

4. MESSERGEBNISSE

4.1. Vorversuche

=====

4.1.1. Die Druckabhängigkeit der Korrosion von passivem Eisen

Die stationäre Korrosionsgeschwindigkeit von passivem Eisen ist in einem weiten Bereich unabhängig vom Potential³¹⁾. In diesem Potentialbereich wurde die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit vom Druck bis 1.8 kbar gemessen. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur in 0.5 m Schwefelsäure durchgeführt. Die Elektroden mit einer Oberfläche von 0.5 cm² bestanden aus Carbonyleisen, dessen Verunreinigungen <150 ppm waren. Die Elektroden wurden, wie in Kapitel 3.1.5 beschrieben, hergestellt, jedoch war der in Teflon eingepreßte Teil zusätzlich mit Araldit überzogen.

Das Ergebnis der Messungen ist in Abb. 6 dargestellt.

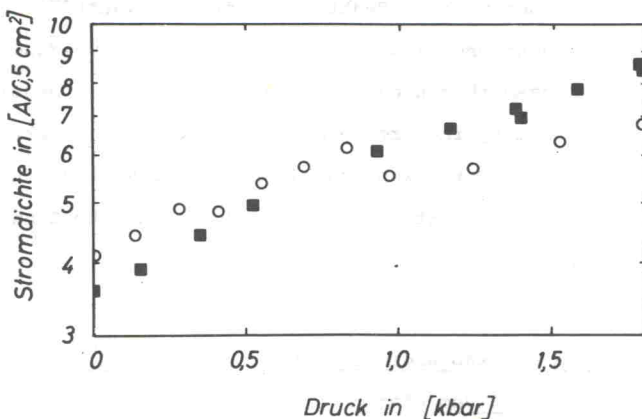


Abb. 6. Druckabhängigkeit der stationären Korrosionsgeschwindigkeit von passivem Eisen in 0.5 m Schwefelsäure

Die unterschiedlichen Symbole entsprechen zwei Meßreihen an zwei verschiedenen Elektroden.

Bis 1.8 kbar beobachtet man eine Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit j_K um etwa einen Faktor zwei, was nach

$$- RT \left(\frac{\partial \ln j_K}{\partial P} \right) = \Delta V_K^\ddagger \quad (38)$$

einem mittleren Aktivierungsvolumen $\Delta V_K^\ddagger \approx -10 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ entspricht. Die Abbildung zeigt, daß die Messungen verhältnismäßig schlecht reproduzierbar waren. Dies ist wahrscheinlich auf die Schwierigkeiten bei der Herstellung einer hochdruckfesten Abdeckung der Elektrode zurückzuführen. Das ermittelte Aktivierungsvolumen ΔV_K^\ddagger ist möglicherweise ein durch (22) definiertes, wahres Aktivierungsvolumen, da die Druckabhängigkeit des Korrosionsstromes in einem Bereich gemessen wurde, in dem dieser Strom unabhängig vom Potential ist. Gemäß den Ausführungen in Kapitel 2.3.1. ist jedoch die Deutung dieses Aktivierungsvolumens kaum möglich, da die Auflösung des passiven Eisens in sehr komplizierter Weise über mehrere Reaktionsschritte abläuft⁴⁰⁾. Aussagen über den Reaktionsablauf kann man nur durch Anwendung spezieller Untersuchungsmethoden machen, wie vor kurzem von Heusler⁴⁰⁾ durch Experimente mit einer rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode gezeigt werden konnte. Der Anwendung einer solchen Methode unter hohen Drucken stehen momentan noch zu große technische Schwierigkeiten entgegen.

4.1.2. Die Druckabhängigkeit der Oxydation von Wasserstoff an inaktivem Platin

In Kapitel 2.3.1. wurde gezeigt, daß man aus der Druckabhängigkeit potentialunabhängiger Reaktionsgrenzströme das Aktivierungs-