

# 1 Korrosion

## 1.1 Grundlagen

### 1.1.1 Messung von Strom-Spannungskurven

Die Messung von Strom-Spannungskurven spielt in der Korrosionskunde eine ausschlaggebende Rolle. Man unterscheidet grundsätzlich zwei verschiedene Meßverfahren:

#### 1. Stationäre Verfahren

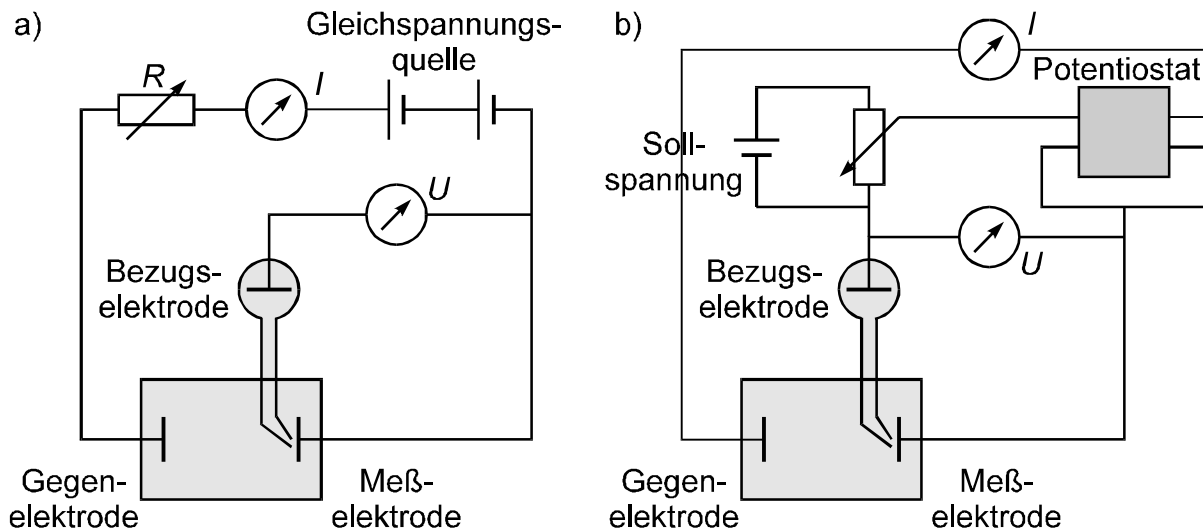
Die stationären Meßmethoden untersuchen die funktionelle Abhängigkeit zwischen den Variablen einer elektrochemischen Reaktion (Stromstärke  $I$ , Potential  $e$ ) im zeitunabhängigen Zustand. Es sei darauf hingewiesen, daß die auf die Elektrodenoberfläche  $A$  bezogene Stromdichte  $j = \frac{I}{A}$  von größerem Interesse ist.

- Galvanostatische Messung

Bei dieser Methode wird der Meßzelle ein konstanter Strom zwischen Meß- und Gegenelektrode aufgezwungen. Das sich an der Meßelektrode einstellende Potential wird gegenüber einer Bezugs- elektrode gemessen. Bild 1.1 a) zeigt schematisch das Schaltbild dieser Methode.

- Potentiostatische Methode

Potentiostatische Messungen verlangen aufwendigere Schaltungen. Mit Hilfe eines Potentiostaten wird zwischen Meß- und Bezugs- elektrode ein konstantes Potential angelegt und der sich einstellende Strom gemessen. Über einen Regelkreis wird der Zellstrom so gesteuert, daß die Differenz zwischen einer vorgegebenen Sollspannung und dem sich einstellenden Potential minimal wird. Bild 1.1 b) zeigt das Prinzip dieser Schaltung.



**Bild 1.1** Schema der Schaltung zur a) galvanostatischen und b) potentiostatischen Messung von Strom-Spannungskurven.

#### 2. Instationäre Verfahren

Für rein qualitative Untersuchungen reicht oft die Kenntnis des prinzipiellen Verlaufs von Strom-Spannungskurven aus. Bei diesem Verfahren wird der zeitliche Verlauf des Systemzustands untersucht.

- Potentiokinetische Messung

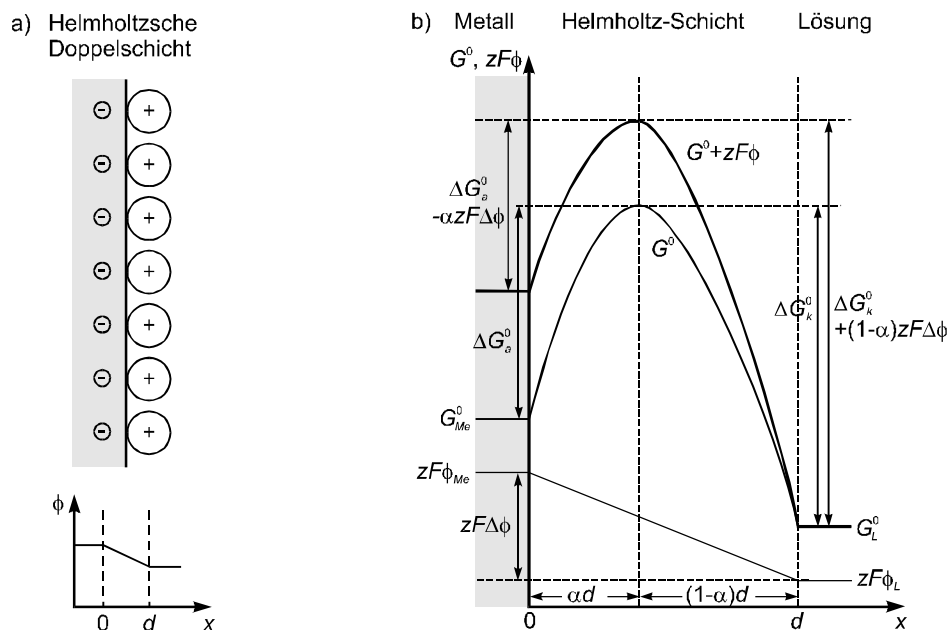
An die Meßzelle wird eine sich zeitlich linear ändernde Spannung potentiostatisch angelegt und der sich einstellende Strom mit Hilfe eines Kompensationsschreibers registriert. Bei sehr geringen Potentialvorschubgeschwindigkeiten (quasi-stationär) erhält man Kurven, die den stationären gleichen.

### 1.1.2 Die Durchtrittsüberspannung

Betrachtet man eine einfache Metallelektrode und die Durchtrittsreaktion

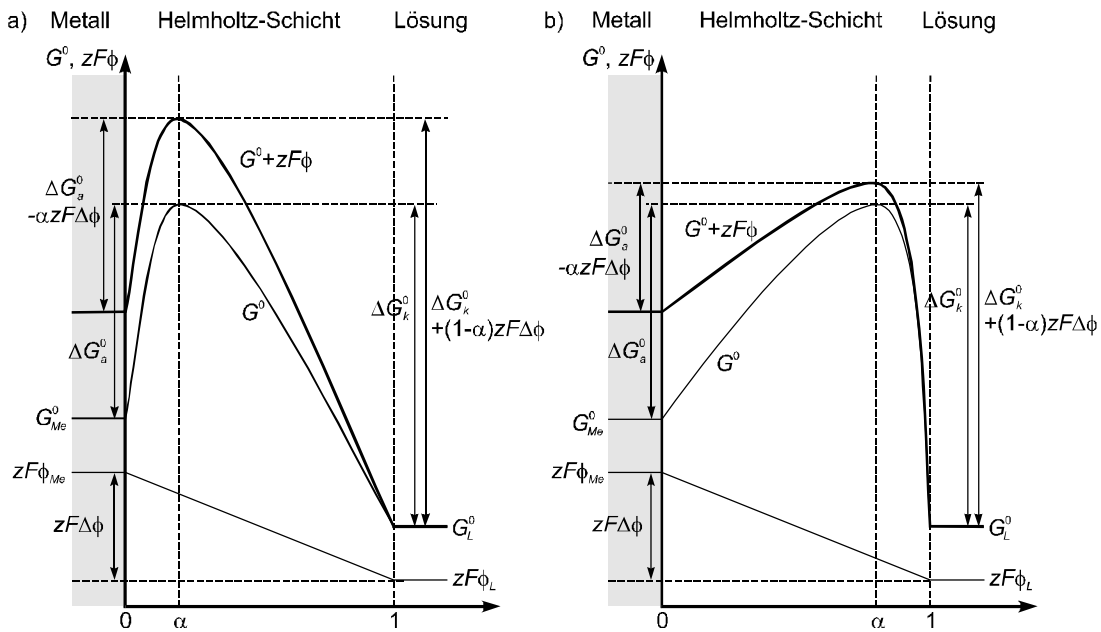


so ist klar, daß der Übergang von der einen Phase in die andere und umgekehrt, d.h. der Austritt aus dem Metallverband bzw. das Abstreifen der Hydrathülle, eine Aktivierungsenergie erfordert. Da außerdem zwischen Metall und Lösung, entlang der Helmholtzschen Doppelschicht, eine Potentialdifferenz  $\Delta f$  besteht, setzt sich die Gesamtaktivierungsenergie als Summe aus der freien Standard-Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^0$  und der auf einen Formelumsatz bezogenen elektrischen Arbeit  $zF\Delta f$  zusammen.



**Bild 1.2** a) Potentialverlauf in der Helmholtzschen Doppelschicht  
b) Aktivierungsenergien des anodischen und kathodischen Teilprozesses bei der Durchtrittsreaktion.

Der Wert der Aktivierungsenergie hängt davon ab, an welchem Ort der Doppelschicht der aktivierte Komplex vorliegt. Trifft man ihn dicht vor der Elektrode an (vgl. Bild 1.3 a), so ist der Einfluß des elektrischen Potentials auf den kathodischen Prozeß groß, auf den anodischen klein, liegt er dicht an der äußeren Helmholtzfläche (vgl. Bild 1.3 b), so gilt das Umgekehrte. Ein Maß für den sich auf die Aktivierungsenergie auswirkenden Anteil der Galvani-Spannung  $\Delta f$  ist der Durchtrittsfaktor  $\alpha$ . In der schematischen Darstellung gibt  $\alpha$  an, welcher Bruchteil der Helmholtz-Schicht durchlaufen werden muß, um auf den aktivierten Komplex zu stoßen. Für die Gesamtaktivierungsenergie des anodischen Prozesses gilt  $\Delta G_a^0 - \alpha zF\Delta f$ , entsprechend für den kathodischen Prozeß  $\Delta G_k^0 + (1 - \alpha)zF\Delta f$ . In Bild 1.3 wird der anodische Prozeß durch die Potentialdifferenz  $\Delta f$  begünstigt und der kathodische erschwert.



**Bild 1.3** Änderung der Aktivierungsenergie durch die Lage des aktivierten Komplexes.

Die Reaktionsgeschwindigkeit beider Vorgänge kann, da es sich um den Durchtritt von Ladungsträgern handelt, durch die Größe der elektrischen Ströme bzw. Stromdichten  $\vec{j}_{Me}$  und  $\vec{j}_{Me}$  ausgedrückt werden. Die anodische Teilstromdichte  $\vec{j}_{Me}$  ist gemäß der Arrheniusschen Gleichung exponentiell abhängig von der Temperatur und der Gesamtaktivierungsenergie. Es gilt:

$$\vec{j}_{Me} = \vec{k}_{Me} \Theta \exp\left(-\frac{\Delta G_a^0 - \alpha z F \Delta f}{RT}\right). \quad (1.2)$$

In der Geschwindigkeitskonstanten  $\vec{k}_{Me}$  sind Faktoren wie Ladung, Faraday-Konstante  $F$ , Zahl der Atome pro Flächeneinheit, Entropiefaktor und Frequenzfaktor zusammengefasst.  $\Theta$  ist der Bedeckungsgrad von beweglichen  $Me_{ad}$ -Atomen in der Adsorptionsschicht,  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante,  $z$  die Ladung und  $T$  die absolute Temperatur.

Für die kathodische Teilstromdichte  $\vec{j}_{Me}$  gilt analog:

$$\vec{j}_{Me} = -\vec{k}_{Me} c_{Me^{z+}} \exp\left(-\frac{\Delta G_k^0 + (1-\alpha)zF\Delta f}{RT}\right), \quad (1.3)$$

wobei  $c_{Me^{z+}}$  die Konzentration der  $Me^{z+}$ -Ionen im Elektrolyt ist. Da  $Df$  einer Absolutmessung nicht zugänglich ist, wird das Potential gegen eine Bezugsselektrode (Elektrode 2. Art) gemessen. Beträgt die Potentialdifferenz gegen die Bezugsselektrode  $e$  [V] und ist  $Df_0$  das absolute Potential der Bezugsselektrode, so gilt:

$$Df = Df_0 + e. \quad (1.4)$$

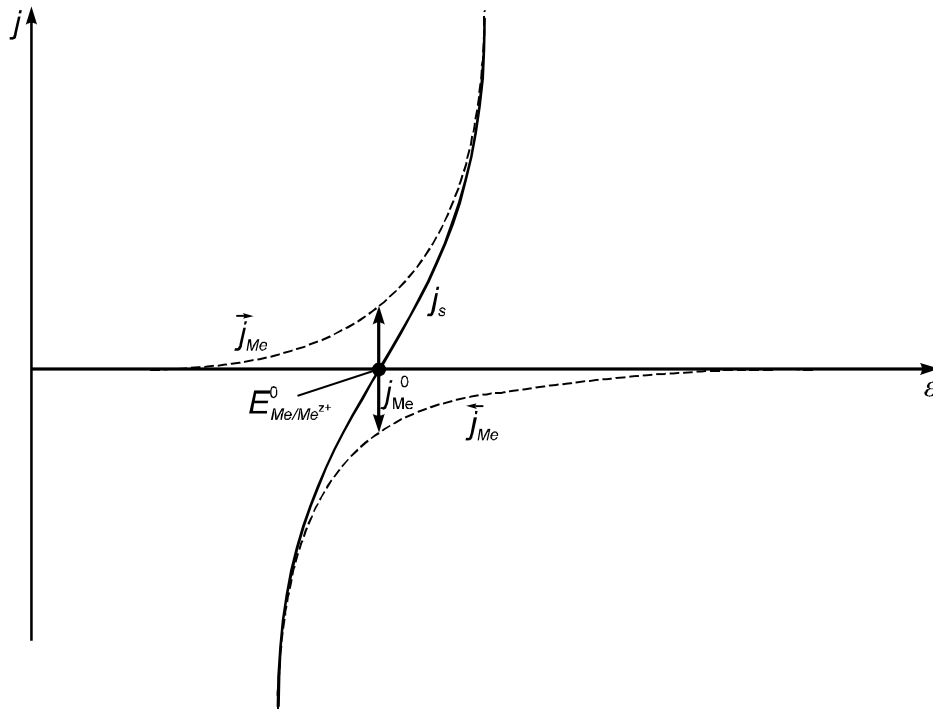
Die Gln. (1.2) und (1.3) lassen sich mit Gl. (1.4) umformen, und man erhält bei konstanter Temperatur für eine einfache Metallelektrode, da  $\Delta G_k$ ,  $\Delta G_a$  und  $Df_0$  konstant sind:

$$\vec{j}_{Me} = B_{Me} \exp\left(\frac{a_{Me} z F e}{RT}\right), \quad (1.5)$$

$$\text{bzw. } \vec{j}_{Me} = -A_{Me} \exp\left(-\frac{(1-a_{Me})zF\mathbf{e}}{RT}\right). \quad (1.6)$$

In Bild 1.4 ist die Abhängigkeit der anodischen und kathodischen Teilstromdichten von  $\mathbf{e}$  schematisch dargestellt. Für den Gleichgewichtszustand, wie er sich beim Eintauchen einer Metallelektrode in eine entsprechende Metallsalzlösung ergibt, muß aus Gründen der Elektroneutralität gelten:

$$\vec{j}_{Me} = \left| \overset{\leftarrow}{j}_{Me} \right| = j^0. \quad (1.7)$$



**Bild 1.4** Abhängigkeit der anodischen und kathodischen Teilstromdichten von der Potentialdifferenz  $\mathbf{e}$ .

Wie aus Bild 1.4 ersichtlich, ist dies der Fall bei einem bestimmten Potential  $E_{Me/Me^{z+}}^0$ , dem sogenannten Gleichgewichtspotential. Obwohl im Gleichgewicht im Außenstromkreis kein elektrischer Strom  $I$  fließt, kann der direkt nicht meßbare Innenstrom oder auch Austauschstrom  $I^0$  bzw. die Austauschstromdichte  $j^0$  unter bestimmten Bedingungen eine beachtliche Stärke erreichen. Für die meßbare Summenstromdichte gilt mit Gl. (1.5) und (1.6):

$$j_s = \vec{j}_{Me} + \overset{\leftarrow}{j}_{Me} = B_{Me} \exp\left(\frac{\mathbf{e}}{b_{Me}}\right) - A_{Me} \exp\left(-\frac{\mathbf{e}}{a_{Me}}\right), \quad (1.8)$$

$$\text{mit } \frac{1}{b_{Me}} = \frac{a_{Me}zF}{RT} \quad \text{und} \quad \frac{1}{a_{Me}} = \frac{(1-a_{Me})zF}{RT}.$$

### 1.1.3 Korrosion in sauren Lösungen

Wird ein festes, praktisch reines Metall in einer nichtoxidierenden, sauerstofffreien Säure unter Wasserstoffentwicklung angegriffen, so spricht man von *Säurekorrosion*. Dabei soll das korrodierte Metall von reaktionshemmenden Deckschichten frei sein. Das Volumen der

Säurelösung sei so groß, daß zeitliche Konzentrationsänderungen in der wäßrigen Phase vernachlässigbar klein bleiben. In diesem Fall ist die Korrosionsbruttoreaktion allgemein gegeben durch

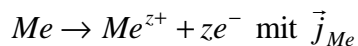


Das korrodierende Metall stellt eine Mischelektrode dar, da an dessen Oberfläche zumindest zwei verschiedene Elektrodenreaktionen gleichzeitig ablaufen:

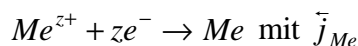
1. anodische Metallauflösung
2. kathodische Wasserstoffentwicklung

Jede Reaktion kann als Gleichgewichtsreaktion stattfinden und zwar bei den Gleichgewichtspotentialen  $E_{Me/Me^{z+}}^0$  und  $E_{H_2/H^+}^0$ , wobei dann die Austauschstromdichten  $j_{Me}^0$  und  $j_H^0$  eingestellt sind. Dadurch gestaltet sich die Korrosionsbruttoreaktion durch die Überlagerung von vier Teilreaktionen mit den entsprechenden Teilstromdichten:

1. anodische Metallauflösung



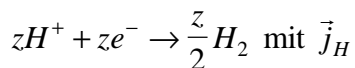
2. kathodische Metallabscheidung



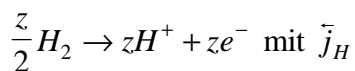
Die Teilsummenstromdichte der korrespondierenden Elektroden beträgt:

$$j_{Me} = \vec{j}_{Me} + \vec{j}_{Me}. \quad (1.10)$$

3. kathodische Wasserstoffabscheidung



4. anodische Wasserstoffionisation



Die Teilsummenstromdichte beträgt:

$$j_H = \vec{j}_H + \vec{j}_H. \quad (1.11)$$

Bei gleichmäßiger Korrosion hat das Elektrodenpotential an jeder Stelle der Metalloberfläche denselben Wert. Damit ergibt sich für die Teilsummenstromdichten:

$$j_{Me}(\mathbf{e}) = \vec{j}_{Me}(\mathbf{e}) + \vec{j}_{Me}(\mathbf{e}) \quad (1.12)$$

und 
$$j_H(\mathbf{e}) = \vec{j}_H(\mathbf{e}) + \vec{j}_H(\mathbf{e}). \quad (1.13)$$

Durch Überlagerung der Teilstromdichte- wie auch der Teilsummenstromdichte-Spannungskurven wird die Summenstromdichte-Spannungskurve gebildet:

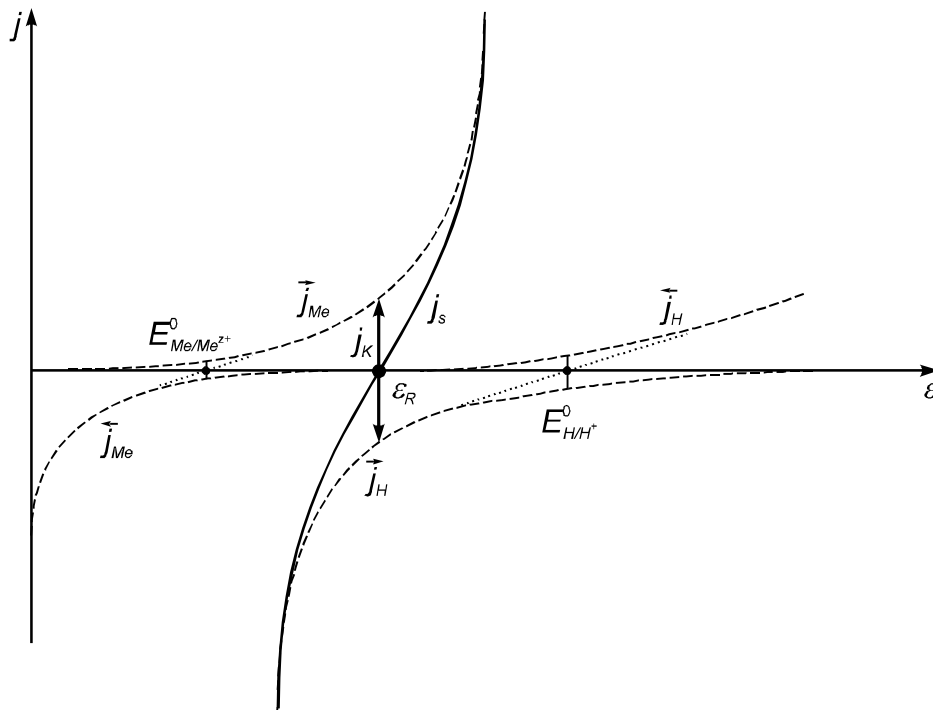
$$j_s(\mathbf{e}) = j_{Me}(\mathbf{e}) + j_H(\mathbf{e}) = \vec{j}_{Me}(\mathbf{e}) + \vec{j}_{Me}(\mathbf{e}) + \vec{j}_H(\mathbf{e}) + \vec{j}_H(\mathbf{e}). \quad (1.14)$$

Da für saure Lösungen normalerweise angenommen werden kann, daß der Ladungsdurchtritt durch die elektrische Doppelschicht für die Wasserstoffabscheidung geschwindigkeitsbestimmend ist, eignet sich für die Teilsummenstromdichte  $j_H$  ein Gl. (1.8) analoger Ansatz:

$$j_H = B_H \exp\left(\frac{e}{b_H}\right) - A_H \exp\left(-\frac{e}{a_H}\right). \quad (1.15)$$

Mit den Gln. (1.8) und (1.15) ergibt sich aus Gl. (1.14) die Gleichung der Summenstromdichte-Spannungskurve als Summe von vier Exponentialgliedern, wobei jedes Glied eine Teilstromdichte-Spannungskurve darstellt. Bild 1.5 zeigt schematisch die Überlagerung der Teilstromdichte-Spannungskurven zur Summenstromdichte-Spannungskurve. Beim sogenannten Ruhepotential  $e_R$  ist die Summenstromdichte  $j_s = 0$ . In der Nähe des Ruhepotentials sind die Teilstromdichten  $\bar{j}_{Me}$  und  $\bar{j}_H$  vernachlässigbar klein verglichen mit den Teilstromdichten  $\vec{j}_{Me}$  und  $\vec{j}_H$ . Unter diesen Bedingungen liegt das Ruhepotential  $e_R$  von den Gleichgewichtspotentialen  $E_{Me/Me^{z+}}^0$  und  $E_{H_2/H^+}^0$  weit entfernt. Allgemein muß für die Säurekorrosion gelten:

$$e_R \geq E_{Me/Me^{z+}}^0 \quad \text{und} \quad e_R \leq E_{H_2/H^+}^0. \quad (1.16)$$



**Bild 1.5** Vollständiges Stromdichte-Spannungsdiagramm einer unter Wasserstoffentwicklung gleichmäßig korrodierten Metallelektrode (schematisch).

Die Korrosionsstromdichte  $j_K = j_{Me}(e_R)$  wird durch die Länge des in  $e_R$  nach oben aufgetragenen Pfeils bezeichnet; sie ist wegen  $j_{Me}(e_R) = -j_H(e_R)$  dem Betrag nach gleich der Länge des in  $e_R$  nach unten aufgetragenen Pfeiles. Unter den in Bild 1.5 angenommenen Bedingungen gilt für die Summenstromdichte  $j_s$  in der näheren Umgebung von  $e_R$ :

$$j_s = j_k \left[ \exp\left(\frac{e - e_R}{b_{Me}}\right) - \exp\left(-\frac{e - e_R}{a_H}\right) \right]. \quad (1.17)$$

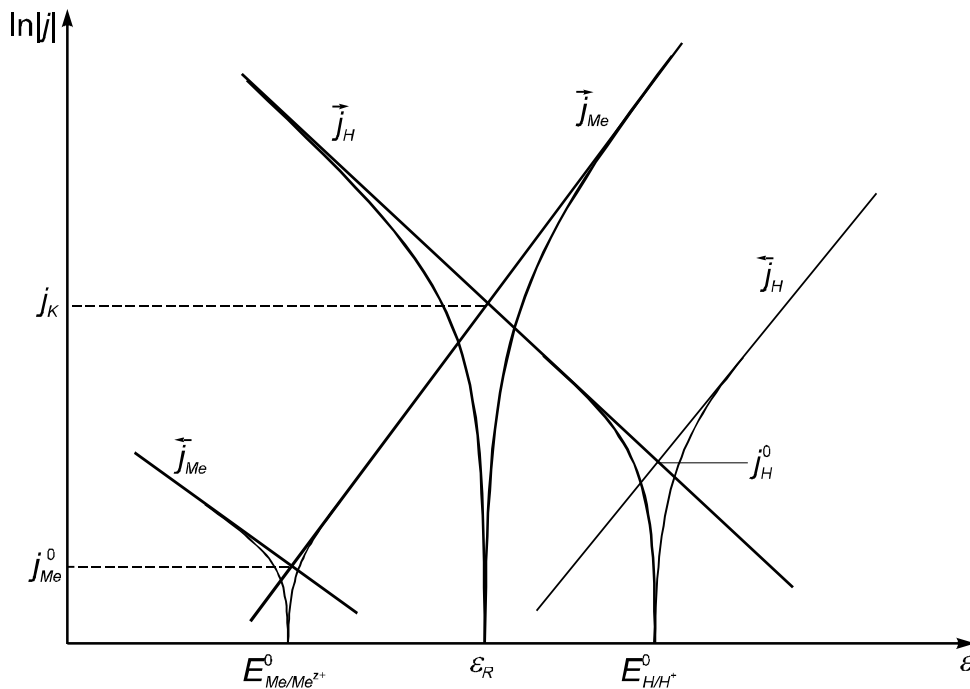
$(e - e_R)$  ist die Polarisation der Elektrode. Für hinreichend große Werte der Polarisation ( $e \gg e_R$ ) fällt die Summenstromdichte-Spannungskurve mit der Teilstromdichte-Spannungskurve  $\vec{j}_{Me}(e)$  der Metallauflösung zusammen:

$$j_s(e) = \vec{j}_{Me}(e) = j_K \exp\left(\frac{e - e_R}{b_{Me}}\right). \quad (1.18)$$

Für hinreichend große negative Werte der Polarisation ( $e \ll e_R$ ) gilt analog:

$$j_s(e) = \vec{j}_H(e) = -j_K \exp\left(-\frac{e - e_R}{a_H}\right). \quad (1.19)$$

Es besteht daher die Möglichkeit durch einfache Strom-Spannungsmessungen die Kinetik der Teilreaktionen zu untersuchen. Unter diesen Bedingungen hat die Summenstromdichte-Spannungskurve im halblogarithmischen  $\ln|j|$ - bzw.  $\log|j|$ - $e$ -Diagramm den in Bild 1.6 skizzierten Verlauf.



**Bild 1.6** Schematisches  $\ln|j|$ - $e$ -Diagramm.

Sowohl bei kathodischer als auch bei anodischer Polarisation geht die Kurve schließlich in eine Tafelgerade über. Aus den Parametern der Tafelgeraden kann nach den Gln. (1.18) und (1.19) die Korrosionsstromdichte  $j_K$  berechnet werden. Allerdings ist die graphische Auswertung einfacher zu handhaben, da man nur eine oder beide Tafelgeraden zum Potential  $e_R$  zu extrapolieren hat, um als Ordinate die Korrosionsstromdichte  $\vec{j}_{Me}(e_R) = |\vec{j}_H(e_R)| = j_K$  ablesen zu können. Aus den Geradensteigungen  $m$  der Tafelgeraden lassen sich außerdem die Durchtrittsfaktoren  $a_H$  und  $a_{Me}$  bestimmen. Logarithmieren der Gleichungen (1.18) und (1.19) ergibt:

$$m_{Me} = \frac{1}{b_{Me}} = \frac{a_{Me} z F}{RT} \quad (1.20)$$

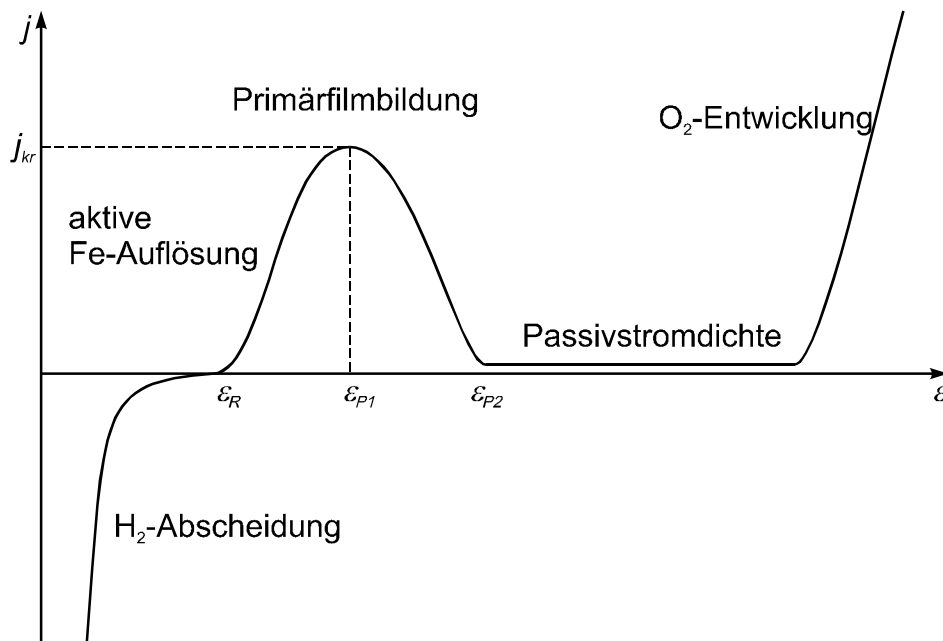
und 
$$m_H = -\frac{1}{a_H} = -\frac{(1-a_H)zF}{RT}. \quad (1.21)$$

### 1.1.4 Passivität der Metalle

Passiv nennt man üblicherweise Metalle, wenn die Korrosion sehr langsam abläuft und zwar wegen des Vorliegens dünner, dichter, normalerweise oxidischer Deckschichten, die durch die Korrosion selbst entstehen.

#### 1. Eisen

Der bestuntersuchte Fall regulärer Passivität ist der des Eisens in verdünnter Schwefelsäure. Im Falle einer Passivierung ändert sich die anodische Polarisationskurve völlig (vgl. Bild 1.7). Ausgehend vom Ruhepotential erfolgt zunächst die aktive, anodische Eisenauflösung, gekennzeichnet durch den steilen Anstieg der Stromdichte-Spannungskurve. Das Eisen geht dabei zweiwertig in Lösung. Vor der eigentlichen Passivierung der Elektrode tritt ein Grenzstrom auf. Dieser rührt daher, daß bei einer hinreichend hohen Stromdichte der Metallauflösung das Löslichkeitsprodukt des Eisensulfats überschritten wird. Die Metalloberfläche überzieht sich mit einer primären, porösen Salzdeckschicht. Die diffusionsabhängige Lösungsgeschwindigkeit der Primärschicht ist gleich der Grenzstromdichte vor Eintritt der Passivierung. Man nennt sie die kritische passivierende Stromdichte  $j_{kr}$ . Bei hinreichender Verengung der Poren steigt die Stromdichte, bis das Potential  $e_{p1}$  der Redoxreaktion  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$  erreicht wird (Für Passivierung muß allgemein gelten:  $j_{Me} \geq j_{kr}$ ). Die Elektrodenoberfläche überzieht sich mit einer porenfreien elektronenleitenden Oxidschicht (die Passivoxidbildung ist bei Eisen in Wirklichkeit komplexer, [3]). Diese löst sich nur sehr langsam, der starke Abfall der Korrosionsgeschwindigkeit wird verständlich. Die kleine Stromdichte bleibt in einem weiten Potentialbereich konstant, steigt aber nach Einsetzen der anodischen Sauerstoffentwicklung wieder an. Die Summenstromdichte-Spannungskurve deckt sich dann im wesentlichen mit der Tafelgeraden der Teilreaktion  $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ .



**Bild 1.7** Schematische Stromdichte-Spannungskurve von Fe in verdünnter  $H_2SO_4$ .  $e_{p1}$  - Passivierungspotential,  $e_{p2}$  - Aktivierungspotential.

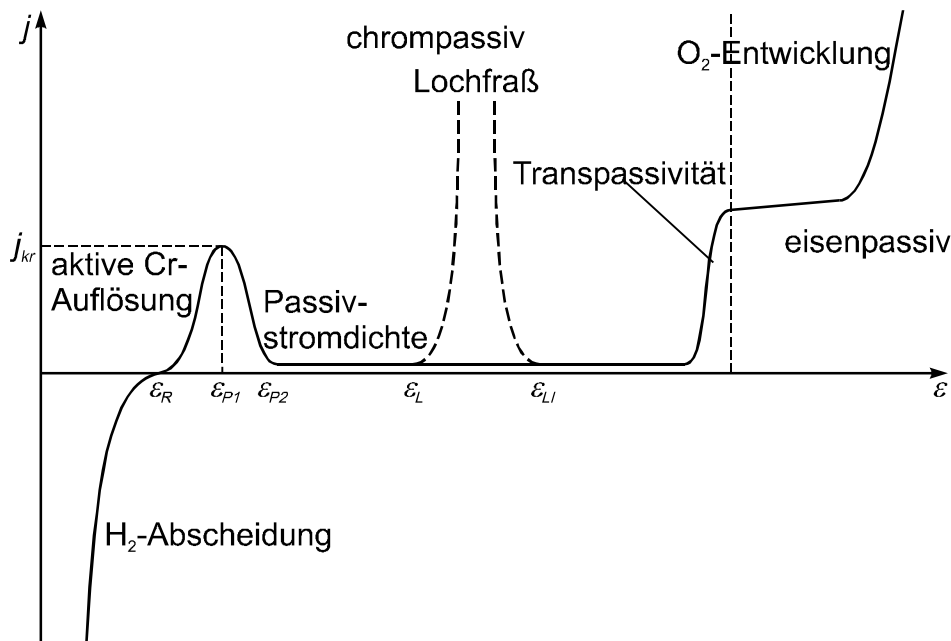


## 2. Chrom

Analoge Verhältnisse wie beim Eisen liegen bei dem unedleren Chrom vor. Allerdings erfolgt hier der Übergang aktiv  $\rightarrow$  passiv ohne Primärschichtbildung. Das Redoxpotential  $e_{P1}$  für den Übergang  $Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e^-$  liegt sehr nahe beim Aktiv-Ruhepotential des Chroms. Dementsprechend ist  $j_{kr}$  um einige Zehnerpotenzen kleiner als beim Eisen. Chrom ist also leichter passivierbar als Eisen und liegt normalerweise passiv vor. Die anodische Sauerstoffentwicklung wird beim Chrom nicht erreicht, da vorher als nächsthöhere Reaktion die anodische Auflösung des Chroms zu Dichromat-Anionen erfolgt. Man spricht hier vom Bereich der Chromtranspassivität.

## 3. FeCr-Legierungen

Wie Eisen und Chrom sind auch die Chromstähle durch die Ausbildung elektronenleitender Oxidhäute passivierbar. Dabei sind die Legierungen mit mehr als 15 At.% Cr eher chromähnlich. Bild 1.8 zeigt die Stromdichte-Spannungskurve einer FeCr-Legierung mit mehr als 15 At.% Cr. Solche Legierungen lassen sich leicht passivieren ( $j_{kr}^{FeCr} \ll j_{kr}^{Fe}$ ) und zwar um so leichter, je mehr Cr zulegiert wird. Auch die Passivstromdichte ist kleiner als bei reinem Fe. Im Unterschied zu reinem Cr erfolgt nach dem transpassiven Bereich ein Überschwingen in den Bereich eisenähnlicher anodischer Sauerstoffentwicklung. Diesen Bereich nennt man sekundärpassiv oder auch eisenpassiv, weil hier wieder  $Fe^{3+}$ -Ionen in Lösung gehen. Den Bereich bis zum Ende der Transpassivität nennt man auch chrompassiv.



**Bild 1.8** Schematische Stromdichte-Spannungskurve einer FeCr-Legierung in  $H_2SO_4$ .  $e_{P1}$  - Passivierungspotential,  $e_{P2}$  - Aktivierungspotential. Der Verlauf bei Lochfraß ist gestrichelt eingezeichnet.  $e_L$  - Durchbruchpotential,  $e_{LI}$  - Inhibitionspotential.

### 1.1.5 Die Lochfraßkorrosion

Bei Anwesenheit von Halogenidionen tritt häufig trotz einer Passivschicht ein punktförmiger Korrosionsangriff auf, der mit hohen örtlichen Stromdichten verbunden ist und sich in der Stromdichte-Spannungskurve durch einen starken Stromanstieg bemerkbar macht. Diese Korrosionsform wird als Lochfraß bezeichnet. Eine für den Lochfraß allgemein typische Erscheinung ist die Existenz einer Schwelle des Elektrodenpotentials  $e_L$ , nach deren

Überschreiten Lochfraß in der in Bild 1.8 skizzierten Art auftritt. Dieses Lochfraß-Durchbruchpotential ist von der Halogenidionenkonzentration abhängig. Es gilt:

$$e_L \propto \log\left(\frac{1}{c_{Hal}}\right). \quad (1.22)$$

- Mechanismen des Lochfraßstarts

Für den Vorgang der Lochkeimbildung, also der Bildung der ersten, kleinsten Stelle aktiver Metallauflösung inmitten der passiven Oberfläche werden drei mögliche Mechanismen diskutiert, wobei immer von einer Störung der Passivschicht auszugehen ist.

1. Schichtriß

Unter anderem ist in den Passivoxiden aufgrund der unterschiedlichen Volumina von Oxid und Metall mit erheblichen inneren Spannungen zu rechnen. Reißt die sehr dünne Oxidschicht ( $\approx 1$  nm), so hat der aggressive Elektrolyt direkten Zutritt zur ungeschützten Metalloberfläche.

2. Penetration

Aggressive Anionen werden in das Oxidgitter eingebaut, wandern aber auch auf Zwischengitterplätzen zur Metalloberfläche.

3. Adsorption

Clusterartige Adsorption der aggressiven Anionen an gestörten Bereichen der Oxidoberfläche.

- Lochfraß-Inhibition

Das Einsetzen des Lochfraßes läßt sich gewöhnlich durch den Zusatz inhibierend wirkender Salze zur Elektrolytlösung unterdrücken. In anderen Fällen beruht die Wirkung des Inhibitors darauf, daß ein sogenanntes Lochfraß-Inhibitionspotential  $e_{LI}$  auftritt, d.h. der Potentialbereich wird eingengt (vgl. Bild 1.8). Das Durchbruchpotential bleibt unbeeinflusst. Für das Inhibitionspotential gilt:

$$e_{LI} \propto \log\left(\frac{c_{Hal}}{c_{Inh}}\right). \quad (1.23)$$

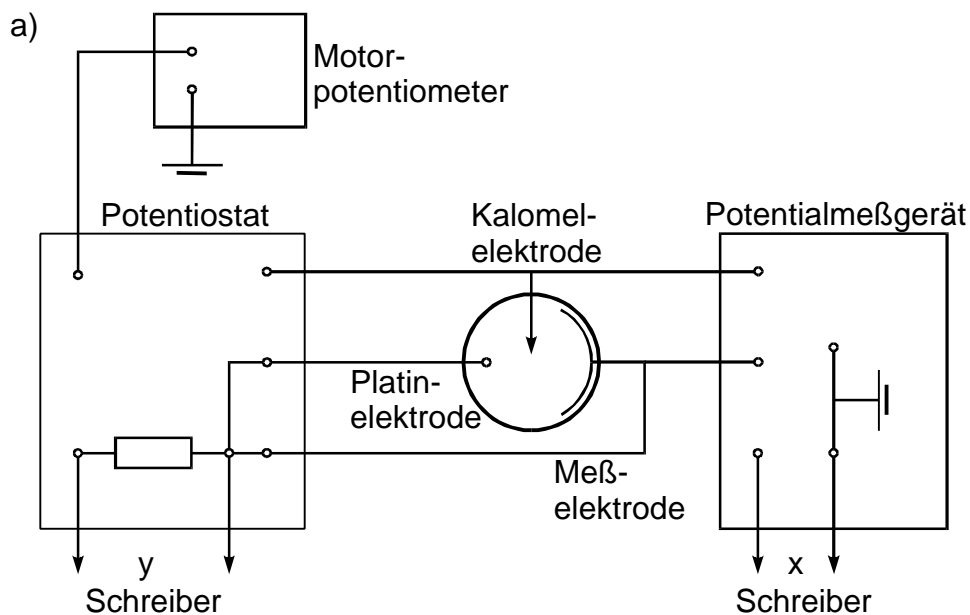
## 1.2 Aufgabenstellung

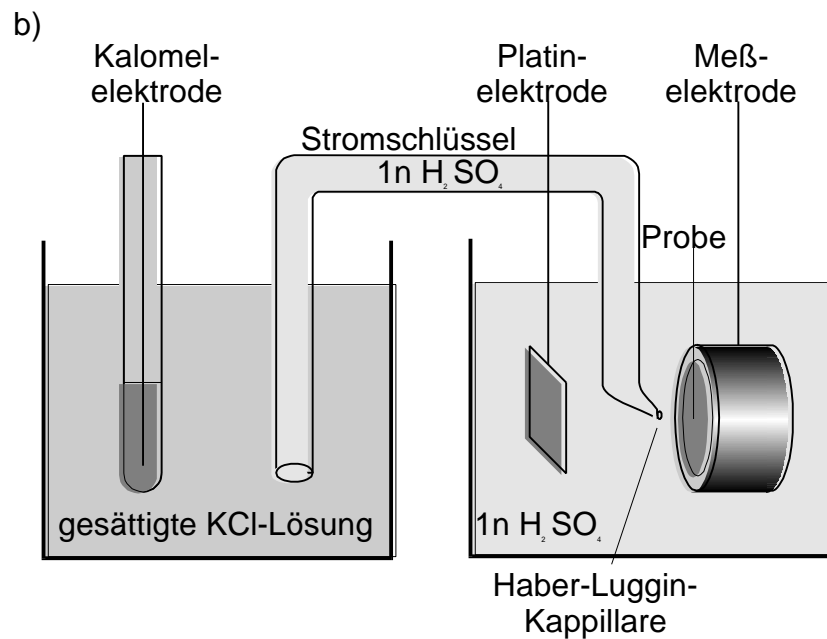
1. Die Strom-Spannungskurven von reinem Fe und einer Fe-20 At.% Cr-Legierung in 1 n  $H_2SO_4$  sollen mit Hilfe des potentiokinetischen Verfahrens aufgenommen werden. Es sind die kritischen passivierenden Stromdichten  $j_{kr}$  zu bestimmen.
2. Mit Hilfe der potentiostatischen Methode soll die Umgebung des Ruhepotentials  $e_R$  derselben Probe aufgenommen werden (15-20 Meßpunkte). Die  $\ln|j|$ - $e$ -Diagramme sind zu zeichnen. Durch graphische Auswertung sollen die Durchtrittsfaktoren  $a$  (jeweils  $a_H$  und  $a_{Me}$ ) sowie die Korrosionsstromdichten  $j_K$  bestimmt werden. Die Ruhepotentiale  $e_R$  können der potentiostatisch bestimmten Strom-Spannungskurve entnommen werden.
3. Die Lochfraßkurven der FeCr-Legierung in 100 ml 1 n  $H_2SO_4$  sollen nach Zugabe von viermal jeweils 5 g KCl potentiokinetisch aufgenommen werden. Die Lochfraß-Durchbruchpotentiale  $e_L$  sind zu bestimmen. Außerdem soll die Abhängigkeit des Durchbruchpotential  $e_L$  von der Cl-Konzentration nach Gl. 1.22 graphisch dargestellt werden.

4. Die Inhibitionswirkung unterschiedlicher  $\text{NO}_3^-$ -Konzentrationen (viermal jeweils 0,25 g  $\text{KNO}_3$ ) soll an der FeCr-Legierung in 100 ml 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach Zugabe von 10 g KCl potentiokinetisch untersucht werden. Die Abhängigkeit der Inhibitionspotentiale  $e_{LI}$  von der Elektrolytkonzentration nach Gl. 1.23 ist graphisch darzustellen.

### 1.3 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die Versuchsanordnung ist in Bild 1.9 schematisch dargestellt. Als Zelle dient ein mit Elektrolyt gefülltes Becherglas, in das die Probe mittels einer Halterung so gelegt wird, daß die Probenfläche senkrecht steht. Gegenüber der Probe befindet sich eine Platinelektrode als Gegenelektrode. Die Kalomelelektrode taucht in eine gesättigte KCl-Lösung und steht über einen Stromschlüssel mit der Zelle in Verbindung. Es empfiehlt sich den Stromschlüssel möglichst nahe an die Probenfläche zu bringen, um eine optimale Potentialmessung zu gewährleisten. Die zylinderförmigen Proben müssen vor jeder Messung geschliffen, poliert und mit verdünnter HCl angeätzt werden. Auf diese Probenvorbereitung sollte besondere Sorgfalt verwandt werden, da dies einen wesentlichen Einfluß auf die Meßergebnisse hat. Die FeCr-Probe muß vor der Messung zur Beseitigung der stets vorhandenen Passivschicht einige Sekunden kathodisch polarisiert werden. Vor Beginn der Messung ist der x-y-Schreiber zu justieren. Die Strom-Spannungskurven von Fe und FeCr sind von ca. -900 mV bis zur Sauerstoffentwicklung zu durchfahren. Die Lochfraßkurven sind bis zum Erreichen des Durchbruchpotentials aufzunehmen. Die Messung sollte dann abgebrochen werden, da sonst tiefe Löcher in der Probe entstehen. Für Aufgabenteil 4 wird genauso verfahren und zusätzlich das Inhibitionspotential von großen  $e$  kommand aufgenommen. Falls erforderlich ist die Probe erneut zu schleifen und kathodisch zu polarisieren.





**Bild 1.9** a) Schematische Darstellung der Versuchsanordnung  
b) Detailabbildung der Zelle

### 1.3.1 Versuchsparameter

	Schrittmotoreinstellung	Schreibereinstellung	
	$\frac{de}{dt} \left[ \frac{\text{mV}}{\text{s}} \right]$	$x(=e) \left[ \frac{\text{mV}}{\text{cm}} \right]$	$y(=I) \left[ \frac{\text{mA}}{\text{cm}} \right]$
Fe	1	100	10
FeCr	0,2-0,5	100	5

Vor allem die Messung der Strom-Spannungskurve von FeCr ist problematisch. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit sollte deshalb möglichst klein gewählt werden.

## 1.4 Literatur

- [1] G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1957
- [2] K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin, 1961
- [3] H. Käsche, Korrosion der Metalle, Springer-Verlag, Berlin, 1979
- [4] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996