



Doctoral Thesis

Computerunterstützte Untersuchungen des Anfangsstadiums der Lochfrasskorrosion

Author(s):

Holliger, Rene

Publication Date:

1986

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000362874> →

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. 7966

Computerunterstützte Untersuchungen
des Anfangsstadiums der Lochfrasskorrosion

Abhandlung
zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von
RENE HOLLIGER
Dipl. Werkstoffing. ETH
geboren am 3. Oktober 1954
von Gontenschwil AG

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. H. Böhni, Referent
Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent

1986

L ZUSAMMENFASSUNG

Eine sinnvolle Unterteilung der Lochfrasskorrosion ist die getrennte Untersuchung der Lochbildung und des Lochwachstums. Während die Lochwachstumskinetik mit Hilfe der Folien-Penetrationmethode erfasst werden kann, bestanden die Untersuchungen der Lochbildungskinetik bis heute meistens aus Induktionszeitmessungen. Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Verbesserung und Anwendung der neuen Transiententechnik an Aluminium.

Unterhalb des Lochfrasspotentials werden die Löcher zwar gebildet, sie können aber nicht aktiv wachsen sondern repassivieren wieder und ergeben somit einen Transienten im Passivstrom. Die computerunterstützte Versuchsteuerung erfasste den Passivstrom auf einem hochauflösenden Digitalspeicheroszilloskop und speicherte die Daten auf einem Magnetband, damit sie anschließend auf einem Grosscomputer ausgewertet werden konnten.

Um den Einfluss der Hydrodynamik zu kontrollieren wurde eine präzise Rotierende Scheibenelektrode gebaut und eingesetzt. Die umfangreichen Versuche umfassten weiter den Einfluss der Zeit, des Potentials, der Chlorid-Konzentration sowie der Vorpassivierungszeit. Zusätzlich wurde das Gefüge variiert und Inhibitoren eingesetzt. Die Resultate bestanden aus den Transientenraten, den Medianwerten von Transientenhöhe und -länge sowie des sogenannten Formfaktors.

Es wurde festgestellt, dass die Transientenrate mit der Zeit abnimmt gemäss einem Exponentialabfall. Es wird daraus geschlossen, dass dieser Abfall darauf zurückzuführen ist, dass die einmal reagierten Schwachstellen eine bessere Passivschicht besitzen als vorher. Weiter wurde gefunden, dass mit höherem Potential die Rate wesentlich höher liegt. Sie wird ebenfalls gesteigert durch höhere Chlorid-Konzentration, kürzere Vorpassivierungszeit und niedrigere Drehzahl der Rotierenden Elektrode. Die Höhe und Länge der Transienten hängt unmittelbar mit der Rate zusammen. Sofern die Versuchsbedingungen eine hohe

Rate ergeben (ob wegen Zeit, ϵ oder $[Cl^-]$), sind die Transienten relativ gross; bei kleiner Rate sind auch nur kleine Transienten zu erwarten. Die Form der Transienten wurde durch die Versuchsparameter nicht beeinflusst. Im weiteren ergab ein feinkörnigeres Gefüge wesentlich weniger Transienten. Inhibitoren vermindern, unabhängig von ihrem Einfluss auf das Lochwachstum, die Anzahl Lochbildungen.

Eine Reaktionskinetik 1. Ordnung (eventuell mit einem Rückführungsfaktor) wird vorgeschlagen und die Einflüsse der Versuchsparameter auf die Anfangsrate und den Abfall (die Aktivierungsenergie) diskutiert. Es wird angenommen, dass ein unteres Grenzpotential für die Lochbildung existiert.

Die Diskussion der Vorteile und Grenzen der Transientenmethode zeigt die grossen Einsatzmöglichkeiten dieser Technik.

Zum Schluss wurde ansatzweise versucht, die gefundenen Abhängigkeiten mit der Adsorption der Chlorid-Ionen an den Schwachstellen des Passivfilms gemäss einer Tempkin-Isotherme zu deuten.

M ABSTRACT

A useful classification of pitting corrosion is the separate investigation of the pit initiation and the pit growth. Nowadays the kinetics of the pit growth process can easily be investigated using the foil-penetration-technique. So far, there was no adequate method to examine the pit initiation process. The aim of this work was the improvement and application of the new transient-technique on Aluminum.

Below the pitting potential, the pits are initiated but do not grow. They repassivate again giving a transient in the passive current. The computer-aided data acquisition and control of the experiment recorded the passive current on a digital oscilloscope and stored the data on a tape. Later they were evaluated on the main frame.

To control the influence of the hydrodynamics, a very precise Rotating Disc Electrode was built. In large scale experiments, the effects of time, potential, chloride-concentration, rotation and prepassivation-time was tested. Additional investigation concerned the variation of the structure of the material and the use of inhibitors. The results consisted of the transient rate as well as the medians of height and length and an index of the shape.

In all experiments, the pit initiation as a function of time after chloride-addition is characterized by an exponential decay. This behaviour indicates that the a newly formed passive film on the site is better than before: the weak spots are no more weak. The initiation rate is considerably increased with higher potential, furthermore by chloride-concentration, decreasing prepassivation time and slower speed of rotation. The height and length of the transients is directly connected to the rate. With conditions giving a high rate, the resulting transients are relatively big, but the lower the rate, the smaller the transients. The shape of the transients was not

influenced by any of the experimental parameters. A fine structure of the material gave essentially less transients. Inhibitors diminish the transient rate, independent of their influence on the pit growth.

A reaction kinetics of first order (eventually with a restoring mechanism factor) was proposed and the effects of the experimental parameters on the initial initiation rate and the decay (the activation energy) discussed. The existence of a critical potential for pit initiation is concluded.

The discussion of the advantages and limits of the transient technique shows the great possibilities of this new method.

Finally, it was attempted to explain all the influences due to the adsorption of the chloride-ions on the weak spots of the passive film following a Tempkin-Isotherm.