

Überblick über die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung der Passivitätserscheinungen.*)

Von Prof. Dr. W. J. MÜLLER,

(Eingeg. 28. Februar 1933.)

Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule Wien.

Passiv wird allgemein das Verhalten eines Metalls genannt, wenn es unter Umständen, wo es erwartungsgemäß, sei es chemisch, sei es als Anode eines galvanischen Stromes in Lösung gehen sollte (aktives Verhalten), dies nicht oder nur in geringem Maße tut. Für die Zeiterscheinungen, als welche die anodischen Passivitätserscheinungen erkannt wurden, konnten die kinetischen Gesetze, welche bei Elektrolyse mit konstantem Potential den Zusammenhang zwischen Zeit und Stromstärke darstellen, abgeleitet und experimentell bestätigt werden.

Für den Fall, daß die anodische Passivierung in erster Phase auf einer Abdeckung der freien Metalloberfläche durch ein Salz, das sich auf der Anode aus den in Lösung gegangenen Metallionen bildet, nur mit der Voraussetzung, daß das Potential des Metalles während dieser Bedeckung sich nicht ändert und die auftretende Potentialverschiebung auf der Erhöhung des Ohmschen Widerstandes durch die Bedeckung beruht, wird die Gleichung

$$t = C + A \left(\frac{-1}{i_0 - i} + \frac{2,3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right)$$

wo $C = \frac{s\delta}{K(1-u)} \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-1}$ und $A = \frac{s\delta^2}{\kappa K(1-u)w_0}$ abgeleitet,

wo t die zur jeweiligen Stromstärke i zugehörige Zeit und C und A Konstanten sind, i_0 die anfängliche Stromstärke, F_0 die anfängliche Fläche, K das elektrochemische Äquivalent des die Deckschicht bildenden Salzes, u die Überführungszahl des Anions, κ die Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren der Deckschicht, δ die Dicke der Deckschicht und w_0 den gesamten Widerstand der Anordnung zu Anfang bedeutet.

Durch die Anwendung einer „geschützten Elektrode“ konnten Konvektionserscheinungen an der Anode ausgeschlossen werden und die Gültigkeit der abgeleiteten Beziehung für eine große Reihe von Metallen — Fe, Cu, Zn, Pb, Ni u. a. — nachgewiesen werden. Aus der Natur der betreffenden Substanz läßt sich aus den Konstanten A und C die spezifische Leitfähigkeit κ in den Poren berechnen, welche in vielen Fällen den Wert der betreffenden gesättigten Lösung des n -kristallwasserhaltigen Salzes besitzt. Die Richtigkeit des Schlusses konnte durch optische Untersuchungen mit dem Reflexionspolarisationsmikroskop bestätigt werden.

Aus der Bedeckungsgleichung ergibt sich, daß $t = C$ wird, wenn die in der Klammer stehende Funktionssumme den Wert 0 annimmt. Diese Zeit, welche experimentell dadurch leicht zu bestimmen ist, daß der Abfall der Stromstärke in diesem Moment ein äußerst schneller

ist, wird als Passivierungszeit t_p bezeichnet. Sie hängt außer von konstanten elektrochemischen Größen nur von der Schichtdicke δ und von der Anfangsstromdichte i_0/F_0 ab.

Aus der Vorstellung, daß sich an der Anode zunächst eine übersättigte Salzlösung bildet, aus welcher dann zunächst durch Keimbildung und dann durch Weiterwachsen von Kristallen an den Keimen die Schicht sich bildet, ergibt sich ein hypothetischer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Anfangsstromstärke $\delta = \alpha \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-m}$.

Wird diese in die Gleichung für t_p eingesetzt, ergibt sich für den Zusammenhang von t_p/i_0 die Beziehung

$$t_p = B \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^{-n},$$

welche durch Auftragen der Wertepaare i_0 und t_p im doppellogarithmischen System als ganz allgemein gültig — an Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr — nachgewiesen werden konnte.

Die Größe der Konstanten B , der Passivierungszeit bei der Stromdichte 1, hängt ab einmal von der Löslichkeit der deckschichtbildenden Substanz und zweitens von der zum Anfang dem Strom zur Verfügung stehenden Fläche F_0 . Ist die Konstante B und n für eine freie Fläche bekannt, so läßt sich für den Fall, daß unter anderen Umständen das Metall teilweise bedeckt ist, die Größe der freien Fläche ermitteln, was beispielsweise für das Verhalten von Eisen in Natriumsulfatlösungen geschehen ist.

Bewegung des Elektrolyten an der Elektrode bedingt natürlich eine Verlängerung der Passivierungszeit, da hier nicht die gesamte in Lösung gegangene Menge des Metalles für die Schichtbildung in Frage kommt. Dies wurde durch Rührversuche und in sehr schöner Weise von *Sborgi* durch die Verlängerung der Passivierungszeit bei Einwirkung eines den Stromlinien parallelen Magnetfeldes auf die Passivierungszeit nachgewiesen.

Aus der graphischen Auftragung der Funktion $H-L$ mit der Zeit lassen sich die Größen A und C mit großer Genauigkeit ermitteln. Dabei hat sich gezeigt, daß die Bedeckung nicht in allen Fällen während des ganzen Vorganges mit gleicher Schichtdicke vor sich geht, sondern daß diese Schichtdicke Schwankungen unterzogen ist, welche sich so auswirken, daß die Konstanz von A und C keine absolute ist, sondern nur in einer gewissen Schwankungsbreite zutrifft. Die merkwürdige Proportionalität von A mit w_0 konnte experimentell bestätigt werden.

In allen Fällen, wo es sich um reine Bedeckungspassivität handelt, steigt die Konstante A nach Erreichung weitgehender Abdeckung stark an, d. h. eine vollständige Abdeckung wird nicht erreicht.

Es wurde nachgewiesen, daß in diesem Fall eine Form des Bedeckungsgesetzes eintritt, die wir als Tiefenedeckungsgesetz bezeichnet haben. Nimmt man nämlich an, daß von diesem Moment an die Schicht nicht

*) Nach einem Vortrag im Kolloquium des Kaiser Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie am 27. Februar 1933. Eine ausführliche Zusammenstellung der hier kurz berichteten Ergebnisse wird in Kürze in Buchform im Verlag Chemie erscheinen.

mehr in der Fläche wächst, sondern daß durch die weitere Abscheidung des Salzes eine Verdickung der Schicht eintritt, so ergibt diese Annahme einen Strom-Zeitverlauf

$$t_2 - t_1 = B \left(\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2} \right), \text{ wobei } B = \frac{\pi E F_0'^2 s}{K(1-u)}$$

welcher durch graphische Auftragung von $1/i^2/t$ leicht verifiziert werden kann und welcher in allen beobachteten Fällen reiner Bedeckungspassivität eintritt.

Dieses Resultat ist für die Beurteilung der Passivitätserscheinung äußerst wichtig. Es beweist, daß eine Bedeckung niemals vollständig wird, sondern bei einer bestimmten kleinen Porengröße in der Größenordnung von 10^{-3} bis 10^{-4} cm² haltmacht.

Die Potentialverschiebung (Polarisation) einer sich bedeckenden Elektrode ergibt sich zu $i \cdot w_p$, was durch direkte Widerstandsbestimmungen bei der Passivierung erwiesen wurde und was aus der allgemeinen Übereinstimmung der Bedeckungsgesetzmäßigkeiten hervorgeht.

Aus dieser Tatsache ergibt sich theoretisch auch für anodisch nicht beanspruchte Elektroden ein Zusammenhang zwischen gemessenem Potential und Bedeckung. Als maßgebende Größe hierfür ergibt sich der Korrektionskoeffizient $\frac{F \cdot x'}{F \cdot x' + (F_0' - F) \cdot x'}$, welcher lediglich freie und bedeckte Fläche sowie die entsprechenden Leitfähigkeiten enthält.

Die zweite maßgebende Größe ist das Potential der Deckschicht, welches als Elektrolytpotential an der als unangreifbare Elektrode aufgefaßten Deckschicht erscheint.

Die zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten konnten am Falle des Bleis in Schwefelsäure nachgewiesen werden, da hier alle Zustände zwischen freier und bedeckter Elektrode experimentell verifiziert werden konnten.

Die Anwendung dieser Gesetzmäßigkeiten auf das Verhalten von Al und Cr-Fe-Legierungen stehen mit dem, was zu erwarten war, völlig im Einklang.

Aus allen diesen Tatsachen ergibt sich eine Auffassung der Passivitätserscheinungen, die wir als „Bedeckungstheorie der Passivitätserscheinungen“ bezeichnen und die in folgendem kurz zusammengefaßt werden kann:

Jede anodische Passivierungserscheinung besteht primär in einer Bedeckung der freien Fläche des Metalles mit Produkten der Elektrolyse, die sich auf der Metalloberfläche abscheiden.

Für diese Bedeckung gelten, ganz gleichgültig, ob die Metalloberfläche zu Anfang der Elektrolyse vollständig frei oder teilweise mit einer vorher gebildeten (Oxyd- oder Hydroxyd-) oder anderen Schicht bedeckt ist, die Bedeckungsgesetze, und zwar das Flächenbedeckungsgesetz

$$t = C + A \left(\frac{-1}{i_0 - i} + \frac{2,3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i} \right)$$

falls die freie Fläche etwa 10^{-3} oder mehr Quadratcentimeter beträgt, das Tiefenbedeckungsgesetz

$$t_2 - t_1 = B \left(\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2} \right)$$

falls die freie Fläche unter die Größenordnung von etwa 10^{-4} cm² gefallen ist.

Charakteristisch für den primären Bedeckungsvorgang ist die aus der Flächenbedeckungsgleichung abgeleitete $i_0 t_p$ -Beziehung. Die „Passivierungszeit“ t_p entspricht praktisch einem raschen Abfall der Stromstärke,

welcher der Messung zugänglich ist, und theoretisch darin, daß für diesen Zeitpunkt die Funktion oder die Konstante A gleich 0 wird.

Ist für ein Metall in einem bestimmten Elektrolyten die Passivierungszeit, bezogen auf die Stromdichte 1 für eine vollständig von jeder Schicht befreiten Metalloberfläche bekannt, so kann aus dieser Beziehung die freie Fläche einer teilweise bedeckten Elektrode zu Beginn des Versuches berechnet werden.

Die Gültigkeit des Tiefenbedeckungsgesetzes beweist, daß eine solche Bedeckung niemals vollständig wird, sondern bei einer bestimmten kleinen Porenfläche konstant bleibt oder nur noch sehr langsam abnimmt.

Bei vielen Metallen, nämlich bei allen solchen, welche auch chemisch nur eine einzige Wertigkeit zeigen, ist dieser Bedeckungsvorgang der einzige Vorgang bei der Passivierung. Er führt, je nach den Restporen beim erreichten Endzustand, zu einem Zustand, in welchem das Potential der Elektrode bestimmt ist durch $\epsilon_{me} + i \cdot w_p$. Bei sehr kleinen Poren und geringer Leitfähigkeit in den Poren führt dieser Zustand zu den sogenannten Sperr-elektroden (Al, Ta u. a.), bei welchen die scheinbaren Potentiale Werte bis zu mehreren 100 V annehmen können.

Auch bei Metallen, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, ist diese reine Bedeckungspassivität vorhanden, wenn das gesamte wirksame Potential unter einer Grenze, welche praktisch bei 1,5 V liegt, bleibt. Bei höheren Potentialen ändert sich der Vorgang offenbar durch die höhere Stromdichte in den Poren dahin, daß das Metall in den Poren mit höherer Wertigkeit in Lösung geht. Bleibt hierbei die Deckschicht stabil und sind die durch die Hydrolyse der höherwertigen Metallionen in Lösung gehenden Ionen in der Lösung stabil, geht das Metall dauernd mit höherer Wertigkeit ganz oder teilweise in Lösung. (Beispiele: Cr, Fe in konz. Natronlauge, Pb in konz. Schwefelsäure, Mangan in Laugen u. a.)

Hydrolysiert das hochwertig in Lösung gehende Ion zu einem Oxyd oder Hydroxyd, so wird die primäre Deckschicht durch diese sekundäre Deckschicht ersetzt und es tritt Sauerstoffentwicklung an dieser Deckschicht ein. Da dann die Stromdichte in den Poren sinkt, geht das Metall gleichzeitig mit niedriger Wertigkeit in Lösung. Der niedrigwertig in Lösung gehende Anteil des Metalles hängt natürlich weitgehend von der individuellen Porosität der neuen Deckschicht ab.

Bei weitgehend bedeckten Elektroden tritt ein Bedeckungspassivitätsvorgang auch durch den Lokalstrom Metall-Elektrolyt durch die Poren der Deckschicht ein. Diese bewirkt eine Veredlung des Metallpotentials und eventuell sogar weitgehende Bedeckungserscheinungen, für welche das Zeitgesetz der Selbstpassivierung

$$t = M + N \log \frac{\epsilon - \epsilon_{me}}{\epsilon_s - \epsilon}$$

gültig ist.

Die bei diesem Vorgang eintretende Passivität kann als Korrosionspassivität bezeichnet werden. Sie gibt eine ausreichende Erklärung für die korrosionsverhindernde Wirkung stabiler Oxydschichten.

Das Passivitätsverhalten des Eisens in den verschiedensten Elektrolyten steht mit den theoretischen Forderungen im Einklang und gestattet einen weitgehenden Einblick in das Verhalten der natürlichen Deckschicht auf dem Eisen unter den verschiedensten Bedingungen.

[A. 18.]