

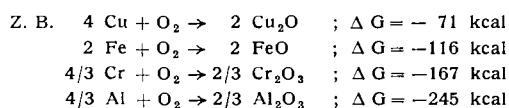
# Passivität der Metalle

Von Doz. Dr. H. GERISCHER

Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

Die Passivität von Metallen<sup>1)</sup> ist stets durch eine geschlossene Oxyd-Schicht auf dem Metall bedingt, die seine scheinbare Veredelung verursacht. Diese Oxydschichten sind oft extrem dünn, bis herab zu monoatomaren Chemiesorptionsschichten von Sauerstoff. Meßtechnisch läßt sich die Passivierung an Stromspannungskurven verfolgen, die mit Potentiostaten aufgenommen werden. Ursache und Wirkung sowie spezielle Probleme der Passivität, besonders bei einigen technisch wichtigen Metallen und Legierungen werden erläutert.

Die Menschheit wäre wohl bis heute kaum über die Technik der Steinzeit hinausgekommen, wenn die Metalle nicht normalerweise beim Gebrauch passiviert würden. Bis auf das Gold haben nämlich alle metallischen Elemente bei Normaltemperatur eine negative Bildungsaaffinität (negativ im Sinne der Thermodynamik) zu ihren Sauerstoff-Verbindungen. Die darin ausgedrückte Tendenz zur Oxyd-Bildung ist gerade bei den wichtigsten Gebrauchsmetallen sehr beträchtlich.



Daß der stets gegenwärtige Sauerstoff nicht zu einer schnellen Zerstörung der Metalle und ihrer für die technische Bearbeitung so außerordentlich glücklichen Eigenschaften führt, verdanken wir dem Phänomen der Passivität.

Man weiß heute, daß die Metalle zwar auch bei tiefsten Temperaturen sehr begierig mit Sauerstoff reagieren; das Reaktionsprodukt auf der Oberfläche schützt jedoch die darunter liegenden Metallatome vor weiterem Angriff. Die entstehenden Schutzschichten sind oft extrem dünn und dementsprechend nur mit den allerempfindlichsten Methoden nachweisbar, so daß man lange Zeit geglaubt hat, das Metall gehe ohne chemische Veränderung in einen anderen physikalischen Zustand über, in dem es so viel reaktionsträger sei. Eine oberflächliche Oxydation ist jedoch in allen Fällen nachgewiesen. Über den Mechanismus der Schutzwirkung gehen die Ansichten allerdings noch auseinander.

Die Diskussion und experimentelle Erforschung der Passivität hat beim Eisen begonnen<sup>2)</sup>, wo die Unterschiede zwischen dem passiven und dem aktiven Zustand besonders augenfällig sind. Erst allmählich hat man bemerkt, daß die Passivität ein ganz allgemeines Phänomen aller Metalle ist. Trotzdem blieb das Eisen, vor allem auch wegen seiner überragenden praktischen Bedeutung bis heute im Mittelpunkt der experimentellen Untersuchungen.

<sup>1)</sup> Die Passivität der Metalle war das Thema einer Diskussionsstaltung, die gemeinsam von der amerikanischen Electrochemical Society, der britischen Faraday Society und der Deutschen Bunsengesellschaft als gastgebende Vereinigung in Heiligenberg bei Darmstadt im September 1957 abgehalten wurde. Die erste Vorbereitung und Planung dieser Tagung ist noch K. F. Bonhoeffer zu danken, der seit 1941 Bedeutendes zur Vertiefung unserer Kenntnisse über die Passivität beigetragen hat. Sein plötzlicher Tod gab dieser Veranstaltung, die dann von U. F. Franck, Darmstadt, geleitet wurde und an der sehr viele der auf diesem Gebiet führenden Wissenschaftler beteiligt waren, den schmerzlichen Akzent einer Diskussion „in memoriam“. Von den bedauerlicherweise durch Visums-Schwierigkeiten an der persönlichen Teilnahme verhinderten russischen Kollegen lagen nur Manuskripte vor. Für eine ausführliche Information stehen demnächst die in Heiligenberg gehaltenen Referate und Diskussionen selbst zur Verfügung (Z. Elektrochem. 62, Heft 6 [1958]). Ferner soll eine Monographie über dieses Thema, die noch zu großen Teilen von K. F. Bonhoeffer vorbereitet wurde und nun von U. F. Franck zu Ende geführt wird, in Kürze im Akademie-Verlag Frankfurt/M. erscheinen.

<sup>2)</sup> Vgl. die historische Übersicht in O. Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 8. Aufl., System Nr. 59, Fe (A), S. 314.

Auch die theoretischen Deutungen der Passivität haben sich vorzugsweise am Eisen orientiert. Dabei geht die Deutung, die heute die allgemeinste Anerkennung gefunden hat, schon auf Faraday<sup>3)</sup> zurück. Dieser äußerte in seinem Briefwechsel mit Schönbein (der die Passivierung durch anodische Polarisation nach Hisinger und Berzelius<sup>4)</sup> wiederentdeckt hatte<sup>5)</sup>) die Ansicht, daß bei der Passivierung die Oberfläche des Eisens oxydiert würde. Von dieser Bemerkung ausgehend hat sich die Oxydhaut-Theorie der Passivität entwickelt, die allerdings lange Zeit sehr angezweifelt wurde. Erst durch große Fortschritte der Untersuchungsmethodik und Meßtechnik, sowie der Kenntnisse über die Eigenschaften fester Oxyde konnte diese Vorstellung immer besser fundiert werden.

## I. Passivität als elektrochemisches Problem

### 1. Charakterisierung des passiven Zustandes

Mit dem Begriff „Passivität“ verbindet sich die Vorstellung, daß ein Metall im passiven Zustand wesentlich langsamer korrodiert als im aktiven Zustand. Eine exakte Definition der Passivität allein mit Hilfe der Korrosionsgeschwindigkeit ist jedoch nicht möglich, weil diese außerordentlich von den chemischen Einwirkungsbedingungen abhängt. In manchen Fällen korrodiert ein Metall in seinem passiven Zustand schneller als unter anderen Bedingungen im aktiven Zustand. Der Unterschied zwischen aktivem und passivem Verhalten wird erst unter gleichen, chemischen Einwirkungsbedingungen erkennbar.

Besonders deutlich zeigen sich diese Unterschiede im elektrochemischen Verhalten. Man spricht oft von einer „Veredelung“ des Metall's durch die Passivierung, d. h. ein passives Metall rückt in der Spannungsreihe scheinbar den Edelmetallen näher.

#### a) Anodische Auflösung eines passivierbaren Metalls:

Beim normalen Auflösungsvorgang werden Metallatome in den Ionenzustand übergeführt:



Beim chemischen Angriff ist das nur die eine Teilreaktion. Die frei werdenden Elektronen reagieren mit dem Lösungsmittel,



so daß die Brutto-Reaktion elektroneutral bleibt.

Die Teilreaktion, die den Materialverbrauch verursacht, ist demnach eine elektrochemische Phasengrenzreaktion, bei der elektrische Ladungsträger (die Metallionen) durch die Phasengrenze hindurchtreten. Man kann diese Reaktion auch getrennt untersuchen, indem man das Korro-

<sup>3)</sup> Ch. F. Schönbein u. M. Faraday, Philos. Mag. (3) 9, 53, 57, 122 [1836].

<sup>4)</sup> W. Hisinger u. J. J. Berzelius, Gilb. Ann. 27, 275 [1807].

<sup>5)</sup> Ch. F. Schönbein, Pogg. Ann. 37, 590 [1836].

sionsmittel ausschließt und dafür die zurückbleibenden Elektronen in einem elektrischen Stromkreis abführt. Die gleiche Reaktion tritt also bei der Elektrolyse an der Phasengrenze Metall/Lösung auf bei anodischer Polarisation des Metalls. Da hierbei elektrische Ladungen zwischen zwei Phasen überführt werden, ist ihre Geschwindigkeit abhängig vom elektrischen Potentialunterschied zwischen den beiden Phasen. Diesen elektrischen Potentialprung an einer einzelnen Phasengrenze kann man zwar nicht absolut messen, aber doch relativ in einer galvanischen Kette gegenüber einer geeigneten Bezugselektrode (z. B. Wasserstoff-Elektrode; Kalomel-Elektrode) verfolgen. Man mißt so Stromspannungskurven an einer einzelnen Metall-Elektrode. Darin wird der Übergang vom aktiven in den passiven Zustand sehr oft deutlich erkennbar.

Der Eintritt der Passivität ist meist dadurch charakterisiert, daß die Stromspannungskurve, die normalerweise mit wachsendem Elektroden-Potential stetig ansteigt, nach Überschreiten eines bestimmten Potentialwertes mehr oder weniger steil abfällt oder zumindest einen deutlichen Knick bekommt. Der Strom bleibt dann oft über einen größeren Potentialbereich annähernd konstant. In Bild 1 sind solche Stromspannungskurven schematisch aufgezeichnet.

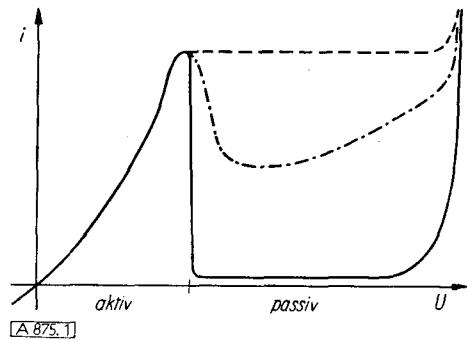


Bild 1

Schematische Stromspannungskurven für anodische Metallauflösung, in denen Passivität eintritt

Eine derartige Anomalie in der stationären Stromspannungskurve ist charakteristisch für eine Passivierung. Allerdings ist dies nur ein notwendiges, aber noch kein hinreichendes Kriterium für Passivität.

#### b) Die scheinbare Veredelung im passiven Zustand:

Die Fälle, bei denen der anodische Strom nach der Passivierung stark zurückgeht, oft um viele Zehnerpotenzen, sind besonders typisch. Nur bei ihnen beobachtet man das Phänomen der scheinbaren Veredelung so eindrucksvoll.

Nach der vielfach bewährten elektrochemischen Behandlung der Korrosionsvorgänge darf man die Metallauflösung und die gleichzeitige Reduktion des Oxydationsmittels als zwei in erster Näherung unabhängige elektrochemische Reaktionen behandeln. Beide Reaktionsgeschwindigkeiten hängen vom Elektrodenpotential ab, allerdings ist die Wirkung entgegengesetzt. Die anodische Teilreaktion, die Metallauflösung, wird mit positivem Potential des Metalls gegenüber der Lösung beschleunigt, die kathodische Reduktionsreaktion dagegen verlangsamt, und umgekehrt. Da ein Unterschied in der Geschwindigkeit dieser beiden Teilreaktionen eine Ansammlung elektrischer Überschußladungen entgegengesetzten Vorzeichens in den beiden angrenzenden Phasen zur Folge hat, ändert sich dabei die Potentialdifferenz, und zwar normalerweise in dem Sinne, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeiten aneinander angleichen. Es stellt sich stets (und im allgemei-

nen sehr rasch) ein Potentialsprung ein, bei dem beide Reaktionen gleich schnell ablaufen. Die beiden Teilreaktionen werden also durch das Elektrodenpotential miteinander gekoppelt. Man kann das in einem Strom-Spannungs-Diagramm sehr einfach darstellen, indem man außer der Stromspannungskurve der Metallauflösung noch die Stromspannungskurve für die Reduktion des Oxydationsmittels einzeichnet und die Potentiale aufsucht, bei denen die Teilströme dem Betrage nach gleich groß werden. Das Schema einer anodischen Teilstromkurve mit typischem Passivitätsabfall zeigt Bild 2. Bei der Reduktionsreaktion ist angenommen, daß sie bei hinreichend kathodischer Polarisation mit einer diffusionsbestimmten Grenzgeschwindigkeit abläuft.

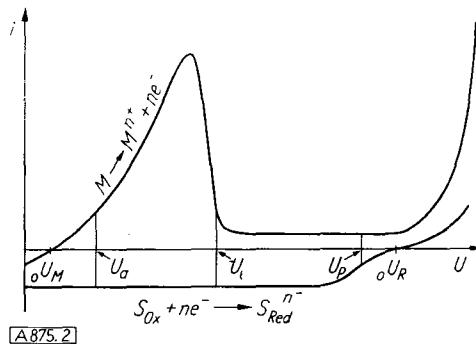


Bild 2

Schematische Darstellung des Zusammenwirkens von anodischem und kathodischem Teilprozeß bei der Korrosion eines passivierbaren Metalls

Bei diesem Verlauf der anodischen Stromspannungskurve gibt es drei Potentiale, bei denen die Elektroneutralitätsbedingung für die Brutto-Reaktion erfüllt ist. Es läßt sich, wie besonders U. F. Franck<sup>6)</sup> gezeigt hat, leicht einsehen, daß nur zwei dieser Zustände: nämlich  $U_a$  und  $U_p$  stabil sind. Das mittlere Potential  $U_l$  im fallenden Teil der anodischen Teilstromkurve entspricht einem labilen Elektrodenzustand, aus dem sich das System in Richtung zu einem der beiden stabilen Potentiale bei der geringsten Störung entfernt. Die beiden stabilen Korrosionspotentiale repräsentieren die beiden beobachtbaren Zustände des Metalls, den aktiven Zustand bei  $U_a$  und den passiven bei  $U_p$ , wo das Metall sich scheinbar weit edler verhält.

Der Grund für diese scheinbare Veredelung ist also ein rein kinetischer. Die thermodynamische Reaktionsaffinität der Korrosionsreaktion ist im passiven Zustand an sich weit größer als im aktiven, weil die erhöhte Potentialdifferenz gegenüber dem Gleichgewichtspotential  $oU_M$  des Metalls zur Affinität additiv hinzukommt. Die starke Hemmung der Auflösungsreaktion im passiven Zustand bewirkt jedoch, daß die Reduktionsreaktion den erforderlichen Kompensationsstrom bereits bei einer weit geringeren kathodischen Polarisation (bezogen auf deren Redox-Gleichgewichtspotential  $oU_R$ ) liefern kann. Das Korrosionspotential liegt entsprechend positiver, nahe bei  $oU_R$ .

Diese elektrochemische Betrachtung hat uns gezeigt, daß es für ein passives Metall charakteristisch ist, daß die Auflösungsgeschwindigkeit trotz Erhöhung der Reaktionsaffinität nicht mehr zunimmt, sondern in vielen Fällen sogar stark abnimmt. C. Wagner hat die Frage diskutiert, ob man diese Tatsache zu einer rein phänomenologischen Definition der Passivität benutzen könne<sup>7)</sup>. Es gibt jedoch in der Elektrochemie noch andere Vorgänge, die analoge

<sup>6)</sup> U. F. Franck, Z. physik. Chem., N. F. 3, 183 [1955].

<sup>7)</sup> C. Wagner, Diskussionsbemerkung, Heiligenberg 1957.

Effekte hervorrufen können, ohne daß man von einer Passivierung zu sprechen pflegt (z. B. bei potentialabhängiger Adsorption eines Inhibitors aus der Lösung). Eine eindeutige Definition der Passivität scheint deshalb kaum möglich, ohne auf den Mechanismus einzugehen.

## 2. Stromspannungskurven passivierbarer Metalle

Die Aufnahme einer vollständigen, stationären Stromspannungskurve von Metallen, in denen ein Übergang vom aktiven zum passiven Zustand enthalten ist, bereitet oft erhebliche, meßtechnische Schwierigkeiten. In älteren Untersuchungen gewonnene Stromspannungskurven enthalten sehr häufig Unstetigkeiten, das sind sprunghafte Übergänge vom aktiven zum passiven Bereich. Dazwischen klappt eine Lücke, in der ein stationärer Zustand mit der üblichen Elektrolyse-Anordnung nicht zu erhalten war. Das wurde lange beinahe als Charakteristikum für Passivität angesehen. Erst in der letzten Zeit sind Geräte entwickelt worden, mit denen man stationäre Stromspannungskurven auch in diesen schwer zugänglichen Potentialbereichen verfolgen kann. Es handelt sich um sog. Potentiostaten, mit denen sich ein vorgegebenes Potential künstlich aufrechterhalten läßt und deren jüngste Entwicklung in Deutschland auf die Initiative K. F. Bonhoeffers zurückgeht<sup>8)</sup>. Ihre konsequente Anwendung auf die Passivität ist insbes. U. F. Franck zu verdanken. Die große Bedeutung eines solchen Gerätes für die Untersuchung passivierbarer Systeme ist verschiedentlich erkannt worden<sup>9)</sup>.

### a) Potentiostatische Messung von Stromspannungskurven:

In einer normalen Elektrolyse-Anordnung wird eine galvanische Zelle an eine Spannungsquelle gelegt. Der Stromkreis enthält eine Reihe Ohmscher Widerstände (Innenwiderstand der Zelle, der Stromquelle, des Strommeßinstruments u. a.), die wir in  $R_i$  zusammenfassen können. Wenn wir die Gegenelektrode als unpolarisierbar betrachten dürfen, dann gilt für den Elektrolysestrom nach dem Ohmschen Gesetz:

$$I = \frac{U_\alpha - U}{R_i} \quad (1)$$

Dabei ist  $U_\alpha$  die Spannung der Stromquelle (vermindert um die Zellspannung im stromlosen Ruhezustand) und  $U$  sei die Potentialänderung an der Untersuchungselektrode gegenüber ihrem Ruhepotential. In einer solchen Anordnung ist jede Änderung des äußeren Stromes  $I$  mit einer beträchtlichen Änderung der Polarisationsspannung verbunden, weil  $R_i$  stets relativ groß ist.

Die Polarisationsspannung selbst wird durch das Zusammenwirken vom äußeren Strom  $I$  und dem Faradayschen Strom  $J$  eingestellt, der durch das Untersuchungsobjekt entsprechend der Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion hindurchfließt. Solange  $J \neq I$  ist, sammeln sich Überschlußladungen zu beiden Seiten der Phasengrenze an und die Polarisationsspannung ändert sich. Es gilt:

$$\frac{dU}{dt} \sim (I - J) \quad (2)$$

Nun ist auch  $J$  eine Funktion von  $U$ . Deshalb kann man die Richtung der Potentialänderungen am einfachsten in einer geometrischen Darstellung dieser Zusammenhänge ablesen. In Bild 3 ist in einem Strom-Spannungs-Diagramm eine Stromspannungskurve  $J(U)$  für ein passivierbares Metall aufgezeichnet. Gleich-

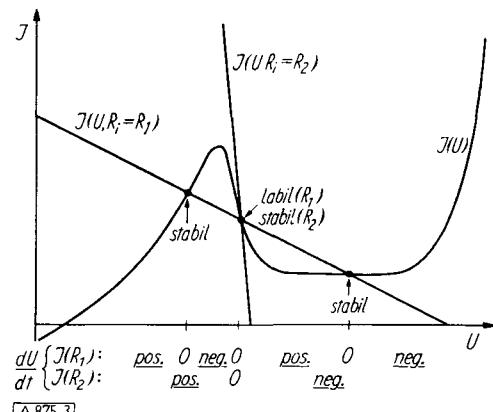


Bild 3  
Veranschaulichung des Stabilitätskriteriums für die Einstellung eines stationären Zustandes bei der anodischen Auflösung eines passivierbaren Metalls

zeitig enthält das Diagramm die Funktion  $I(U)$ , entsprechend Gl. (1) eine Gerade mit der Neigung:

$$\frac{dI}{dU} = -\frac{1}{R_i} \quad (3)$$

Es sind zwei solcher „Widerstandsgeraden“ eingezeichnet für die Widerstände  $R_1$  und  $R_2$ . Wir suchen die stationären Zustände mit  $I = J$ . Dort gilt nach der Gl. (2)

$$\frac{dU}{dt} = 0$$

Die Widerstandsgerade für den Widerstand  $R_1$  schneidet die Stromspannungskurve in drei Punkten, in denen die Stationaritäts-Bedingung erfüllt ist. Es ergibt sich aber ganz analog zur Diskussion der Korrosionspotentiale vorhin, daß der mittlere Schnittpunkt im Bereich des fallenden Teils der Stromspannungskurve des Systems keinem stabilen Zustand entspricht. Stabil sind nur solche Schnittpunkte, in denen gilt:

$$\frac{d}{dU} \left( \frac{dU}{dt} \right) \sim \left( \frac{dI}{dU} - \frac{dJ}{dU} \right) < 0 \quad (4)$$

D. h. für einen stabilen Zustand muß nach Einsetzen von (3) gelten:

$$\frac{1}{R_i} > -\frac{dJ}{dU} \quad (5)$$

Bedingung für stabile Elektrolyse-Zustand

Diese Darstellung ist allerdings sehr vereinfacht, weil die Möglichkeit einer zeitlichen Veränderung der Lage der Stromspannungskurven nicht berücksichtigt ist. Für eine genauere Diskussion dieser Stabilitäts-Probleme muß auf U. F. Franck verwiesen werden<sup>6)</sup>.

Wir entnehmen aus dieser Betrachtung, daß die Einstellung eines stationären Zustandes dann unmöglich werden kann, wenn  $\frac{dJ}{dU}$  negativ ist. Da dies bei Stromspannungskurven mit Passivierungsbereichen meist eintritt, hat man oft Schwierigkeiten, den fallenden Teil der Stromspannungskurve experimentell zu erfassen. Die einzige Abhilfe besteht offenbar darin,  $R_i$  möglichst klein zu machen, so daß man eine Widerstandsgerade erhält, wie sie in Bild 3 für  $R_2$  eingezeichnet ist. Die Möglichkeiten dafür sind aber in einem normalen Stromkreis sehr begrenzt, weil meist schon der Widerstand des Elektrolyten in der Zelle mehrere Ohm beträgt. Hinzu kommt noch der Widerstand des Strommeßgerätes. Diese Schwierigkeiten konnten erst mit Hilfe von Potentiostaten überwunden werden.

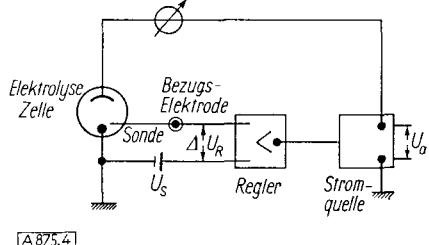
Bei einem Potentiostaten arbeitet man mit einer variablen Speisespannung  $U_a$  für den Elektrolyse-Stromkreis. Im Idealfall des Potentiostaten wird die Speisespannung durch eine Regelschaltung so geregelt, daß sie den Ohmschen Spannungsabfall in dem gesamten Elektrolyse-Stromkreis gerade kompensiert. Wenn etwa beim Elektrodenpotential  $U_S$  elektrolysiert werden soll, so muß die Stromquelle eine Spannung:

$$U_a = U_S + R_i \cdot J \quad (6)$$

<sup>8)</sup> J. Schoen u. K. E. Staubach, Regelungstechnik 2, 157 [1954]; s. a. K. F. Bonhoeffer, diese Ztschr. 67, 7 [1955].

<sup>9)</sup> A. Hickling, Trans. Faraday Soc. 38, 27 [1942]; U. F. Franck, Habilitationsschrift, Göttingen 1954; M. Fleischmann u. H. R. Thirsk, C. R. 5. Reunion de CITCE, Stockholm 1953; Trans. Faraday Soc. 51, 71 [1955]; J. H. Bartlett u. L. Stephenson, J. electrochem. Soc. 99, 504 [1952]; G. Schouten u. J. G. F. Doornenkamp, J. Applied Scientific Research 3b, 265 [1953].

abgeben. Ein Potentiostat besteht also aus einem Regler und einer von diesem gesteuerten, variablen Spannungsquelle. Der Regler kontrolliert die Spannung zwischen der Meßelektrode und einer Bezugselektrode, die an das Meßobjekt herangeführt werden muß, und regelt bei jeder Abweichung von der gewünschten Spannung die Speisespannung so, daß die Bedingung (6) möglichst weitgehend erfüllt wird. Das Prinzipschaltbild einer solchen Anordnung zeigt Bild 4. Vollkommen realisieren läßt sich



A875.4

Bild 4

Schematische Darstellung einer potentiostatischen Regelanordnung

die Forderung (6) natürlich nicht, da man eine kleine Abweichung zur Auslösung des Regelvorgangs braucht. Ferner wird die Stabilität einer solchen Regelschaltung durch die stets vorhandene Verzögerung des Regelvorganges in Frage gestellt. Das ist der Grund, weshalb man bei der Untersuchung passivierbarer Systeme meist nur mit sehr schneller, vollelektronischer Regelung zum Ziel kommt<sup>10</sup>). Trotz aller Schwierigkeiten sind unsere Kenntnisse vom Verhalten passivierbarer Systeme mit Hilfe von Potentiostaten schon heute beträchtlich erweitert worden, obwohl ihre Anwendung erst in den Anfängen steht.

#### b) Beispiele für Stromspannungskurven:

Bild 5 zeigt potentiostatische Stromspannungskurven, die von U. F. Franck<sup>11</sup>), Bonhoeffer, Weil und Heusler<sup>12</sup>) am Eisen in Lösungen verschiedener  $p_{H_2}$ -Werte gewonnen

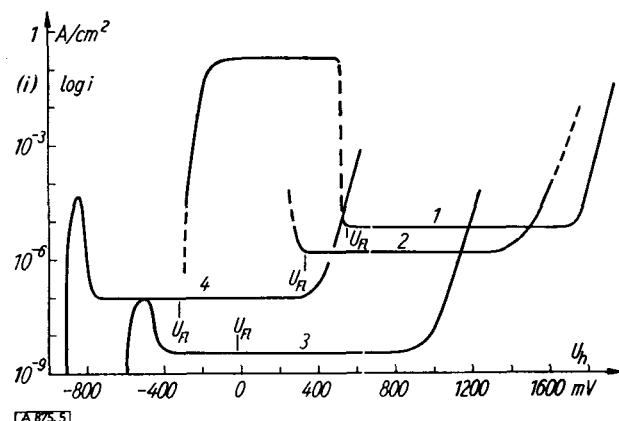


Bild 5

Potentiostatische anodische Stromspannungskurven von Eisen in Lösungen von verschiedenen  $p_{H_2}$ -Werten (nach Bonhoeffer, Franck, Heusler und Weil<sup>11, 12</sup>). Kurve 1: in 1 n  $H_2SO_4$  bei  $25^\circ C$ ; Kurve 2: in Phthalat-Pufferlösung;  $p_{H_2} = 4, 25^\circ C$ ; Kurve 3: in Borat-Pufferlösung;  $p_{H_2} = 9,3, 50^\circ C$ ; Kurve 4: in 10 n NaOH,  $50^\circ C$

wurden. Man erkennt, daß der sehr steile Abfall des Stromes nach der Passivierung nur in sauren Lösungen auftritt; in alkalischen Lösungen bleiben die Ströme von vornherein klein. Bild 6 zeigt, daß auch bei den edelsten Metallen die Passivität eine wichtige Rolle spielt. Als Bei-

<sup>10</sup>) Vgl. H. Gerischer u. K. E. Staubach, Z. Elektrochem. 61, 789 [1957]; H. Gerischer, C. R. 9. Reunion de CITCE, Vortrag Paris 1957, im Druck.

<sup>11</sup>) U. F. Franck, Habilitationsschrift, Göttingen 1954.

<sup>12</sup>) K. Heusler, K. F. Bonhoeffer u. K. G. Weil, Z. physik. Chem., N. F., im Druck.

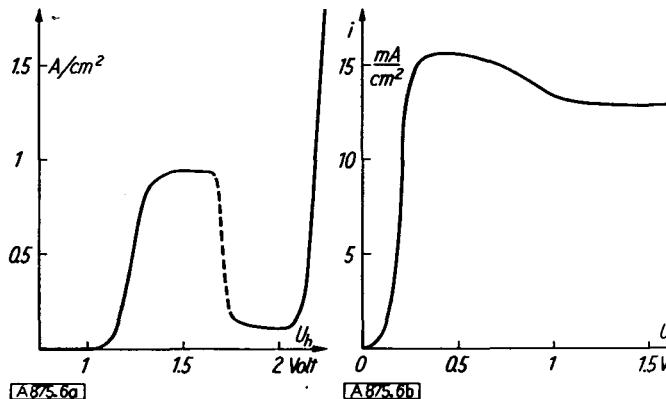


Bild 6

Potentiostatische, anodische Stromspannungskurven von Edelmetallen: a) Gold in 4n-HCl (nach Franck und Hoppé<sup>13</sup>); b) Silber in 11 m  $NH_3$  + 1 m  $(NH_4)_2SO_4$ <sup>14</sup>)

spielle sind gewählt: Gold in HCl nach Messungen von U. F. Franck und Hoppé<sup>13</sup>) und Silber in  $NH_3$ -Lösungen nach Messungen von Tischer<sup>14</sup>). Im letzteren System tritt nur ein sehr geringer Abfall des Stromes nach der Passivierung ein.

## II. Die Ursache der Passivität

### 1. Nachweis von Deckschichten

Es hat sich gezeigt, daß bei allen Metallen zur Überführung in den passiven Zustand eine Sauerstoff-Belegung der Oberfläche notwendig ist, die mindestens zur vollständigen, monoatomaren Bedeckung der Oberfläche ausreicht<sup>15</sup>). In den Fällen, in denen geringere Sauerstoff-Belegungen angegeben sind, ist es fraglich, ob von wirklich völlig sauerstoff-freien Oberflächen ausgegangen wurde. Meist sind die nachgewiesenen Sauerstoff-Mengen sogar wesentlich größer, als für eine monoatomare Bedeckung erforderlich wäre, so daß man durchaus von „Oxyd-Schichten“ sprechen darf.

Die Dicke der Oxyd-Schichten oder ihre Menge ist mit den verschiedensten Methoden bestimmt worden, z. B. durch chemische Analyse, durch die bei der elektrochemischen Reduktion verbrauchte Strommenge, durch optische Methoden der Schichtdickenmessung u. a. Dabei ergab sich eine recht gute Übereinstimmung. Besonders empfindlich, allerdings nicht ganz einfach auswertbar, sind Schichtdickenmessungen nach der Methode von Drude mit Hilfe von polarisiertem Licht, wobei die Amplitudenänderung und Phasenverschiebung der beiden Komponenten eines linear mit  $45^\circ$  zur Einfallsebene polarisierten Lichtstrahls nach der Reflexion auf dem Metall bestimmt werden. Diese Methode wurde von Tronstadt<sup>16</sup>) auf die Passivität angewendet, später vor allem von Winterbottom<sup>17</sup>) weiter verfeinert. Die Schichtdicken der Oxyd-Schichten liegen nach diesen Methoden übereinstimmend in der Größenordnung 20–100 Å, zuweilen auch darüber.

In vielen Fällen ist es gelungen, die Schichten zu isolieren und ihre Struktur elektronenoptisch zu untersuchen. Zur Isolierung wird mit geeigneten Lösungsmitteln das Metall gelöst, ohne das Oxyd anzugreifen. Der Oxyd-Film bleibt zurück, kann auf einen geeigneten Träger gebracht und weiter untersucht werden.

<sup>13</sup>) U. F. Franck, private Mitteilung. Ich danke Prof. U. F. Franck sehr für die Freundlichkeit, mir dieses noch unveröffentlichte Resultat zur Verfügung zu stellen.

<sup>14</sup>) R. P. Tischer u. H. Gerischer, Z. Elektrochem. 62, 50 [1958].

<sup>15</sup>) U. R. Evans, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>16</sup>) L. Tronstadt, Z. physik. Chem. 172 A, 241 [1929]; 158, 369 [1932]; Trans. Faraday Soc. 30, 349, 362 [1934]; Proc. Roy. Soc. [London] 135 A, 115, 127 [1934].

<sup>17</sup>) A. B. Winterbottom, Trans. Faraday Soc. 42, 487 [1946]; J. Opt. Soc. Amer. 38, 1074 [1948]; J. Iron Steel Inst. 165, 9 [1950].

Zur Isolierung der Oxyd-Filme auf Eisen hat sich vor allem die von *Evans* entwickelte **Jod-Methode** bewährt<sup>18</sup>). Jod, gelöst in KJ-Lösung, greift das Metall vorzugsweise längs der Grenzfläche Metall/Oxyd an, so daß Oxyd-Schichten relativ rasch abgelöst werden.

Die Problematik der Ablösemethoden liegt darin, daß oft Zusammensetzung und Struktur der Schichten durch das chemische Agens verändert werden (z. B. Hydrolyse des Oxydes zum Hydroxyd oder Rekristallisation der Schicht). Die Jod-Methode ist zur Verhinderung einer Hydrolyse von *Vernon*, *Wormwell* und *Nurse*<sup>19</sup>) durch Anwendung eines wasserfreien Lösungsmittels verbessert worden.

Solche Struktur-Untersuchungen ergeben folgendes: Die dünnen Passivschichten sind porenlösig. Sie wachsen vielfach auf der Metallunterlage orientiert auf. Soweit Kristallstrukturen erkennbar waren (auf Elektronenbeugungsbildern), hat man die Strukturen der bekannten Oxyde gefunden. Die Reflexe sind allerdings oft diffus, entsprechend einem sehr verringerten Ordnungsgrad. Die Kristallinität wächst mit zunehmender Dicke der Schicht. Dabei beobachtet man auch eine erhöhte Tendenz zur Porenbildung; es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß die Poren bis zum Metall durchlaufen. Im Einzelfall besteht eine außerordentliche Variabilität der Schichtstruktur schon beim gleichen Metall, wie *Huber* sehr eindrucksvoll an einer ganzen Reihe von Beispielen (ZnO, MgO, CdO, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) demonstrierten konnte<sup>20</sup>).

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Oxyde ergab zum Teil größere Abweichungen von den stöchiometrischen Verhältnissen, als man sie in kompakten Oxyden kennt. Z. B. fand *Huber* bei ZnO auf Zn einen erhöhten Metallüberschuß<sup>21</sup>), *U. R. Evans* bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Fe einen Sauerstoff-Überschuß<sup>15</sup>). Bei Passivschichten auf Legierungen fand man eine Anreicherung bestimmter Komponenten (vgl. Abschnitt III).

## 2. Entstehung der Passivschichten

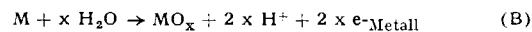
Ein Metall wird also durch Reaktion mit Sauerstoff oder einer Verbindung, die Sauerstoff abgeben kann (z. B. H<sub>2</sub>O oder OH<sup>-</sup>) passiviert, aber nicht jede Reaktion der Metalloberfläche mit Sauerstoff führt zur Passivität. Das markanteste Beispiel dafür ist das Rosten des Eisens an feuchter Luft. Das Reaktionsprodukt muß nicht nur eine feste Schicht bilden, sondern auch so aufwachsen, daß eine optimale Schutzwirkung gegen den weiteren Angriff eintritt. Dazu bedarf es offenbar vor allem einer lückenlosen Abdeckung der Oberfläche. Sobald das Reaktionsprodukt porös wird, geht die Schutzwirkung weitgehend verloren.

Von fast allen Metallen gibt es mehrere Oxyde, die sich in Kristallstruktur und chemischen Eigenschaften außerordentlich unterscheiden. Passivitätserzeugend und -erhaltend sind nur solche Oxyde, die sehr geringe Tendenz zur Rekristallisation und der damit verbundenen Porenbildung haben. Da die Rekristallisation bei Zimmertemperatur vorzüglich über Transportvorgänge in Kristalloberflächen erfolgt, ist die Berührung mit Feuchtigkeit meist eine Voraussetzung für Porenbildung. Oft tritt dabei eine teilweise Hydrolyse des Oxyds ein. Die Neigung zur Porenbildung hängt außerordentlich von der Zusammensetzung der Nachbarphase ab (sehr wirksam sind bestimmte Anionen in Lösung), was man sich technisch z. B. bei der Erzeugung von Eloxalschichten auf

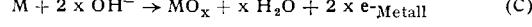
Aluminium, wo eine gewisse Porosität erwünscht ist, zu nutze macht. In dickeren Schichten sind die Ursache für Porenbildung häufig innere Spannungen infolge der erzwungenen Anpassung des Oxyd-Gitters an das Metallgitter. Für den Mechanismus der Entstehung poröser Deckschichten sei auf einen sehr instruktiven Artikel von *Jaenicke* verwiesen<sup>22</sup>).

Oxyd-Schichten, die einen guten Korrosionsschutz ausüben sollen, müssen also auch in Berührung mit Feuchtigkeit beständig und vor allem porenlösig bleiben. Meist werden sie deshalb schon unter derartigen Bedingungen erzeugt, z. B. durch **Oxydation** in wäßriger Lösung, die hier diskutiert werden soll. Diese hat unter anderem den Vorteil, daß man bereits bei der Entstehung aus den elektrochemischen Eigenschaften der Schichten auf die Schutzwirkung schließen kann. Im Mechanismus des Schichtwachstums werden wir allerdings auch enge Parallelen zu den Anlaufvorgängen in trockenem Sauerstoff finden.

Bei der Passivierung in wäßriger Lösung ist der Reaktionspartner in den seltensten Fällen der gelöste Sauerstoff, sondern meist wird der Sauerstoff vom H<sub>2</sub>O oder den vorhandenen OH<sup>-</sup>-Ionen geliefert. Zur Oxyd-Bildung führen die Reaktionen:



oder:

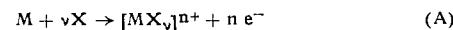


Diese Reaktionen sind mit einem Stromdurchgang durch die Phasengrenze verbunden; ihre Geschwindigkeiten sind also abhängig vom Elektrodenpotential. Es gibt ein bestimmtes Gleichgewichtspotential, unterhalb dessen sie in entgegengesetzter Richtung ablaufen würden. Die Lage dieses Gleichgewichtspotentials hängt ab vom p<sub>H</sub>-Wert, da Hydroxyl- bzw. Wasserstoff-Ionen an der Reaktion beteiligt sind. Es verschiebt sich mit zunehmendem p<sub>H</sub>-Wert in negativer Richtung (um -58 mV/p<sub>H</sub> bei 25 °C).

Im allgemeinen sind sogar mehrere solcher Reaktionen möglich, soweit Oxyde verschiedener Oxydationsstufe (x = x<sub>1</sub>; x<sub>2</sub>; ...) oder Oxyde gleicher Oxydationsstufe, aber verschiedener Struktur entstehen können. Für jede dieser Reaktionen kann man bei Kenntnis der Bildungsausfällen die Gleichgewichtspotentiale errechnen. Welche dieser Reaktionen tatsächlich eintritt, hängt aber von kinetischen Bedingungen ab.

Diese zu einem festen Reaktionsprodukt führenden Vorgänge haben alle die Eigenschaft, ihren Fortgang selbst zu hemmen, weil sie eine zunehmende Abdeckung der Oberfläche verursachen und somit das Zusammentreffen der Reaktionspartner behindern. Es ist aber sehr schwer, ein Kriterium anzugeben, wann man diese Reaktionshemmung als Passivität bezeichnen soll.

Die normale Korrosions-Reaktion des Metalls, die Bildung gelöster Ionen gemäß:



(X = Wasser oder irgend ein anderer Komplexbildner)

hemmt sich selbst nicht in dieser Weise. In den meisten Fällen ist dies die thermodynamisch wahrscheinlichste Reaktion, solange nämlich in der Lösung noch nicht das Löslichkeitsprodukt eines der Oxyde erreicht ist.

Mit dieser Reaktion muß die Oxyd-Bildung nach (B) oder (C) konkurrieren. Sehr wesentlich für das Phänomen der Passivität ist die Tatsache, daß diese Konkurrenz sogar unter Bedingungen erfolgen kann, bei denen das Lös-

<sup>18</sup>) *U. R. Evans*, J. chem. Soc. [London] 1927, 1024; *Nature* [London] 120, 584 [1927]; s. a.: *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*, London 1946.

<sup>19</sup>) *W. H. J. Vernon*, *F. Wormwell* u. *T. J. Nurse*, J. chem. Soc. [London] 1939, 621; *J. Iron Steel Inst.* 150, 281 [1944].

<sup>20</sup>) *K. Huber*, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>21</sup>) *K. Huber*, Helv. chim. Acta 26, 1037, 1253 [1943]; 27, 1443 [1944].

<sup>22</sup>) *W. Jaenicke* in: *Passivierende Filme und Deckschichten*, hrsg. von *H. Fischer*, *K. Hauffe* u. *W. Wiederholt*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, S. 160.

lichkeitsprodukt eines Oxydes in der Lösung bei weitem noch nicht erreicht ist, also thermodynamisch die Reaktion (A) außerordentlich begünstigt sein sollte.

### 3. Kinetik der Deckschicht-Bildung

Es gibt grundsätzlich zwei Wege, um kinetisch trotz der Möglichkeit einer Bildung von löslichen Korrosionsprodukten eine feste Oxyd-Schicht zu erhalten.

#### a) Ausfällung aus übersättigter Lösung:

Die eine Möglichkeit besteht darin, die Reaktion (A) an der Phasengrenze so schnell ablaufen zu lassen, daß sich das Reaktionsprodukt wegen unzureichender Geschwindigkeit des Abtransports in das Innere der angrenzenden Lösung an der Phasengrenze stark anreichert. Wird dabei das Löslichkeitsprodukt eines Oxyds überschritten, so fällt dies an der Phasengrenze aus. Es bildet sich eine Deckschicht, die im allgemeinen jedoch nur lose aufsitzt und stets porös bleibt. Der Ablauf einer derartigen Deckschichtenentstehung ist von *W. J. Müller*<sup>23)</sup> eingehend behandelt worden.

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls kann durch eine solche Abdeckung wesentlich vermindert werden, sofern das Löslichkeitsprodukt klein ist. Sie wird begrenzt durch die Geschwindigkeit des Abtransports des löslichen Reaktionsproduktes aus der gesättigten Lösung an der Phasengrenze. Würde nämlich die Elektrodenreaktion langsamer ablaufen, als dieser Grenzgeschwindigkeit entspricht, so müßte das Löslichkeitsprodukt wieder unterschritten werden und die Deckschicht sich wieder auflösen.

#### b) Direkte Reaktion an Phasengrenze:

Offensichtlich ist mit dem ersten Mechanismus der Deckschichtbildung das Phänomen der Passivität nicht allgemein zu erklären. Die zweite Möglichkeit der Oxydschicht-Entstehung, ist die direkte Reaktion des Metalls an der Phasengrenze mit einem Sauerstoff-Lieferanten, wie sie bereits in Gl. (B) und (C) formuliert worden ist und schon von *E. Müller* und *K. Schwabe*<sup>24)</sup> diskutiert wurde.

Eine solche Reaktion kann natürlich erst dann eintreten, wenn das Gleichgewichtspotential für die betreffende Reaktion überschritten ist. Da die normalen Auflösungsreaktionen der festen Metalle oft sehr erheblich gehemmt sind und große Überspannungen erfordern, ist diese Bedingung häufig schon bei kleinen Strömen erfüllt.

Diese thermodynamische Voraussetzung reicht aber noch nicht aus. Es muß eine zusätzliche, kinetische Bedingung erfüllt sein. Da das Reaktionsprodukt in der angrenzenden Lösung instabil ist (das Löslichkeitsprodukt ist nicht erreicht), löst es sich darin mit einer bestimmten Geschwindigkeit auf. Erst wenn die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion in die Größenordnung der Auflösungsgeschwindigkeit kommt, können merkliche Teile der Oberfläche sich bedecken. Der Bedeckungsgrad  $q$  im stationären Zustand ist dadurch gegeben, daß Bildungsgeschwindigkeit  $v_B$  und Auflösungsgeschwindigkeit  $v_A$  gleich groß werden. Mit den einfachsten kinetischen Annahmen wären diese Geschwindigkeiten zu formulieren mit:

$$v_B = k_B \cdot (1-q) \quad (7)$$

$$v_A = k_A \cdot q \quad (8)$$

wobei  $k_B$  eine exponentiell mit dem Elektrodenpotential ansteigende Größe ist. Im stationären Zustand würde dann gelten:

$$q_{\text{stationär}} = \frac{k_B}{k_A + k_B} \quad (9)$$

<sup>23)</sup> *W. J. Müller*, Z. Elektrochem. 30, 401 [1924]; 36, 67 [1930]; s. a.: Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung, Berlin 1933.

<sup>24)</sup> *E. Müller* u. *K. Schwabe*, Z. Elektrochem. 39, 414, 815 [1933].

Wenn sich nur eine monoatomare Deckschicht ausbilden könnte, so käme es offenbar auch bei diesem Bildungsmechanismus nie zu einer völlig porenenfreien Bedeckung. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalles kann zwar durch einen solchen Mechanismus stark verringert werden, wenn nur die Auflösung des Oxydes langsam genug vor sich geht. Aber in den Poren müßte die ursprüngliche Auflösungsreaktion des aktiven Metalles doch noch stattfinden.

Tatsächlich tritt offenbar bei der Passivierung eine vollständige Abdeckung ein. Der kinetische Grund ist, daß wir in der Betrachtung des Schichtwachstums die Möglichkeit eines Dickenwachstums nicht berücksichtigt haben. Dazu ist in der Bilanzgleichung bei der Bildungsgeschwindigkeit ein Glied hinzuzufügen, das die Oxyd-Vermehrung durch die vorhandene Schicht hindurch wiederibt. Wir haben deshalb Gl. (7) ersetzt durch:

$$v_B = k_B \cdot (1-q) + k_w \cdot q \quad (10)$$

Jetzt ergibt die Bilanzgleichung für den stationären Zustand:

$$q_{\text{stationär}} = \frac{k_B}{k_B + k_A - k_w} \quad (11)$$

Sobald  $k_w = k_A$  geworden ist, tritt demnach völlige Bedeckung ein. Je kleiner die Auflösungsgeschwindigkeit des Oxydes ist, um so eher wird diese Bedingung erfüllt.

Diese Überlegungen zeigen, welche entscheidende Rolle die Möglichkeit eines Dickenwachstums, d. h. einer Wanderung der Reaktionspartner durch die Deckschicht hindurch, für die Erzeugung einer geschlossenen Schicht spielt.

In der Literatur wird seit langem unterschieden zwischen chemischer und mechanischer Passivität. Mit chemischer Passivität sind die Fälle gemeint, bei denen das Metall sein Aussehen nicht verändert, mit mechanischer solche, bei denen man Deckschichten schon visuell erkennen kann. Diese rein phänomenologische Unterscheidung, die sich allerdings in dieser Weise nicht aufrecht erhalten läßt, trägt der beiden kinetischen Möglichkeiten zur Entstehung von Deckschichten Rechnung. Beim ersten Mechanismus, der Ausfällung aus übersättigter Lösung, entstehen stets dicke, mit einfachen Mitteln optisch nachweisbare Schichten. Nur der zweite Mechanismus, das Aufwachsen der Deckschichten in direkter Phasengrenzreaktion, kann zu den dünnen, unsichtbaren Schutzschichten führen, die für chemische Passivität charakteristisch sind.

### 4. Dickenwachstum der Passivschichten

Eine geschlossene Deckschicht bildet sich durch Wanderung der oder eines der Reaktionspartner durch die Deckschicht hindurch. In unserem Fall sind die Reaktionspartner Metall und Sauerstoff. Da im Gitter eines Oxyds nur Ionen vorliegen, müssen die Atome in dissoziierter Form als Ionen und Elektronen wandern. Unsere Kenntnisse über den Ablauf und Mechanismus solcher Vorgänge haben sich in letzter Zeit beträchtlich erweitert. Die Erfahrungen wurden vor allem bei Anlaufreaktionen zwischen Metall und Gasen gewonnen. Es kann auf die umfassenden Monographien von *K. Hauffe* über dieses Gebiet verwiesen werden<sup>25)</sup>.

#### a) Transport der Reaktionspartner:

In einem idealen Gitter wäre bis zu sehr hohen Temperaturen eine Ionenbewegung unmöglich. Jedes Gitter hat jedoch eine bestimmte Fehlordnung. Je nach den Eigenschaften der Ionen und des Kristallgitters entstehen Gitter-

<sup>25)</sup> *K. Hauffe*: Reaktionen in und an festen Stoffen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955; ferner: Oxydation von Metallen und Metalllegierungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956; *O. Kubaschewski* u. *B. E. Hopkins*: Oxydation of Metals and Alloys, London 1953.

lücken in einem der Ionengitter oder in beiden, oder es befinden sich Ionen auf Zwischengitterplätzen. Im ganzen muß bei der Fehlordnung die Elektroneutralität gewahrt bleiben, wofür in Oxyden meist eine zusätzliche elektronische Fehlordnung sorgt. Deshalb sind die Oxyde mehr oder weniger gute Halbleiter.

Der Transport der Reaktionspartner geschieht entsprechend den gegebenen Fehlordnungseigenschaften. Befinden sich im Gitter nur Zwischengitter-Kationen, aber keine Leerstellen, so wandern diese Ionen allein zusammen mit freien Elektronen. Hat man nur Leerstellen im Anionengitter, so müssen die Anionen über Leerstellen zum Metall wandern und gleichzeitig bewegen sich entweder freie Elektronen in der entgegengesetzten Richtung oder Defektelektronen in gleicher Richtung.

Die chemische Triebkraft für solche Transportvorgänge ist dadurch gegeben, daß die Konzentration der fehlgeordneten Teilchen an der Phasengrenze zum Metall und an der Phasengrenze zum Elektrolyt nicht übereinstimmen. Nur beim Gleichgewichtspotential der Oxydbildungs-Reaktion sind sie gleich. Bei anodischer Polarisation erhöht man jedoch die Aktivität des Sauerstoffs an der Phasengrenze zum Elektrolyten und verändert dadurch dort die Fehlordnung gegenüber dem Gleichgewichtszustand. Z. B. wird bei einem Oxyd mit Leerstellen im Sauerstoffionen-Gitter die Konzentration der Leerstellen an der Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt durch anodische Polarisation erniedrigt, bei einem Oxyd mit Kationenleerstellen wird die Leerstellenkonzentration entsprechend erhöht. Man kann leicht ausrechnen, daß dabei in den dünnen Deckschichten sehr große Gradienten des chemischen Potentials für die fehlgeordneten Teilchen entstehen.

Obwohl man damit die Triebkraft für ein Dickenwachstum kennt, bestanden große Schwierigkeiten für das Verständnis des tatsächlichen Schichtwachstums. Extrapoliert man nämlich die Beweglichkeiten der fehlgeordneten Teilchen von Messungen bei hoher Temperatur auf Normaltemperatur, so ergeben sich derart kleine Transportgeschwindigkeiten, daß trotz der hohen chemischen Potentialgradienten die beobachteten Wachstumsgeschwindigkeiten mit rein thermischer Bewegung nicht erklärt werden können.

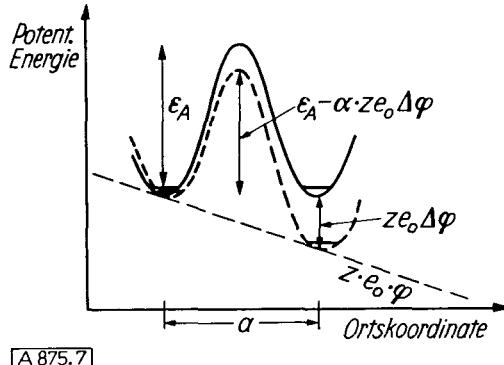
Die gleiche Situation besteht bei der Diskussion der Entstehung von Anlaufschichten auf Metallen an Luft bei Normaltemperatur. Hier wird ebenfalls anfänglich ein sehr viel schnelleres Schichtwachstum beobachtet, als man auf Grund reiner Diffusion erwarten würde. Die Lösung dieser Schwierigkeit wurde von Verwey<sup>26)</sup> und von Mott<sup>27)</sup> gegeben.

#### b) Wirkung hoher elektrischer Feldstärken:

Nach Verwey und Mott geht der Ionentransport unter der Wirkung hoher elektrischer Felder mit Feldstärken in der Größenordnung  $10^6$  bis  $10^7$  Volt/cm vor sich. Um solche Feldstärken zu erzeugen, genügt z. B. ein Spannungsabfall von 1 Volt in einer Schicht von 100 Å Dicke. Derartige Spannungsdifferenzen können leicht entstehen durch Übergang von Metallelektronen zu einem sehr elektronenaffinen Acceptor-Atom, z. B. einem chemisorbierten Sauerstoff-Atom an der Oxyd-Oberfläche.

Mit diesem Modell konnten Cabrera und Mott<sup>28)</sup> eine ganze Reihe von Beobachtungen erklären. Ihre Deutung stützte sich unter anderem auch auf einen alten Befund

von Güntherschulze und Beitz<sup>29)</sup> über das anodische Wachstum von Oxyd-Schichten auf Al, Nb, Ta und ähnlichen Metallen. Nach Cabrera und Mott hat das Ion, das durch die Schicht wandern muß, z. B. ein Ion im Zwischengitter, bei einer Platzwechselbewegung einen bestimmten Energieberg zu überwinden. In Bild 7 ist der Verlauf der potentiellen Energie beim Übergang von einem Zwischengitterplatz zum benachbarten im Abstand aufgezeichnet. Das



[A 875.7]

Bild 7

Einfluß eines starken elektrischen Feldes auf die Ionenwanderung in Oxydschichten, dargestellt im Verlauf der potentiellen Energie für einen Platzwechsel-Schritt, — ohne elektrisches Feld; - - - mit elektrischem Feld

Ion benötigt die Aktivierungsenergie  $\epsilon_A$ , um die Energieschwelle überwinden zu können. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ist:

$$W_0 \sim e^{-\frac{\epsilon_A}{kT}} \quad (12)$$

Liegt jetzt ein elektrisches Feld in Richtung des Platzwechsel-Schrittes, so wird die potentielle Energie an jeder Stelle um die elektrische Energie

$$z \cdot e_0 \cdot \varphi(x)$$

geändert ( $z$  = Ladung des Ions,  $e_0$  = elektrische Elementarladung,  $\varphi(x)$  = elektrisches Potential an der Stelle  $x$ ). In Bild 7 ist der Verlauf der elektrischen Energie eingetragen, wobei willkürlich im Ausgangspunkt  $\varphi = 0$  angenommen ist. Der resultierende Verlauf der gesamten potentiellen Energie des Ions ist als Summe beider Kurven gestrichelt eingezeichnet. Man erkennt, daß die Aktivierungsenergie in der einen Richtung um den Betrag  $\alpha \cdot z \cdot e_0 \cdot \Delta\varphi$  vermindert wird, in der entgegengesetzten Richtung sich um einen entsprechenden Betrag erhöht. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang von links nach rechts ist also vergrößert zu:

$$W = W_0 \cdot e^{-\frac{\alpha z e_0 \Delta\varphi}{kT}} \quad (13)$$

Wir wollen die Größenordnung dieser Beschleunigung der thermischen Bewegung durch das elektrische Feld abschätzen.  $\alpha$  ist ein rein geometrischer Faktor, hier etwa  $= \frac{1}{2}$ .  $kT$  als Energie in elektrischen Einheiten ausgedrückt hat bei Normaltemperatur den Betrag: 0,025 eV und  $\Delta\varphi = \frac{d\varphi}{dx} \cdot \alpha$ . Rechnen wir mit  $a \approx 4 \text{ \AA}$  und  $z = 2$ , so erhält man eine Beschleunigung um den Faktor 10 bei einer Feldstärke von etwa  $1,5 \cdot 10^6$  Volt/cm.

Wegen des exponentiellen Anstiegs kommt man bei noch höheren Feldstärken rasch auf eine außerordentliche Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeiten.

Man kann also gut verstehen, daß unter der Wirkung elektrischer Felder in den Oxyd-Schichten ein stark beschleunigtes Dickenwachstum auftritt. Wird der Spannungsabfall an der Oxyd-Schicht konstant gehalten

<sup>26)</sup> E. J. W. Verwey, Physica 2, 1059 [1935].

<sup>27)</sup> N. F. Mott, Trans. Faraday Soc. 43, 429 [1947]; J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 44, 172 [1947].

<sup>28)</sup> N. Cabrera u. N. F. Mott, Rep. Progr. Physics 12, 163 [1949]; Philos. Mag. 40, 175, [1949].

<sup>29)</sup> A. Güntherschulze u. H. Beitz, Z. Physik 91, 70 [1934]; 92, 367 [1934].

( $-\Delta\Phi$ ), so sinkt die Feldstärke mit zunehmender Dicke  $\delta$  ab:

$$\frac{d\varphi}{dx} = \frac{\Delta\Phi}{\delta} \quad (14)$$

Für das Dickenwachstum ergibt sich unter diesen Bedingungen das Gesetz:

$$\frac{d\delta}{dt} \sim W \sim e^{k \frac{\Delta\Phi}{\delta}} \quad (15)$$

Das Wachstum kommt bei einer bestimmten Dicke praktisch zum Stillstand, wenn nämlich die Feldstärke nicht mehr zur Überwindung der Energieschwelle ausreicht.

Dieser Verlauf des Dickenwachstums wurde von *Güntherschulze* und *Betz*<sup>29)</sup> beobachtet. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten fanden *Vetter*<sup>30)</sup> und *Weil*<sup>31)</sup> beim anodischen Dickenwachstum von Passivschichten auf Eisenelektroden. *Vetter* schloß aus seinen Untersuchungen, daß auch für das Dickenwachstum solcher elektronisch gut leitenden Oxyd-Schichten elektrische Felder in der Oxyd-Schicht entscheidend sein müssen<sup>32)</sup>.

### c) Entstehung elektrischer Felder in Deckschichten:

Wie diese hohen Feldstärken in Oxyd-Schichten entstehen, die eine äußerst geringe Elektronenleitfähigkeit zeigen, wie etwa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  u. a., ist sehr leicht einzusehen. Die Oxyd-Schichten verhalten sich zwischen dem Metall und dem Elektrolyt wie das Dielektrikum in einem Plattenkondensator. Werden den beiden gut leitenden Nachbarphasen Überschußladungen zugeführt (durch einen äußeren oder inneren elektrischen Strom), so sammeln sich diese an den Grenzflächen und erzeugen die hohen Feldstärken im Oxyd. Technisch verwertet man diese Eigenschaft im Elektrolyt-Kondensator.

Schwieriger zu verstehen ist das Auftreten hoher elektrischer Feldstärken in Passivschichten mit guter elektronischer Leitfähigkeit wie bei Fe, Ni, Pb und vielen anderen Metallen. Die Deutung ist für Anlaufreaktionen schon von *C. Wagner*<sup>33)</sup> gegeben und von *Vetter*<sup>32, 30)</sup> auf die Passivität übertragen worden. Nehmen wir an, es könnten, dem Fehlordnungstypus des Oxyds entsprechend, nur Metallionen hindurchwandern. Triebkraft der Wanderung ist ein Gefälle der Konzentration fehlgeordneter Metallionen im Oxyd. Da die Elektroneutralität erhalten bleiben muß, müssen gleichzeitig Elektronen wandern; es besteht daher zugleich ein entsprechendes Gefälle der Elektronenkonzentration. Da die Elektronen jedoch um viele Zehnerpotenzen beweglicher sind, eilen sie voraus und bauen dadurch ein elektrisches Feld auf, das die Metallionen beschleunigt, den Fluß der Elektronen abremst. Es entsteht eine Diffusionsspannung, wie man sie bei der Diffusion von Salzen in Elektrolyten schon lange kennt. Da die Beweglichkeiten der Leitungsträger hier extrem verschieden sind, bleiben die beweglichen Elektronen praktisch im thermodynamischen Gleichgewicht. D. h. jede Änderung des chemischen Potentials der Elektronen (Konzentrationsänderung) wird durch eine entsprechende Änderung des elektrischen Potentials kompensiert. Es tritt pro Zehnerpotenz der chemischen Aktivitätsänderung eine Spannungsdifferenz von 58 mV auf (bei Normaltemperatur).

Wir hatten gesehen, daß das chemische Potential des Sauerstoffs zwischen Phasengrenze zum Metall und Phasengrenze zum Elektrolyten sich um viele Zehnerpotenzen un-

<sup>30)</sup> K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 58, 230 [1954].

<sup>31)</sup> K. G. Weil, ebenda 59, 711 [1955].

<sup>32)</sup> K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 202, 1 [1953]; Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>33)</sup> C. Wagner, Z. physik. Chem. 21 B, 25 [1932]; 32 B, 447 [1936]; diese Ztschr. 39, 735 [1936].

terscheiden kann. Für das chemische Potential der Metallatome, das damit gekoppelt ist, bzw. der Metall-Ionen und der Elektronen, gilt Entsprechendes. Somit müssen also infolge Diffusionsspannungen auch in gut elektronenleitenden Schichten große Feldstärken auftreten, die einen Ionentransport, wenn nicht erst ermöglichen, so doch sehr erleichtern.

Die quantitative Behandlung solcher Fragen in dünnen Schichten ist allerdings sehr schwierig. Vor allem ist eine Abschätzung der rein thermischen Beweglichkeiten aus den Eigenschaften der kompakten Oxyde fragwürdig, weil die Fehlordnung in sehr dünnen Schichten beträchtlich verändert sein kann. Außerdem wird die Fehlordnung schon durch Spuren von Verunreinigungen außerordentlich modifiziert, die bei der Entstehung der Passivschicht leicht in das Gitter eingebaut werden können, (z. B. Anionen aus der Lösung). Gerade solche Zusammenhänge werden künftig für die Klärung spezieller Probleme der Passivität einzelner Metalle und Legierungen besonders aufschlußreich sein.

### 5. Mechanismus der Schutzwirkung; Korrosion im passiven Zustand

Der Schutz der Passivschichten beruht auf dem Aufbau einer Barriere zwischen den Reaktionspartnern. Es besteht aber noch eine gewisse Kontroverse in der Interpretation dieser Schutzwirkung. Eine Reihe von Autoren (*Uhlig*<sup>34)</sup>, *Erschler*<sup>35)</sup>, *Kabanow*<sup>36)</sup>, *Cartledge*<sup>37)</sup>, *Hackerman*<sup>38)</sup>, *Kolotyrkin*<sup>39)</sup> u. a.) stellt die Tatsache in den Vordergrund, daß schon eine Adsorptions- bzw. Chemisorptions-Schicht von Sauerstoff auf der Metalloberfläche zur Passivierung ausreichen kann. Das Dickenwachstum der Schichten wird als eine für die Passivität nebensächliche Folgereaktion betrachtet. Man diskutiert die Eigenschaften des passiven Metalls vorwiegend durch Betrachtungen von Adsorptionsvorgängen an der Oberfläche, nach *Uhlig*<sup>34)</sup> auch noch nach der Entstehung dickerer Schichten.

Auf der anderen Seite (*Evans*<sup>15)</sup>, *Hoar*<sup>40)</sup>, *Bonhoeffer*<sup>41)</sup>, *Franck*<sup>42)</sup>, *Vetter*<sup>32)</sup>, *Weil*<sup>43)</sup>, *Pryor*<sup>44)</sup> u. a.) geht man aus von der Tatsache, daß die Passivschichten normalerweise nicht bei einer monoatomaren Belegung stehen bleiben, sondern fast immer ein Dickenwachstum zeigen. Deshalb wird die Passivschicht als eine neue Phase angesehen, deren Entstehung natürlich von einer monoatomaren Chemisorptionsschicht ausgeht. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser neuen Zwischen-Phase bestimmen das Verhalten im passiven Zustand, wobei die Chemisorptionsschicht als Grenzfall der Oxyd-Schicht angesehen wird.

Sachlich sind die Unterschiede in diesen hier etwas kraß gegenübergestellten Auffassungen offenbar nicht so schwerwiegend. Die „Oxydschicht-Theorie“ ist jedoch die umfassendere, weil sie eine zusammenhängende Darstellung aller Befunde gestattet. Das Auftreten dickerer

<sup>34)</sup> H. H. Uhlig, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>35)</sup> B. W. Erschler, Doklady Akad. Nauk (USSR) 37, 258, 262 [1942].

<sup>36)</sup> J. physik. Chem. (USSR) 18, 131 [1944].

<sup>37)</sup> B. N. Kabanow u. D. J. Leikis, J. physik. Chem. (USSR) 20, 955 [1946]; Doklady Akad. Nauk (USSR) 58, 1685 [1947]; Vortragmanuskript Heiligenberg 1957.

<sup>38)</sup> G. H. Cartledge, Vortrag Heiligenberg 1957; J. physik. Chem. 60, 1571 [1956]; 61, 973 [1957].

<sup>39)</sup> N. Hackerman, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>40)</sup> Y. M. Kolotyrkin, Vortragmanuskript Heiligenberg 1957.

<sup>41)</sup> T. P. Hoar u. U. R. Evans, J. electrochem. Soc. 99, 212 [1952].

<sup>42)</sup> K. F. Bonhoeffer, H. Beinert, Z. Elektrochem. 47, 441, 536 [1941]; K. F. Bonhoeffer, E. Brauer, V. Haase u. G. Langhammer, ebenda 52, 29, 60, 67 [1948]; K. F. Bonhoeffer u. K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 156, 142 [1950]; K. F. Bonhoeffer u. U. F. Franck, Z. Elektrochem. 55, 180 [1951].

<sup>43)</sup> U. F. Franck u. K. G. Weil, ebenda 56, 814 [1953]; U. F. Franck in: Halbleiterprobleme, Bd. II, S. 214.

<sup>44)</sup> K. G. Weil, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>45)</sup> M. J. Pryor, Vortrag Heiligenberg 1957.

Schichten wird von niemand bezweifelt. Dagegen ist die gute Schutzwirkung einer monoatomaren Sauerstoff-Belegung nur ein ausgesprochener Grenzfall. Macht man nämlich die Triebkraft der Reaktion groß genug, (z. B. durch hohe elektrische Potentialdifferenz) so treten die Reaktionspartner mit großer Geschwindigkeit durch die monoatomare Passivschicht hindurch und die Reaktion kommt erst zum Stillstand, wenn die Schicht hinreichend dick geworden ist. Auf die Oxydschicht-Theorie lassen sich ferner die neueren Erkenntnisse der Festkörperphysik anwenden, was sich bereits als sehr fruchtbar erwiesen hat. Das Verhalten monoatomarer Deckschichten wird als Grenzfall dabei einbeschlossen.

Dagegen bleibt die „Adsorptionstheorie“ auf diesen Grenzfall beschränkt. Mit unvollständigen Adsorptionschichten kann man die wesentlichen Phänomene der Passivität nicht erklären, obwohl ähnliche Erscheinungen in Stromspannungskurven dadurch verursacht werden können (z. B. eine Hemmung der Reaktion  $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2e^-$  am Platin)<sup>45)</sup>. Beim Eisen wirkt eine unvollständige Deckung mit Sauerstoff dagegen korrosionsbeschleunigend<sup>46)</sup>.

Die Korrosionsgeschwindigkeit eines passiven Metalls ist bestimmt entweder durch die Geschwindigkeit des Durchgangs der Reaktionspartner durch die Passivschicht oder durch die Geschwindigkeit, mit der die Schicht selbst zerstört wird durch Folgereaktionen (Auflösung, Rekristallisation, chemische Umsetzungen). Im stationären Zustand ist normalerweise die Auflösung oder Zerstörung der Deckschicht geschwindigkeitsbestimmend. Porenfreiheit der Schicht ist notwendig für eine gute Schutzwirkung. Nur in diesem Fall kann sich eine stark gehemmte Auflösung der Deckschicht voll auswirken. Poröse Schichten schützen nur dann gut gegen Korrosion, wenn die Löslichkeit des Oxydes im umgebenden Medium sehr klein ist, so daß der Abtransport sehr langsam geschieht.

Über die gehemmte Auflösung von Oxyden unter den Bedingungen der Passivität, also in Kontakt mit einem Metall, weiß man noch sehr wenig. Interessante Versuche über die Abhängigkeit der Oxyd-Auflösung von Elektrodenpotential haben Evans und Pryor<sup>47)</sup>, Engell<sup>48)</sup> und Pražák<sup>49)</sup> ausgeführt. Sehr wichtig und noch ungeklärt ist der große Einfluß bestimmter Anionen auf die Auflösungsgeschwindigkeit der Passivschichten, z. B. des Chlorids bei passivem Eisen<sup>50)</sup>.

Auf ein interessantes Verfahren des Korrosionsschutzes, das auf der Ausnutzung der Passivität beruht, sei kurz hingewiesen. Als Gegenstück zum sog. kathodischen Schutz ist ein „anodischer Schutz“ entwickelt worden (Edeleanu<sup>51)</sup>, Tomaschow<sup>52)</sup>), bei dem das Material durch einen äußeren, anodischen Strom in den Bereich der Passivität gebracht und dort erhalten wird. Während beim kathodischen Schutz die Reaktionsaffinität der Korrosionsreaktion durch Verschiebung des Elektrodenpotentials aufgehoben wird, macht man hier genau das Gegenteil, um in den passiven Zustand zu gelangen. Damit kann natürlich die Korrosion prinzipiell nur verlangsamt, aber nicht völlig verhindert werden.

- <sup>45)</sup> A. N. Frumkin, Z. Elektrochem. 59, 807 [1955].  
<sup>46)</sup> R. Ch. Burstein, Vortragsmanuskript Heiligenberg 1957; N. A. Schumilowa u. R. Ch. Burstein, Doklady Akad. Nauk. (USSR) 41, 475 [1948].  
<sup>47)</sup> M. J. Pryor u. U. R. Evans, J. chem. Soc. [London] 1950, 1266.  
<sup>48)</sup> H. J. Engell, Z. physik. Chem., N. F. 7, 158 [1956].  
<sup>49)</sup> M. Pražák u. V. Pražák, Collect. czechoslov. chem. Commun. 21, 63, 73 [1956].  
<sup>50)</sup> K. F. Bonhoeffer u. U. F. Franck, Z. Elektrochem. 55, 180 [1951].  
<sup>51)</sup> G. Edeleanu, Nature [London] 177, 739 [1954]; Metallurgia [Manchester] 50, 113 [1954].  
<sup>52)</sup> N. D. Tomaschow u. G. P. Tschernowa, Doklady Akad. Nauk. (USSR) 104 104, [1955]; N. D. Tomaschow, Vortragsmanuskript Heiligenberg 1957.

### III. Speziellere Probleme der Passivität

#### 1. Passivierung und Aktivierung

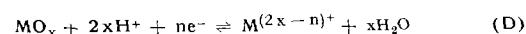
##### a) Durch elektrische Ströme

Zur Passivierung muß das Metall soweit anodisch polarisiert werden, daß die Oxyd-Bildung einsetzen kann. Es gibt ein kritisches Passivierungspotential. Wenn die normale Auflösungsreaktion wenig gehemmt ist, braucht man sehr große Stromdichten, um dies zu erreichen. In solchen Fällen kann die Passivierung durch die Ausbildung einer porösen Deckschicht aus nichtleitenden Salzen, die infolge Übersättigung ausfallen, sehr erleichtert werden. Die Wirkung einer solchen Vorbedeckung ist von U. F. Frank bei der Passivierung des Eisens in Schwefelsäure eingehend studiert worden<sup>53)</sup>. Die Zeit bis zum Eintritt der Passivität hängt dort ausschließlich von der Ausbildungsdauer einer genügend abdeckenden Eisensulfat-Schicht ab. Die Wirkung der nichtleitenden Deckschichten besteht darin, die wahre Stromdichte in den Poren und damit die anodische Polarisation an der freien Metalloberfläche so weit zu steigern, daß das Passivierungspotential erreicht wird. Dies tritt natürlich nur ein, wenn der äußere Elektrolysestrom etwa konstant bleibt, was bei normalen Elektrolyseanordnungen meist der Fall ist.

Die Passivierung setzt daher unter galvanostatischen Bedingungen voraus, daß eine bestimmte Stromstärke überschritten wird, die man aus der Stromspannungskurve als die maximale Stromstärke im aktiven Bereich ablesen kann. Umgekehrt erfordert die Aktivierung einer passiven Elektrode, daß der anodische Mindeststrom in dem passiven Teil der Stromspannungskurve unterschritten wird. Dann löst sich das Passivoxyd schneller auf, als es nachgebildet wird. Es entstehen schließlich Poren, in denen die normale Elektrodenreaktion bei der hohen Polarisation mit großer Geschwindigkeit einsetzt und dadurch die Elektrode depolarisiert, weil ihr jetzt zu wenig Strom zugeführt wird, um ein so positives Potential aufrechtzuerhalten.

Dies kann soweit gehen, daß sogar das thermodynamische Bildungspotential des Oxyds unterschritten und die Bildungsreaktion rückläufig wird. Dann reduziert sich das Oxyd zum Metall, während in den aktiven Bereichen Metall mit großer Geschwindigkeit in Lösung geht. Es fließen starke Lokalströme zwischen aktiven und passiven Bereichen.

Dieser Fall scheint allerdings selten einzutreten. Dort, wo bei der Aktivierung große Lokalströme beobachtet werden, wie bei Fe in saurer Lösung, tritt eine andere Art des elektrochemischen Abbaus der Oxyd-Schicht auf, die von U. R. Evans als reduzierende Auflösung bezeichnet wurde<sup>15, 54)</sup>. Diese ist möglich, wenn das Metall im Oxyd-Gitter in einer höheren Wertigkeitsstufe vorliegt, z. B. Eisen als  $Fe_2O_3$ . Bei der reduzierenden Auflösung der Passivschicht auf Eisen gehen  $Fe^{2+}$ -Ionen in Lösung. Die reduzierende Auflösung entspricht einer unvollständigen Reduktions-Reaktion nach der Brutto-Formel:



Eine Reaktion dieses Typus beschleunigt die Auflösung der Passivschicht des Eisens außerordentlich, allerdings nur in saurer Lösung, weil bei ungenügender  $H^+$ -Ionen-Konzentration durch die Reduktion nur andere, ebenfalls schwerlösliche Oxyde entstehen. Auch bei vielen anderen Metallen scheint die Aktivierung ähnlich abzulaufen.

<sup>53)</sup> U. F. Franck, Z. Naturforsch. 4a, 378 [1951].

<sup>54)</sup> U. R. Evans, J. chem. Soc. [London] 1930, 478; M. J. Pryor u. U. R. Evans, ebenda 1949, 3330; 1950, 1259, 1266.

### b) Durch chemische Agentien:

Alle passivierend wirkenden Substanzen sind Oxydationsmittel. Diese können an einer Metalloberfläche Elektronen aufnehmen und werden dabei in eine reduzierte Form umgewandelt. Das entspricht dem Fluß eines kathodischen Stromes durch die Phasengrenze, der durch einen äquivalenten anodischen Strom, die Metallauflösung, kompensiert werden muß. Es stellt sich also ein entsprechendes Korrosionspotential ein. Man kann daher die Wirkung des Oxydationsmittels durch einen „Äquivalentstrom“ charakterisieren, ein Begriff, der von Bonhoeffer und Franck<sup>55)</sup> eingeführt wurde. Die Äquivalentstromstärke hängt vor allem von der Konzentration des Oxydationsmittels, von seiner Zufuhr zur Phasengrenze u. a. ab.

Solange das passivierende Oxydationsmittel keinen anderen Einfluß auf die Deckschichtbildung ausübt, als den anodischen Äquivalentstrom zu erzeugen, können Passivierung und Aktivierung genau so beschrieben und verstanden werden wie unter der Wirkung eines äußeren anodischen Stromes. Der Äquivalentstrom muß zur Passivierung den kritischen Maximalwert der Auflösung des aktiven Metallers überschreiten; Aktivierung tritt ein, wenn er den kritischen Mindestwert der Korrosion des passiven Metallers unterschreitet. Allerdings sind die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen oft recht kompliziert, wie sich z. B. an der von Bonhoeffer und Vetter<sup>56)</sup> sehr genau untersuchten Passivierung des Eisens in Salpetersäure gezeigt hat, wo die Bildung von salpetriger Säure autokatalytische Effekte hervorruft.

Nicht selten tritt jedoch noch eine weitere Wirkung des Passivators hinzu. Er kann nämlich auch die entstehende Deckschicht verändern. Von diffizileren Einflüssen abgesehen, geschieht das vor allem durch Einbau des Reduktionsproduktes in die Passivschicht. Das bekannteste Beispiel dafür ist Chromsäure oder Chromat als Passivator. Die praktisch vielfach ausgenutzte, besonders gute Schutzwirkung der mit Chromat erzeugten Passivschichten, vor allein auf Eisen, beruhen darauf, daß Chromoxyde in die Passivschicht des Eisens eingebaut werden und deren Auflösungsgeschwindigkeit erheblich herabsetzen. Die chemische Zusammensetzung solcher Passivschichten ist kürzlich von Cohen und Beck<sup>57)</sup> analysiert worden. Der Befund ist, daß in reiner Chromat-Lösung der größte Teil des reduzierten Chroms in die Passivschicht eingebaut wird. Diese enthielt etwa 25%  $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$  neben  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in einer Schicht von ca. 100 Å Dicke. Damit nähert sich die Zusammensetzung solcher Passivschichten derjenigen von Chromstählen. In beiden Fällen beruht die gute Korrosionsbeständigkeit offenbar auf der extrem schweren Lösbarkeit dieser Mischoxyd-Schichten.

Ähnliche Wirkungen auf die Passivität werden durch andere Anionen des Typus  $[\text{MO}_4]^{2-}$  wie  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{WO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{TcO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{OsO}_4]^{2-}$  hervorgerufen, wie von Cartledge gefunden wurde<sup>58)</sup>. Cartledge kommt auf Grund seiner Resultate zu dem Schluß, daß auch Adsorption dieser Anionen an der Oberfläche der Passivschicht eine große Bedeutung für diese Schutzwirkung haben muß.

Auch die in der Praxis bei der Passivierung vielfach benutzten Zusätze von Substanzen, die selbst keine Oxydationswirkung hervorrufen (z. B. Phosphate), beruhen sehr wahrscheinlich auf einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der Passivschichten durch den Einbau dieser Stoffe in das Gitter.

<sup>55)</sup> K. F. Bonhoeffer u. U. F. Franck, Z. Elektrochem. 55, 180 [1951].  
<sup>56)</sup> K. F. Bonhoeffer u. K. J. Vetter, Z. physik. Chem. 196, 127 [1950].

<sup>57)</sup> K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 55, 274, 675 [1951]; 56, 106 [1952].  
<sup>58)</sup> M. Cohen u. A. F. Beck, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>59)</sup> G. H. Cartledge, Vortrag Heiligenberg 1957; J. phys. Chem. 59, 979 [1955]; 60, 28, 1037, 1571 [1956].

Die instabilen Zustände im Bereich des Übergangs zwischen passivem und aktivem Verhalten geben häufig Anlaß zu spontanen, rhythmischen Vorgängen mit stetig wechselndem, meist kippschwingungsartigem Übergang zwischen dem aktiven und passiven Zustand. Die theoretische Deutung solcher Vorgänge unter Ausdehnung auf analoge Erscheinungen in lebenden Organismen ist von K. F. Bonhoeffer gegeben worden<sup>59)</sup>, zahlreiche Beispiele dafür hat U. F. Franck behandelt<sup>60)</sup>.

### 2. Passivität bei einzelnen reinen Metallen

Aus der Fülle der Probleme, die im Einzelfall auftreten, kann hier nur ein sehr kleiner Ausschnitt behandelt werden. Die Auswahl beschränkt sich auf einige Punkte, die in letzter Zeit besonderes Interesse erweckt haben.

#### a) Eisen

Beim Eisen, das uns bisher schon vielfach als Beispiel gedient hat, ist vor allem die Frage des kritischen Passivierungs- und Aktivierungspotentials und seine Deutung umstritten. Man nennt dieses Potential dort „Flade-Potential“ nach dem Autor, der es als erster bei der Aktivierung genauer untersucht hat<sup>61)</sup>. U. F. Franck hat experimentell zeigen können, daß das kritische Potential bei der Passivierung und Aktivierung durch die gleiche Reaktion bestimmt sein muß<sup>62)</sup>. Bild 8a zeigt ein Beispiel für das Auftreten eines Haltepunktes beim Flade-Potential im zeitlichen Potentialverlauf vor Eintritt der Aktivierung nach Abschalten des Stromes. In Bild 8b ist der

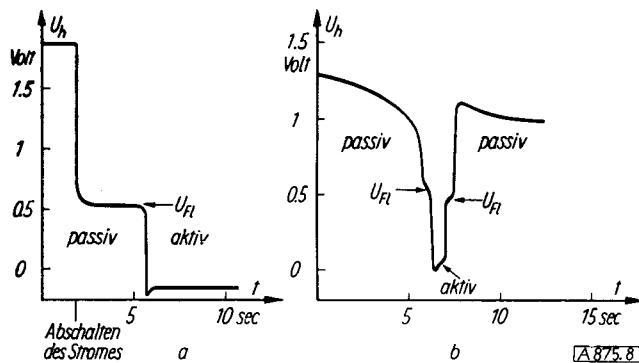


Bild 8  
Zeitlicher Potentialverlauf bei Aktivierung und Passivierung (nach U. F. Franck)<sup>62)</sup>. a) die Stufe beim Flade-Potential nach Abschalten des Stromes: Fe in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; b) Haltepunkte im Potentialverlauf bei periodischer Aktivierung und Passivierung: Fe in HCl-haltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei einer geeigneten Stromstärke, so daß ständige Oszillationen des Potentials zwischen dem aktiven und dem passiven Bereich auftreten

Potentialverlauf während einer periodisch wiederkehrenden Aktivierung mit sogleich anschließender, erneuter Passivierung wiedergegeben. Man erkennt, daß jetzt ein Haltepunkt im gleichen Potentialbereich bei der Passivierung auftritt. Vorhandene Unterschiede zwischen Aktivierungs- und Passivierungspotential lassen sich nach Franck und Weil<sup>62)</sup> als Wirkung des Korrosionsstromes bzw. der Polarisation durch den äußeren Strom verstehen.

Welche Reaktion diesem „Gleichgewichtspotential“ zuzuordnen ist, darüber wird noch diskutiert. Am besten zu den vorliegenden Resultaten paßt wohl eine Deutung von Vetter<sup>63)</sup> sowie Göhr und Lange<sup>64)</sup>, welche die Redoxreaktion:  $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

<sup>59)</sup> K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. 51, 24 [1948]; Naturwissenschaften 31, 270 [1943]; 40, 301 [1953].  
<sup>60)</sup> U. F. Franck, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>61)</sup> F. Flade, Z. physik. Chem. 76, 513 [1911].

<sup>62)</sup> U. F. Franck, Habilitationsschrift, Göttingen 1954.

<sup>63)</sup> K. J. Vetter, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>64)</sup> H. Göhr u. E. Lange, Naturwissenschaften 43, 12 [1956]; Z. Elektrochem. 61, 1291 [1957].

hierfür vorschlagen. Diese Deutung wird gestützt durch Versuche verschiedener Autoren über die Passivierung und Aktivierung in neutraler und alkalischer Lösung, bei denen sich zeigte, daß man unterhalb des *Flade*-Potentials die Passivschicht zu niedrigeren Oxyden abbauen kann<sup>12, 65, 66</sup>). Weil diese dann ebenfalls schwer löslich sind, bleibt die Schutzwirkung trotzdem erhalten. Eine analoge Deutung für das *Flade*-Potential wurde von *Cartledge*<sup>58</sup>) gegeben, der jedoch eine Umwandlung von  $\text{FeOOH}$  in ein basisches Oxyd mit niedrigerer Wertigkeit des Fe als potentialbestimmenden Redoxvorgang annimmt.

Die Bildung solcher niederen Oxyde ist auch die Ursache für die Unterschiede der Stromspannungskurven in Bild 5, wo in neutraler oder alkalischer Lösung kein Abfall des Stromes beim *Flade*-Potential mehr erkennbar ist (vgl. die mit  $U_{\text{Fl}}$  bezeichneten Stellen in den Stromspannungskurven). Der Grenzstrom im aktiven Bereich der Stromspannungskurve in schwefelsaurer Lösung ist ein Kennzeichen für die Ausbildung einer porösen Deckschicht aus isolierenden Salzen (hier  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), deren Auflösungsgeschwindigkeit die Stromstärke begrenzt.

Eine andere Deutung von *Uhlig*<sup>34</sup>) sucht die große Differenz zwischen dem *Flade*-Potential und einem der Bildungspotentiale der normalen Fe-Oxyde mit einer hohen Chemisorptionsenergie der ersten Sauerstoff-Schicht zu erklären. Das könnte jedoch nur auf monoatomare Schichten zutreffen.

Wichtige Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Polarisationspotential sind von *Vetter*<sup>63, 67</sup>) und *Weil*<sup>68</sup>) gewonnen worden. Diese Autoren konnten zeigen, daß die Schichtdicke linear mit dem Potential wächst, bis schließlich Sauerstoff-Entwicklung eintritt. Letzteres geschieht an allen gut elektrisch leitenden Passivschichten, weil sich dort die Elektronen vom Metallinnern bis zur Phasengrenze Oxyd/Elektrolyt praktisch im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, also die Reaktion  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$  normal ablaufen kann. Der Eintritt dieser neuen Elektrodenreaktion begrenzt das Dickenwachstum, weil sich dann die elektrische Feldstärke in der Deckschicht nicht weiter erhöhen läßt.

Ungeklärt ist noch, wie die große Beschleunigung der Auflösung des passiven Eisens durch einen Chlorid-Gehalt der Lösung und die damit verbundene Neigung zum „Lochfraß“ zu verstehen ist. Die Korrosionsbeschleunigung kann so weit gehen, daß man auch in stark saurer Lösung in der Stromspannungskurve keinen Unterschied mehr zwischen der Auflösungsgeschwindigkeit im aktiven und im passiven Zustand bemerkt<sup>55</sup>).

### b) Chrom und Nickel

Die Passivität bei Chrom und Nickel zeigt manche Ähnlichkeiten mit der von Eisen, aber auch erhebliche Unterschiede. Die zugehörigen, potentiostatisch gewonnenen Stromspannungskurven sind in Bild 9 nach *Kolotyrkin*<sup>39</sup>) wiedergegeben. Gemeinsam ist diesen Metallen mit dem Eisen, daß die Passivschichten Halbleiter sind und an ihnen Redoxreaktionen ablaufen können, allerdings mit beträchtlicher Reaktionshemmung.

Chrom passiviert sich außerordentlich leicht. Das liegt vornehmlich daran, daß sich schon das aktive Chrom nur mit großer Überspannung löst und so das Passivierungspotential sehr leicht erreicht wird, welches zudem infolge der hohen Reaktionsaffinität zur Oxyd-Bildung sehr negativ ist.

<sup>65)</sup> B. N. Kabanow u. D. J. Leikis, Acta physicochim. (USSR) 21, 769 [1946]; W. W. Lossew u. B. N. Kabanow, J. physik. Chem. (USSR) 28, 914 [1954]; K. G. Weil u. K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. N. F. 4, 175 [1955]; J. E. O. Mayne, J. M. Manton, M. J. Pryor, J. chem. Soc. [London] 1950, 3229; J. E. O. Mayne u. J. W. Manton, ebenda 1954, 99.

<sup>66)</sup> K. G. Weil, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>67)</sup> K. J. Vetter, Z. Elektrochem. 58, 230 [1954].

<sup>68)</sup> K. G. Weil, ebenda 59, 711 [1955].

Eine Besonderheit ist der leichte Übergang in die 6wertige Oxydationsstufe. Überschreitet man ein Potential von etwa +1,2 bis 1,3 Volt in stark saurer Lösung gegen die Normal-Wasserstoffelektrode, so beginnt das passive Chrom sich unter Chromat-Bildung aufzulösen (vgl. Bild 9). Beim

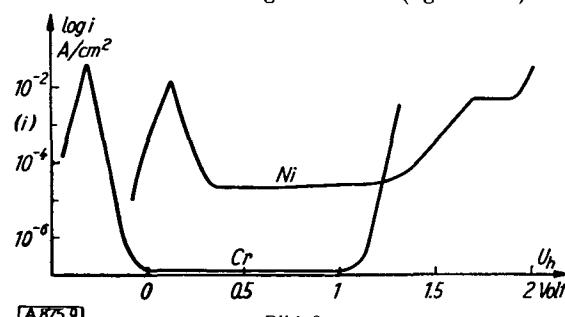


Bild 9

Potentiostatische Stromspannungskurven von Chrom und Nickel in 1n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (nach *Kolotyrkin*)<sup>39</sup>)

Eisen tritt die entsprechende Ferrat-Bildung nur in stark alkalischer Lösung auf, weil die Sauerstoff-Entwicklung als Konkurrenzreaktion normalerweise vorher einsetzt und eine ausreichende anodische Polarisation verhindert.

*Heumann*<sup>69</sup>) hat aus dem  $\text{OH}^-$ -Bedarf der Chromat-Entstehung auf passivem Chrom gefolgt, daß die Passivschicht aus  $\text{CrOOH}$  bestehe. Erfahrungen bei der Reduktion von Chromsäure legen aber die Vermutung nahe, daß auch höhere Chromoxyde in der Passivschicht vorhanden sein können und die Oxydationsstufe sich mit dem Elektrodenpotential ändert<sup>70</sup>). Stets bleiben die Passivschichten auf Chrom extrem dünn; wegen der unbekannten wahren Oberfläche und Struktur sind Abschätzungen auf Grund chemischer oder elektrochemischer Analysen unsicher. Sie dürften aber kaum mehr als drei Molekelschichten betragen<sup>71</sup>). Beim Chrom reicht zur Passivierung anscheinend bereits eine geschlossene Chemisorptionsschicht von Sauerstoff aus. Die Korrosionsgeschwindigkeit des Chroms in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liegt bei  $10^{-7}$ – $10^{-8}$   $\text{A}/\text{cm}^2$ <sup>72, 39</sup>), das sind 2–3 Zehnerpotenzen weniger als beim Fe unter ähnlichen Bedingungen.

Nickel ist ebenfalls leichter passivierbar als Eisen, offenbar gleichfalls wegen der größeren Auflösungshemmung des aktiven Nickels. Der Passivierungsvorgang wurde in letzter Zeit von *Landsberg*<sup>73</sup>) und von *Schwabe*<sup>74</sup>) eingehend untersucht. *Schwabe* hat auch die Passivierung an einer Ni-Elektrode untersucht, die ständig mit einer Korundscheibe abgeschliffen wird, und kommt zu dem Schluß, daß ebenfalls schon eine chemisorbierte Sauerstoff-Schicht Passivität erzeugt. Die Korrosionsgeschwindigkeit im passiven Zustand ist nach *Okamoto*<sup>75</sup>) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwas kleiner als beim Eisen, sie steigt jedoch bei anodischer Polarisation schon vor Eintritt der Sauerstoff-Entwicklung langsam an. Chloride begünstigen wie beim Eisen die Aktivierung sehr.

### c) Blei

Von großem technischem Interesse ist die Passivität des Bleis, allerdings nicht für den Korrosionsschutz, sondern als Speicher elektrischer Energie im Bleiakkumulator. Das entstehende  $\text{PbO}_2$  ist ein sehr guter Elektronenleiter (n-Leiter, Leitfähigkeit entspricht etwa der des Quecksilbers).

<sup>69)</sup> Th. Heumann u. W. Rösener, ebenda 59, 722 [1955].

<sup>70)</sup> H. Gerischer u. M. Kaeppler, ebenda 61, 463 [1957].

<sup>71)</sup> Th. Heumann, Vortrag Heiligenberg 1957; R. H. Roberts u. W. J. Shutt, Trans. Faraday Soc. 34, 1455 [1938].

<sup>72)</sup> R. Olivier: Passiviteit van Zijzer en Zijzer-Chroom-Legeringen, Dissertation, Leiden 1955.

<sup>73)</sup> R. Landsberg u. M. Hollnagel, Z. Elektrochem. 58, 681 [1954]; 60, 1098 [1956].

<sup>74)</sup> K. Schwabe, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>75)</sup> G. Okamoto, Vortrag Heiligenberg 1957.

Die Fehlordnung des Gitters ist so groß, daß man die Abweichungen von der Stöchiometrie leicht analytisch nachweisen kann. Die normale Zusammensetzung liegt bei  $\text{PbO}_{1.96}$ . Infolgedessen sind die Ionenbeweglichkeiten groß und es können sehr dicke Schichten entstehen.

Hier kann man die Passivschicht auch sehr leicht durch Oxydation von  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen erzeugen. Diese Reaktion ist die Umkehrung der reduzierenden Auflösung eines Oxydes, nach Gl. (D), die, wie wir beim Eisen gesehen haben, oft eine entscheidende Rolle bei der Aktivierung spielt, auch wenn eine Bildung des Oxydes in dieser Weise nicht beobachtet werden kann. Beim Akkumulator werden die Verhältnisse noch dadurch kompliziert, daß die Stufe des

Dieses Verhalten ist ein Indiz dafür, daß das Wachstum durch hohe elektrische Felder in der Oxyd-Schicht gesteuert wird. Reicht die Feldstärke nicht mehr aus, um die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist Metallüberschlußleiter mit einem geringen Überschuß von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen auf Zwischengitterplätzen und einer entsprechenden Elektronenleitung) durch die Schicht zu treiben, so kommt das Wachstum zum Stillstand. Das tritt unter normalen Korrosionsbedingungen sehr rasch ein, weil der in der Schicht liegende Spannungsabfall durch das Redoxpotential des Korrosionsmittels (z. B.  $\text{H}^+/\text{H}_2$  oder  $\text{O}_2/\text{OH}^-$ ) begrenzt ist. Legt man dagegen äußere Felder zusätzlich an, so kann man das Dickenwachstum sehr viel weiter fortführen. Darauf



[A 875.10]

Umwandlung einer  $\text{PbSO}_4$ -Deckschicht auf einer Pb-Elektrode durch anodische Polarisation in  $\text{PbO}_2$ . Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Abdrücken der Schicht-Oberseite (nach Feitknecht)<sup>76)</sup>. a) geschlossene Sulfatschicht; b) beginnende Umwandlung in  $\text{PbO}_2$ ; c) stark fortgeschrittene Umwandlung; d) geschlossene  $\text{PbO}_2$ -Schicht

2wertigen Pb zuvor in Form des schwer löslichen  $\text{PbSO}_4$  an der Elektrode fixiert wird. Dieses entsteht als erstes Reaktionsprodukt bei der anodischen Passivierung von Pb in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und hat dort nach Feitknecht<sup>76)</sup> und Kabanow<sup>78)</sup> die gleiche Wirkung wie das  $\text{FeSO}_4$  für die Passivierung des Eisens. Es wird aber nach Überschreiten des Passivierungspotentials direkt in  $\text{PbO}_2$  umgewandelt. Dieser Vorgang konnte von Feitknecht<sup>76)</sup> elektronenmikroskopisch verfolgt werden. Das  $\text{PbO}_2$  bildet in einigen Poren der  $\text{PbSO}_4$ -Schicht Keime und wächst von da aus, sich seitlich ausbreitend, über die gesamte Fläche hinweg. Das erkennt man sehr eindrucksvoll auf der Serie von elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Bild 10\*).

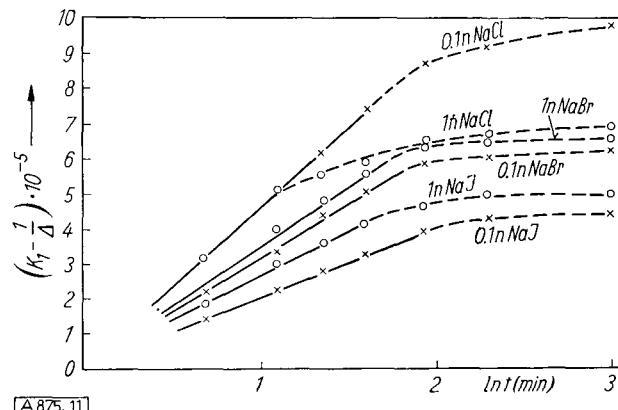
Außer möglichen Zwischenverbindungen (basische Sulfate) sind zwei Phasen des  $\text{PbO}_2$  (tetragonal und rhombisch<sup>77)</sup>) gefunden worden, deren elektrochemische Eigenschaften sehr unterschiedlich sind<sup>78)</sup>. Die Reduktion des  $\text{PbO}_2$  bei der Entladung des Akkumulators kann man als Prototyp einer reduzierenden Oxyd-Auflösung bezeichnen.

#### d) Aluminium

Beim Aluminium ist die Passivschicht im Gegensatz zu den anderen Beispielen ein sehr schlechter Elektronenleiter. Es hat eine so große Reaktionsaffinität zum Sauerstoff, daß es überaus schwer ist, eine völlig sauerstoff-freie Oberfläche zu erhalten. In Berührung mit Sauerstoff überzieht es sich sofort mit einer Oxyd-Schicht, die in einem reziprok-logarithmischen Wachstum<sup>79)</sup> bei einer Dicke von 20–40 Å zum Stillstand kommt. Pryor<sup>44)</sup> konnte zeigen, daß auch in einer wäßrigen Elektrolyt-Lösung das Dickenwachstum anfangs in gleicher Weise abläuft.

beruht die Formierung von Elektrolytkondensatoren aus Al-Folien oder auch das Eloxieren der Al-Oberflächen. Beim letzteren Verfahren ist allerdings eine Porenbildung erwünscht, was durch den Zusatz von bestimmten Anionen erreicht wird.

Die starke Wirkung solcher Zusätze beruht offenbar auf dem Einbau der Anionen in das Oxyd-Gitter, wodurch dort starke Gitterstörungen verursacht werden, die die Fehlordnung erhöhen. Das erleichtert die Rekristallisation



[A 875.11]

Oxydschicht-Wachstum auf Aluminium in verschiedenen Elektrolytlösungen, aufgetragen nach dem reziproklogarithmischen Wachstumsgesetz:  $\frac{1}{\delta} = K_1 - K_2 \log t$ , wobei  $\delta$  = Schichtdicke  
(nach Pryor)<sup>44)</sup>

und Porenbildung. Pryor<sup>44)</sup> hat mit Elektronenbeugungsaufnahmen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten, die in  $\text{NaCl}$ -Lösung aufgewachsen waren und mit der Jod-Methode abgelöst wurden, nachweisen können, daß sich unmittelbar auf dem Metall eine sehr dünne  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht befindet, darüber eine dickere, poröse Schicht von  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Sehr interessant ist der Einfluß der verschiedenen Halogen-Ionen auf das Schichtwachstum, das in Bild 11 wiedergegeben ist. Diese Unterschiede kann man nach Pryor so

<sup>76)</sup> W. Feitknecht, Vortrag Heiligenberg 1957.

<sup>77)</sup> Die Aufnahmen stellte Prof. Feitknecht liebenswürdigerweise zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

<sup>78)</sup> A. J. Sasselawski, J. D. Kondraschow u. S. S. Tolokatschew, Doklady Akad. Nauk (USSR) 75, 559 [1950]; H. Bode u. E. Voss, Z. Elektrochem. 60, 1053 [1956].

<sup>79)</sup> P. Ruettschi u. B. D. Cahill, J. electrochem. Soc. 104, 406 [1957]; Vortrag auf Tagung der Electrochem. Society, Buffalo 1957.

<sup>80)</sup> N. Cabrera u. J. Hammor, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 224, 1713 [1947]; G. Hass, Z. anorg. Chem. 254, 96 [1947].

verstehen, daß durch den Einbau von  $X^-$ -Ionen an Stelle des  $O^{2-}$ -Ions zur Wahrung der Elektroneutralität negativ geladene Defektstellen erzeugt werden müssen, das sind in erster Linie freie Elektronen; außerdem entstehen zusätzliche Gitterstörungen, was die Wanderung von Al-Ionen durch das Gitter erleichtert. Das ist ein schönes Beispiel dafür, wie auch sehr spezifische Effekte im Rahmen der Fehlordnungstheorie des Festkörpers eine Deutung finden können.

Schließlich sei noch auf eine Untersuchung von *van Geel*<sup>80)</sup> hingewiesen, der Aluminium-Oxyd-Gleichrichter untersuchte und aus der Frequenzabhängigkeit der gemessenen Impedanz schloß, daß in unmittelbarem Kontakt mit dem Metall ein beträchtlicher Metallüberschuß im Oxyd aufgenommen sein muß. Dadurch wird eine entsprechende Zahl von Elektronen frei, so daß die Schicht dort gut leitet. Weiter außen nähert sich die Zusammensetzung des Oxyds rasch den stöchiometrischen Verhältnissen und die Leitfähigkeit wird entsprechend schlecht.

### 3. Passivität bei Legierungen

Es ist lange bekannt, daß ein Zusatz von besonders leicht passivierbaren Metallen auch die Passivierung einer Legierung sehr begünstigen kann. Solche Zusammenhänge

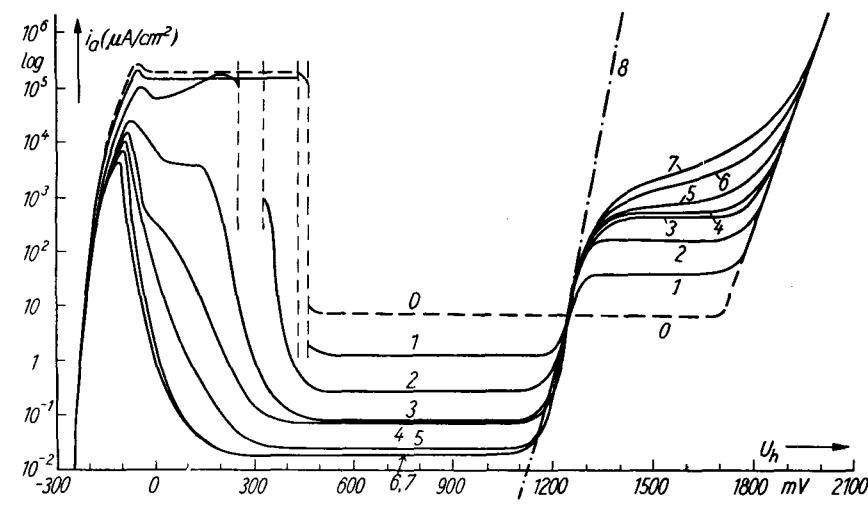


Bild 12  
Potentiostatische Stromspannungskurven an Fe-Cr-Legierungen in 10 prozent.  $H_2SO_4$  (nach *Olivier*<sup>72</sup>). Kurve 0: 100 % Fe; 1: 2,8 % Cr; 2: 6,7 % Cr; 3: 9,5 % Cr; 4: 12 % Cr; 5: 14 % Cr; 6: 16 % Cr; 7: 18 % Cr; 8: 100 % Cr

sind in verschiedenen Legierungssystemen schon von *Tammann* genauer untersucht worden<sup>81</sup>). Er bemerkte dabei, daß oft bereits ein bestimmter Prozentgehalt ausreicht, um der Legierung praktisch die Korrosionseigenschaften der leichter passivierbaren Komponente zu geben. Diese Zusammensetzung wurde von *Tammann* als „Passivitätsgrenze“ bezeichnet.

Technisch hat diese Erscheinung breite Anwendung gefunden. Das bekannteste Beispiel sind die Chromstähle. Reine Cr-Fe-Legierungen sind in letzter Zeit von *Olivier*<sup>72</sup>) und von *Pražák*<sup>82</sup>) eingehend untersucht worden. In Bild 12 sind potentiostatische Stromspannungskurven für Legierungen verschiedenen Chrom-Gehalts wiedergegeben, die *Olivier* gewonnen hat. Auf den Stromspannungskurven erkennt man deutlich, wie die Passivierbarkeit mit zunehmendem Chrom-Gehalt erleichtert wird (Abnahme des maximalen Stromes im aktiven Zustand). Zugleich

<sup>80)</sup> *Ch. van Geel* in: *Halbleiterprobleme 1*, hrsg. v. *W. Schottky*, Braunschweig 1954, S. 299.

<sup>81)</sup> *G. Tammann* u. *E. Vaders*, *Z. anorg. allg. Chem.* 121, 193 [1922]; *G. Tammann*, ebenda 169, 151 [1928].

<sup>82)</sup> *M. Pražák*, Vortrag Heiligenberg 1957.

geht die Korrosionsgeschwindigkeit im passiven Zustand zurück (vgl. die Stromdichten im untersten Plateau der Stromspannungskurven). Der zweite Anstieg des Stromes bei + 1200 mV ist verursacht durch die Chromat-Bildung. Das geht bis zum Erreichen eines zweiten Gebietes mit annähernd konstanter Stromstärke. Dieses Gebiet, bis zum Einsetzen der Sauerstoff-Entwicklung mit erneutem steilen Aufstieg des Stromes, wird auch das Gebiet der „Transpassivität“ genannt<sup>83, 82</sup>). Da das Chrom aus der Passivschicht als Chromat schnell herausgelöst wird, bestimmt dort die Auflösung des Eisens die Stromstärke. Nach *Pražák*<sup>82</sup>) verschwindet die Transpassivität bei einem Cr-Gehalt von 30–35 %. Bei höherem Cr-Gehalt wird offenbar das Fe in der Passivschicht bei der Chromat-Bildung so gelockert, daß es sich mitauflösen kann.

Während im Gebiet der normalen Passivität das Eisen schneller herausgelöst wird und eine Anreicherung von Chrom in der Passivschicht eintritt, ist es im Bereich der Transpassivität umgekehrt. Diese Effekte zeigen, daß es bei der Diskussion des Verhaltens von Legierungen entscheidend auf die Veränderungen in der Zusammensetzung der Oberfläche ankommt.

Nach *Olivier*<sup>72</sup>) befindet sich auf den passiven Legierungen mit 9–12 % Cr eine Oxyd-Schicht von etwa sechs Molekelschichten Dicke, auf den Legierungen mit 14–18 % Cr beträgt die Dicke nur etwa drei Molekelschichten und nähert sich damit der Passivschichtdicke auf reinem Chrom.

Bei komplizierter zusammengesetzten Chrom-Nickel-Stählen hat man die Veränderungen der Oberflächenzusammensetzung analysiert. Nach *Vernon* und Mitarbeitern<sup>19</sup>) wird bei normaler Korrosion vor allem Chrom in der Passivschicht angereichert. *Nielsen* und *Rhodin*<sup>84</sup>) berichten über eine starke Anreicherung von Silicium in den Passivschichten von austenitischen, rostfreien Stählen (bis zu etwa 10 % Si). Die Schichten enthalten auch beträchtliche Mengen von Wasser.

Dünnere Schichten von 30–50 Å Dicke besaßen die beste Korrosionsschutzwirkung. Diese Schichten waren strukturlos in Elektronenbeugungsaufnahmen. Dickere Schichten, die schon Interferenzfarben zeigten ( $> 300$  Å) und höhere Kristallinität aufwiesen, hatten dagegen verminderte Schutzwirkung. Hier findet man insbes. oft Lochfraß<sup>84</sup>).

Zwei Beispiele für das Korrosionsverhalten von Legierungen, in denen „Passivitätsgrenzen“ erkennbar sind, zeigt Bild 13 (s. S. 298) nach Versuchen von *H. H. Uhlig*<sup>34</sup>). Diese Grenzen sind zwar nicht scharf ausgebildet, doch bestimmt die leichter passivierbare und vor allem langsamer korrodierende Komponente bis herab zu einem Anteil von etwa 20–30 % das Korrosionsverhalten der Legierungen.

Diese Erscheinungen dürften sich im Prinzip aus dem Korrosionsverhalten der auf der Legierung entstehenden Oxyd-Schicht deuten lassen. Dabei ist vor allem zu bedenken, daß sich das Mengenverhältnis der Komponenten in der Oxyd-Schicht bei der Korrosion fast immer ändert wird, weil es ein sehr unwahrscheinlicher Zufall wäre, wenn

<sup>83)</sup> *B. P. Batrakov* u. *G. W. Akimo*, *Doklady Akad. Nauk (USSR)* 89, 321 [1953]; *N. D. Tomaszow* u. *G. P. Tschernowa*, ebenda 98, 435 [1954]; *I. M. Defranoux*, *Rev. Métallurgie* 49, 664 [1952].

<sup>84)</sup> *N. A. Nielsen* u. *T. N. Rhodin jr.*, *Vortrag Heiligenberg 1957*; *T. N. Rhodin*, *Corrosion [Houston]* 12, 1235 [1956].

die Wahrscheinlichkeit für die einzelnen Auflösungsschritte der verschiedenen Metallionen gerade gleich wäre. Normalerweise wird eine Komponente sich schneller auflösen als die andere und die letztere sich deshalb in der Deckschicht anreichern, bis durch diese Konzentrationsverschiebung erreicht ist, daß die Komponenten im Verhältnis der ursprünglichen Legierungszusammensetzung in Lösung gehen. Nur das entspricht einem stationären Zustand

der Korrosion. Da die Auflösungsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten außerordentlich stark von der Zusammensetzung des lösenden Mediums abhängt, von anderen Faktoren abgesehen, wird die große Variabilität der Befunde an Legierungen ohne weiteres verständlich.

H. H. Uhlig<sup>85)</sup> versucht dieses Verhalten der Legierungen mit der Elektronenstruktur der Metalle selbst zu erklären. Danach soll die leichte Passivierbarkeit grundsätzlich auf unbesetzten d-Zuständen der inneren Elektronenschale beruhen und verloren gehen, wenn beim gut passivierbaren Element die unbesetzten d-Zustände durch den als Elektronendonator wirkenden Legierungspartner aufgefüllt werden. Das bestimmt die Passivitätsgrenze. Diese Vorstellung ist von

<sup>85)</sup> H. H. Uhlig u. J. Wulff, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 135, 494 [1939]; H. H. Uhlig, Trans. electrochem. Soc. 85, 307 [1944]; J. electrochem. Soc. 97, 215 C [1950]; Ann. N. Y. Acad. Sci. 58, 843 [1954]; Vortrag Heiligenberg 1957.

[A 875.13a+b]

a)

b)

Korrosion von Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung (nach Uhlig<sup>84)</sup>).

a) Ni-Cu-Legierungen in belüfteter 3proz. NaCl-Lösung bei 80 °C;

b) Co-Fe-Legierungen in belüfteter 5proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25 °C

Bild 13

a)

b)

Heumann<sup>86)</sup> und von Evans<sup>15)</sup> kritisch diskutiert worden, wobei vor allem auf die große Unsicherheit hingewiesen wurde, die schon über die Wechselwirkung der Elektronenzustände in Legierungen besteht. Darüber hinaus spricht vor allem die Veränderlichkeit der Lage dieser Passivitätsgrenze in Abhängigkeit vom Angriffsmedium gegen eine solche Deutung. Obwohl die Elektronenstruktur der Legierung auf Chemisorption und Deckschichtbildung sicher großen Einfluß hat, sollte dieser durch die mehrere Atomlagen dicken Passivschichten hindurch nur noch in sehr indirekter Weise merkbar werden können. Gerade das Passivitätsverhalten der Legierungen kann daher als eine wesentliche Stütze für die Richtigkeit der Oxydschicht-Theorie der Passivität angesehen werden.

Eingegangen am 28. Februar 1958 [A 875]

<sup>86)</sup> Th. Heumann, Z. Elektrochem. 55, 287 [1951].

## Neue Ergebnisse der Organozinn-Forschung<sup>\*)</sup>

Von Prof. Dr. G. J. M. van der KERK, Dr. J. G. A. LUIJTEN und J. G. NOLTES

Institut für Organische Chemie T. N. O., Utrecht

Es wird eine Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Organozinn-Forschung gegeben. Zahlreiche neue, teilweise hier erstmals mitgeteilte Synthesen erlauben es, eine Fülle interessanter Verbindungen herzustellen. Auf einige neue Anwendungsmöglichkeiten von bestimmten Typen von Organozinn-Verbindungen wird hingewiesen. Besonders aussichtsreich erscheint die Verwendung im Pflanzenschutz.

### Einleitung

Die Kohlenstoff-Verbindungen der Metalle der vierten Hauptgruppe des Periodensystems müssen zu den stabilsten Organometall-Verbindungen überhaupt gerechnet werden. In diesen metallorganischen Verbindungen ist die Metall-Kohlenstoff-Bindung verhältnismäßig inert, sowohl gegen hydrolysierende als gegen oxydierende Einflüsse. Dementsprechend sind, im Gegensatz zu den meisten anderen metallorganischen Verbindungen, die organischen Derivate der Elemente der vierten Hauptgruppe zu Alkylierungen oder Arylierungen nur wenig geeignet.

Diese hohe Stabilität hängt zusammen mit der in dieser Hauptgruppe immer wieder auftretenden Hybridisierung der s- und der p-Elektronenbahnen in der Valenzhülle zu der tetraedrischen  $sp^3$ -Konfiguration. Hierdurch haben in dieser Hauptgruppe alle Verbindungen vom Typus  $R_4M$  in großen Zügen übereinstimmende physikalische und che-

mische Eigenschaften. Die auftretenden Unterschiede stehen direkt oder indirekt damit in Zusammenhang, daß sich in der Reihenfolge C, Si, Ge, Sn, Pb der Atomradius verdoppelt (von 0,77 auf 1,52). Die Folgen sind z. B.:

1. Die sterischen Einflüsse von Substituenten werden weniger wichtig. In der gegebenen Reihenfolge sinkt die gegenseitige Beeinflussung der Substituenten und auch ihre abschirmende Wirkung auf das Zentralatom. Dies erleichtert im allgemeinen den Angriff chemischer Reagenzien auf die Metall-Kohlenstoff-Bindungen.

2. Die interatomaren Distanzen werden größer, was zu einer Verringerung der Bindungskräfte führt. Dies äußert sich in einer stetigen Abnahme der Thermo- und der Photostabilität. Bekanntlich werden Organoblei-Verbindungen durch Wärme oder Licht ziemlich leicht zersetzt.

3. Die Elektronegativität nimmt ab. Diese Verringerung ist besonders stark bei dem Übergang vom Kohlenstoff zum Silicium als Zentralatom. Die Element-Kohlenstoff-Bindung wird hierdurch in der genannten Reihenfolge

<sup>\*)</sup> Erweiterte Fassung eines Vortrags, gehalten am 28. November 1957 auf der Vortragstagung „Organozinn-Verbindungen“ des Zinn-Informationsbüros (Düsseldorf) in Frankfurt/Main.