



Doctoral Thesis

Die Inhibition der Auflösung von Eisen(III)(hydr)oxiden und ihre Beziehung zur Passivität von Eisen

Author(s):

Sinniger, Jürg

Publication Date:

1992

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000692997> →

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. 9893

**Die Inhibition der Auflösung von
Eisen(III)(hydr)oxiden
und ihre Beziehung zur Passivität von Eisen**

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
JÜRIG SINNIKER
dipl. Chem. ETH
geboren am 10. Mai 1961
von Niedererlinsbach SO

angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. W. Stumm, Referent
Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent

Zürich 1992

Zusammenfassung

Eisen ist nicht nur ein in unserer natürlichen Umwelt häufig vorkommendes Element, sondern es erhält auch durch die Tatsache, dass es als Werkstoff weiteste Verbreitung erfahren hat, eine herausragende Bedeutung. In der Natur liegt Eisen dank seiner Reaktivität meistens in den Oxidationsstufen II und III vor. Es bildet mit natürlichen Substanzen eine Vielzahl von Verbindungen, von denen die Oxide und Hydroxide aufgrund ihrer reaktiven Oberflächen mit die wichtigsten sind. Die Bildung und Auflösung dieser Oxide, die durch die Kopplung mit den Kreisläufen anderer Elemente in der Geochemie eine wichtige Rolle spielen, sind auch in der Technik bedeutend. Die natürliche Korrosionsbeständigkeit von Konstruktionsmetallen wie Aluminium, Nickel, Stahl und anderen rostfreien Eisenlegierungen beruht oft auf einer sehr dünnen oxidischen Deckschicht, welche die weitere aktive Auflösung des Metalles weitgehend verhindert. Die Geschwindigkeit, mit der ein Metall korrodiert, kann also unmittelbar von der Auflösungsgeschwindigkeit dieser schützenden Oxidschicht abhängen. Die Aufklärung der Mechanismen, welche die Auflösung von Eisen(III)hydroxiden kontrollieren, ist also nicht nur im Zusammenhang mit dem natürlichen Eisenkreislauf von Interesse, sondern kann auch dazu beitragen, die Korrosion von Metallen sowie deren Hemmung besser zu verstehen.

Zur Beurteilung von Zusätzen, welche die Korrosion inhibieren oder auch beschleunigen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Polarisationskurven einer Eisenelektrode in verschiedenen Elektrolyten aufgenommen. Diesem Vorgehen liegt die Hypothese zugrunde, dass der Passivstrom ein Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit des passiven Films ist. Als Elektrolyte kamen ein Borat-Puffer, Acetat-Puffer sowie Perchloratlösungen zum Einsatz. Es zeigte sich deutlich, dass die Form der Polarisationskurve stark abhängig ist von sowohl der Art als auch der Zusammensetzung des Elektrolyten. Anhand der in Perchloratlösung aufgenommenen Kurven konnte die inhibierende Wirkung von Benzoat und die auflösungsbeschleunigende Wirkung von Oxalat nachgewiesen werden.

In Experimenten mit Partikeln konnte gezeigt werden, dass die aus der Korrosionschemie bekannten Inhibitoren Cr^{3+} und HCrO_4^- die protonenbeschleunigte Auflösung von Goethit effizient zu inhibieren vermögen. Das Speziierungsprogramm MICROQL erwies sich als nützliches Instrument, um die pH-Abhängigkeit der Adsorption dieser beiden Inhibitoren an ein Eisen(III)oxid zu modellieren. Röntgenphotoelektronenspektroskopische (XPS) Untersuchungen und Aufnahmen mit dem Tunnelmikroskop (STM) schliesslich gaben Aufschluss über die Struktur und das Verhalten eines Oberflächenkomplexes von Cr^{3+} an einer Hämatit-(001)-Oberfläche.

Neben einer allgemeinen Darstellung über die Mechanismen der Auflösung von Eisen(III)(hydr)oxiden aus der Sicht des Oberflächenkoordinationsmodells enthält diese Arbeit eine ausführliche Diskussion über meine Vorstellungen bezüglich einzelner Mechanismen bei der Korrosionsinhibition sowie bei der Passivierung von Eisen.

Abstract

Iron is not only a ubiquitous element in our environment, but is also a very common material for construction. Because of its high reactivity, iron in nature is usually present in the oxidation states II and III. With natural substances it forms a wide variety of compounds, of which the oxides and hydroxides, due to their reactive surfaces, are the ones that are most important. Formation and dissolution of these oxides, which are coupled with the transformations of other elements, play an important role in the geochemical cycles and are also of great significance in technology. The useful natural corrosion resistance of many structural metals, including aluminium, nickel, and the stainless steels, is often based on a thin oxide layer covering the metal, preventing further active dissolution. The rate of corrosion of a metal may thus be related to the rate of dissolution of this protective oxide layer. Therefore, the investigation of mechanisms which control the dissolution of iron(hydr)oxides is not only of interest with regard to the iron cycle in nature, but can contribute to an understanding of the corrosion processes of metals and their inhibition.

Cyclic voltammetry as well as potentiostatic methods have been used to evaluate effects of solution composition on dissolution kinetics of passive layers on a pure iron electrode, the rate of dissolution being reflected by the passive current density. Polarisation curves were recorded in borate buffer, acetate buffer and perchlorate solutions. The form of the curve proved to be strongly depending on both type and composition of the solution. It could be shown that in perchlorate media (without borate buffer) in nearly neutral solution, the bidentate surface complex former oxalate tends to increase the passive current while the monodentate ligand benzoate tends to reduce it. An attempt was made to relate passive phenomena to surface chemical processes, such as surface complex formation with monodentate and bidentate organic ligands, effects of pH, metal ions, and dissolved oxygen. The results were compared with results from investigations on the dissolution kinetics of ironoxides as influenced by the same solutes interacting with the oxide surface.

In experiments with particles it could be shown that the corrosion inhibitors Cr^{3+} and HCrO_4^- were able to inhibit effectively the proton promoted dissolution of goethite. The program MICROQL proved to be a useful tool to calculate the pH dependence of adsorption of the forementioned inhibitors. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning tunneling microscopy (STM) provided insight in the structure and behaviour of a surface complex of Cr^{3+} on a hematite-(001)-surface.

In addition to a representation of the mechanisms of dissolution of iron(III)(hydr)oxides from a point of view of the surface complex model, this work contains a thorough discussion of the inhibitors of corrosion and their specific mode of action.