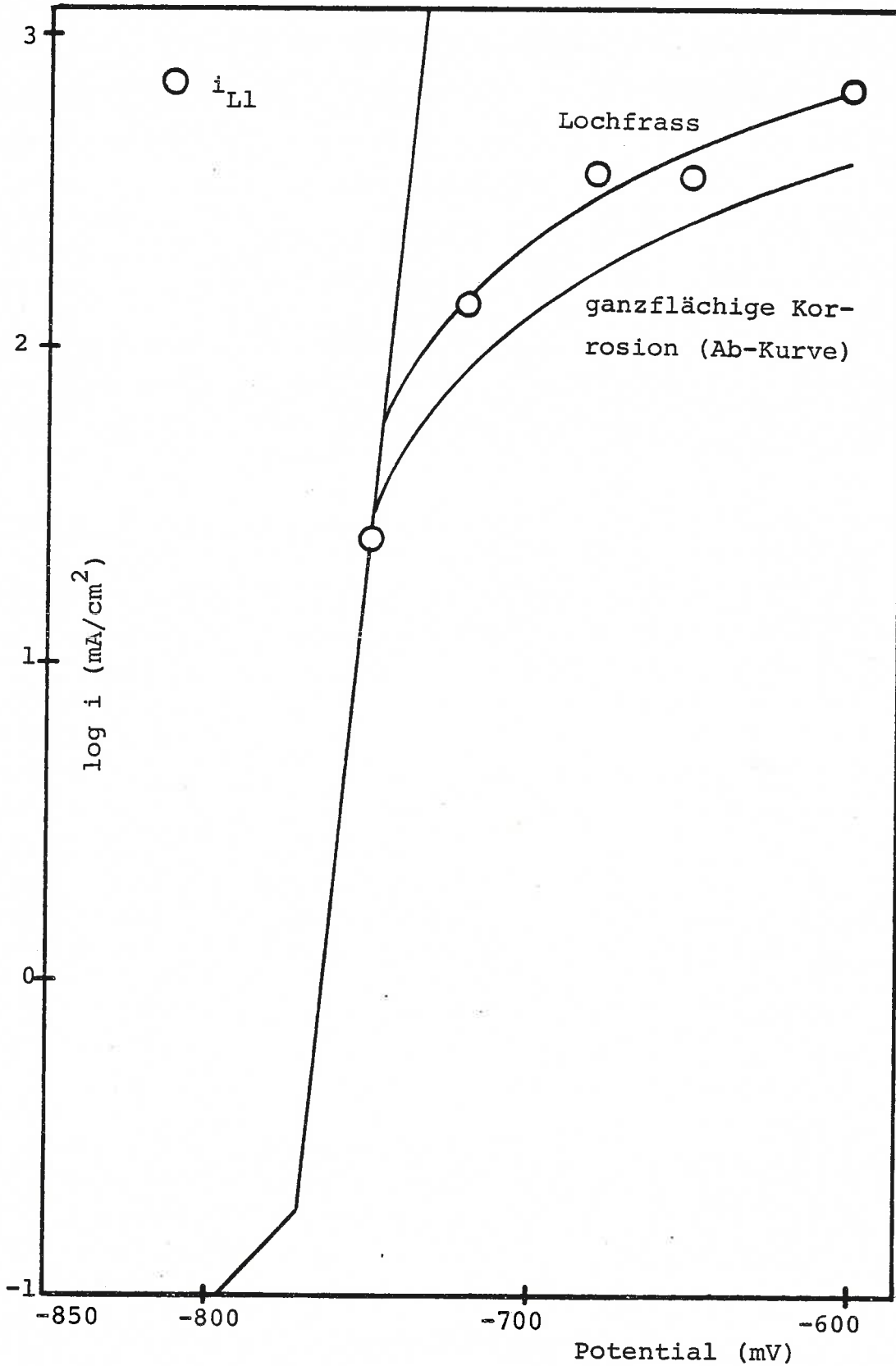


Abb. 51: Vergleich der Stromdichte-Potentialabhängigkeit für lokal und ganzflächig korrodierende Proben (1.0 m NaCl; pH 11)



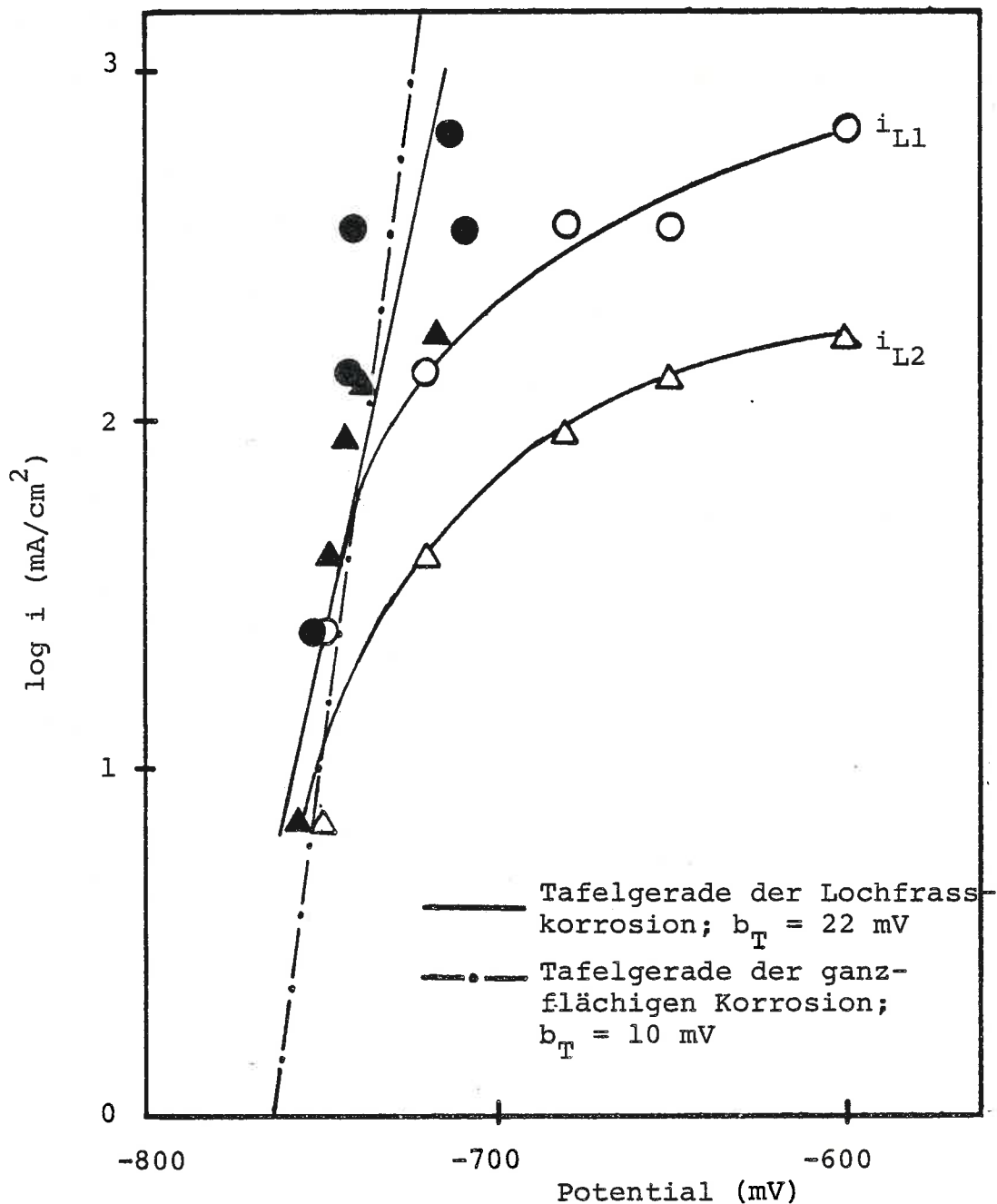


Abb. 52: Lochstromdichte-Potentialabhängigkeit in der 1 m NaCl-Lösung, pH 11

Offene Punkte: experimentell bestimmte Werte

Gefüllte Punkte: um den ohmschen Spannungsabfall korrigierten Werte

(Erläuterung s. Text)

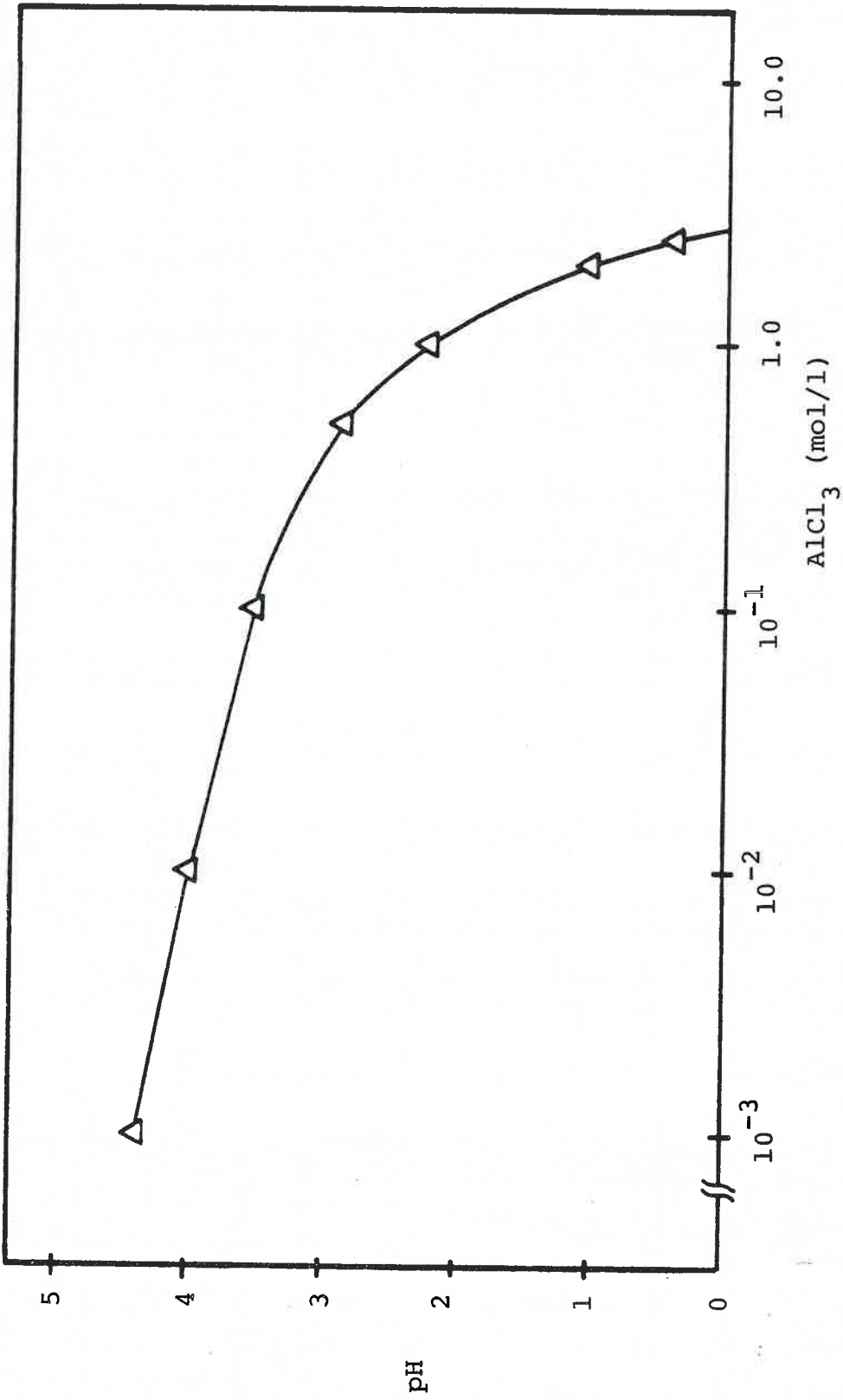


Abb. 53: Abhängigkeit des pH-Wertes von der AlCl<sub>3</sub>-Konzentration

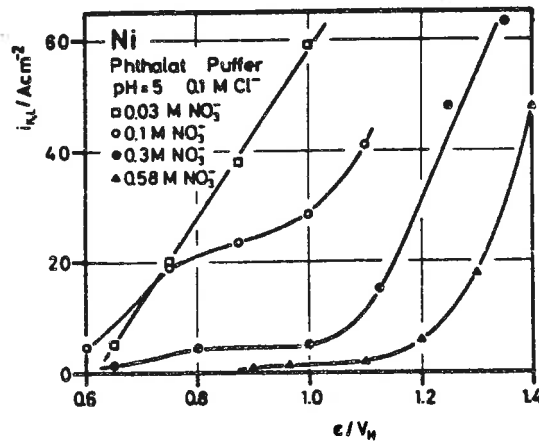


Abb. 54: Abhängigkeit der Lochstromdichte für Nickel vom Potential bei verschiedenen  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen in Phthalatpuffer  $\text{pH} = 5 + 0.1 \text{ m Cl}^-$  (nach Weners [64])

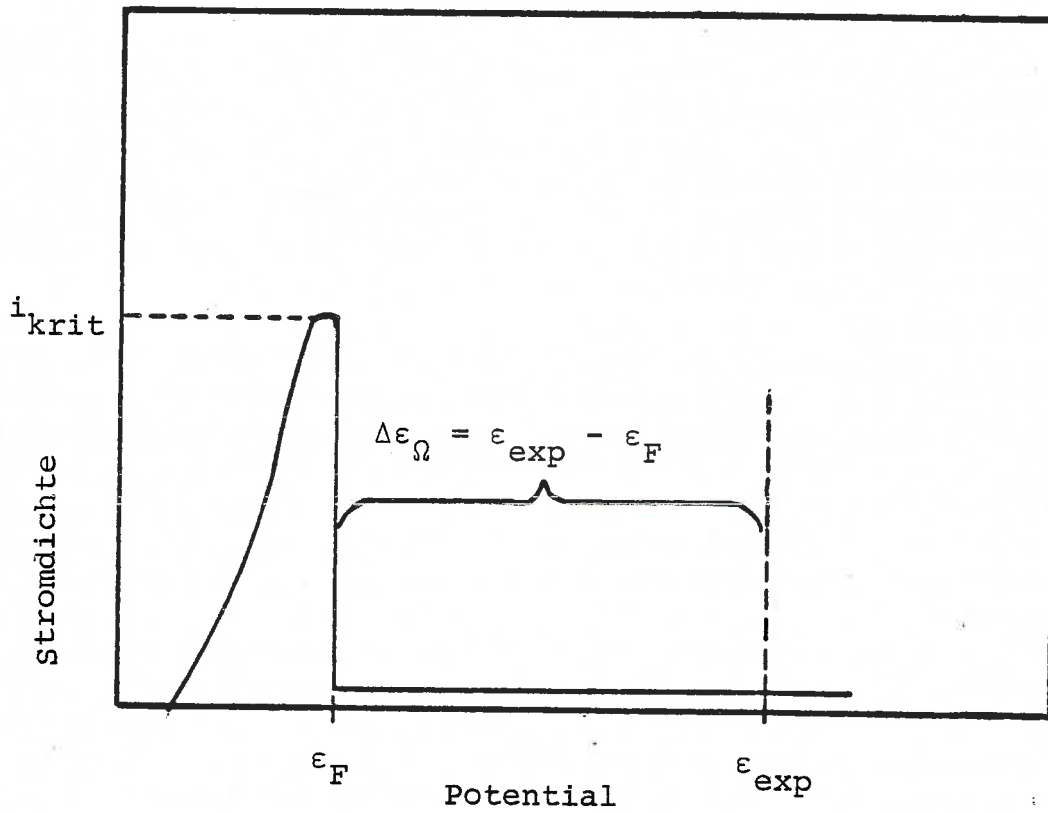


Abb. 55: Modellvorstellung über die Lochfrasskorrosion nach Engell, Stolica, Herbsleb und Frank (Erläuterung s. Text)

$\epsilon_{exp}$  : experimentelles oder potentiostatisch vorgegebenes Potential

$\epsilon_F$  : Fladepotential

$\Delta\epsilon_\Omega$  : Potentialabfall

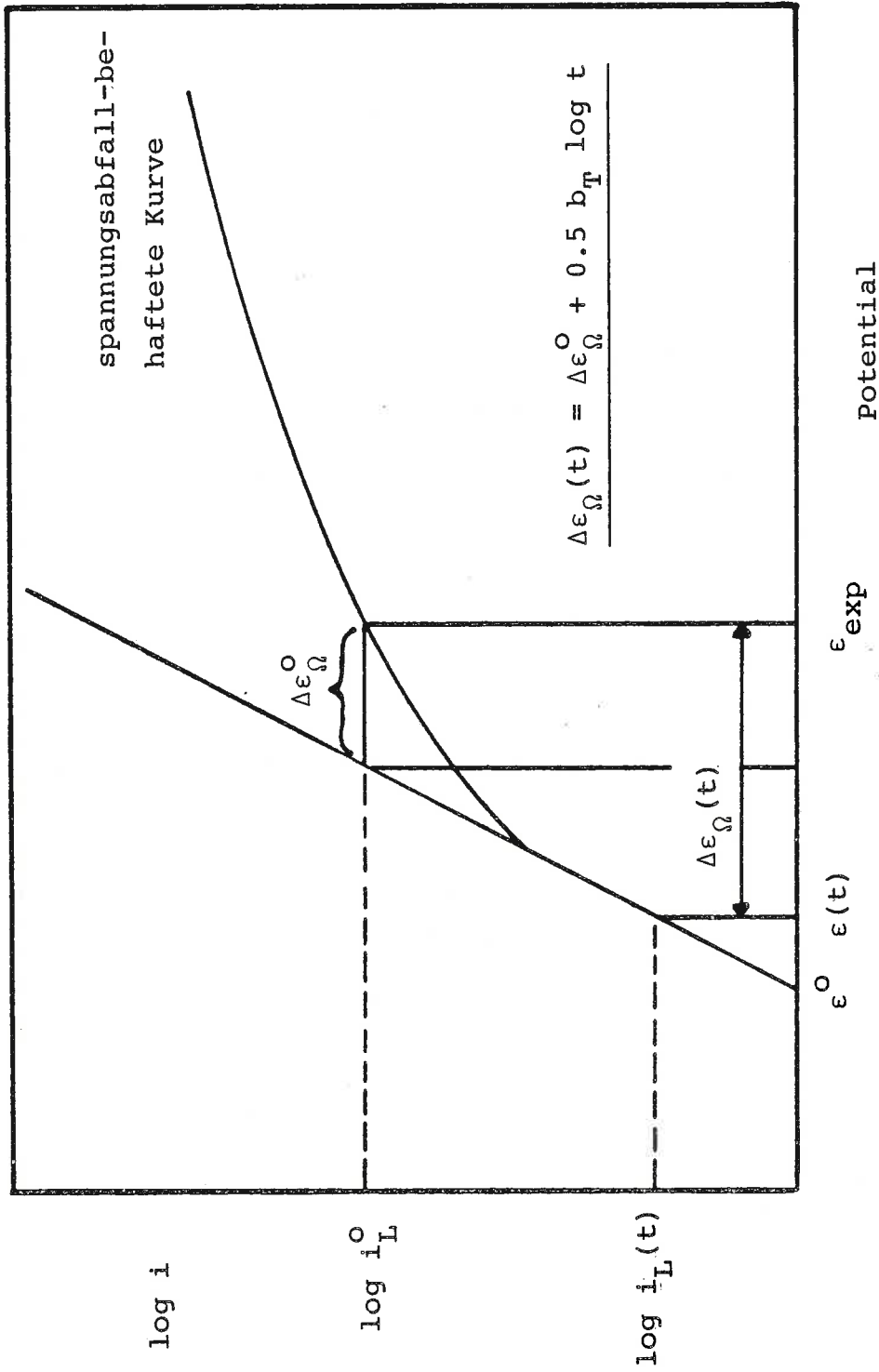


Abb. 56: Eigene Modellvorstellung zum Einfluss der Zeit auf die Lochstromdichte; schematische Darstellung (Erläuterung s. Text)

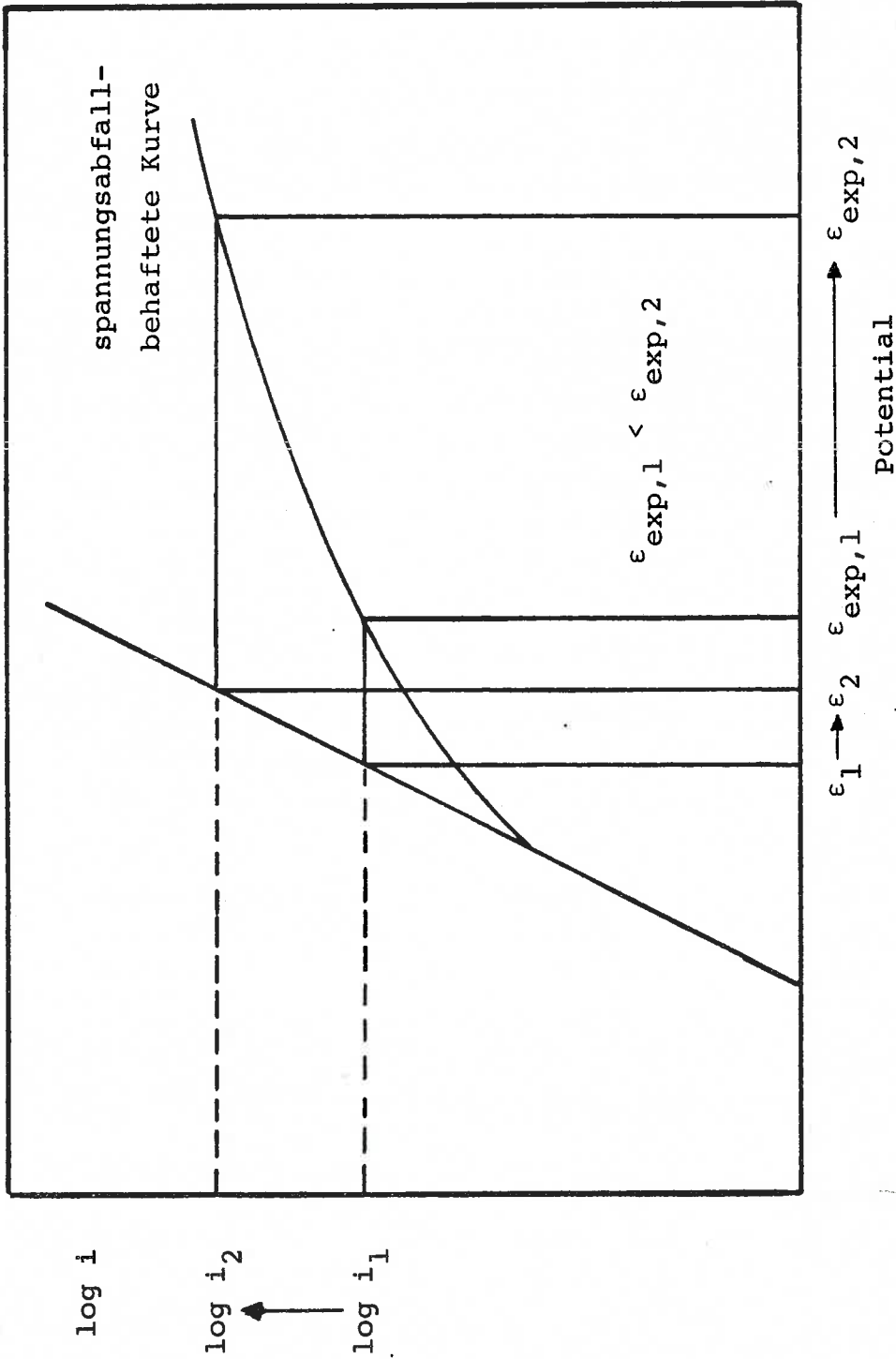


Abb. 57: Eigene Modellvorstellung zum Einfluss des Potentials auf die Lochstromdichte; schematische Darstellung (Erläuterung s. Text)

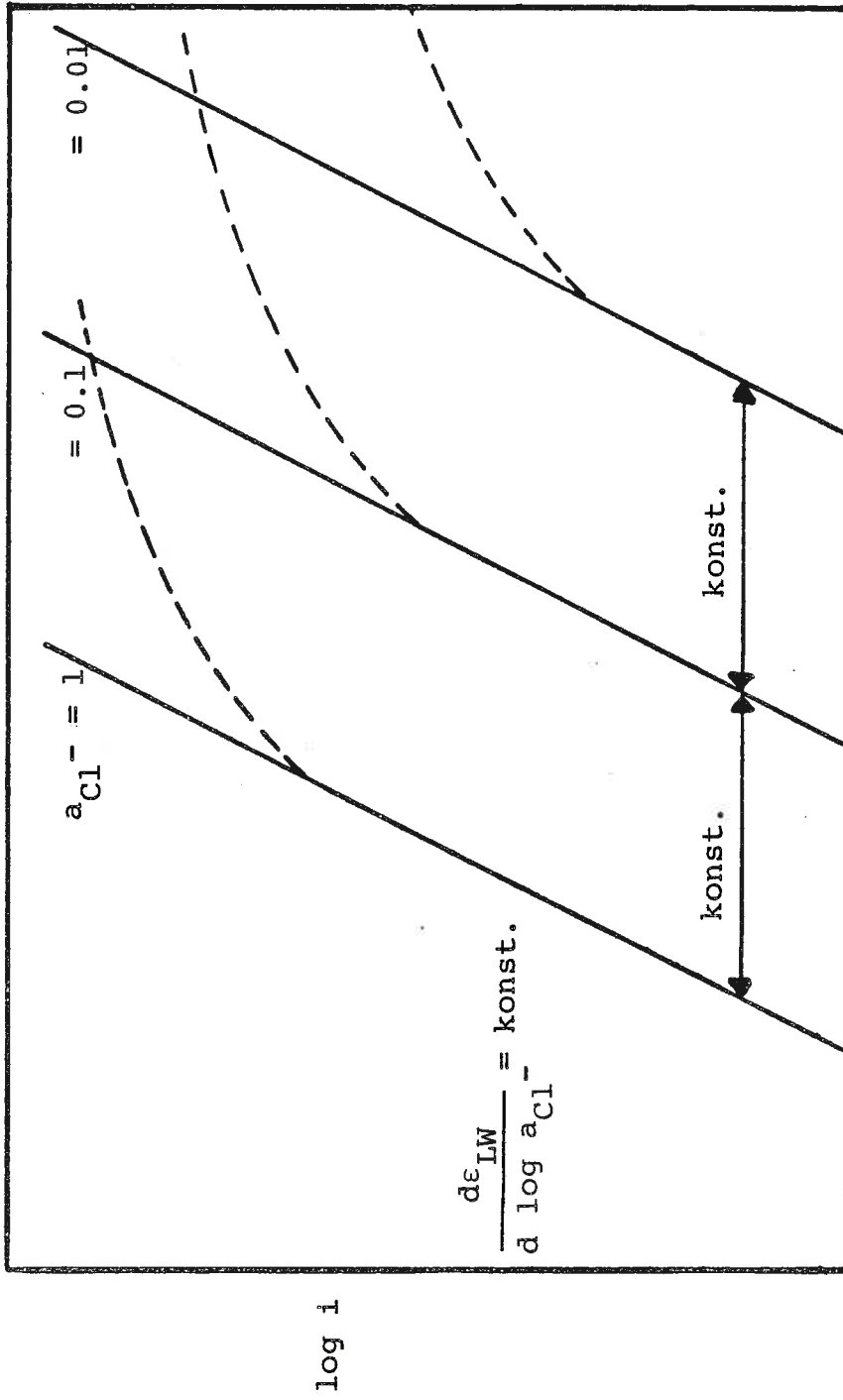


Abb. 58: Eigene Modellvorstellung zum Einfluss der Chloridkonzentration auf die Lochfrasskorrosion; schematische Darstellung (Erläuterung s. Text)

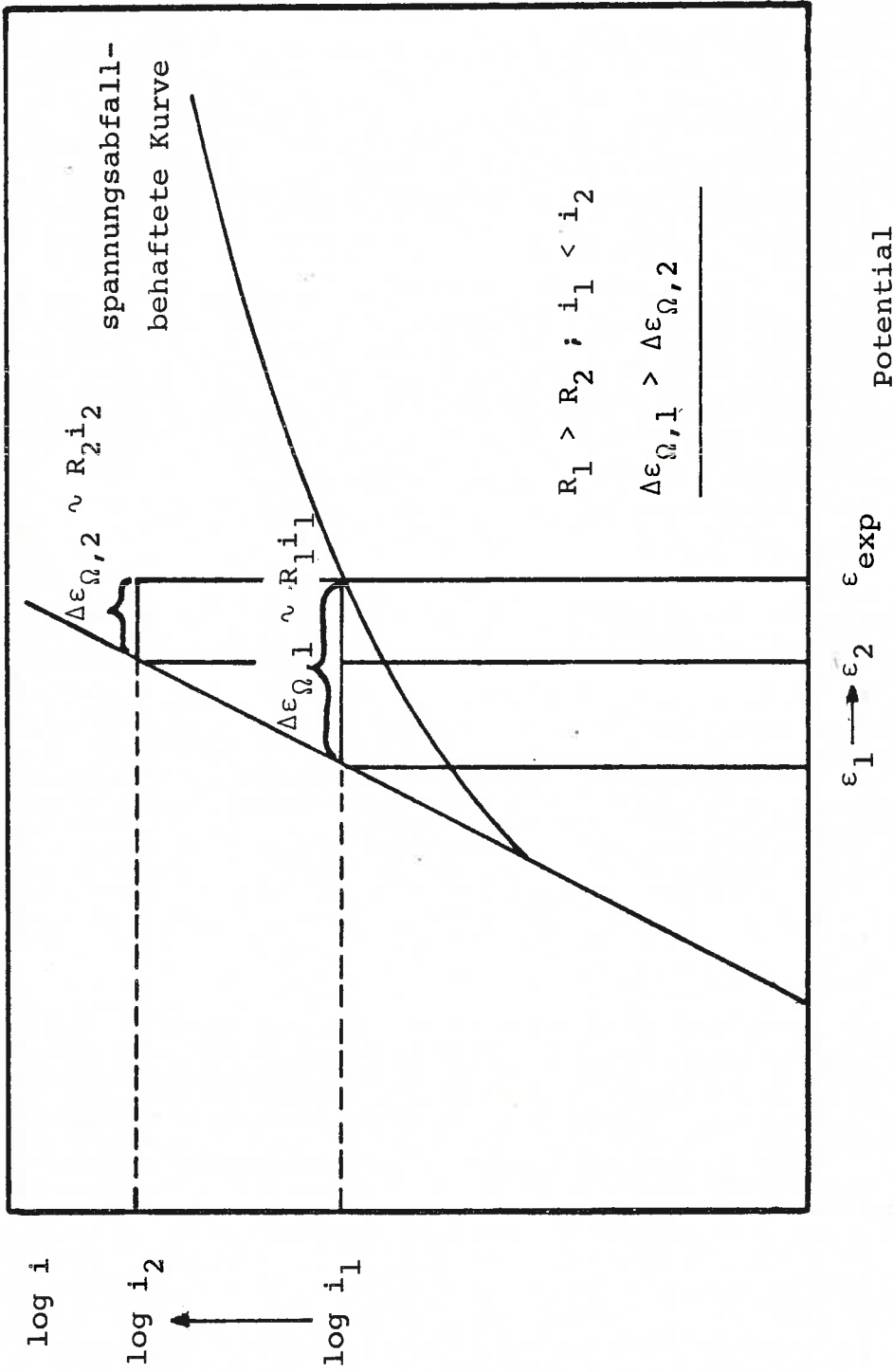


Abb. 59: Eigene Modellvorstellung zum Einfluss von Fremdionen auf die Lochstromdichte; schematische Darstellung (Erläuterung s. Text)



K Zusammenfassung

Als Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die grosse Wissenslücke bzgl. der Lochwachstumsphase bei der Lochfrasskorrosion zu betrachten. Das Problem der Lochfrasskorrosion wurde bis heute fast ausschliesslich über die Bestimmung des Lochfrasspotentials angegangen. Obwohl diese Grösse an sich nichts aussagt über die Kinetik der wachsenden Löcher, fehlen echte Lochwachstumsmessungen fast gänzlich. Insbesondere mangelt es an Untersuchungen über den Einfluss der Zeit und von Fremdionen auf die Lochwachstumskinetik. Dieser Mangel dürfte darin begründet sein, dass einerseits dem Lochfrasspotential eine zu grosse Bedeutung beigemessen wurde, und dass andererseits eine einfache Versuchsmethodik zur Erfassung der Wachstumskinetik fehlte.

Das Ziel dieser Arbeit bestand daher darin, eine Versuchsmethodik zu entwickeln und die wichtigsten Einflussgrössen zu studieren.

Die für diese Arbeit entwickelte Methodik beruht im wesentlichen auf der Idee, dass bei der Verwendung von dünnen Blechen die Ankunft der Löcher auf der Rückseite der elektrochemisch belasteten Probe durch ein geeignetes Detektorsystem festgestellt werden kann. Ueber das Sandwich Probe/Indikatorpapier/Kupferplatte wurde eine Gleichspannung angelegt. Hatten sich die Löcher durch die Probe durchgefressen, so änderte sich der Widerstand des Indikatorpapiers, was ausgenutzt wurde, um über einen Schalttransistor ein Relais anzusteuern, welches die elektrochemischen Geräte, Schreiber oder Betriebsstundenzähler ausschaltete. Mit dieser Methodik konnte man also die Zeit ermitteln, welche die Löcher unter definierten elektrochemischen Bedingungen benötigten, um eine bestimmte Blechdicke zu durchlaufen. Somit war die Grundlage

zu weiteren Untersuchungen geschaffen.

In umfangreichen Arbeiten wurde damit der Einfluss der Zeit, des Potentials, der  $\text{Cl}^-$ - und der Fremdionenkonzentration auf die Lochwachstumskinetik an Aluminium untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Lochtiefe ungefähr mit der Wurzel aus der Zeit  $t$  zu- bzw. die Lochstromdichte mit  $t^{-1/2}$  abnimmt. Es wurde weiter gefunden, dass das Potential und die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration die Wachstumsgeschwindigkeit zu beeinflussen vermögen. Fremdionen, so hat sich ergeben, können einerseits die Lochwachstumsgeschwindigkeit erheblich beschleunigen. Andererseits führen gewisse Ionenkonzentrationen zu einem Wachstumsstop.

Mittels Elektrolytaustauschexperimenten konnte nachgewiesen werden, dass ein von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration abhängiges Lochwachstumspotential existiert.

Die gewonnenen Resultate erlaubten es, eine Modellvorstellung bzgl. der Lochfrasskorrosion zu formulieren. Die darin enthaltenen wesentlichen Aspekte sind folgende:

- a) Die Lochfrasskorrosion läuft an einer Tafelgerade ab (Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend).
- b) Abhängig von der  $\text{Cl}^-$ -Konzentration verschiebt sich die Tafelgerade auf der Potentialachse.
- c) Der im und ausserhalb des Loches auftretende ohmsche Spannungsabfall ist als Steuergrösse von zentraler Bedeutung.
- d) Nichtinhibierende Fremdionen verkleinern den ohmschen Spannungsabfall und wirken somit beschleunigend.
- e) Die Wirkung inhibierender Fremdionen kann über die konkurrenzierende Adsorption gedeutet werden.

L Abstract

The starting point of this project was a consideration of the great lack of knowledge concerning the growth phase of pits in localised corrosion. The problem of pitting has been attacked until now almost exclusively through determination of the pitting potential. Although this parameter provides hardly any information concerning the kinetics of growing pits, real measurements of the growth rates of pits are missing almost completely. In particular, evaluations of the effects of time and foreign ions on the kinetics of pit growth are missing. The reasons for this lack of data could be an overemphasis of the importance of the pitting potential and the lack of simple methods for the determination of pit growth kinetics.

The goal of this work was to develop such a method and to evaluate the most important parameters which effect pit growth.

The technique developed for this project is based essentially on the idea that, when thin foils are used, the arrival of pits at the backside of the electrochemically controlled sample can be monitored using a suitable detector system. In the actual experiment a d.c. voltage was applied to the sandwich system sample/indicator paper/copper plate. When pits had penetrated the sample, the resistance of the indicator paper changed which was used trigger a relais which turned off the elctrochemical instruments, recorder etc. With this technique the time which was necessary for the pits to penetrate through a certain foil thickness under controlled elctrochemical conditions could be determined. This approach formed the basis for further investigations.

The effects of time, electrochemical potential, concentration of chloride and foreign ions on the growth kinetics of pits were investigated in considerable detail for Aluminium. It has been found that the pit depth increases approximately with the square root of time  $t$  while the pit current density decreases with  $t^{-1/2}$ . It has also been observed that potential and chloride ion concentration can affect the growth rate. Foreign ions can on the one hand increase the pit growth rate markedly, on the other hand the presence of some ion concentration can stop the growth of pits.

Using experiments in which the composition of the test electrolyte was changed in the course of a test the existence of a pit growth potential which depends on the chloride concentration could be demonstrated.

The results obtained in this study allow the development of a model of pitting corrosion which contains the following essential aspects:

- a) The kinetics of pitting corrosion follows the Tafel equation (a charge transfer reaction is rate determining).
- b) The anodic Tafel line is shifted depending on the chloride ion concentration.
- c) The ohmic drop in the pit and in the bulk electrolyte is of prime importance in regulating pit growth.
- d) Foreign ions which do not act as inhibitors decrease the ohmic drop and accelerate, therefore, the pit growth rate.
- e) The effect of inhibiting ions can be explained based on competitive adsorption.



## Lebenslauf

22. 7. 1951 geboren in Pfaffnau LU als Sohn von  
Johann und Marie Hunkeler-Kronenberg
- 1958-1963 Besuch der Primarschule in Pfaffnau
- 1963-1969 Besuch der Mittelschule Beromünster
- 1969-1971 Besuch des Gymnasiums Sarnen
- Juni 1971 Maturitätsprüfung Typus A
- 1971-1975 Studium an der Abt. IV der ETH Zürich
- Nov. 1975 Diplomprüfung als Werkstoffingenieur  
chemisch-physikalischer Richtung
- Seit 1. 4. 1976 Assistent am Institut für Baustoffe,  
Werkstoffchemie und Korrosion der  
ETH Zürich



