



Doctoral Thesis

Untersuchungen zum Mechanismus der Lochfrasskorrosion an Aluminium unter besonderer Berücksichtigung der Lochwachstumskinetik

Author(s):

Hunkeler, Friedrich

Publication Date:

1980

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000210669> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 6663

UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER LOCHFRASSKORROSION
AN ALUMINIUM UNTER BESONDERER BERUECKSICHTIGUNG DER
LOCHWACHSTUMSKINETIK

A B H A N D L U N G

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

FRIEDRICH JOSEF HUNKELER

dipl. Werkstoffing. ETH

geboren am 22. Juli 1951

von Pfaffnau LU

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Böhni, Referent

Prof. Dr. N. Ibl, Korreferent

K Zusammenfassung

Als Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die grosse Wissenslücke bzgl. der Lochwachstumsphase bei der Lochfrasskorrosion zu betrachten. Das Problem der Lochfrasskorrosion wurde bis heute fast ausschliesslich über die Bestimmung des Lochfrasspotentials angegangen. Obwohl diese Grösse an sich nichts aussagt über die Kinetik der wachsenden Löcher, fehlen echte Lochwachstumsmessungen fast gänzlich. Insbesondere mangelt es an Untersuchungen über den Einfluss der Zeit und von Fremdionen auf die Lochwachstumskinetik. Dieser Mangel dürfte darin begründet sein, dass einerseits dem Lochfrasspotential eine zu grosse Bedeutung beigemessen wurde, und dass andererseits eine einfache Versuchsmethodik zur Erfassung der Wachstumskinetik fehlte.

Das Ziel dieser Arbeit bestand daher darin, eine Versuchsmethodik zu entwickeln und die wichtigsten Einflussgrössen zu studieren.

Die für diese Arbeit entwickelte Methodik beruht im wesentlichen auf der Idee, dass bei der Verwendung von dünnen Blechen die Ankunft der Löcher auf der Rückseite der elektrochemisch belasteten Probe durch ein geeignetes Detektorsystem festgestellt werden kann. Ueber das Sandwich Probe/Indikatorpapier/Kupferplatte wurde eine Gleichspannung angelegt. Hatten sich die Löcher durch die Probe durchgefressen, so änderte sich der Widerstand des Indikatorpapiers, was ausgenutzt wurde, um über einen Schalttransistor ein Relais anzusteuern, welches die elektrochemischen Geräte, Schreiber oder Betriebsstundenzähler ausschaltete. Mit dieser Methodik konnte man also die Zeit ermitteln, welche die Löcher unter definierten elektrochemischen Bedingungen benötigten, um eine bestimmte Blechdicke zu durchlaufen. Somit war die Grundlage

zu weiteren Untersuchungen geschaffen.

In umfangreichen Arbeiten wurde damit der Einfluss der Zeit, des Potentials, der Cl^- - und der Fremdionenkonzentration auf die Lochwachstumskinetik an Aluminium untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Lochtiefe ungefähr mit der Wurzel aus der Zeit t zu- bzw. die Lochstromdichte mit $t^{-1/2}$ abnimmt. Es wurde weiter gefunden, dass das Potential und die Cl^- -Konzentration die Wachstumsgeschwindigkeit zu beeinflussen vermögen. Fremdionen, so hat sich ergeben, können einerseits die Lochwachstumsgeschwindigkeit erheblich beschleunigen. Andererseits führen gewisse Ionenkonzentrationen zu einem Wachstumsstop.

Mittels Elektrolytaustauschexperimenten konnte nachgewiesen werden, dass ein von der Cl^- -Konzentration abhängiges Lochwachstumspotential existiert.

Die gewonnenen Resultate erlaubten es, eine Modellvorstellung bzgl. der Lochfrasskorrosion zu formulieren. Die darin enthaltenen wesentlichen Aspekte sind folgende:

- a) Die Lochfrasskorrosion läuft an einer Tafelgerade ab (Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend).
- b) Abhängig von der Cl^- -Konzentration verschiebt sich die Tafelgerade auf der Potentialachse.
- c) Der im und ausserhalb des Loches auftretende ohmsche Spannungsabfall ist als Steuergrösse von zentraler Bedeutung.
- d) Nichtinhibierende Fremdionen verkleinern den ohmschen Spannungsabfall und wirken somit beschleunigend.
- e) Die Wirkung inhibierender Fremdionen kann über die konkurrenzierende Adsorption gedeutet werden.

L Abstract

The starting point of this project was a consideration of the great lack of knowledge concerning the growth phase of pits in localised corrosion. The problem of pitting has been attacked until now almost exclusively through determination of the pitting potential. Although this parameter provides hardly any information concerning the kinetics of growing pits, real measurements of the growth rates of pits are missing almost completely. In particular, evaluations of the effects of time and foreign ions on the kinetics of pit growth are missing. The reasons for this lack of data could be an overemphasis of the importance of the pitting potential and the lack of simple methods for the determination of pit growth kinetics.

The goal of this work was to develop such a method and to evaluate the most important parameters which effect pit growth.

The technique developed for this project is based essentially on the idea that, when thin foils are used, the arrival of pits at the backside of the electrochemically controlled sample can be monitored using a suitable detector system. In the actual experiment a d.c. voltage was applied to the sandwich system sample/indicator paper/copper plate. When pits had penetrated the sample, the resistance of the indicator paper changed which was used trigger a relais which turned off the elctrochemical instruments, recorder etc. With this technique the time which was necessary for the pits to penetrate through a certain foil thickness under controlled elctrochemical conditions could be determined. This approach formed the basis for further investigations.

The effects of time, electrochemical potential, concentration of chloride and foreign ions on the growth kinetics of pits were investigated in considerable detail for Aluminium. It has been found that the pit depth increases approximately with the square root of time t while the pit current density decreases with $t^{-1/2}$. It has also been observed that potential and chloride ion concentration can affect the growth rate. Foreign ions can on the one hand increase the pit growth rate markedly, on the other hand the presence of some ion concentration can stop the growth of pits.

Using experiments in which the composition of the test electrolyte was changed in the course of a test the existence of a pit growth potential which depends on the chloride concentration could be demonstrated.

The results obtained in this study allow the development of a model of pitting corrosion which contains the following essential aspects:

- a) The kinetics of pitting corrosion follows the Tafel equation (a charge transfer reaction is rate determining).
- b) The anodic Tafel line is shifted depending on the chloride ion concentration.
- c) The ohmic drop in the pit and in the bulk electrolyte is of prime importance in regulating pit growth.
- d) Foreign ions which do not act as inhibitors decrease the ohmic drop and accelerate, therefore, the pit growth rate.
- e) The effect of inhibiting ions can be explained based on competitive adsorption.