

Lochfraßkorrosion und Lochmorphologie von Reinstaluminium in chlorid- und nitrathaltigen Elektrolyten

Teil I: Bestimmung des Lochkeimbildungs- und des kritischen Lochfraßpotentials

(Mitteilung aus dem Institut für Metallforschung der Technischen Universität Berlin)

Die Erforschung der Lochfraßkorrosion von Aluminium und seinen Legierungen in verschiedenen Medien und unter verschiedenen Versuchsbedingungen ist in den letzten Jahrzehnten Gegenstand zahlreicher Arbeiten gewesen. Ein wesentlicher Aspekt dieser Untersuchungen ist zum einen eine Charakterisierung von lochfraßerzeugenden Bedingungen und zum anderen die Aufdeckung von Gesetzmäßigkeiten, die eine Vorhersage über das Lochfraßverhalten von Aluminium-Konstruktionsteilen gestatten. Die umfangreichen Untersuchungen dieser Art werden in erster Linie durch die wirtschaftliche und technische Bedeutung dieser Problematik gerechtfertigt.

Im Gegensatz zur gleichmäßigen Korrosion beeinträchtigt die Lochfraßkorrosion die Lebensdauer von Konstruktionsbauteilen in katastrophaler Weise und ruft unvorhersehbare und daher in vielen Fällen nicht vermeidbare Folgen hervor. Die von der Oberfläche des Werkstoffs ins Innere des Materials hineinwachsenden mikroskopischen Löcher bewirken eine ungleichmäßige Querschnittsabnahme im Bauteil und dadurch eine Verschlechterung seiner Festigkeitseigenschaften. Die Folgen dieser Art der Korrosion können für die Betriebspraxis und Betriebssicherheit verhängnisvoll sein. Daher soll es das Ziel aller Arbeiten auf diesem Gebiet sein, durch geeignete Maßnahmen die Lochfraßkorrosion in der Betriebspraxis soweit wie möglich auszuschalten und dadurch die volkswirtschaftlichen Schäden innerhalb vertretbarer Grenzen zu halten. Dies setzt wiederum eine systematische und wissenschaftliche Erforschung des Phänomens Lochfraßkorrosion voraus. Dieses Ziel kann jedoch erst dann erreicht werden, wenn es gelingt, die in der Praxis herrschenden lochfraßerzeugenden Bedingungen weitgehend im Labormaßstab zu realisieren. Die Voraussetzung für die Entstehung derartiger Mikrolöcher ist eine partiell begrenzte lokale Aufhebung der das Bauteil vor korrosiven Medien schützenden Deckschicht, die sich natürlich bilden oder auf die Oberfläche des Bauteils aufgetragen werden kann. Die Ursachen für die lokale Zerstörung der Schutzschicht können mechanischer oder elektronischer Natur sein. Ist einmal die Metalloberfläche an diesen Stellen freigelegt und dem korrosiven Medium schutzlos ausgesetzt, so können Mikrolöcher entstehen, die sich kraterförmig ins Metall fortsetzen können.

Aufgrund zahlreicher Untersuchungen ist es gelungen, eine Reihe von lochfraßerzeugenden Anionen, von denen die wichtigsten Halogenide sind, zu entdecken. Erst wenn man berücksichtigt, daß diese stets und überall in genügenden Mengen vorkommen, kann man ihre Gefährlichkeit richtig einschätzen. Eine Reihe von Forschern^{1) bis 4)} unterteilt die Anionen in zwei Gruppen: in lochfraßerzeugende und nicht

erzeugende. Neuere Untersuchungen⁵⁾ weisen jedoch darauf hin, daß die Wirkung einer Anionenart durch die Anwesenheit anderer Anionen in bestimmter Weise verändert werden kann. In diesem Zusammenhang steht auch die Frage, inwieweit die die Oberfläche von Aluminiumwerkstoffen schützende Passivschicht in ihrer Struktur und Zusammensetzung von den Bestandteilen des korrosiven Mediums beeinflusst wird.

Bild 1 zeigt schematisch die Stromdichte-Potential-Kurve des Aluminiums für den Fall, daß die Stabilität der Schutzschicht im Elektrolyten erhalten bleibt (a) und für den Fall, daß sie durch die Wirkung der im Elektrolyten enthaltenen lochfraßerzeugenden Anionen partiell durchbrochen wird, so daß an diesen Stellen eine erhöhte Metallauflösung einsetzt (b). Dadurch wird bei einem bestimmten Potential im Passivbereich ein steiler Stromdichteanstieg beobachtet.

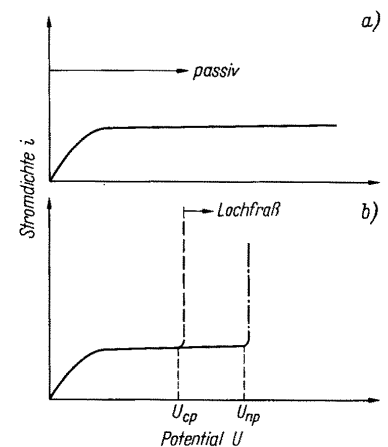


Bild 1: Stromdichte-Potential-Kurve von Reinstaluminium ohne (a) und mit Auftreten von Lochfraß (schematisch)

Bei Aluminium und seinen Legierungen unterscheidet man zwischen den beiden charakteristischen Potentialen der Lochkeimbildung und des Lochfraßes. Beim Überschreiten des Lochkeimbildungspotentials U_{np} werden durch die Wirkung von aggressiven Anionen auf der Oberfläche wachstumsfähige Löcher gebildet. Im Lochinnern geht dann das Metall aktiv in Lösung, und als Folge davon steigt die Stromdichte über den Wert der Passivstromdichte i_p hinaus an. Das kritische Lochfraßpotential U_{cp} stellt hingegen jenes Potential dar, bei dessen Unterschreiten Löcher, die oberhalb von U_{np} entstanden sind, passivieren. Somit grenzt das kritische Lochfraßpotential den Passivbereich von dem Lochfraßbereich ab und stellt die wichtigste Potentialschwelle für die Belange der Praxis dar. Es gilt, diese Poten-

tialschwelle mit Hilfe geeigneter Meßmethoden genau und unter Berücksichtigung der in der Praxis herrschenden Verhältnisse zu bestimmen.

Versuche

Untersucht wurde das Lochfraßverhalten des Reinstaluminiums (99,99%) in chlorid- und/oder nitrathaltigen wäßrigen Elektrolyten. Dabei wurden die Temperatur, die Konzentration der im Elektrolyten enthaltenen Anionen, die Oberflächenbeschaffenheit und die Position der Proben in der elektrochemischen Zelle als die wichtigsten Einflußgrößen in Betracht gezogen.

Durchführung

Als elektrochemische Zelle wurde ein Glasgefäß mit einem Fassungsvermögen von 0,9 dm³ verwendet, welches mit Hilfe eines Glasdeckels während des Versuchs verschlossen wurde, um Verluste durch das Verdampfen der Elektrolytlösung bei höheren Versuchstemperaturen möglichst gering zu halten. Auf eine Pufferung der Elektrolytlösung wurde verzichtet, da das kritische Lochfraßpotential U_{cp} des Aluminiums im Bereich $2 \leq H \leq 11$ vom pH-Wert des Elektrolyten unabhängig ist⁶⁾. Als Bezugs- und Arbeitselektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode ($U_H = + 207$ mV) verwendet. Die gemessenen Potentialwerte wurden auf die Normalwasserstoff-Elektrode umgerechnet. Da es beim Stromdurchfluß durch den Elektrolyten zu einem Spannungsabfall zwischen der Probenoberfläche und der Spitze der Haber-Luggin-Kapillare kommt, mußte dieser Tatsache bei der Auswertung der Versuchsergebnisse Rechnung getragen und die gemessenen Potentiale um den Betrag

$$\Delta U = \frac{i \cdot d}{\sum z_i / \Lambda_i \cdot c_i} \quad (V)$$

korrigiert werden. Darin bedeuten:

- ΔU Spannungsabfall (V)
- i Stromdichte (mA/cm²)
- d Abstand zwischen Probenoberfläche und Kapillare (cm)
- z_i Wertigkeit des gelösten Ions
- Λ_i Äquivalenzleitfähigkeit des Elektrolyten ($\Omega^{-1} \text{cm}^2/\text{mol}$)
- c_i Konzentration des Elektrolyten (mol/dm³)

Meßanordnung

Bild 2 zeigt die elektromechanische Meßanordnung, die zur Untersuchung der Lochfraßkorrosion des Aluminiums angewendet wurde. Mit Hilfe dieser Meßanordnung war es möglich, den Regelkreis des Potentiostaten nicht nur zur Regulierung des Potentials vor der Probenoberfläche zu benutzen, wie dies bei der potentiostatischen oder potentiodynamischen Meßmethode der Fall ist, sondern auch zur Einstellung eines konstanten Stromflusses durch die Phasengrenzfläche, wie es bei der galvanostatischen Arbeitsweise erforderlich ist. Dies konnte mittels eines Umschalters realisiert werden. Sämtliche Meßgeräte wurden über den Potentiostaten sternförmig geerdet.

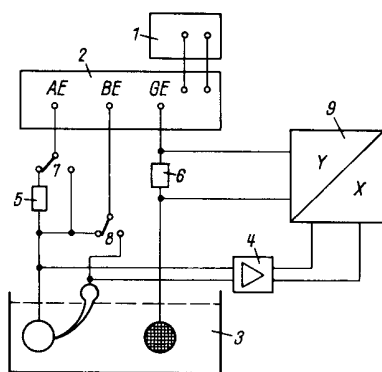


Bild 2: Meßanordnung zur Untersuchung der Lochfraßkorrosion des Aluminiums; 1 Sollspannungsquelle, 2 Potentiostat, 3 Zelle, 4 Gleichspannungsverstärker, 5 Vorwiderstand, 6 Meßwiderstand, 7, 8 Umschalter, 9 XY-Schreiber; AE Arbeitselektrode, BE Bezugs- und Gegenelektrode

Probenvorbereitung

Als Probenmaterial wurde Reinstaluminium (99,99%) verwendet. Das Material lag in Form von Stangen mit einem Durchmesser von 1,2 cm vor. Die Proben wurden in Gießharz (Scandiplast) eingegossen und auf der Rückseite mit einer Gewindebohrung versehen, um sie an

dem Probenhalter befestigen zu können. Danach wurden sie auf 600er Schleifpapier naß geschliffen und anschließend in einem Elektropolierbad aus 80% Äthylalkohol und 20% Perchlorsäure bei 16 V und 0,18 mA etwa 25 Minuten elektropoliert. Aus dem Elektropolierbad wurden sie direkt in doppelt destilliertes Wasser übergeführt und nach der Befestigung an dem Probenhalter sofort in die Versuchszelle eingebracht. Bild 3 zeigt die flexible Bauart des Probenhalters, die es gestattete, die Position der Probenoberfläche stufenlos um 360° zu variieren, um einen möglichen Einfluß der geometrischen Anordnung innerhalb der Zelle auf das Lochfraßverhalten festzustellen.

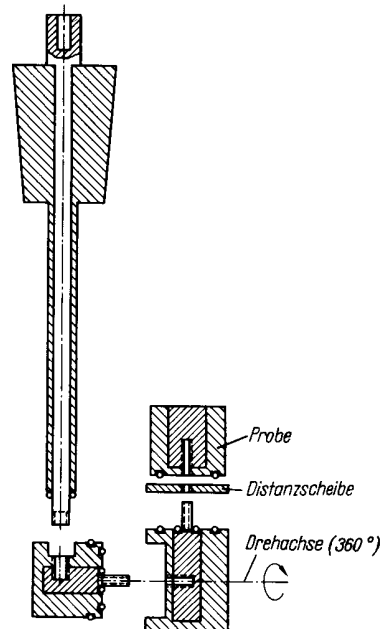


Bild 3: Probenhalter zur Untersuchung des Einflusses der Probenposition auf die Lochfraßkorrosion, Material PTFE, Kupfer

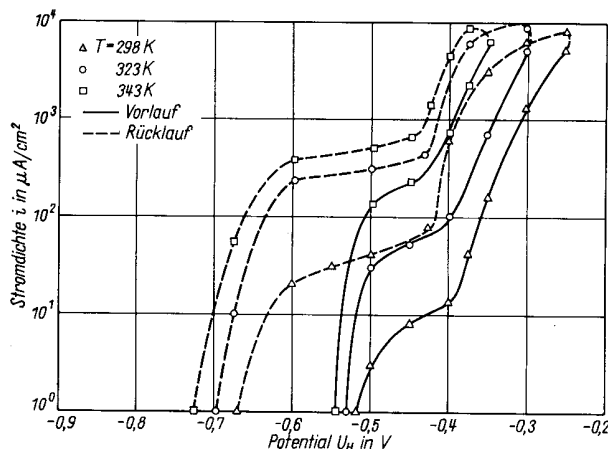


Bild 4: Potentiodynamisch aufgenommene Stromdichte-Potential-Kurven von Reinstaluminium im chloridhaltigen Elektrolyten für verschiedene Temperaturen; Elektrolyt: 0,1n NaCl; pH = 5,5; $dU/dt = 2$ V/h

Ergebnisse

Elektrochemische Messungen in chloridhaltigen Elektrolyten

Die ersten Messungen befaßten sich damit, das Lochfraßverhalten des Aluminiums bei Anwesenheit von bekanntlich stark lochfraßerzeugenden Chloridionen in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Bild 4 zeigt die Ergebnisse der potentiodynamisch durchgeführten Messungen. Darin sind die Vorlauf- und Rücklaufkurven unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses aufgetragen. Die Aggressivität von Chloridionen ist so stark, daß kaum noch die typische Charakteristik der i-U-Kurve des Aluminiums im

Passivbereich zu erkennen ist. Schon bei Potentialen wenig oberhalb des Ruhepotentials setzt der Lochfraß ein. Um vergleichbare Kurvenläufe zu erhalten, wurde nach dem Einsetzen des Lochfraßes bei U_{np} jeweils bei gleicher Stromdichte die Polarisationsrichtung geändert. Es ist ersichtlich, daß sich sowohl das Lochkeimbildungspotential U_{np} als auch das kritische Lochfraßpotential U_{cp} mit steigender Temperatur zu unedleren Potentialen verschieben. Weiterhin ist eine Zunahme der Passivstromdichte i_p mit dem Temperaturanstieg zu erkennen. Kaesche⁷⁾ konnte zeigen, daß

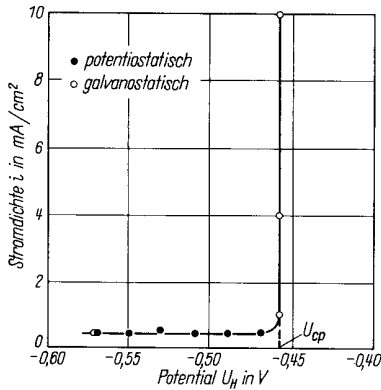


Bild 5: Stationäre Stromdichte-Potential-Kurve des Aluminiums im chloridhaltigen Elektrolyten⁷⁾; Elektrolyt: 0,5 n NaCl/NaOH; pH = 11

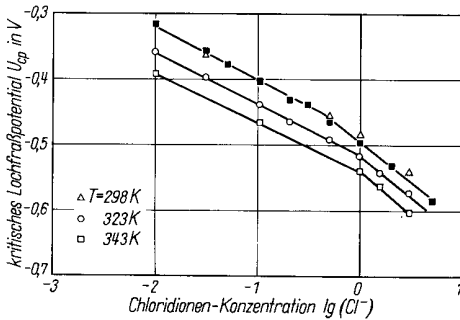


Bild 6: Einfluß der Chloridionen-Konzentration und der Temperatur auf die Lage des kritischen Lochfraßpotentials bei Reinstaluminium, galvanostatisch aufgenommen bei $i = 800 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

die als Meßelektrode geschaltete Aluminiumprobe unter stationären Bedingungen beim Erreichen des kritischen Lochfraßpotentials unpolarisierbar wird (Bild 5). Dies bedeutet, daß bei galvanostatischer Ermittlung des U_{cp} -Wertes die Höhe des angelegten Stromes keine Rolle spielt. Sie muß selbstverständlich höher sein als die Passivstromdichte. Bild 6 zeigt die Ergebnisse der galvanostatisch durchgeführten Versuche zur Untersuchung der Abhängigkeit des kritischen Lochfraßpotentials von der Chloridionenkonzentration in der Elektrolytlösung und der Temperatur. Man erkennt, daß analog zu den potentiodynamischen Messungen bei konstanter Chloridionen-Konzentration das kritische Lochfraßpotential mit steigender Temperatur zu unedleren Potentialen verschoben wird. Weiterhin kann man feststellen, daß bei konstanter Temperatur eine Zunahme der Chloridionen-Konzentration das gleiche bewirkt. Daraus ist zu folgern, daß erhöhte Temperatur und/oder Chloridionen-Konzentration eine lochfraßfördernde Wirkung ausüben. Die Geraden in Abb. 6 lassen sich in folgender Weise mathematisch darstellen:

$$U_{cp} = U_{cp}^0 + \frac{dU_{cp}}{d(\lg[Cl^-])} \lg[NO_3^-]$$

U_{cp}^0 stellt das kritische Lochfraßpotential bei „unendlich“ geringer Chloridionen-Konzentration in der Elektrolytlösung

dar. Für die Belange der Praxis bedeutet dies, daß die Lochfraßkorrosion verstärkt an Stellen einsetzt, wo die Chloridionen-Konzentration höher ist.

Elektrochemische Messungen in nitrathaltigen Elektrolyten

Nitrationen werden häufig in der Literatur^{8) 9)} als lochfraßinhibierend bezeichnet. Wie die folgenden Versuchsergebnisse zeigen, kann aber kein Zweifel darüber bestehen, daß auch Nitrationen Lochfraß erzeugen. Allerdings liegen die entsprechenden charakteristischen Lochfraßpotentiale im Vergleich zu den aus Untersuchungen in chloridhaltigen Elektrolyten gewonnenen U_{cp} -Werten bei wesentlich höheren Potentialen. Zur Erforschung des Lochfraßverhaltens

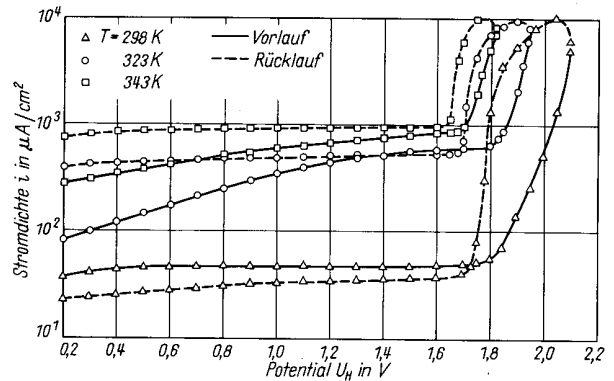


Bild 7: Potentiodynamisch aufgenommene Stromdichte-Potential-Kurven von Reinstaluminium im nitrathaltigen Elektrolyten für verschiedene Temperaturen; Elektrolyt: 0,1 NaNO₃; pH = 5,5; dU/dt = 2 V/h

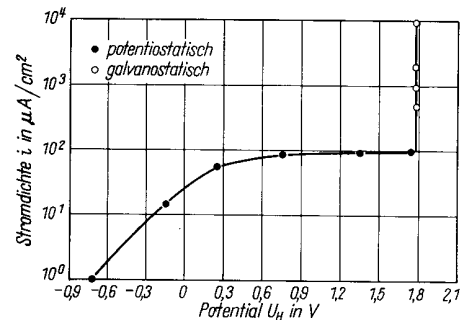


Bild 8: Stationäre Stromdichte-Potential-Kurve von Reinstaluminium in nitrathaltigen Elektrolyten; Elektrolyt: 0,1 NaNO₃; pH = 5,5; T = 298 K

des Aluminiums in nitrathaltigen Lösungen unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses wurden potentiodynamische Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Bild 7 wiedergegeben sind. Auch in diesem Fall zeigen die i - U -Kurven die für das Auftreten des Lochfraßes typische Kurvencharakteristik. Der wesentliche Unterschied liegt darin, daß sowohl U_{cp} als auch U_{np} unter sonst gleichen Versuchsbedingungen zu weit edleren Potentialwerten verschoben sind.

Auch hier ist der lochfraßfördernde Einfluß der Temperatur bzw. Nitrationen-Konzentration zu erkennen.

Wie aus Bild 8 hervorgeht, wird die Aluminiumprobe in nitrathaltigen Elektrolyten unter stationären Bedingungen unpolarisierbar. Der steile Anstieg der Stromdichte bei $U_{cp} = 1,77$ [V] ist auf das Auftreten des Lochfraßes und die aktive Metallauflösung im Lochboden zurückzuführen. Auch in diesem Fall spielt die Höhe der aufgezungenen Stromdichte

bei galvanostatischer Bestimmung des Einflusses der Temperatur und der Nitrationen-Konzentration auf die Lage des kritischen Lochfraßpotentials keine Rolle, solange sie höher ist als die Passivstromdichte. Daher wurden die galvanostatischen Untersuchungen mit einer relativ hohen konstanten Stromdichte von $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ durchgeführt, um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Bild 9 zusammengetragen. Hieraus geht hervor, daß auch in nitrathaltigen Lösungen die Potentiallage des U_{cp} mit zunehmender Temperatur bzw. Nitrationen-Konzentration zu unedleren Werten ver-

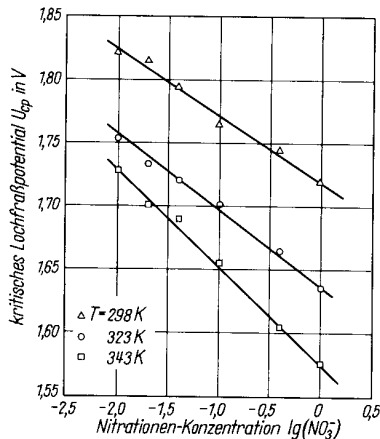


Bild 9: Einfluß der Nitrationen-Konzentration und der Temperatur auf die Lage des kritischen Lochfraßpotentials von Reinaluminium; pH = 5,5; galvanostatisch aufgenommen bei $i = 5 \text{ mA/cm}^2$

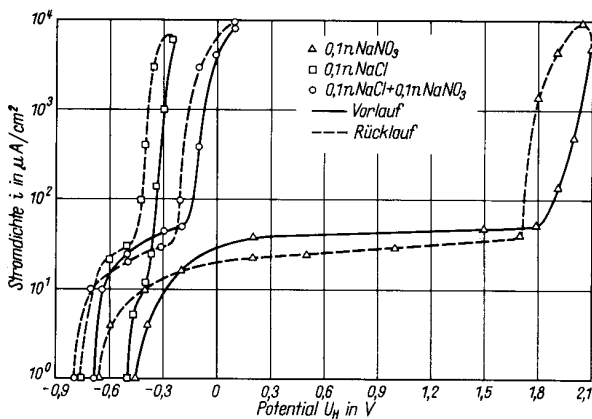


Bild 10: Potentiodynamisch aufgenommene Stromdichte-Potential-Kurven von Reinaluminium in verschiedenen Elektrolyten; pH = 5,5; T = 298 K; $dU/dt = 2 \text{ V/h}$

schieben und damit die Stabilität der Schutzschicht in bezug auf Lochfraßkorrosion beeinträchtigt wird. Mathematisch lassen sich die Geraden in Abb. 9 wie folgt beschreiben:

$$U_{cp} = U_{cp}^0 + \frac{dU_{cp}}{d(\lg [\text{NO}_3^-])} \lg [\text{NO}_3^-]$$

U_{cp}^0 stellt das kritische Lochfraßpotential bei „unendlich“ geringer Nitrationen-Konzentration in der Elektrolytlösung dar. Sinngemäß können auch hier entsprechende Aussagen bezüglich des Auftretens des Lochfraßes in Aluminiumwerkstoffen bei Anwesenheit von Nitrationen gemacht werden.

Elektrochemische Messungen in chlorid- und nitrathaltigen Elektrolyten

Nachdem der Nachweis erbracht werden konnte, daß auch Nitrationen Lochfraß erzeugen, erschien es interessant, das Lochfraßverhalten des Aluminiums bei gleichzeitiger Anwe-

senheit von Chlorid- und Nitrationen zu untersuchen. Einen direkten Vergleich der potentiodynamisch aufgenommenen Stromdichte-Potential-Kurven in den entsprechenden Elektrolytlösungen gestattet Bild 10. Dort sieht man neben den im reinen chlorid- bzw. nitrathaltigen Elektrolyten ermittelten i-U-Kurven bei Raumtemperatur die entsprechende Stromdichte-Potential-Kurve des Aluminiums in einer gemischten Lösung. Man erkennt eine Verschiebung der charakteristischen Potentiale durch die Zugabe von Nitrationen.

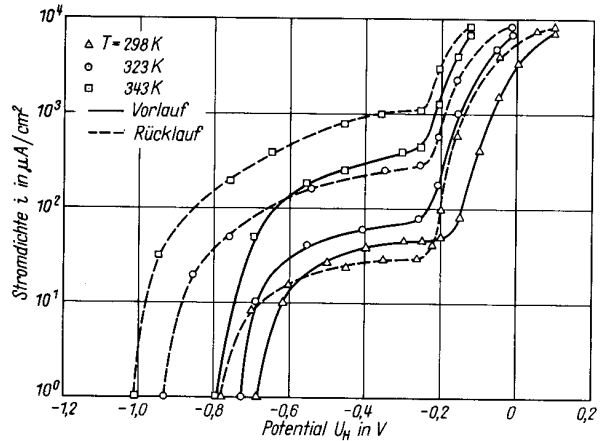


Bild 11: Potentiodynamisch aufgenommene Stromdichte-Potential-Kurven von Reinaluminium in einem chlorid- und nitrathaltigen Elektrolyten für verschiedene Temperaturen; Elektrolyt: 0,1 NaCl + 0,1 NaNO₃; pH = 5,5; $dU/dt = 2 \text{ V/h}$

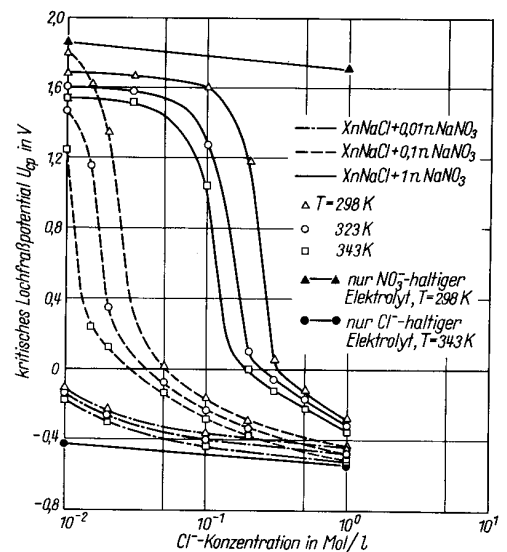


Bild 12: Abhängigkeit des kritischen Lochfraßpotentials von der Chloridionenkonzentration für verschiedene Konzentrationsverhältnisse von $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_3^-]$ und Temperaturen; pH = 5,5

Bild 11 zeigt ergänzend den Einfluß der Temperatur auf die Lage des Lochkeimbildungs- bzw. des kritischen Lochfraßpotentials in einer chlorid- und nitrathaltigen Lösung. Auch hier ist eine lochfraßbegünstigende Wirkung der Temperaturerhöhung festzustellen. Die Kurvencharakteristik entspricht derjenigen der einzelnen Anionen. Neben den potentiodynamischen Messungen wurden hauptsächlich galvanostatische Versuche zur Bestimmung der Abhängigkeit der U_{cp} -Werte von dem Konzentrationsverhältnis $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_3^-]$ in gemischten Elektrolyten durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur als Parameter geändert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Bild 12 zusammengestellt. Ober-

halb und unterhalb der drei Kurvenscharen sind zwei Geraden eingezeichnet worden, die die Abhängigkeit des kritischen Lochfraßpotentials von der Chlorid- bzw. Nitratkonzentration in jeweils reinen Chlorid- bzw. Nitratschmelzen angeben. Die obere Gerade ist aus Bild 9 für $T = 298\text{ K}$ und die untere aus Bild 6 für $T = 343\text{ K}$ entnommen. Da sich alle in chlorid- und nitrat-haltigen Elektrolyten verschiedener Konzentrationsverhältnisse gemessenen U_{cp} -Werte zwischen diesen beiden Geraden befinden, kann man sie als Grenzkurven betrachten. Man erkennt, daß sich das kritische Lochfraßpotential in gemischten Elektrolyten nicht

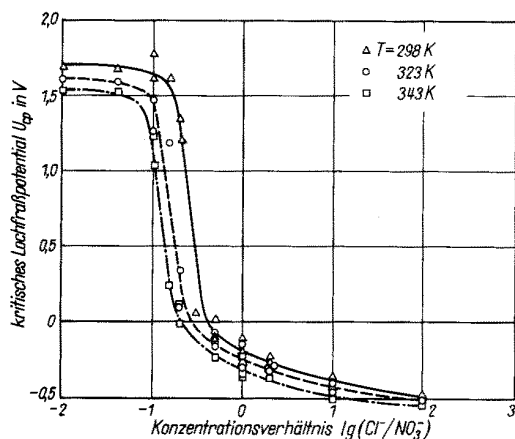


Bild 13: Abhängigkeit des kritischen Lochfraßpotentials von Reinstaluminium vom Anionenverhältnis im Elektrolyten für verschiedene Temperaturen; pH = 5,5; galvanostatisch

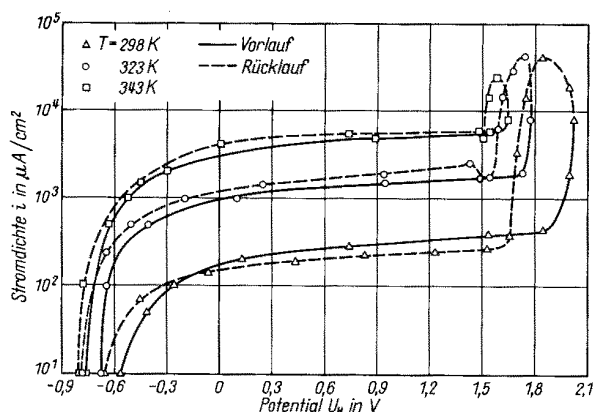


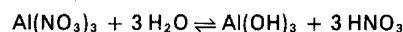
Bild 14: Potentiodynamisch aufgenommene Stromdichte-Potential-Kurven von Reinstaluminium in 1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ für verschiedene Temperaturen; pH = 2; $dU/dt = 2\text{ V/h}$

mehr linear mit zunehmender Temperatur und Konzentration ändert. Dieser experimentelle Befund läßt vermuten, daß bis zu einem bestimmten $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_3^-]$ -Verhältnis jeweils die eine oder die andere Anionensorte bezüglich des Lochfraßverhaltens dominierend ist. Aus Bild 12 geht ferner hervor, daß Nitrationen bei Anwesenheit von Chloridionen lochfraßinhibierend wirken, wenn berücksichtigt wird, daß bei gegebener Chloridionenkonzentration das kritische Lochfraßpotential mit steigendem Nitratgehalt im Elektrolyten zu edleren Werten verschoben wird. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß zwischen den beiden Anionen auf der Probenoberfläche eine Konkurrenzadsorption stattfindet. Stellt man die Änderung des kritischen Lochfraßpotentials in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis der Chlorid- und Nitrationen graphisch dar, wie es in Bild 13 geschehen ist, so kann man erkennen, daß der abrupte Abfall von U_{cp} nur mit dem relativen Verhältnis der Anionenkonzentration und nicht mit der absoluten Konzentration der einzelnen

Anionen im Elektrolyten zusammenhängt. Bei einem Konzentrationsverhältnis $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_3^-] < 0,1$ scheinen die Nitrationen bevorzugt an der Probenoberfläche adsorbiert zu werden und dadurch die lochfraßerzeugende Wirkung der Chloridionen zum größten Teil zu kompensieren. Umgekehrt kommt bei Konzentrationsverhältnissen von $[\text{Cl}^-]/[\text{NO}_3^-] > 1$ die Aggressivität der Chloridionen voll zum Tragen. Zwischen diesen beiden Konzentrationsbereichen weist das kritische Lochfraßpotential mehr oder weniger eine lineare Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis beider Anionen und einen steilen Abfall auf, d. h., schon geringe Änderungen des Konzentrationsverhältnisses haben große Verschiebungen der Lage von U_{cp} zur Folge.

Elektrochemische Messungen in $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Elektrolyten

Zur Untersuchung des Einflusses von Kationen und des pH-Wertes auf die durch die Nitrationen verursachte Lochfraßkorrosion wurden einige Versuchsergebnisse in 1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ gefahren. Dabei wurde bei der Herstellung des wäßrigen Elektrolyten ein Absinken des pH-Wertes des doppelt destillierten Wassers von 5,5 auf 2,0 festgestellt, was wahrscheinlich auf die folgende stark endotherme Reaktion zurückzuführen ist:



Einen Überblick über das Lochfraßverhalten des Aluminiums in 1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ unter Berücksichtigung des Temperatureinflusses vermittelt Bild 14. Ein Vergleich mit Bild 7, in dem die entsprechenden i - U -Kurven des Aluminiums in 0,1 n NaNO_3 bei pH = 5,5 wiedergegeben sind, ergibt, daß die charakteristischen Lochfraßpotentiale sowie die Passivstromdichte in diesem Fall leicht zu höheren Werten verschoben sind. Dies ist an Hand von Bild 9 auf die erhöhte Nitratkonzentration in 1 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung zurückzuführen. Vergleichende Messungen in 1/3 m $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ bei pH = 3,5 bzw. in 1 n NaNO_3 ergaben erwartungsgemäß nahezu identische Kurvenverläufe. Auch diese Untersuchungen, wie aus Bild 14 hervorgeht, bestätigen den lochfraßfördernden Einfluß der Temperatur. Die hier mitgeteilten Ergebnisse werden im Teil II dieser Arbeit im Zusammenhang mit Ergebnissen lochmorphologischer Untersuchungen diskutiert.

Zusammenfassung

Es wird über das Lochfraßverhalten des Reinstaluminiums in chlorid- und/oder nitrat-haltigen Elektrolyten berichtet. Der Einfluß der Temperatur, der Anionenkonzentration und der Probenoberflächenbeschaffenheit wird diskutiert. Ausführlich wird darüber berichtet, daß auch Nitrationen Lochfraß erzeugen; die charakteristischen Lochkeimbildungs- und Lochfraßpotentiale sind in diesem Fall jedoch zu wesentlich edleren Potentialen verschoben. Die Abhängigkeit der charakteristischen Lochfraßpotentiale von verschiedenen Parametern wird untersucht.

(Wird fortgesetzt mit Teil II: Untersuchung der Kinetik der Lochbildung und des Lochwachstums.)

Schrifttum

- ¹⁾ Böhni, H., und H. H. Uhlig: J. Electrochemical Soc. 116 (1967) S. 806
- ²⁾ Böhni, H.: Schweizer Archiv 36 (1970) S. 41
- ³⁾ Pathak, B. R., und H. P. Godard: Nature 218 (1968) S. 893
- ⁴⁾ Bell, W. A., und S. Campbell: Brit. Corr. J. 1 (1965) S. 72
- ⁵⁾ Ishida, S., und H. Nakamura: Vortrag 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo/Japan 1972
- ⁶⁾ Sussek, G.: Dissertation, TU Berlin (1977)
- ⁷⁾ Kaesche, H.: Corr. Trait. Prof. Fin. 17 (1969) S. 389
- ⁸⁾ Lecki, H. P., und H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc. 113 (1966) S. 1262
- ⁹⁾ Rosenfeld, I. L., und W. P. Maximtschuk: Z. phys. Chemie Leipzig 226 (1964) S. 257