

KFK-277

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

November 1964

*Gesellschaft für Kernforschung M.B.H.
Zentralbücherei*

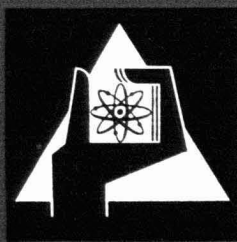
KFK 277

Institut für Reaktorbauelemente

Korrosion an mehrphasigen Systemen sowie an unebenen Flächen
bei vorgegebener Polarisierung

18. Feb 1965

H. Sundermann



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Korrosion an mehrphasigen Systemen sowie an unebenen Flächen bei vorgegebener Polarisierung

Von H. Sundermann, Karlsruhe
Institut für Reaktorbauelemente

In der metallkundlichen Ausscheidungsanalyse (1, 2) wird in steigendem Maße auf die mit der elektrochemischen Freilegung (3, 4) der einzelnen Phasen verbundenen Methoden (5, 6, 7) zurückgegriffen. Bei der elektrochemischen Auflösung der metallischen Grundmatrix tritt dabei die Frage auf, inwieweit der Selektivität einmal durch die infolge der vielen verschiedenen Phasen bedingten Lokalelemente und zum anderen durch die unebene Angriffsfront der Elektrolyse Grenzen gesetzt sind. Damit treten ganz allgemein verwandte Probleme der elektrochemischen Korrosion auf (8).

Die elektrochemische Korrosion läßt sich von zwei völlig verschiedenen Standpunkten aus betrachten, der eine ist an die chemische Kinetik der stofflichen Vorgänge gebunden, für den anderen ist dagegen die spezielle Kinetik lediglich eine der möglichen Ursachen, die die am System gemessene Polarisierung hervorruft, die nun die eigentliche vorgegebene Ausgangsbasis zur Ermittlung der Korrosionsströme und Potentiale wird. Eine Darstellung dieser letzteren Zusammenhänge ist Ziel dieser Untersuchung.

Geht man von einer linearen Polarisierung (geradlinige Stromdichte-Potentialkurven) und selbst relativ einfacher geometrischer Anordnung aus, so stößt man bereits auf einen kaum zu überwindenden mathematischen Aufwand, wenn man versucht, die Laplace-Differentialgleichung unter den vorgegebenen Randbedingungen zu lösen (9). Derartige Rechnungen führen lediglich unter vereinfachenden Annahmen zu Näherungslösungen, die dann zwar einen Zahlenwert ergeben, aber einen vielleicht vorhandenen, einfach überschaubaren funktionellen Zusammenhang infolge benutzter Potenzreihenansätze völlig überdecken.

Sowohl für die elektrochemischen Verfahren der metallkundlichen Analyse, wie auch für die Probleme der Korrosion ist es aber durchaus nicht notwendig, in jedem Fall unbedingt die gesamten Stromdichte-Potential-Werte längs der Phasen und im Elektrolyten zu kennen. Für die Praxis würde es vielfach bereits genügen, wenn Potential und Stromdichte für genau eine Stelle bekannt wären, und zwar unmittelbar an der Phasengrenze des Lokalelementes. In jedem Fall würde dies einen Überblick geben, mit welchen Korrosionsströmen maximal zu rechnen ist. Das so zurückgesteckte Ziel dieser Untersuchung ist also dort, wo über den Weg der Differentialgleichung kaum zu lösende Randwertprobleme auftreten, heuristisch dennoch zu anschaulichen übersehbaren Näherungen zu kommen.

Um auch dem Einfluß einer fast stets auftretenden Oberflächenzerklüftung nachzugehen, soll ferner das Potentialfeld an einphasigen Elektroden mit Abweichungen von der planen Fläche ermittelt werden.

1. Das Phasengrenzpotential am Lokalelement ohne Gegenelektrode

Bezeichnungen:

σ = spez. Leitfähigkeit des Elektrolyten

h = Höhe des Elektrolyten

$S_{1,2}$ = Steilheit der Stromdichte-Potentialgerade an Phase 1 bzw. 2

$L_{1,2}$ = Polarisationslänge

$2 a_{1,2}$ = Breite der Phase 1 bzw. 2

$\varepsilon_{1,2}$ = Gleichgewichts(= Ruhe-)Potential an Phase 1 bzw. 2

$\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ = EMK der Lokalelemente

φ = Potential

γ = Stromdichte

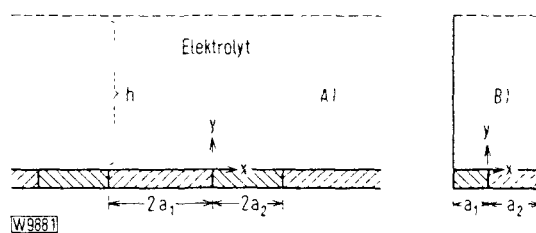


Abb 1. Lokalelemente in zweidimensionaler Anordnung
A) periodisch B) Periodenstreifen

Zur Ermittlung des Potential- und Stromdichtewertes direkt an der Phasengrenze eines Lokalelementes sei das in Abb. 1 dargestellte Modell angenommen. Die Phasen 1 und 2 seien in einer Ebene zunächst periodisch streifig angeordnet. Die Breite des Streifens betrage $2 a_1$ bzw. $2 a_2$. Dieser Fall ist identisch mit dem Fall B in Abb. 1, wo der Rand im Elektrolyten durch $a_1 \leq x \leq a_2$ begrenzt ist.

Die Polarisierung sei linear und durch die Steilheit der Stromdichte-Potentialgeraden $\frac{\gamma}{\psi - \varepsilon_{1,2}} = S_{1,2}$ gegeben. Man kann $S_{1,2} = \frac{\delta}{L_{1,2}}$ setzen, wodurch die Polarisations-

längen L_1 bzw. L_2 als die Längen bzw. Dicken definiert sind, die die Polarisationschichten auf Phase 1 bzw. 2 haben müßten, wenn diese Schichten die gleiche spezifische Leitfähigkeit wie der Elektrolyt besitzen würden. Die EMK sei $\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, damit ist Phase 1 ohne Einschränkung der Allgemeinheit als Kathode festgelegt. Die spezifischen Leitfähigkeiten im Metall der Phasen 1 bzw. 2 seien gegenüber der im Elektrolyt so groß, daß im Metall keine wesentlichen Potentialdifferenzen auftreten. Das mit dem Ort veränderliche Potential φ stellt sich somit dar als:

$$\varphi = \varphi (S_1; S_2; \varepsilon_1; \varepsilon_2; a_1; a_2; h; \sigma; x; y) \quad 1$$

für das Phasengrenzpotential $\varphi (x = 0; y = 0) = \varphi_0$ gilt nach Berücksichtigung des Dimensionszusammenhanges

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= \varepsilon_1 + \varepsilon \cdot f \left(\frac{S_1 h}{\sigma} \frac{S_2 h}{\sigma} \frac{h}{a_1} \frac{h}{a_2} \right) \\ &\equiv \varepsilon_1 + \varepsilon \cdot f \left(\frac{h}{L_1} \frac{h}{L_2} \frac{h}{a_1} \frac{h}{a_2} \right) \end{aligned} \quad 2$$

wobei die Zahl der Variablen in der nun zu ermittelnden Funktion f von ursprünglich 10 auf 4 vermindert sind.

Zur eigentlichen Bestimmung von φ_0 werden nun einige Grenzfälle herangezogen, für die man das Potential unmittelbar angeben kann:

1) Der Widerstand im Elektrolyten längs der Phasen des Lokalelementes sei so gering im Vergleich zum Polarisationswiderstand, daß dort keine wesentlichen Potentialunterschiede auftreten.

Dann ist, wenn $L_{1,2} \gg a_{1,2}$ und $h \gg \frac{a^2}{L}$

$$\varphi_0 = \frac{a_1 \varepsilon_1 S_1 + a_2 \varepsilon_2 S_2}{a_1 S_1 + a_2 S_2} \text{ und im übrigen } \varphi(x) = \varphi_0 \quad \gamma(x) = \gamma_0^{(1,2)} \quad 3$$

2) Wenn $h \gg L_{1,2} \ll a_1 = a_2$, dann ist, wie man sich mit Hilfe Abb. 8 veranschaulichen kann:

$$\varphi_0 = \frac{\varepsilon_1 S_1 + \varepsilon_2 S_2}{S_1 + S_2} = \frac{\varepsilon S_2}{S_1 + S_2} + \varepsilon_1, \text{ wobei nun } \varphi(x) \neq \varphi_0 \quad 4$$

Die Beziehung 4 genügt, wenn man $a_1 = a_2$ setzen kann, bereits den Grenzfällen $S_1 = S_2$, oder $S_2 = 0$ oder $S_2 \rightarrow \infty$ und dem theoretischen Kontrollfall $S_1 = -S_2$, so daß vermutet werden darf, daß Gleichung (4) für $a_1 = a_2$ die allgemeine Lösung darstellt. Für das Übergangsgebiet, in dem die Phasenausdehnungen $a_{1,2}$ von gleicher Größenordnung wie die Polarisationslängen $L_{1,2}$ sind, gilt

$$\varphi_0 = \frac{\varepsilon_1 S_1 \delta_1 + \varepsilon_2 S_2 \delta_2}{S_1 \delta_1 + S_2 \delta_2} \text{ mit } \delta_{1,2} = \delta_{1,2} \left(\frac{h}{L_1} \frac{h}{L_2} \frac{h}{a_1} \frac{h}{a_2} \right) \quad 5$$

Eine exakte Darstellung von δ scheint mit Hilfe einfacher Überlegungen ohne Lösung des Randwertproblems kaum möglich zu sein.

Für obige Fälle $a_1 = a_2$ folgt für die Stromdichten an der Phasengrenze $x = 0, y = 0$ aus Gleichung 3 u. 4 mit $\gamma_0^{(1,2)} = \gamma_0 S_{1,2}$ die einfache Beziehung

$$\gamma_0^{(1)} = -\gamma_0^{(2)} \quad \text{oder } (\gamma_0) = \varepsilon \frac{S_1 S_2}{S_1 + S_2} \quad 6$$

II. Das Phasengrenzpotential an zweiphasiger Elektrode mit Gegenelektrode
Bezeichnungen wie zuvor

$S_3 =$ Stromdichtespannungsgerade der Gegenelektrode (3)
 $U =$ vorgegebenes Potential der Gegenelektrode

Für die nachstehende Untersuchung sei abweichend vom Abschnitt I angenommen, daß sich (vergleiche Abb. 1) in der Höhe h parallel zur zweiphasigen Elektrode eine Gegenelektrode mit einem von außen vorgegebenen Potential U befinde. Die Gegenelektrode, Index 3, sei, was hier jedoch keineswegs eine Einschränkung ist, unpolarisierbar: Dann kann man die gesamte Elektrolytschicht h als Polarisationslänge L_3 der Gegenelektrode auffassen, also $h = L_3 = \frac{\sigma}{S_3}$. Die Breite der Phasen 1 und 2 sei gleich groß, also $a_1 = a_2$.

In Abb. 2 ist das dem Modell zugehörige Stromdichte-Potential-Diagramm gegeben mit den vorgegebenen Wer-

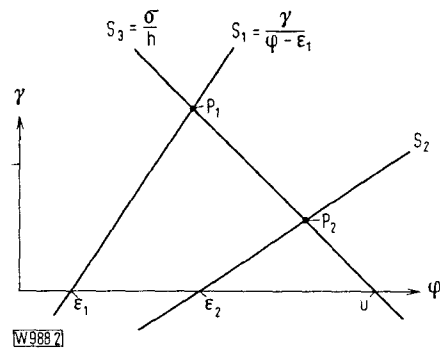


Abb. 2. Stromdichte-Potential-Diagramm zum Lokalelement (Phasen 1 und 2) mit Gegenelektrode (3). Die Schnittpunkte $P_{1,2}$ legen Potential und Stromdichte für $x = a$ an Phase 1 bzw. 2 fest.

ten $S_1; S_2; S_3; \varepsilon_1; \varepsilon_2; U$. Das Phasengrenzpotential ist wieder darstellbar als Funktion von 5 dimensionslosen Variablen.

$$\varphi_0 = U \cdot f \left(\frac{S_1}{S_2} \frac{S_1}{S_3} \frac{\varepsilon_1}{U} \frac{\varepsilon_2}{U} \frac{h}{a} \right) \quad 7$$

Läßt man andererseits in Gleichung (7) $h \rightarrow \infty$ wachsen, dann muß Gleichung 7 wieder den Fall des reinen Lokalelementes ohne Gegenelektrode mit $a_1 = a_2$ beschreiben und in die entsprechende Form

$$\varphi_0 = \varphi_0 \left(\frac{S_1}{S_2} ; \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \right)$$

der Gleichung 2 übergehen; daraus folgt, daß die Funktion in Gleichung 7 in der Zuordnung der Potentiale zu den Steilheiten S ähnlich gekoppelt sein muß wie in Gleichung 4 und mit $S_3 = 0$ muß Gleichung 4 an Gleichung 7 adaptiert sein. Um die gesuchte Funktion heuristisch zu ermitteln, seien wieder Grenzfälle herangezogen.

Fall a). Es sei gegeben $U = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$ und $S_1 = S_2$. Dann folgt aus Symmetriegründen $\varphi_0 = U$ für alle S_3 .

Dem nächsten, praktisch gleichen Grenzfall, sei folgende Überlegung vorangestellt:

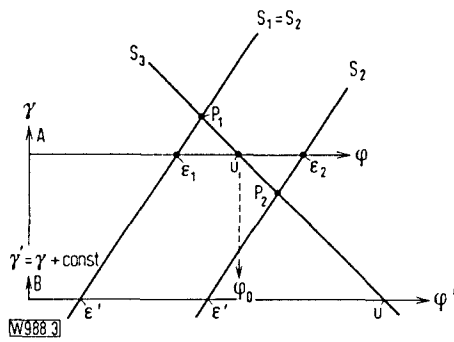


Abb. 3. Fall A: Für $S_1 = S_2$ und $U = \frac{\epsilon_2 + \epsilon_1}{2}$ ist aus Symmetriegründen $\varphi_0 = U$

Fall B: Ein konstanter gleicher Zusatzstrom auf die Elektrodenflächen läßt zwar $\epsilon_{1,2}$ und U in $\epsilon'_{1,2}$ und U' übergehen, verschiebt aber φ_0 an der Phasengrenze nicht, da die durch die Punkte $P_{1,2}$ gegebenen Potential- und Stromdichteunterschiede unverändert bleiben.

Im oberen Teil der Abb. 3 geben die Schnittpunkte P_1, P_2 der Geraden S_1, S_2 mit S_3 Stromdichte und Potential für $|x| \rightarrow \infty$ an. Die Unterschiede $\Delta \gamma_\infty = \gamma_\infty^{(1)} - \gamma_\infty^{(2)}$ bzw. $\Delta \varphi_\infty$ werden längs der Phasenbreiten $y = 0$ ausgeglichen. Die Funktionen, die den Ausgleich längs der Phasengrenze $y = 0$ regeln, ändern sich nicht, solange $\Delta \gamma_\infty$ und $\Delta \varphi_\infty$ nicht geändert werden. Verschiebt man daher, Fall B in Abb. 3, die Abszissenachse parallel, so ändert sich damit zwar $\epsilon_1; \epsilon_2$ und U . Der Wert für φ_0 bleibt jedoch unverändert, da der ganze „Untergrund“ im überall konstant überlagerten Zusatzstrom $\gamma - \gamma'$ die Werte $\Delta \gamma'_\infty$ und $\Delta \varphi'_\infty$ unverändert läßt. Daraus folgt für den Grenzfall B, für den lediglich $S_1 = S_2$ angenommen wird,

$$\varphi_0 = \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2) S_1 + 2 U S_3}{2 S_1 + 2 S_3} \quad 8$$

Berücksichtigt man nun, daß die Funktion φ_0 für $S_1 \neq S_2$ bezüglich S_1, S_2 symmetrisch aufgebaut sein und für $S_3 = 0$ in Gleichung 4 übergehen muß, so folgt für den allgemeinen Fall

$$\varphi_0 = \frac{\epsilon_1 S_1 + \epsilon_2 S_2 + 2 U S_3}{S_1 + S_2 + 2 S_3} \quad 9$$

Gleichung 9 erfüllt die Forderung nachstehender weiterer Grenzfälle:

$$\begin{aligned} \varphi_0 &= U && \text{wenn } S_1 \text{ und } S_2 \ll S_3 \\ \varphi_0 &= \epsilon_{1,2} && \text{wenn } S_{1,2} \rightarrow \infty \\ \varphi_0 &= \infty && \text{wenn } S_1 + 2 S_3 + S_2 = 0 \end{aligned}$$

Aus 9 folgt für die Stromdichten an der Phasengrenze

$$\gamma_0^{(1)} = S_1 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2) S_1 + 2 (U - \epsilon_2) S_3}{S_1 + S_2 + 2 S_3} \quad 10$$

$$\gamma_0^{(2)} = S_2 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1) S_2 + 2 (U - \epsilon_1) S_3}{S_1 + S_2 + 2 S_3} \quad 11$$

Definiert man mit $\gamma_R^{(1;2)} = |\gamma_0^{(1;2)} - (U - \varphi_0) S_3|$ die auf Widerstandslinie S_3 bezogenen Stromdichten als „Reduzierte Stromdichten“, so besteht für diese die einfache Beziehung

$$\gamma_R^{(1)} = \gamma_R^{(2)} \quad 12$$

eine Beziehung, die für $S_3 = 0$ wieder in Gleichung 6 übergeht. Die Gleichheit der reduzierten Stromdichten ermöglicht in einfacher Weise im Stromdichte-Potential-Diagramm, vergl. Abb. 4, Potential und Stromdichten an der Phasengrenze ohne Rechnung zu bestimmen.

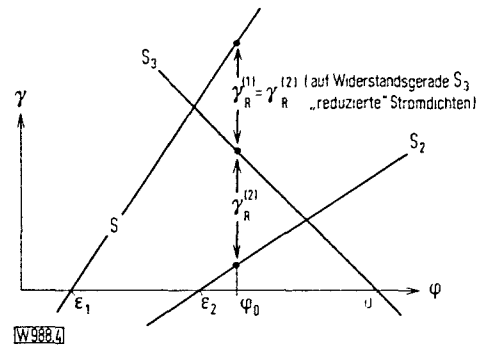


Abb. 4. „Reduzierte Stromdichten“
Bei dem Potential φ_0 , welches sich an der Phasengrenze $x = 0, y = 0$ einstellt, müssen die von der Geraden S_3 aus gemessenen Stromdichten $\gamma_R^{(1)}, \gamma_R^{(2)}$ gleich sein.

Aus den Gleichungen 9 und 10 folgt weiter, daß bei vorgegebenen $S_1, S_3, \epsilon_1, \epsilon_2$ und U die Werte $\gamma_0^{(2)}$ und φ_0 für beliebige Lagen der S_2 -Geraden auf ihren Schnittpunkten mit einer „Leitlinie“ L liegen, die mit der Steigung $-(S_1 + 2 S_3)$ durch den Schnittpunkt P_1 der Geraden S_1 und S_3 läuft. Vergleiche dazu Abb. 5 (Index 1 und 2 ist vertauschbar).

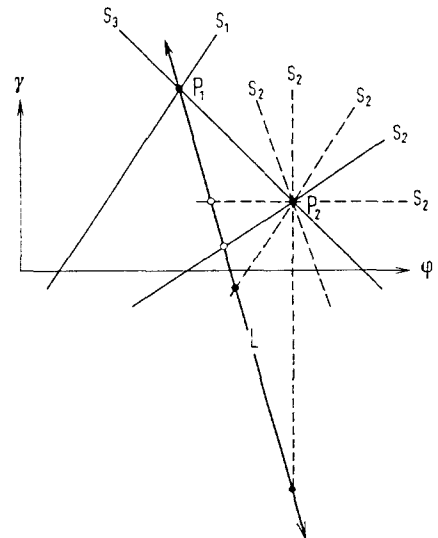


Abb. 5. Bei festgehaltenem S_1 und S_3 existiert für das Buschel aller Stromdichte-Potential-Geraden (S_2) durch einen beliebigen Punkt P_2 auf S_3 eine Leitlinie L durch P_1 mit dem Anstieg $-(S_1 + 2 S_3)$, deren Schnittpunkte mit den jeweiligen Geraden S_2 die Stromdichte- und Potentialwerte an der Phase 2 bei $x = 0$ festlegen (Index 1 und 2 sind vertauschbar).

Die hier dargelegten Zusammenhänge lassen sich für den allgemeinen Fall mit Gegenelektrode leicht überprüfen, wenn man $S_1 = \infty; S_2 = 0$ vorgibt, denn dann muß gelten:

$$\gamma_0^{(1)} : \gamma_0^{(2)} = 2$$

Zur Kontrolle wurde als Phase 1 ein Kupferstreifen und als Phase 2 ein Plexiglasstreifen von je 25 cm Länge gewählt. Die Gegenelektrode, anodisch geschaltet, befand sich im Abstand von etwa 6 cm von der zweiphasigen Kathode. Als Elektrolyt wurde eine Kupfersulfatlösung genommen. Wie erwartet, zeigte die Kupferabscheidung an der Phasengrenze $x = 0$ etwa den doppelten Wert, wie bei $x = -a$.

Das Stück der Gegenelektrode, welches der nicht leitenden Phase 2 gegenüberliegt, erzeugt also einen Durchgriff zur leitenden Phase 1 derart, daß an der Phasengrenze der resultierende Elektrolytwiderstand des dort eintretenden Stromfadens maximal auf die Hälfte sinkt.

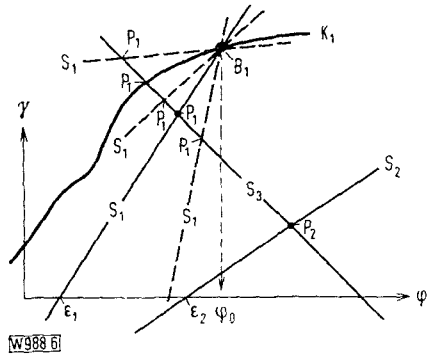


Abb. 6. Bei gegebenen φ_0 , S_3 und $\gamma_0^{(2)}$ existiert im Punkte B_1 (φ_0 ; $\gamma_0^{(1)}$) ein ganzes Bündel möglicher Stromspannungsgersten S_1 . Eine Stromspannungskurve K_1 kann durch ein geeignetes Geradenstück P_1-B_1 ersetzt werden (Index 1 und 2 sind vertauschbar).

Den Punkten B_1 und B_2 , vergleiche Abb. 6, die Potential und Stromdichten an der Phasengrenze festlegen, kann ebenfalls jeweils ein ganzes Bündel von Stromspannungsgersten S_1 bzw. S_2 zugeordnet werden, ohne daß die Werte für Potential und Stromdichte an der Phasengrenze $x = 0$, $y = 0$ geändert werden. Daraus läßt sich schließen, daß sogar für jede Stromdichtepotentialkurve $S = S(\varphi)$, (also auch bei nichtlinearer Polarisation) wiederum durch

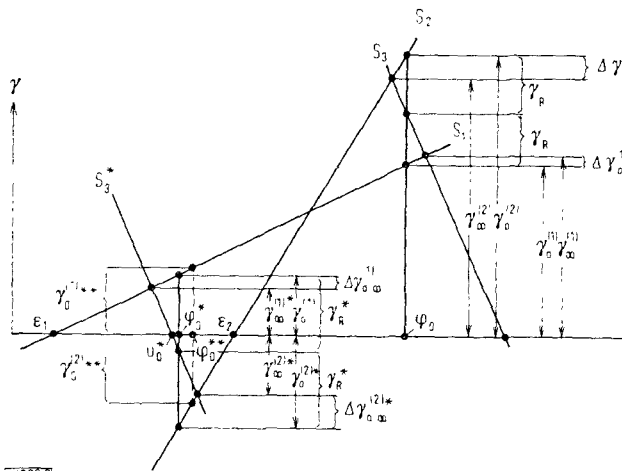


Abb. 7. Stromdichte-Potential-Diagramm
 1. Fall: Reines Lokalelement ohne Gegenelektrode
 Gegeben: $S_1, \varepsilon_1, S_2, \varepsilon_2$
 Charakteristische Größen: für $x = 0$ φ_0^{**} und γ_0^{**}
 2. Fall: Lokalelement mit freier Gegenelektrode
 Gegeben:
 Charakteristische Größen: für $x = 0$ $\varphi_0^*, \gamma_0^{(1)*}, \gamma_0^{(2)*}$
 und für $x = \infty$ das Potential U_0 auf der Gegenelektrode
 3. Fall: Lokalelement mit Gegenelektrode mit vorgegebenem Potential
 Gegeben: $S_1, \varepsilon_1, S_2, \varepsilon_2, S_3$
 Charakteristische Größen: für $x = 0$ $\varphi_0, \gamma_{1k}; \gamma_0^{(1)}; \gamma_0^{(2)}$
 für $x = \infty$ $\gamma_{\infty}^{(1)}; \gamma_{\infty}^{(2)}$

In keinem der Fälle lassen sich Stromdichten oder Potentiale als echte Superposition in dem Sinne beschreiben, daß etwa die Teilgrößen für sich alleine in irgendeinem Fall reale Existenz hätten. Dies ist am einfachsten zu übersehen, wenn man S_3 in dem Schnittpunkt der Geraden S_1 und S_2 parallel verschiebt.

$\gamma_R^{(1)} = \gamma_R^{(2)}$ die Werte an der Phasengrenze in einfacher Weise zu ermitteln sind.

Wenn der Gegenelektrode von außen kein Potential $\varphi = U$ vorgegeben ist, dann stellt die Gegenelektrode lediglich eine Strombrücke für das so abgeänderte Lokalelement dar. Das Potential U_0 der freien Gegenelektrode bestimmt sich aus der Spannungaufteilung $\frac{1}{S_1} : \frac{1}{S_3} : \frac{1}{S_3} : \frac{1}{S_2}$ bei $|x| = a$ oder aus der Forderung $\gamma_{\infty}^{(1)} = -\gamma_{\infty}^{(2)}$, vergleiche dazu Abb. 7, man findet

$$U_0 = \frac{\varepsilon_1(S_1S_3 + S_1S_2) + \varepsilon_2(S_2S_3 + S_1S_3)}{S_1S_3 + 2S_1S_2 + S_2S_3}$$

Vergleicht man die charakteristischen Stromdichte- und Potentialwerte für $x = 0$ und $|x| = a$ in den Fällen: reines Lokalelement, Lokalelement mit freier Gegenelektrode und schließlich Lokalelement mit vorgegebenem Potential auf der Gegenelektrode, so ist festzustellen, vergleiche Abb. 7, daß in keinem Fall der Gesamtstrom als Superposition von Teilströmen darstellbar ist, wenigstens dann nicht, wenn von den zu superponierenden Teilströmen für irgendeinen Fall in sinnvoller Weise eine eigene Existenz erwartet wird; dies ist am einfachsten zu übersehen, wenn man in Abb. 7 die drei Stromdichte-Potential-Gersten (S_1, S_2, S_3) durch einen Punkt legt ($P_1 = P_2$).

Über die vollständigen Funktionen $\varphi(x, y)$ und $\gamma(x, y)$ die für $y = 0$ und $a_1 < x < a_2$ Potential und Stromdichte längs der zweiphasigen Elektrode beschreiben, kann mittels der hier angewandten einfachen heuristischen Betrachtungsweise keine Aussage gemacht werden. Von anderer Seite wurde zur Bestimmung der Stromdichte- und Potentialwerte längs der Elektrode im reinen Lokalstromfall für sogenannte symmetrische Polarisation ($S_1 = S_2$ konfokale Kreise angesetzt, für unsymmetrische Polarisation ($S_1 \neq S_2$) dagegen Kreise, deren Mittelpunkte $x = x_0$; $y = y_0$ längs der Elektrode gemäß $x_0 = P(1+x)$ versetzt waren. Aus dieser Annahme resultierte für das Verhältnis der Stromdichten an der Phasengrenze $x, y = 0$ $\gamma_0^{(1)} : \gamma_0^{(2)} = \sqrt{S_1 : S_2}$. Eine Beziehung, die mit $\gamma_0^{(1)}(\varphi_0 - \varepsilon_1) = \gamma_0^{(2)}(\varphi_0 - \varepsilon_2)$ identisch ist und in letzterer Fassung die Aussage liefert, daß unmittelbar an der Phasengrenze 1, 2 in der Grenzschicht Metall 1 bzw. 2 und Elektrolyt die gleiche Joulesche Wärme entwickelt würde, eine Aussage, die wegen ihres physikalischen Inhalts zunächst überrascht, sich andererseits aber als Forderung nicht begründen läßt. — Die Annahme von konzentrischen oder in der angegebenen Weise versetzten Halbkreisen (10), ist aber eine zu grobe Näherung, da dann in jedem Fall die zur Kreisschar zu $y = 0$ gehörige Orthogonalschar identisch mit der Geraden $y = 0$ selbst ist, so daß $\varphi(x, y) = \text{const.}$ für $y = 0$ und alle x wäre (11; 12; 13).

Versucht man die allgemeine Lösung für $\varphi(x, y)$ unter Vermeidung der partiellen Differentialgleichungen zu finden, so bleibt eigentlich nur der Weg über konforme Abbildungen.

Dies setzt lineare Polarisation und Modelle von zweidimensionaler Geometrie voraus. Das eigentliche Problem besteht dann darin, ein einfaches Gebiet der ω -Ebene, $\omega = \omega(u, v)$, zum Beispiel die obere Halbebene so auf das gegebene Modell zu transformieren, daß die Polarisation berücksichtigt werden kann, wie es in Abb. 8 dargestellt ist:

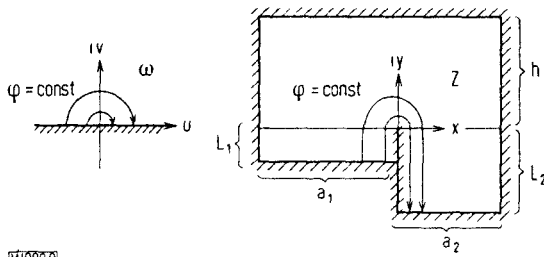


Abb. 8. Transformationsskizze

In der oberen ω -Halbebene stelle $v = 0$ die zweiphasige Elektrode mit $\mu < 0$ für Phase 1 und $\mu > 0$ für Phase 2 dar. Beide Phasen seien unpolarisierbar. (Die Halbkreise um den Mittelpunkt stellen dann die Stromlinien dar und die Halbstrahlen die Linien $\varphi = \text{const}$.) — Die obere Halbebene ist dann so auf die Z-Ebene zu transformieren, daß das Gebiet des vorgegebenen Modelles entsteht, wobei die Strecke $x = 0, L \leq y \leq \infty$ nicht mit zum Gebiet gehört, wenn L die größere der beiden Polarisationslängen L_1, L_2 bezeichnet. Unmittelbar in der Phasengrenze $x = 0, y = 0$ gehen dann die ursprünglichen Stromkreise angenähert in Ellipsenbogen über. Die Gesamttransformation ist Gegenstand einer weiteren Untersuchung.

III. Einfluß der Geometrie an einphasigen Elektroden

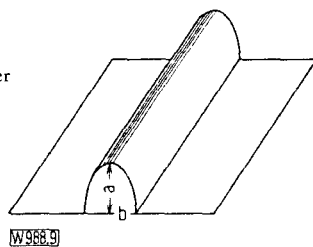
In den vorangestellten Abschnitten wurde vorausgesetzt, daß Elektrodenflächen eben, d. h. glatt waren. In der Praxis jedoch werden schon durch die Oberflächenrauigkeit stets Abweichungen auftreten, die Veränderungen in Stromdichte und Potential hervorrufen können. Im folgenden sei im Anschluß an eine frühere Untersuchung (14) der Einfluß der Geometrie nun unter Berücksichtigung der Polarisation ermittelt.

Bezeichnungen:

- $\omega(u, v)$ i $Z(x, y)$ = komplexe Ebenen
- a, b = Halbachsen einer Ellipse,
- a -Achse in x -Richtung
- $S = \frac{\delta}{L}$ = Steilheit der Stromdichte-Potential-Gerade

Gegeben sei eine ebene, zunächst unpolarisierbare, unendliche ausgedehnte einphasige Elektrode, die als Unebenheit einen durchlaufenden Halbzylinder elliptischen Querschnitts zeige, Abb. 9. Die a -Achse der Ellipse stehe senkrecht auf der Elektrodenebene. Weit außerhalb des Halbzylinders herrsche ein homogenes Feld E_0 . (Die Gegen-

Abb. 9. Elliptischer Halbzylinder auf ebener Elektrode



elektrode befinde sich also im Unendlichen. Es macht keine Schwierigkeit, auf endlichem Abstand zu transformieren.) Die Berechnung der Potentialfelder ist einfach, wenn man in der komplexen Ebene, Abb. 10, das außerhalb der Ellipse liegende Gebiet der rechten Z-Halbebene

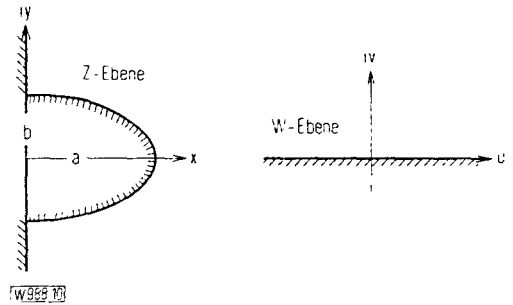


Abb. 10. Transformation der außerhalb einer Ellipse gelegenen rechten z-Halbebene in die obere ω -Halbebene mittels

$$\omega(z) = \frac{1}{a-b} [a(a^2 - z^2 - b^2)^{1/2} - ibz]$$

in die ganze obere ω -Ebene transformiert. Die Transformationsgleichung lautet:

$$\omega(Z) = \frac{1}{a-b} [a(a^2 - z^2 - b^2)^{1/2} - ibz] \tag{13}$$

In der ω -Ebene gilt für das Potential $\varphi(\omega)$

$$\varphi = i E_0 \omega \tag{14}$$

für die Z-Ebene folgt daher

$$\varphi = \frac{i E_0}{a-b} [a(a^2 - b^2 - z^2)^{-1/2} - ibz] \tag{15}$$

und weiter für die Stromdichte $\gamma(z)$

$$\gamma(z) = -\sigma \text{grad } \varphi = -\frac{i E_0}{a-b} [iaz(a^2 - b^2 - z^2)^{-1/2} - b]$$

Setzt man in Gleichung 16 $z = a \cos \alpha + ib \sin \alpha$ ein, so ergeben sich die Stromdichtewerte auf der Ellipse für verschwindende Polarisation. Die Berücksichtigung der Polarisation geschieht nun in einfacher Weise, indem man in der Z-Ebene die Elektrode mit dem Abstand der Polarisationslänge L umrandet. Vergl. Abb. 11. Die Elektrode ist damit wieder eine Ebene mit aufgesetztem Halbzylinder, nun aber mit den Achsen $a' = a + L$ und $b' = b + L$. Potential und Stromdichte ergeben sich, wenn man in die Gleichungen 15 und 16 einsetzt

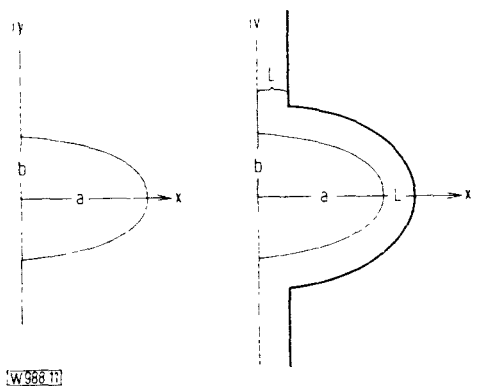


Abb. 11. Berücksichtigung linearer Polarisation $S = \frac{\sigma}{L} = \text{const}$ durch Auftragen der Polarisations-„Schichtdicke“ L. Das für $L = 0$ berechnete Stromdichte-Potentialfeld der Z-Ebene liefert dann für den Rand der veränderten Ellipse Stromdichten und Potentiale für $L \neq 0$

$$z = (a + L) \cos \alpha + i(b + L) \sin \alpha$$

für $|\alpha| \leq \arcsin \frac{b + L}{L}$ bzw. $Z = L + iy$
für $y \geq b + L$.

IV. Korrosion durch mehrphasige Elektrolyten

Ist eine einphasige Metalloberfläche einem zweiphasigen Elektrolyten ausgesetzt, in der Praxis zum Beispiel in Siedewasserkesseln, Kreisläufen usw., dann liegt im System eine galvanische Kette vor: Metall/Dampf/Wasser/Metall.

Es bestehen die beiden Potentiale Metall/Dampf sowie Wasser/Metall, dazu kommt das Diffusionspotential Dampf/Wasser für Ionen und Moleküle.

Im Gleichgewicht nun verschwindet aber das Diffusionspotential, so wie sich die beiden anderen Potentiale gegenseitig aufheben. In einem stationären System, etwa in einem Autoklaven, in dem Wasser und Dampf im Gleichgewicht stehen, stellt also die Zweiphasigkeit des umgebenden Mediums noch keine Korrosionsursache dar.

Völlig andere Verhältnisse liegen vor, wenn sich das System im Ungleichgewicht befindet, etwa wenn in Kreisläufen Dampf ständig abgepumpt oder aber wieder im Wasser kondensiert wird. Dann sind die chemischen Potentiale der maßgebenden Komponenten in Wasser und Dampf nicht mehr gleich, dadurch wird im allgemeinen die gesamte EMK der Kette von Null verschieden und gibt so Ursache zur Korrosion an der Dreiphasen-Grenze. Ein wesentlicher Grund für verminderte Korrosion in stationären Autoklavenversuchen gegenüber Systemen wie Kreisläufe liegt in dem Ungleichgewicht des zweiphasigen Elektrolyten. Bei der theoretischen Behandlung derartiger

Anordnungen können nicht die Gleichgewichtsbeziehungen benützt werden, vielmehr müssen die irreversiblen Vorgänge im Ungleichgewicht berücksichtigt werden.

(Eingegangen: 25. 3. 1964)

Anschrift:

Dr. H. Sundermann,
Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Institut für Reaktorbauelemente,
75 Karlsruhe/Bd., Postfach 947

Schrifttum

1. W. Koch und H. Sundermann: J. Iron Steel Inst. 140 (1958) 373/81.
2. H. Sundermann: Stahl u. Eisen 79 (1959) 95/8.
3. W. Koch und H. Sundermann: Forschungsber. 599 Wirtschafts- und Verkehrsministerium NRW (Köln: 1958; Westdeutscher Verlag).
4. H. Sundermann: Freiburger Forschungsh. 103 (Berlin: 1962; Akademie-Verlag).
5. W. Koch und H. Sundermann: Forschungsber. 703 Kultusministerium NRW (Köln u. Opladen: 1956; Westdeutscher Verlag).
6. W. Koch und H. Sundermann: Ber. Max-Planck-Inst. Eisenforschung (Düsseldorf: 1960; Verlag Stahl — Eisen).
7. D. Blazejak-Ditges: Radex-Rdsch. 5 (1960) 257/61.
8. H. Sundermann: Mem. sc. Rev. Metallurg. 9 (1961) 655/60. Reprint: EUR 46. f. Communauté Européenne De C'Energie Atomique (Euratom).
9. H. Bumm, G. Engelhardt, J. Michael und H. Sundermann: Vortrag am 11. 12. 1963. Diskussionstagung über Reaktorwerkstoffe, Deutsches Atomforum, erscheint demnächst.
10. P. Drossbach und R. Meggle: Z. Elektrochem. 64 (1957) 415/23.
11. Ch. Ilschner-Gensch: Z. Elektrochem. 64 (1960) 275/85.
12. C. Wagner: J. Electrochem. Soc. 98 (1951) 116/28.
13. C. Wagner: J. Electrochem. Soc. 99 (1952) 1/12.
14. A. Betz: Konforme Abbildungen (Berlin: 1948; Springer-Verlag).
15. H. Sundermann: Arch. Eisenhüttenwes. 30 (1959) 371/80.

Bei der Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche mit ® gekennzeichnet sind.