

Lochfraßkorrosion und Lochmorphologie von Reinstaluminium in chlorid- und nitrathaltigen Elektrolyten

Teil II: Untersuchung der Kinetik der Lochbildung und des Lochwachstums*)

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

Das Studium der Lochbildung in den Anfangsstadien des Lochfraßes und des Lochwachstums bei fortschreitendem Korrosionsvorgang z. B. mittels Rasterelektronenmikroskop ist für das Verständnis von Lochfraßmechanismen unerlässlich. Das Ziel soll u. a. sein herauszufinden, unter welchen Bedingungen bestimmte Lochmorphologien beobachtet werden können. Obschon vielversprechende Ergebnisse dieser Art bereits vorliegen, erscheint es verfrüht, aufgrund dieser Untersuchungen Hypothesen aufzustellen. Im folgenden soll über die elektrochemischen und lochmorphologi-

schen Untersuchungen zur Frage der Kinetik der Lochbildung und des Lochwachstums berichtet werden.

Versuche

Hinweise über die Bildungs- und Wachstumskinetik der auf die Lochfraßkorrosion zurückzuführenden Löcher können aus den sogenannten potentiostatischen Auflösungskurven

*) Teil I: Bestimmung des Lochkeimbildungs- und des kritischen Lochfraßpotentials. ALUMINIUM 54 (1978) 2, S. 124/128

gewonnen werden. Dabei wird ein konstantes Potential oberhalb des Lochkeimbildungspotentials U_{np} vorgegeben und der zeitliche Verlauf der sich einstellenden Stromdichte beobachtet. Bei diesen Untersuchungen wurde die Oberflächenbeschaffenheit als eine weitere Einflußgröße mit berücksichtigt. Neben den elektrolierten Proben wurden auch solche auf 600er Papier naßgeschliffenen Proben untersucht. Um Aussagen über die frühesten Lochstadien zu gewinnen, war es notwendig, die elektrochemischen Versuche in den entsprechenden Stadien abzubrechen. Dies konnte anhand von potentiostatisch aufgenommenen Stromdichte-Zeit-Kurven durchgeführt werden. Versuchsdurchführung, Meßanordnung und Probenvorbereitung wurden bereits an anderer Stelle beschrieben¹⁾.

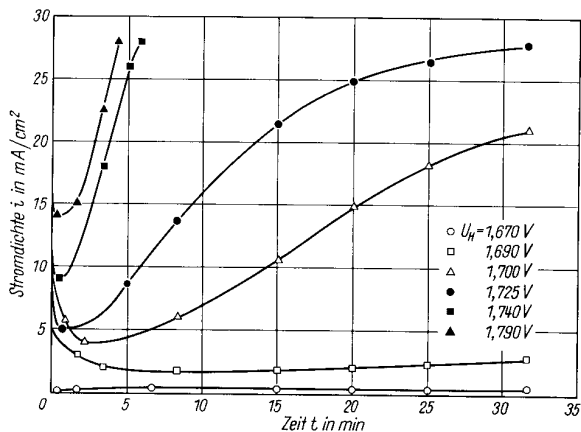


Bild 1: Auflösung von geschliffenen Reinstaluminiumproben in 1 m $Al(NO_3)_3$, pH = 2, T = 298 K

Ergebnisse

Elektrochemische Messungen

Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen sind in den Bildern 1 und 2 zusammengestellt. Dort ist eine Auswahl von Stromdichte-Zeit-Kurven bei verschiedenen vorgegebenen Potentialen zu sehen. Die dem jeweiligen Minimum einer i-t-Kurve entsprechende Zeit wird die Inkubationszeit t_i genannt, nach deren Ablauf die ersten aktiven Löcher entstehen. Der Stromanstieg danach ist eine Folge der aktiven Metallauflösung in den Löchern. Des weiteren ist ersichtlich, daß sich die Lochfraßinkubationszeiten mit steigendem Potential verkürzen. In Bild 3 sind die Zeiten bis zum Erreichen der Stromdichteminima für die Versuche mit

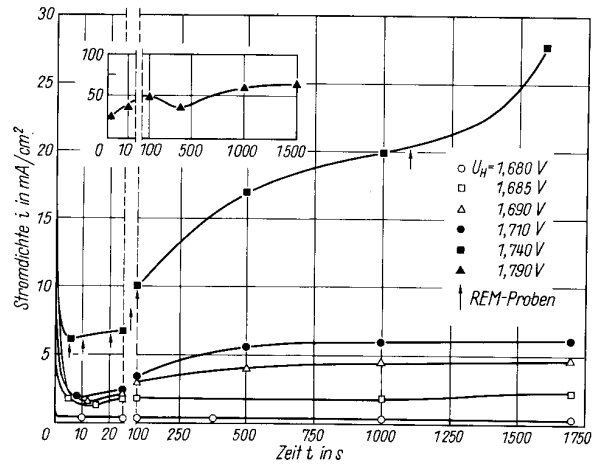


Bild 2: Auflösungskurven von elektrolierten Reinstaluminiumproben in 1 m $Al(NO_3)_3$, pH = 2, T = 298 K

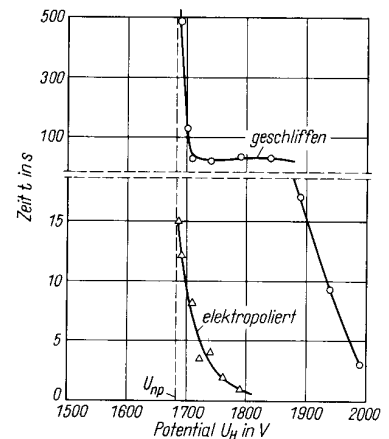
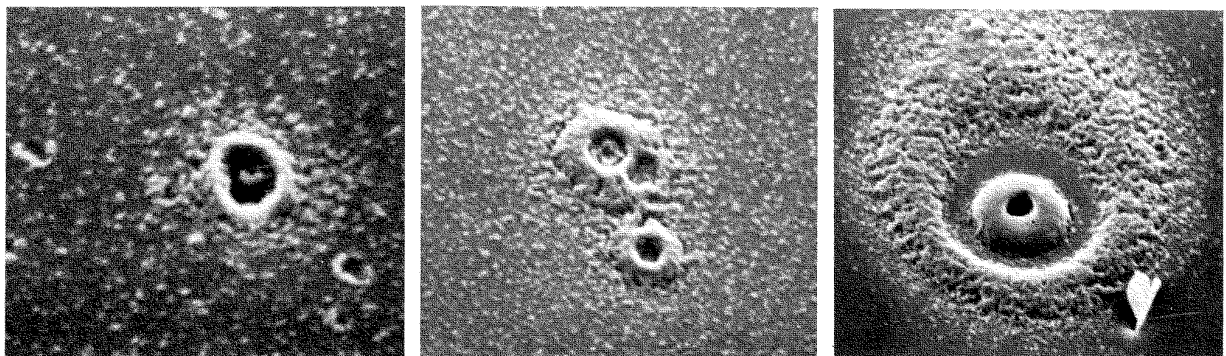


Bild 3: Abhängigkeit der Inkubationszeit von Elektroden-Potential für elektrolierte und geschliffene Reinstaluminiumproben, 1 m $Al(NO_3)_3$, pH = 2, T = 298 K, potentiostatisch

geschliffenen und elektrolierten Proben über dem Elektrodenpotential aufgetragen, um einen direkten Vergleich der beiden Kurvenverläufe zu ermöglichen. Hieraus geht hervor, daß die Inkubationszeit für die Lochkeimbildung bei elektrolierten Proben wesentlich geringer ist als jene, die bei geschliffenen Proben beobachtet wird. Anhand von Bild 3 kann das stationäre Lochkeimbildungspotential u_{np} ermittelt werden^{2) bis 5)}. Es ergibt sich als Schnittpunkt der Asymptote an die t-U-Kurve mit der Potentialachse. Man stellt fest, daß das stationäre Lochkeimbildungspotential von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben unabhängig ist.

Bild 4: Bildung aktiver Lochkeime im 300-nm-Bereich, potentiostatisch bei $U_H = 1740$ mV, 1 m $Al(NO_3)_3$, T = 298 K, t = 5 s; V = 19900:1; Bild 5: Bildung vulkanartiger Lochansätze im μm -Bereich, potentiostatisch bei $U_H = 1740$ mV, 1 m $Al(NO_3)_3$, T = 298 K, t = 10 s; V = 8000:1; Bild 6: Vertiefung der Löcher und verstärkte Bildung von Korrosionsprodukten, Daten wie bei Bild 4, t = 20 s; V = 5100:1



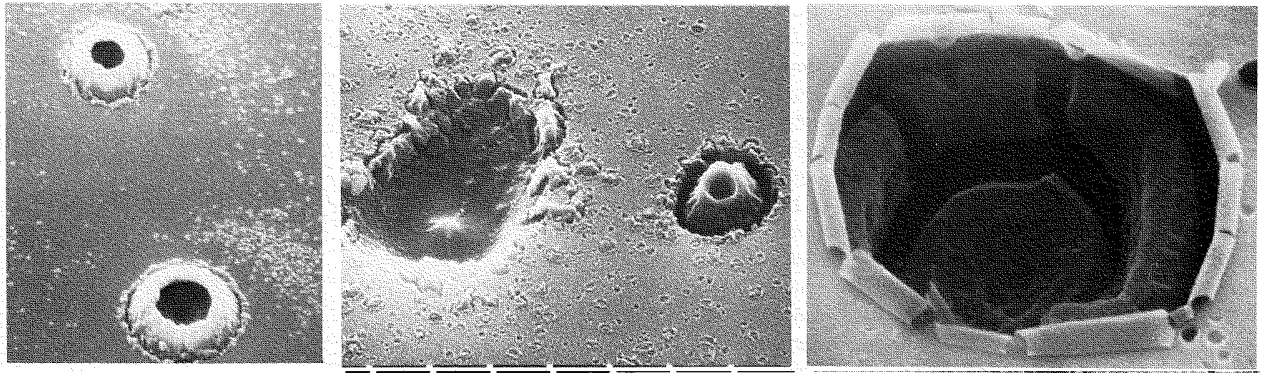


Bild 7: Vergrößerung der Lochöffnung, Daten wie bei Bild 4, $t = 50$ s; $V = 5100:1$; Bild 8: Weiteres Wachstum der Löcher und Rückauflösung der Korrosionsprodukte, Daten wie bei Bild 4, $t = 100$ s; $V = 2350:1$; Bild 9: Zusammenbruch der Lochdeckschicht, Daten wie bei Bild 4, $t = 1050$ s; $V = 4650:1$

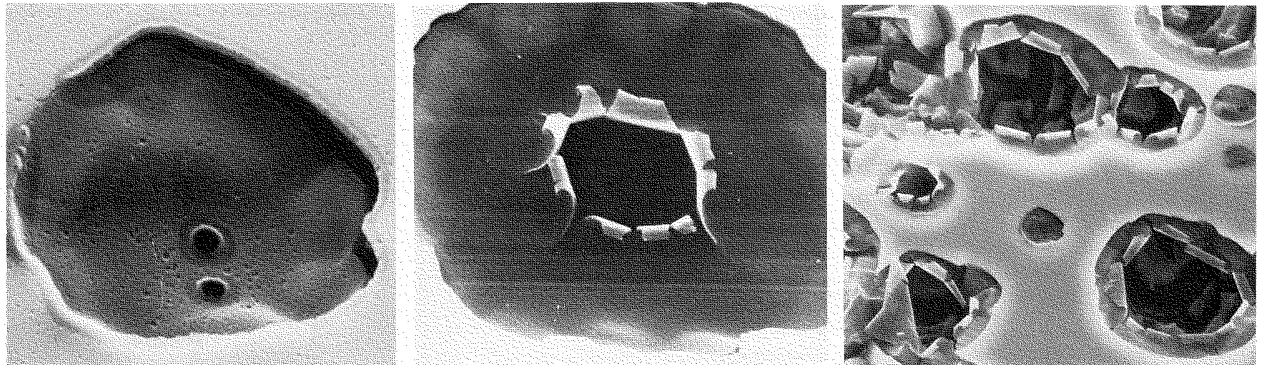


Bild 10: Bildung einer porösen Deckschicht, Daten wie bei Bild 4, $t = 2100$ s; $V = 4725:1$; Bild 11: Aufplatzen der Lochdeckschicht, Daten wie bei Bild 4, $t = 2100$ s; $V = 2100:1$; Bild 12: Entstehung von Lochsystemen, Daten wie bei Bild 4, $t = 2100$ s; $V = 560:1$

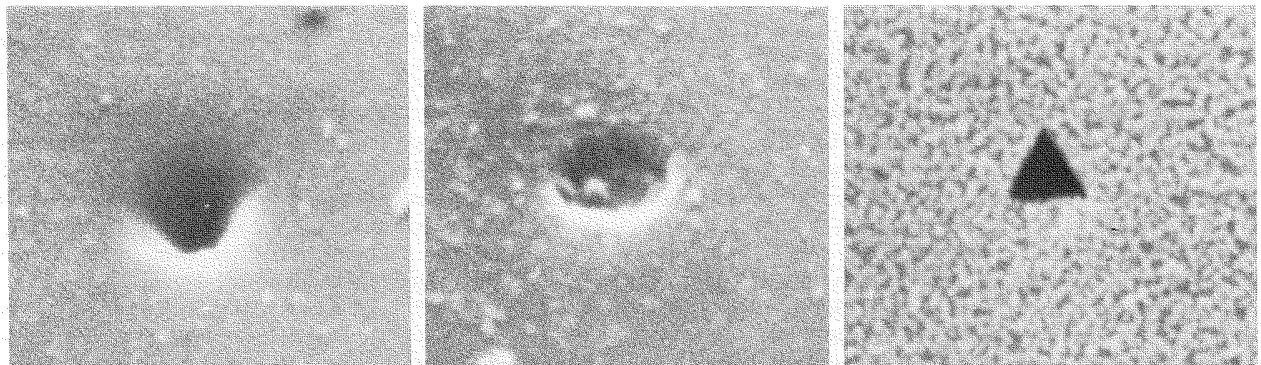


Bild 13: Trichterförmiges Lochanfangsstadium, potentiostatisch bei $U_H = 435$ mV, $0,1$ NaCl, $T = 323$ K; $V = 23000:1$; Bild 14: Muldenförmiges Lochanfangsstadium, Daten wie bei Bild 13, $V = 18675:1$; Bild 15: Prismenförmiges Lochanfangsstadium, potentiodynamisch mit $dU/dt = 2$ V/h bis $U > U_{np}$, $0,1$ n NaCl + $0,1$ n, NaNO_3 , $T = 323$ K; $V = 23000:1$

Lochmorphologische Untersuchungen

Ergänzend zu den elektrochemischen Messungen wurden an elektropolierten Proben rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die Morphologie der Löcher studieren zu können. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen über die verschiedenen Lochstadien an Reinstaluminium in nitrathaltigen Elektrolyten durchgeführt. Dabei wurden REM-Aufnahmen entlang der potentiostatisch ermittelten Auflösungskurve zu verschiedenen Zeiten angefertigt. Dies ist in Bild 2 durch Pfeile gekennzeichnet worden. Anhand dieser Aufnahmen, die in den Bildern 4 bis 12 wiedergegeben sind, kann man die verschiedenen Stadien der Lochbildung und des Lochwachstums erkennen. Danach kommt es nach der Entstehung aktiver Lochkeime, de-

ren Größe im Nanometer-Bereich liegt, zu einer Vertiefung und Vergrößerung von Löchern. Dabei können sich Korrosionsprodukte innerhalb und außerhalb der Löcher bilden. Weiterhin kann ein Lochwachstum unterhalb der Lochdeckschicht (verdecktes Lochwachstum) erfolgen. Im Bereich unterhalb von 200 nm konnten keine weiteren Veränderungen an der Oberfläche als Ansätze aktiver Löcher festgestellt werden. Daher kann man die in den Bildern 13 bis 16 sichtbar gemachten Lochansätze als die frühesten Stadien der Lochbildung ansehen. Der weitaus größte Teil der beobachteten Lochanfangsstadien zeigt eine rundliche Form auf, wie dies in den Bildern 13 und 14 zu sehen ist. Andererseits werden auch vereinzelt orientierungsabhängige Lochansätze gefunden. Ein Beispiel hierfür stellen die Bilder 15 und 16 dar.

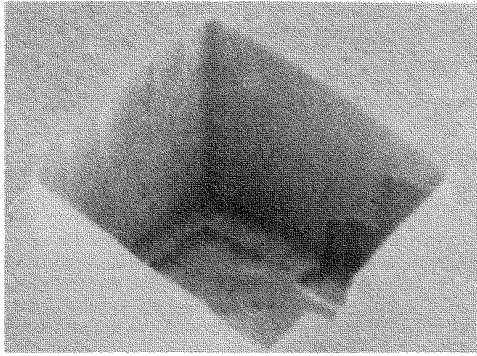


Bild 16: Kubisches Lochanfangsstadium, potentiostatisch bei $U_H = -475$ mV, 0,1 n NaCl, $T = 293$ K; $V = 18675:1$

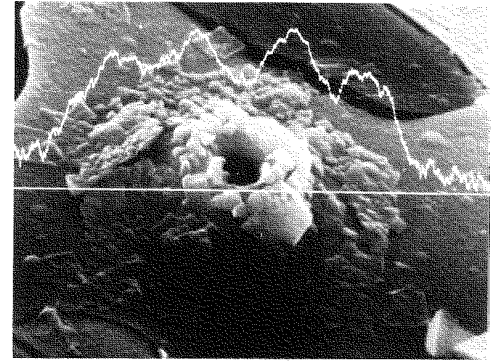


Bild 18: Deckschicht mit vulkanartiger Erhebung über dem Loch; Linescan auf Chlor eingestellt, galvanostatisch bei $0,8$ mA/cm², 0,1 n NaCl, $T = 343$ K; $V = 2300:1$

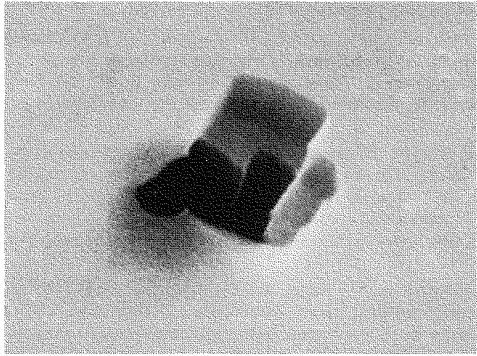


Bild 17: Stufenbildung im Lochinnern mit teilweise noch vorhandener Lochdeckschicht, galvanostatisch bei $i = 0,8$ mA/cm², 0,03 n NaCl, $T = 298$; $V = 8000:1$

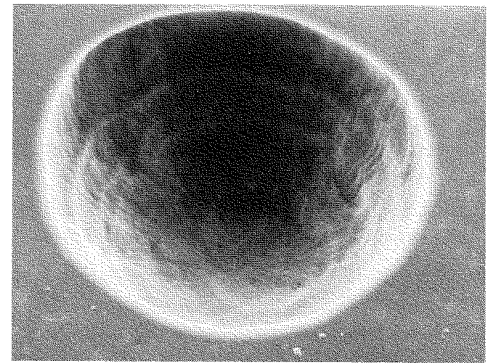


Bild 19: Halbkugelförmiges Loch, potentiodynamisch mit $dU/dt = 2$ V/h, 0,1 n NaNO₃, $T = 298$ K; $V = 235:1$

Im weiteren Verlauf des Lochwachstums weisen die Löcher vor allem in Abhängigkeit von der Temperatur und der Untersuchungsmethode, aber auch der Elektrolytzusammensetzung und der Probenposition unterschiedliche Lochmorphologien auf. Ein typisches durch Chloridionen bei niedrigen Temperaturen verursachtes Loch zeigt beispielsweise Bild 17. Mit zunehmender Temperatur kommt es zu vulkanartigen Erhebungen über dem Loch, die eine Chloranreicherung aufweisen. Ein solches Beispiel ist in Bild 18 zu sehen. Bei Anwesenheit von Nitraten im Elektrolyten wird offensichtlich die Morphologie der gebildeten Löcher besonders durch die angewandte Meßmethode beeinflusst. Beispielsweise wurden bei den potentiodynamisch durchgeführten Versuchen häufig runde, schon nach kurzer Zeit relativ große Löcher mit glatter Innenfläche gefunden. In Bild 19 ist ein solches halbkugelförmiges Loch zu sehen.

Die lochmorphologischen Untersuchungen haben zu Beobachtungen geführt, die wie folgt beschrieben werden können: Frühestes Lochstadium wird im Nanometerbereich gefunden. Es handelt sich dabei fast in allen Fällen um runde Andeutungen von Löchern. Erst die vollausgewachsenen Löcher weisen zylindrische, prismaartige oder kugelförmige Formen auf, die jeweils unter bestimmten Versuchsbedingungen entstehen. Ferner kann sowohl kanalartiges als auch verdecktes Lochwachstum nachgewiesen werden. Im letzteren Fall beträgt die Dicke der Lochdeckschicht etwa 300 nm.

Diskussion

Hier werden die Versuchsergebnisse beider Teile dieser Arbeit besprochen. Bei der Deutung des Phänomens Lochfraßkorrosion ist es zweckmäßig, die Stadien der Lochkeimbildung und des Lochwachstums getrennt voneinander zu studieren. Hierfür spricht vor allem die Tatsache, daß die je-

weils in Frage kommenden Mechanismen unterschiedlicher Natur sind. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die verschiedenen Theorien und Modellvorstellungen bezüglich der Lochkeimbildung und des Lochwachstums gegeben und in Zusammenhang mit den mitgeteilten Ergebnissen diskutiert werden.

Lochkeimbildung

Im Zusammenhang mit den Fragen über die Lochkeimbildung werden häufig folgende Modellvorstellungen diskutiert:

Durchdringungsmechanismus⁸⁾⁷⁾: Danach soll der Transport von aggressiven Anionen durch die Passivschicht für die Keimbildung verantwortlich sein und den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt darstellen.

Adsorptionsmechanismus⁸⁾: Gemäß diesem Mechanismus erhöht eine lokale spezifische Adsorption der aggressiven Anionen an energetisch günstigen Stellen die Auflösungsgeschwindigkeit der Passivschicht und führt zu ihrer lokalen Dünnung, bis schließlich durch die Einwirkung starker elektrischer Felder das ungestützte Metall freigelegt und angegriffen wird.

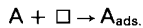
Durchbruchmechanismus⁸⁾⁹⁾: Nach dieser Modellvorstellung kann die Passivschicht infolge der z. B. an den Durchstoßpunkten der Versetzungslinien herrschenden mechanischen Spannungen partiell aufbrechen. Dadurch wird es den aggressiven Anionen möglich, in direkten Kontakt mit dem ungeschützten Metall zu gelangen.

Mechanismus des dielektrischen Durchschlags¹⁰⁾: Nach dieser Theorie verhält sich die nicht- oder nur ungenügend leitende Passivschicht wie ein Dielektrikum in einem Kondensator, der aus dem Metall auf der einen Seite und dem Elektrolyten auf der anderen Seite gebildet wird. Das Dielektrikum kann bei hohen Feldstärken leitend werden. Dadurch kann ein Funkendurchschlag durch die Passivschicht erfolgen. An den entsprechenden Stellen haben dann die aggressiven Anionen direkte Kontaktmöglichkeit mit der Metalloberfläche.

Keine dieser Modellvorstellungen vermag alle bisher beobachteten Befunde befriedigend erklären. Es scheint jedoch, daß eine Kombination von verschiedenen Mechanis-

men für die Entstehung von Lochkeimen verantwortlich sein kann. Für die Deutung der vorliegenden Untersuchungsergebnisse kann beispielsweise ein Zusammenwirken des Adsorptionsmechanismus und des dielektrischen Durchschlags angenommen werden. Dabei bewirken die adsorbierten Anionen die erste partielle Auflösung der Passivschicht, wodurch die an der Phasengrenze anliegende elektrische Feldstärke derart ansteigt, daß es zu einem dielektrischen Durchschlag und damit zu einer aktiven Metallauflösung an diesen Stellen kommt.

Diese Annahme wird besonders durch die im Teil I dieses Berichtes¹⁾ mitgeteilten und in den Bildern 12 und 13 (Teil I) graphisch dargestellten experimentellen Ergebnisse erhärtet. Geht man dabei von dem Langmuir'schen Adsorptionsmodell aus, so kann man sich eine Adsorptionsreaktion folgender Art vorstellen:



- A Anion
 □ freier Adsorptionsplatz an der Oberfläche
 A_{ads.} adsorbiertes Anion.

Für die zeitliche Veränderung des Bedeckungsgrades, beispielsweise für die Adsorption von Nitrationen, gilt:

$$\dot{\Theta}_{\text{NO}_3^-} = K_{\text{NO}_3^-} \cdot c_{\text{NO}_3^-} (1 - \Theta_{\text{NO}_3^-} - \Theta_{\text{Cl}^-}) - c_{\text{NO}_3^-} \cdot \Theta_{\text{NO}_3^-}$$

- $\dot{\Theta}$ zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades Θ
 K Adsorptionsgleichgewichtskonstante
 k Geschwindigkeitskonstante
 c Anionenkonzentration im Elektrolyten

Entsprechendes gilt für die Adsorption von Chloridionen.

Für den Gleichgewichtsfall ergibt sich:

$$K_{\text{NO}_3^-} \cdot c_{\text{NO}_3^-} = \frac{\Theta_{\text{NO}_3^-}}{1 - \Theta_{\text{NO}_3^-} - \Theta_{\text{Cl}^-}}$$

Führt man $K_{\text{NO}_3^-} \cdot c_{\text{NO}_3^-} = c_{\text{NO}_3^-}'$ ein und berücksichtigt, daß $c_{\text{NO}_3^-}' + c_{\text{Cl}^-}' = 1$ ist, so gilt:

$$\Theta_{\text{NO}_3^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}'/c_{\text{Cl}^-}'}{1 + c_{\text{NO}_3^-}'}$$

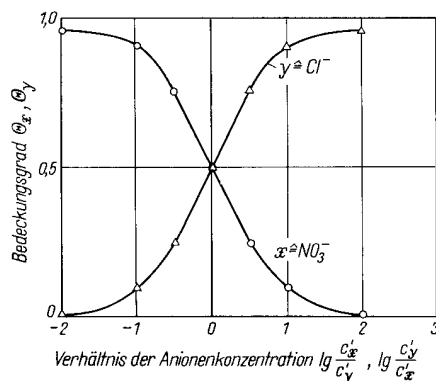


Bild 20: Abhängigkeit des Bedeckungsgrades vom Verhältnis der Anionenkonzentration (berechnet)

Für die Chloridionen kann eine analoge Beziehung abgeleitet werden. Trägt man den Bedeckungsgrad in Abhängigkeit vom Verhältnis der Anionenkonzentration graphisch auf, wie dies in Bild 20 geschehen ist, so erhält man einen Kurvenverlauf, der mit dem in Bild 13 im Teil I¹⁾ identisch ist. Man erkennt, daß jede Anionensorte in einem bestimmten Konzentrationsbereich bevorzugt adsorbiert wird. Im Bereich niedriger Chloridionen-Konzentration findet eine nahezu vollständige Adsorption von Nitrationen statt. Umgekehrte Verhältnisse liegen bei hohen Chloridionen-Konzentrationen vor. Die experimentell ermittelte Abhängigkeit des kritischen Lochfraßpotentials vom Konzentrationsverhältnis der

gleichzeitig im Elektrolyten vorhandenen Chlorid- und Nitrationen läßt sich also mit dem Modell des Adsorptionsmechanismus weitgehend erklären.

Lochwachstum

Hat sich der Lochkeim stabilisiert, so kann man dessen weiteres Wachstum aufgrund folgender Überlegungen deuten:

Konzentrationsfällung: Aus Gründen der Elektroneutralität werden genauso viele Anionen in den Lochbereich gelangen wie positive Metallionen bei der Metallauflösung entstehen. Dadurch kann im Lochelektrolyten das Löslichkeitsprodukt des Metallsalzes überschritten werden. Die Folge davon ist die Ausfällung einer Salzschiebt, die einen hohen ohmschen Widerstand haben und zu einem entsprechenden Spannungsabfall an dieser Stelle führen kann. Dadurch liegt der Lochboden auf einem anderen für das Wachstum des Loches erforderlichen Potential.

pH-Wertverschiebung: Durch Hydrolysereaktion kann sich der pH-Wert des Lochelektrolyten weit in den sauren Bereich verschieben. Bei entsprechender pH-Abhängigkeit kann sich der Zustand aktiver Metallauflösung einstellen und zu weiterem Lochwachstum führen.

Blasenbildungsmechanismus: Es ist bekannt, daß sich Wasserstoffblasen in den Löchern entwickeln können. Dies verursacht eine Einschnürung des elektrischen Stromflusses und führt zu einer Erhöhung des ohmschen Widerstands, der wiederum eine entsprechende für das Lochwachstum relevante Potentialverschiebung zur Folge haben kann.

Deckschichttheorie: Im Falle des oft beobachteten Wachstums der Löcher unterhalb einer Deckschicht (verdecktes Lochwachstum) können auch oxidische oder hydroxidische Lochdeckschichten einen Spannungsabfall erzeugen und dadurch einen das Lochwachstum bewirkenden Effekt auslösen.

Die elektrochemischen und lochmorphologischen Messungen, über die hier berichtet wurde, sprechen dafür, daß in den untersuchten Fällen stets der eine oder andere Mechanismus für das Lochwachstum verantwortlich ist. Beispielsweise konnte die Bewegung der Wasserstoffblasen in den entstandenen Löchern sowie deren Entweichung nach Erreichen einer kritischen Größe durch Verfolgung von simultanen Spannungs- bzw. Stromschwankungen beobachtet werden. Ferner konnte auch das sogenannte verdeckte Lochwachstum häufig rasterelektronenmikroskopisch nachgewiesen werden (vgl. Bilder 11 und 17). Diese Untersuchungen haben die Vermutung erhärtet, daß die Entstehung bestimmter Lochformen auf die spezifische Wirkung bestimmter Anionen zurückgeführt werden kann.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der elektrochemischen und lochmorphologischen Untersuchungen werden vorgestellt und erläutert. Die gewonnenen Kenntnisse über die Lochbildung und das Lochwachstum werden im Zusammenhang mit den bekannten Theorien und Modellvorstellungen erörtert. Es wird ferner darüber berichtet, daß die Lochmorphologie u. a. durch die Art der aggressiven, lochfraßerzeugenden Anionen und die Meßmethode beeinflusst werden kann.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und der Dechema sei an dieser Stelle für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln und die großzügige Unterstützung des Forschungsvorhabens gedankt.

Schrifttum

- 1) Heinrich, H., N. Kanani und H. G. Feller: ALUMINIUM 54 (1978) 2, S. 124/128.
- 2) Hersleb, G.: Werkstoffe u. Korrosion 16 (1965) S. 929.
- 3) Schwenk, W.: Corr. Sci. 5 (1965) S. 245.
- 4) Forchhammer, P. und H. J. Engell: Werkstoffe u. Korrosion 20 (1969) S. 1.
- 5) Pessal, N. und C. Lin: El. chem. Acta 16 (1971) S. 1987.
- 6) Hoar, T. P., D. C. Mears und G. P. Rotwell: Corr. Sci. 5 (1965) S. 279.
- 7) Strehblow, H. H.: Werkstoffe u. Korrosion 27 (1976) S. 792.
- 8) Vetter, H. J. und H. H. Strehblow: Ber. Bunsenges. Phys. Chemie 74 (1970) S. 1024.
- 9) Strehblow, H. H. und H. J. Wengers: Z. phys. Chemie NF 98 (1975).
- 10) Sussek, G.: Dissertation, TU Berlin (1977) S. 104.