

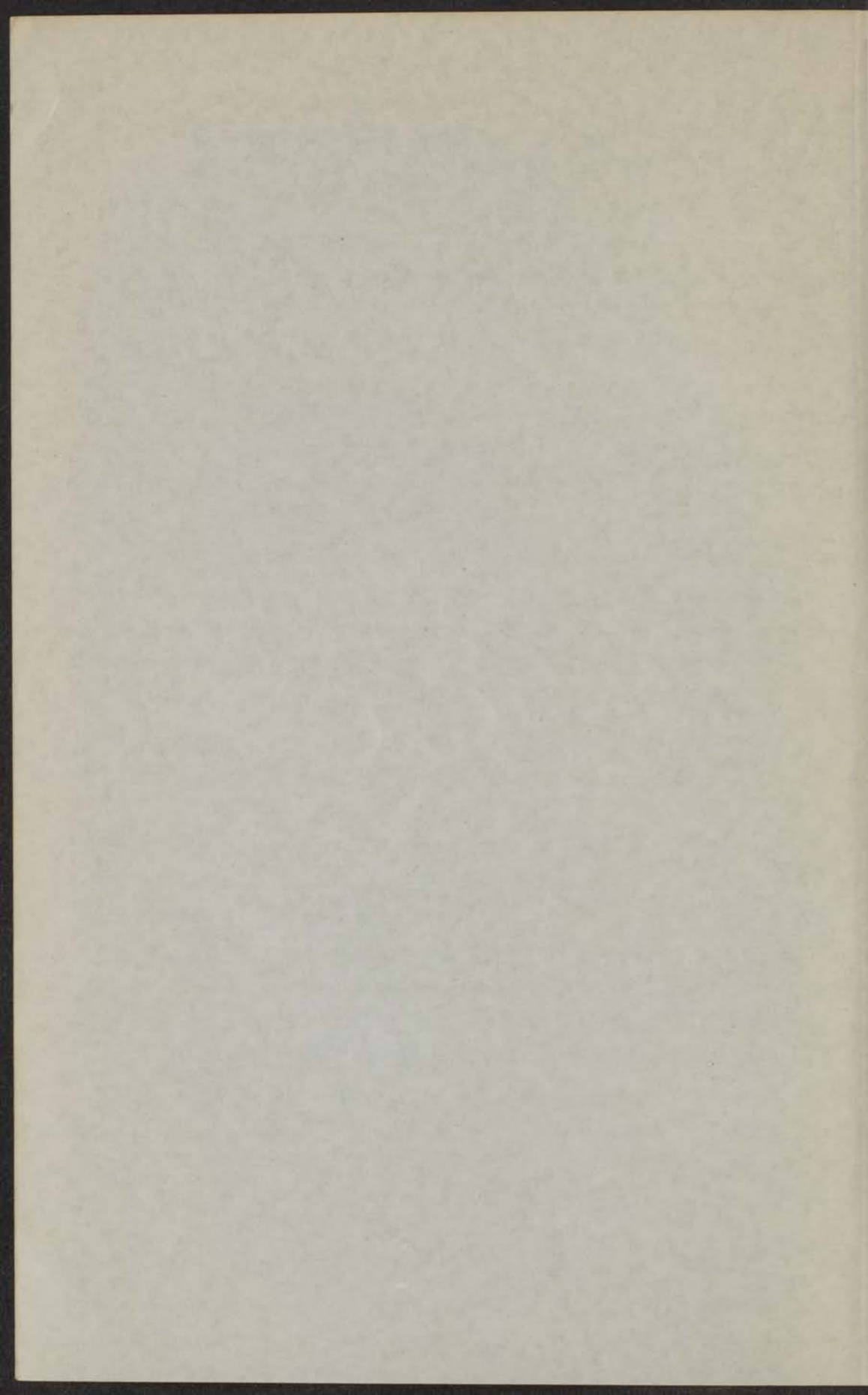
140

Bibliotek 55

31.

PASSIVITEIT VAN
IJZER EN IJZER-CHROOM LEGERINGEN

R. OLIVIER



PASSIVITEIT VAN IJZER EN IJZER-CHROOM LEGERINGEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN OP
GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS
DR A. E. VAN ARKEL, HOOGLERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
PUBLIEK TE VERDEDIGEN OP

WOENSDAG 21 SEPTEMBER 1955,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

RONALD OLIVIER

GEBOREN TE ROTTERDAM
IN 1926

Dit proefschrift werd bewerkt in het
Centraal Laboratorium van de Staatsmijnen in Limburg

PROMOTOR: PROF. DR C. J. F. BÖTTCHER

Op verzoek van de Faculteit der Wijs- en Letterkunde laat schriftelijk
kennen dat wijge Magister van de Wijs- en Letterkunde zijn
Bij voor 11 Mei 1918 te Rotterdam geboren. In Juli 1918 ging hij de
studie aan de Katholieke Universiteit te Leiden aan. In 1920 heeft hij het
examensucces bereikt Wijs- en Letterkunde (Master's) en is 1921 gevolgd
door het doctoraal-examen met handboek fysica en de natuur van hij-
gen theoretische wiskunde en scheikunde. Van 1922 tot 1924 was hij als
assistent van Prof. Dr. C. J. V. Beijerinck verbonden aan het Instituut
voor Aantreging en Fysische Scheikunde van de Rijksuniversiteit
te Leiden. Daarna trad hij in dienst bij de Staatserfgoed in Leiden
waar hij assistent werd op het Centraal laboratorium, afdeling
natuurkunde. In de jaren 1931 tot 1932 maakte hij kennis met
verschillende natuurwetenschappen die allen in verband staan met de studie
van het mechanisme der verspreiding van de ziekte van de
pauze. Het onderzoek naar de bestendigheid van chromosomen
lijkt leeuwde de wet voor deze ziekte.

Aan mijn Ouders
Aan mijn Vrouw

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
GENERAL LABORATORY AND DEPARTMENT OF CHEMISTRY

PROFESSOR PAUL D. BARTLETT

Van der Waals
Van der Waals

Op verzoek van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde laat schrijver dezes hier enige biografische aantekeningen volgen.

Hij werd 12 Mei 1926 te Rotterdam geboren. In Juli 1945 ving hij de studie aan de Rijksuniversiteit te Leiden aan. In 1949 legde hij het candidaatsexamen Wis- en Natuurkunde (letter F) af, in 1951 gevolgd door het doctoraalexamen met hoofdvak fysische scheikunde en bijvak theoretische organische scheikunde. Van 1949 tot 1952 was hij als assistent van Prof. Dr C. J. F. Böttcher verbonden aan het Laboratorium voor Anorganische en Fysische Scheikunde van de Rijksuniversiteit te Leiden. Daarna trad hij in dienst bij de Staatsmijnen in Limburg, waar hij geplaatst werd op het Centraal Laboratorium, afdeling corrosie-onderzoek. In de jaren 1951 tot heden werkte hij aldaar aan verschillende onderwerpen, die alle in verband staan met de studie van het mechanisme van corrosiereacties. Eén van deze onderwerpen, t. w. het onderzoek naar de bestendigheid van chroom-nikkel staal leverde de stof voor deze dissertatie.

INHOUD

Inleiding	9
Hoofdstuk 1. Meetmethodiek	11
1, 1. Grondbegrippen	11
1, 2. De invloed van oppervlaktehuiden op de electrodepolarisatie	20
1, 3. De afleiding van de voorwaarden waaraan een potentiostatische meting moet voldoen	23
1, 4. De experimentele verwezenlijking van de potentiostatische meetmethode	27
Hoofdstuk 2. De potentiostatische methode toegepast op het anodische gedrag van Fe in 10 %-ig H ₂ SO ₄	30
2, 1. Inleiding	30
2, 2. Experimenteel	30
2, 3. De met behulp van de potentiostatische meetmethode bepaalde polarisatiecurve van Fe in 10 %-ig H ₂ SO ₄	32
2, 4. Het gedrag van geïsoleerd Fe in 10 %-ig H ₂ SO ₄	33
2, 5. Het gedrag van Fe in 10 %-ig H ₂ SO ₄ in gebied 1 van de polarisatiecurve (E _h = -250 tot +100 mV)	34
2, 6. Het gedrag van Fe in 10 %-ig H ₂ SO ₄ in gebied 2 van de polarisatiecurve (E _h = +100 tot +400 mV)	34
2, 7. Het gedrag van Fe in 10 %-ig H ₂ SO ₄ in gebied 3 van de polarisatiecurve (E _h = +400 tot +550 mV)	43
2, 8. Het gedrag van Fe in 10 %-ig H ₂ SO ₄ in gebied 4 van de polarisatiecurve (E _h = +550 tot +1660 mV)	45
2, 9. Het gedrag van Fe in 10 %-ig H ₂ SO ₄ in gebied 5 van de polarisatiecurve (E _h = +1660 mV en hoger)	56
Hoofdstuk 3. Het anodische gedrag van Cr in 40 %-ig H ₂ SO ₄ . Toepassing van de potentiostatische methode	58
3, 1. Inleiding	58
3, 2. Gebied 1 van de polarisatiecurve	59
3, 3. Gebied 2 van de polarisatiecurve	60
3, 4. Gebied 3 van de polarisatiecurve	61
3, 5. Gebied 4 van de polarisatiecurve	61

Hoofdstuk 4. De anodische polarisatiecurven van Fe-Cr legeringen met een Cr-gehalte van 0 - 18 %	63
4, 1. Inleiding	63
4, 2. Gebied 1 van de polarisatiecurven	65
4, 3. Gebied 2 van de polarisatiecurven	69
4, 4. Gebied 3 van de polarisatiecurven	70
Hoofdstuk 5. Het galvanostatische gedrag van Fe in 10 %-ig H ₂ SO ₄	72
Hoofdstuk 6. Het galvanostatische gedrag van Fe-Cr legeringen met een Cr-gehalte van 0 - 18 % in 10 %-ig H ₂ SO ₄	77
6, 1. Experimenteel gedeelte	77
6, 2. Resultaten	77
6, 3. Bespreking van de resultaten	79
6, 4. De chromaatvorming	83
6, 5. Galvanostatische opnamen met zuiver Cr	83
Hoofdstuk 7. De bepaling van de dikte van het oppervlakteoxyde met de kathodische-puls techniek	84
7, 1. Inleiding	84
7, 2. De uitschakelactivering bij Cr-Fe legeringen in 10 %-ig H ₂ SO ₄	84
7, 3. De geforceerde kathodische activering	86
7, 4. De voor de activering benodigde hoeveelheid electriciteit als functie van het Cr-gehalte	87
7, 5. De invloed van lokaalstromen op de kathodische activering	88
Hoofdstuk 8. Nabeschouwing	90
Hoofdstuk 9. Summary	94
Literatuur	97

INLEIDING

Vrijwel alle metalen worden in de natuur in chemisch gebonden toestand aangetroffen. Dit betekent, dat, indien men het vrije ongebonden metaal met de omgeving waarin het zich bevindt als een afgesloten geheel beschouwt, dit systeem in thermodynamische zin niet de stabiele toestand vertegenwoordigt. De meeste metalen, waaronder ook de technisch belangrijke, worden dan ook door een reductieproces uit hun oxyden vrijgemaakt, bij welk proces aanzienlijke hoeveelheden energie moeten worden toegevoerd.

De spontane overgang van een metaal in een niet-metallische verbinding wordt, indien deze reactie ongewenst is, corrosie genoemd. De diverse metalen vertonen grote verschillen in de neiging tot corrosie. Ofschoon vele factoren hierbij een rol spelen, kan men in eerste instantie op thermodynamische grondslag een grootheid definiëren waarin deze verschillen tot uiting komen. Dit is de mate van edelheid die, indien de omgeving van het metaal uit een waterige oplossing van zijn ionen van een bepaalde concentratie bestaat, is vastgelegd door de plaats van het betreffende metaal in de zogenaamde spanningsreeks. Typische voorbeelden van de edele metalen zijn goud en platina, van de onedele metalen de alkali- en aardalkalimetalen. Deze mate van edelheid is in vele gevallen tevens een maat voor de bestendigheid van dat metaal ten opzichte van een willekeurig milieu. Aan beide zijden van de spanningsreeks vindt men echter uitzonderingen op deze regel. Zo lost bijv. het edele metaal goud op in een mengsel van salpeterzuur en zoutzuur, terwijl het zeer onedele metaal aluminium in vele milieu's onaantastbaar blijkt te zijn.

Ofschoon een afwijking van het normale gedrag bij de groep van de edele metalen weinig voorkomt, is het verschijnsel, dat een onedel metaal in een bepaald milieu bestendig is, betrekkelijk gewoon. Eén van de meest onverwachte voorbeelden van een dergelijk metaal is ijzer. Dit lost bij normale temperatuur zeer snel in salpeterzuur op en wel des te sneller naarmate het zuur meer geconcentreerd is; het blijkt echter volkomen bestendig te zijn zodra de concentratie van het salpeterzuur groter wordt dan 65 %.

Dit onverwachte gedrag van ijzer werd voor het eerst beschreven door J. Keir in 1790 (1). Het meest typerende hierbij is, dat zodra de concentratie van 65 % overschreden wordt, het ijzer zich volledig gedraagt alsof het behoort tot de groep van de edele metalen. Door Schönbein werd in 1836 voor dit verschijnsel de term passiviteit ingevoerd (2). In het algemeen wordt een metaal passief genoemd als het zich in een milieu, waarin het thermodynamisch gezien zou moeten oplossen, gedraagt als een edel metaal, met alle kenmerken van dien. Het ligt voor de hand, dat als tegenstelling tot passief de term actief ingevoerd werd, waarmede dan die toestand bedoeld wordt, waarin het metaal in een bepaald milieu zich gedraagt overeenkomstig zijn plaats in de spanningsreeks van de metalen.

Hoewel ijzer één van de meest bestudeerde gevallen is, blijken vele metalen in allerlei milieu's een meer of mindere mate van passiviteit te kunnen vertonen.

In 1899 werd door W. Hittrorf gevonden, dat chroom in salpeterzuur een analoog gedrag vertoont als ijzer (3). Ofschoon eerst in 1900 ontdekt werd, dat de onaantastbaarheid van chroom eveneens op passiviteit berust, was reeds in 1854 aan W. Bunsen bekend, dat chroom in vele sterk-zure milieu's niet oplost (4).

Ook bij legeringen komt passiviteit voor. Zo werd bijv. reeds in 1820 door J. Stodart en M. Faraday gevonden, dat ijzer gelegeerd met chroom minder neiging tot corrosie heeft dan zuiver ijzer (5). Met deze ontdekking ving een reeks onderzoekingen aan die leidde tot de bekende roestvrije staalsoorten. De meeste vertegenwoordigers hiervan zijn samengesteld uit legeringen van ijzer met chroom, of ijzer met chroom en nikkel. Ofschoon aan de passiviteit van ijzer-chroom legeringen een zeer groot aantal studies zijn gewijd, heerste tot voor kort nog steeds verwarring aangaande de juiste oorzaak van de passiviteit van de metalen in het algemeen en die van ijzer-chroom legeringen in het bijzonder.

Eerst in de jaren 1947 tot heden is het aan K. F. Bonhoeffer en U. F. Franck door het invoeren van de zogenaamde potentiostatische meetmethode gelukt het probleem van de passiviteit van ijzer grotendeels tot oplossing te brengen. Daarbij bleek, dat de passiviteit van ijzer veroorzaakt wordt door een oppervlakte-oxyde.

In verschillende publicaties op het gebied van de passiviteit van Fe-Cr legeringen werd eveneens een oxydehuid als oorzaak van de passieve eigenschappen aangenomen. In verband hiermede werd de bestudering van deze legeringen onder gebruikmaking van de door Bonhoeffer en Franck ontwikkelde meetmethode als onderwerp voor deze dissertatie gekozen.

In hoofdstuk 1 wordt na een korte uiteenzetting van enige electrochemische grondbegrippen de potentiostatische meetmethode behandeld. Daarna wordt in hoofdstuk 2 de door Bonhoeffer en Franck opgestelde theorie betreffende het passieve gedrag van Fe in H_2SO_4 besproken; in deze theorie worden door ons enige aanvullingen en wijzingen voorgesteld. O.a. wordt een nieuwe verklaring gegeven van de vorming en afbraak van het voor de passiviteit verantwoordelijke oxyde.

In de volgende hoofdstukken worden de metingen besproken, die met behulp van de potentiostatische meetmethodiek, aangevuld met de reeds lang bekende galvanostatische meetmethode werden uitgevoerd aan Fe-Cr legeringen en zuiver Cr. Uit deze metingen blijkt, dat aan de passiviteit van Cr en van Fe-Cr legeringen inderdaad een oppervlakte-oxyde ten grondslag ligt. Aange-toond wordt, dat bepaalde bijzondere eigenschappen van deze oxyden de oorzaak zijn van de bestendigheid van Fe-Cr legeringen in zure oplossingen.

Hoofdstuk I

MEETMETHODIEK

1,1. Grondbegrippen

In elke galvanische cel vindt bij stroomdoorgang een reactie plaats, die voorgesteld kan worden door een bruto-reactieformule

$$\sum v_i y_i = 0, \quad (1)$$

waarin alle aan de reactie deelnemende stoffen naar één kant van de vergelijking zijn gebracht. y_i is de aan de reactie deelnemende stof i en v_i de stoechiometrische coëfficiënt van stof i .

Voor deze celreactie geldt bij thermodynamisch reversibel verloop:

$$|\Delta G| = nF\varepsilon, \quad (2)$$

waarin $|\Delta G|$ de afname van de vrije enthalpie bij doorgang van een hoeveelheid lading n Faraday voorstelt en ε de per definitie positieve EMK van de galvanische cel is. Stellen we als eis, dat de celreactie reversibel moet verlopen, dan moet op ieder moment evenwicht heersen. Formule 2 geeft dus de EMK van de cel indien er geen stroom loopt, de zogenaamde open klemspanning, die gemeten wordt als de celreactie in evenwicht is.

Een galvanische cel is opgebouwd uit twee elektroden die ten dele ondergedompeld zijn in een electrolyt. Bij stroomdoorgang worden de niet in de electrolyt ondergedompelde gedeelten van de elektroden verbonden door een geleider of door een keten van geleiders waar één of meerdere weerstanden en/of één of meerdere spanningsbronnen in opgenomen zijn. De celreactie vindt uitsluitend plaats aan de fase-grensvlakken tussen de elektroden en de electrolyt, terwijl de electrolyt dient voor stroomgeleiding in de vorm van ionentransport. Aangezien bij stroomdoorgang door de zogenaamde uitwendige keten een elektronenstroom vloeit, moeten aan de ene elektrode elektronen vrijkomen en aan de andere verbruikt worden.

De bruto-celreactie

$$\sum v_i y_i = 0 \quad (1)$$

kan dus gesplitst worden in een proces waarbij elektronen vrijkomen (in het vervolg zullen wij dit een oxydatie noemen) en een proces, waarbij elektronen verbruikt worden (dit zal een reductie genoemd worden). De elektrode waaraan een oxydatie plaatsvindt is de anode, de elektrode waaraan een reductie plaatsvindt de kathode. Een anodisch proces is dus een oxydatie, een kathodisch proces een reductie.

Op dezelfde wijze als bij formule 2 kan weer bewezen worden,

dat, als zowel t. a. v. het anodische als het kathodische proces thermodynamisch evenwicht heerst, voor het anodische proces geldt:

$$|\Delta\mu_{\text{anod}}| = nFE_a, \quad (3)$$

en voor het kathodische proces:

$$|\Delta\mu_{\text{kath}}| = nFE_k, \quad (4)$$

waarin $|\Delta\mu_{\text{anod}}|$ de afname van de thermodynamische potentiaal bij het anodische proces bij doorgang van nF Faraday is, $|\Delta\mu_{\text{kath}}|$ de overeenkomstige afname bij het kathodische proces, E_a en E_k de potentialen van resp. anode en kathode ten opzichte van de elektrolyt voorstellen.

Aldus is de open klemspanning van de galvanische cel gesplitst in een anode-evenwichtspotentiaal E_a en een kathode-evenwichtspotentiaal E_k . Als de stroomdoorgang nul is geldt:

$$E_a + E_k = \varepsilon. \quad (5)$$

De electrodepotentialen E_a en E_k hebben uiteraard slechts theoretische betekenis, daar het onmogelijk is op directe wijze het potentiaalverschil te meten tussen een electrode en de elektrolyt, waarin hij ondergedompeld is. Door een geschikt nulpunt te kiezen is het niettemin mogelijk aan iedere electrodepotentiaal afzonderlijk een bepaalde getalwaarde toe te kennen. Als nulpuntselectrode wordt altijd een Pt-electrode genomen, ondergedompeld in een oplossing waarin een H_2 -druk van 1 atm. heerst en de H^+ -ionen-concentratie zodanig is, dat de activiteit van de H^+ -ionen 1 is. Dit is de zogenaamde normaal-waterstofelectrode. Onder de electrodepotentiaal E ten opzichte van een oplossing verstaat men dus de open klemspanning tussen de meetelectrode, ondergedompeld in de oplossing en een normaal-waterstofelectrode, ondergedompeld in dezelfde oplossing.

Een electrodereactie kan altijd worden voorgesteld door:

$$\sum v_i x_i + ne = 0. \quad (6)$$

Hierin is v_i de stoichiometrische coëfficiënt van de aan de reactie deelnemende stof x_i , n het aantal aan de reactie deelnemende elektronen e . Als t. a. v. deze reactie evenwicht heerst geldt (zie formules 3 en 4):

$$-\sum v_i \mu_i + 23060 nE = 0 \quad (7)$$

waarin μ_i de thermodynamische potentiaal van reactiepartner x_i is en E de elektrische potentiaal (in Volts) ten opzichte van de normaal-waterstofelectrode voorstelt. Met behulp van

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

* Bij de hier volgende afleiding wordt gebruik gemaakt van de notatie volgens Pourbaix (6).

volgt uit (7)

$$RT \sum v_i \ln a_i = - \sum v_i \mu_i^{\circ} + 23060 n E, \quad (8)$$

waarin a_i de activiteit, respectievelijk fugaciteit, van het aan de reactie deelnemende ion x_i , respectievelijk het aan de reactie deelnemende gas x_i en μ_i° de standaard thermodynamische potentiaal van stof x_i bij 25 °C is.

Indien we overgaan van natuurlijke op Brigg'se logaritmen en voor $T = 298,1$ °K, $R = 1,987$ Cal./graad nemen, volgt uit (8):

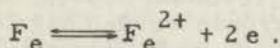
$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \sum v_i \log a_i, \quad (9)$$

met

$$E_0 = \frac{\sum v_i \mu_i^{\circ}}{23060 n}. \quad (10)$$

Aan iedere electrodereactie (6) kan dus een evenwichts-electrodepotentiaal (9) worden toegekend die bepaald wordt door de concentraties van de aan de electrodereactie deelnemende stoffen.

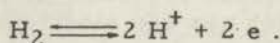
Als de electrode zelf aan de electrodereactie deelneemt is de electrodepotentiaal gelijk aan het potentiaalverschil tussen de electrode en de electrolytoplossing, waarin hij ondergedompeld is. Dit potentiaalverschil wordt dus altijd gemeten ten opzichte van een referentie-electrode. Een voorbeeld van een dergelijke electrode is ijzer, dat gedeeltelijk ondergedompeld is in een ferro-ionen bevattende oplossing. De hierbij behorende electrodereactie is:



De electrodepotentiaal is volgens (9):

$$E = E_0 + 0,0295 \log a_{F_e^{2+}}.$$

Als de electrode zelf niet aan de electrodereactie deelneemt is de electrodepotentiaal gelijk aan het potentiaalverschil tussen een niet-aantastbare electrode (Pt of Au) en de oplossing waarin zich de aan de reactie deelnemende stoffen bevinden. Welke onaantastbare electrode hiervoor wordt genomen doet niet ter zake. Een voorbeeld hiervan is de reeds ter sprake gekomen waterstof-electrode, met de electrodereactie:



De hierbij behorende electrodepotentiaal is volgens (9):

$$E = E_0 + 0,0591 \log \frac{a_{H^+}}{(p_{H_2})^{\frac{1}{2}}}.$$

Uit formule 9 blijkt, dat indien een electrode is ondergedompeld in een oplossing waarin de aan de electrodereactie deelnemende stoffen een zodanige concentratie respectievelijk druk hebben, dat hun activiteit respectievelijk fugaciteit 1 is, geldt:

$$E = E_0 \quad (11)$$

Deze potentiaal wordt de normaalpotentiaal van de betreffende electrode genoemd. Uit formule 10 blijkt, dat de normaalpotentialen behorende bij de diverse electrodeprocessen, berekend kunnen worden met behulp van de bruto-reactieformule en de thermodynamische-standaardpotentialen μ_i^0 van de aan de electrode reactie deelnemende stoffen. Beide zijn op eenvoudige wijze te vinden (6). Voor de thermodynamische-standaardpotentialen zijn tabellen beschikbaar (6).

Het is gebruikelijk de normaalpotentialen van alle bekende electrodeprocessen te rangschikken naar teken en grootte (7). De normaalpotentialen van die electrodeprocessen, waarbij het metaal van de electrode zelf één van de reactiepartners is, vormen de zogenaamde spanningsreeks der metalen, die dus een onderdeel is van de meer uitgebreide reeks van mogelijke electrodeprocessen.

Als een electrode in evenwicht is wordt, zoals in het voorgaande bleek, de potentiaal voorgesteld door formule 9. Zoals bij elk chemisch evenwicht wordt hier bedoeld, dat de snelheid van de reactie in beide richtingen gelijk is, zodat per tijdseenheid evenveel reactieproducten gevormd als verbruikt worden. Een verstoring van het evenwicht zal ten gevolge hebben, dat de snelheid van de heengaannde reactie kleiner en die van de teruggaannde reactie groter wordt, of vice versa. Onttrekking van electronen aan de electrode zal tot resultaat hebben, dat door een electrochemische reactie electronen worden nageleverd.

Een verhoging van de electrodepotentiaal zal dus een oxydatie veroorzaken, een verlaging een reductie.

Tegelijkertijd met het optreden van een verschuiving van het evenwicht in de zin van een oxydatie aan één van de electroden van een galvanische cel zal aan de andere electrode een reductie plaatsvinden. De electronen die hierbij aan de anode vrijkomen zullen door de uitwendige keten naar de kathode gaan, terwijl in de electrolytoplossing ionentransport zal plaatsvinden, daar de oplossing electroneutraal blijft.

Bij het bestuderen van electrode reacties is het gebruikelijk de simultane reacties die zich aan de electroden van een galvanische cel afspelen afzonderlijk te beschouwen. In het hierna volgende zullen wij ons dan ook steeds beperken tot de bestudering van de electrode reacties die zich aan één electrode van een galvanische cel afspelen. Wat daarbij aan de andere electrode gebeurt kan hierbij buiten beschouwing worden gelaten.

Zoals reeds werd aangetoond wordt de electrodepotentiaal van een willekeurige electrode, als t. a. v. de electrode reactie thermodynamisch evenwicht bestaat, uitsluitend bepaald door de concentraties van de aan de reactie deelnemende stoffen. Tevens werd duidelijk gemaakt, dat een verhoging van de electrodepotentiaal een oxydatie veroorzaakt en een verlaging een reductie. De snelheid waarmee deze oxydatie of reductie plaatsvindt kan gemeten worden door de stroomsterkte te bepalen in de uitwendige keten van de galvanische cel waarvan de meetelectrode deel uit-

maakt. Ofschoon langs thermodynamische weg geen gegevens kunnen worden verkregen over reactiekinetische grootheden leert de ervaring, dat in het algemeen de snelheid van een reactie groter is naarmate deze reactie verder van de evenwichtstoestand verwijderd is. Bij electrodereacties wil dat zeggen, dat de absolute waarde van de stroomsterkte groter wordt naarmate de electrode-potentiaal ten opzichte van de evenwichtstoestand verhoogd of verlaagd wordt. Omgekeerd geldt, dat een afwijking van de evenwichtstoestand van een electrodereactie, merkbaar door een electronenstroom van of naar de electrode, de potentiaal van een electrode zal beïnvloeden. In dat geval zegt men, dat de electrode bij een bepaalde stroomsterkte gepolariseerd is.

Het zal duidelijk zijn, dat uit deze afhankelijkheid belangrijke inlichtingen kunnen worden verkregen over de reactiekinetica van electrodereacties. Eén van de belangrijkste methodieken voor het bestuderen van electrodereacties is dan ook het opnemen van een polarisatiecurve.

Onder een polarisatiecurve verstaat men een kromme die het verband aangeeft tussen de potentiaal van een electrode ten opzichte van een oplossing en de stroomsterkte door de galvanische cel waarvan deze electrode deel uitmaakt. Anders gezegd geeft de curve een verband tussen de potentiaal van een electrode en de hoeveelheid electronen die per tijdseenheid door de uitwendige keten van of naar de betreffende electrode vloeien.

Bij een dergelijke electrode die niet in evenwicht is moeten speciale voorzorgen worden genomen bij het opnemen van een polarisatiecurve. In de literatuur werden hiervoor meerdere meetmethoden beschreven die allen hun verschillende voor- en nadelen hebben (8, 9, 10). Een eenvoudige en vaak toegepaste methode maakt gebruik van een zogenaamde Haber-Luggin capillair (fig. 1).

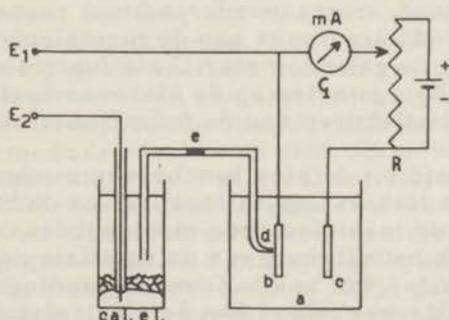


Fig. 1. Normale opstelling voor het meten van polarisatiecurven met behulp van een Haber-Luggin capillair. a) electrolytvloeistof, b) meet-electrode, c) hulpelectrode, d) Haber-Luggin capillair, e) porieuze stop, R) schuifweerstand, G) galvanometer.

Dit is een referentie-electrode die door middel van een hevel, gevuld met een verzadigde KCl-oplossing, verbonden is met een electrolytoplossing waarin de meetelektrode is ondergedompeld. Eén kant van de hevel is uitgetrokken in een zeer fijne capillair die vlak bij de meetelektrode in de electrolytoplossing eindigt. De meetelektrode vormt dus eigenlijk met de referentie-electrode een tweede galvanische cel. De potentiaal van deze cel, op zodanige wijze gemeten, dat tijdens de meting de referentie-electrode in evenwicht is, geeft de potentiaal van de meetelektrode ten opzichte van de evenwichtspotentiaal van de referentie-electrode als functie van de stroom door de meetelektrode.

Als referentie-electrode wordt meestal een verzadigde calomel-electrode gebruikt. Deze heeft een zeer constante potentiaal van + 250 mV ten opzichte van de normaal-waterstofelektrode. Teneinde de potentiaal van de meetelektrode ten opzichte van de normaal-waterstofelektrode te vinden moet de potentiaalmeting met de verzadigde calomelektrode dus altijd gecorrigeerd worden met een bedrag van 250 mV. Vanzelfsprekend moet voorkomen worden, dat de verzadigde KCl-oplossing van de calomel-electrode de electrolytoplossing waarin de meetelektrode ondergedompeld is, verontreinigt. Daarom worden beide via een porieuze stop verbonden. Een verder voordeel van de verzadigde calomelektrode is, dat de zogenaamde diffusiepotentiaalsprong over deze stop zeer klein is (11).

In fig. 1 is tevens aangegeven hoe de polarisatiecurve wordt opgenomen. Met behulp van de schuifweerstand R wordt een batterijspanning gevarieerd die de stroom door de meetcel levert. Als de batterijspanning gelijk is en tegengesteld in teken aan de open klemspanning van de meetcel, is de stroom, waarmede de meetelektrode gepolariseerd wordt, nul. De meetcel is dan in evenwicht. Als de batterijspanning groter wordt zullen electronen aan de meetelektrode worden onttrokken en omgekeerd zullen als de batterijspanning kleiner wordt electronen aan de meetelektrode worden toegevoerd, corresponderend met respectievelijk een oxydatie- en een reductieproces aan de meetelektrode.

De stroom door de galvanometer G als functie van de electrodepotentiaal $E_1 - E_2$, gemeten op de hiervoor beschreven manier, stelt dus de polarisatiecurve van de betreffende electrodereactie voor.

Een bijzonderheid bij de hier beschreven methode is nog, dat het uiteinde van de Haber-Luggin capillair zo dicht mogelijk bij het oppervlak van de meetelektrode moet worden opgesteld. Bevindt zich namelijk het uiteinde van de capillair op enige afstand van de meetelektrode, dan zal de Ohmse spanningsval die ontstaat door de eindige weerstand van de electrolytvloeistof tussen capillair en oppervlak van de meetelektrode, worden meegemeten. Het zal duidelijk zijn, dat in dat geval bij een oxydatie de potentiaal van de electrode positiever en bij een reductie negatiever wordt gemeten dan deze in werkelijkheid is. Aangezien, zoals in het volgende zal blijken, bij al onze metingen de electrolytoplossing uit 10 %-ig zwavelzuur bestond, dat een zeer hoog specifiek geleidingsvermogen heeft, is deze factor hier niet van belang. In fig. 2 is schematisch een polarisatiecurve weergegeven. Met anodische stroomdichtheid wordt hier, in aansluiting met het

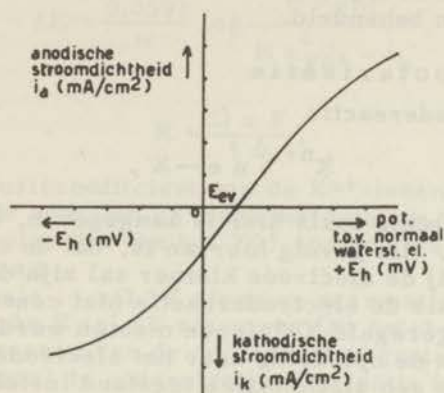


Fig. 2. Voorbeeld van een polarisatiecurve.

voorgaande, de stroomrichting bedoeld die overeenkomt met een onttrekken van electronen aan de meetelektrode. Om de meting onafhankelijk te maken van de grootte van de gebruikte elektrode, wordt de stroom altijd opgegeven als stroomdichtheid in Amp/cm². De potentiaal E_{ev} stelt de evenwichtspotentiaal van de meetelektrode ten opzichte van de normaal-waterstofelektrode voor, gedefinieerd door formule 9, als zowel de anodische als de kathodische stroomdichtheid nul is.

Zoals uit het voorgaande blijkt moet de helling van de polarisatiecurve, althans in de nabijheid van de evenwichtspotentiaal E_{ev} , altijd dusdanig zijn, dat $\frac{dE}{di}$ positief is. Een aanzienlijke meetbare polarisatie zoals in fig. 2 is weergegeven, moet veroorzaakt worden door het feit, dat de electrodereactie slechts met eindige snelheid kan verlopen. Zou immers de electrodereactie met oneindig grote snelheid kunnen verlopen, dan zou het onttrekken van electronen aan een elektrode als enig resultaat hebben, dat de electrodereactie onmiddellijk en met dezelfde snelheid als waarmede de electronen onttrokken worden electronen aan de elektrode zou afgeven. Het resultaat zou zijn, dat de potentiaal van de elektrode nauwelijks van de evenwichtspotentiaal zou afwijken. In het algemeen zal echter een electrodereactie niet met oneindig grote snelheid kunnen verlopen.

Een willekeurig electrodeproces kan altijd gesplitst worden in verschillende afzonderlijk te beschouwen gedeelten, te weten:

- a) transport van de aan de electrodereactie deelnemende stoffen van en naar het elektrodeoppervlak,
- b) de eigenlijke electronenovergang.

Analoog aan deze indeling onderscheiden we:

1. concentratiepolarisatie,
2. reactiepolarisatie,
3. activeringspolarisatie.

De twee eerstgenoemde polarisatiesoorten zijn van het type a, de

derde van het type b. Deze soorten zullen thans achtereenvolgens in het kort worden behandeld.

Concentratiepolarisatie

Als een electrodereactie



verloopt in de richting zoals hier is aangegeven, zullen X^{n+} -ionen verbruikt worden. Het gevolg hiervan is, dat de concentratie van deze ionen vlak bij de electrode kleiner zal zijn dan in de evenwichtstoestand. Als de electrodereactie met constante snelheid verloopt, zullen geregeld X^{n+} -ionen moeten worden aangevoerd vanuit de rest van de oplossing naar het electrodeoppervlak. Na enige tijd zal zich een stationnaire toestand instellen waarbij de ionenconcentratie overal in de oplossing gelijk is, met uitzondering van een zeer dunne vloeistoflaag aan het oppervlak van de electrode. In deze zogenaamde Nernst-diffusielaag zal een concentratiegradient heersen en wel zodanig, dat de concentratie van de X^{n+} -ionen bij benadering lineair afneemt naarmate de afstand tot de electrode kleiner wordt.

Het moet opgemerkt worden, dat zich alleen een stationnaire toestand kan instellen als het volume van de oplossing groot genoeg is om de concentratieveranderingen, die door het verlopen van de reactie in het totale vloeistofvolume ontstaan, te mogen verwaarlozen. Ook is een voorwaarde, dat de electrolytoplossing zo snel geroerd moet worden, dat de ionenconcentratie inderdaad overal gelijk mag worden aangenomen behalve in de aanhechtende Nernst-diffusielaag aan het electrodeoppervlak.

In de stationnaire toestand zal het ionentransport in de diffusielaag plaatsvinden door diffusie en migratie. Als de eigenlijke electronenovergangsreactie die aan het phase-grensvlak electrode/Nernst-diffusielaag plaatsvindt zeer snel kan verlopen, zal het transport van ionen door de diffusielaag naar dit phase-grensvlak het snelheidsbepalende onderdeel van de totale reactie zijn. Met een ongehinderde electronenovergangsreactie zal de electrodepotentiaal op ieder moment gelijk zijn aan de in formule 9 afgeleide waarde, t. w. :

$$E = E_0 + \frac{0,0591}{n} \log a_{X^{n+}}. \quad (13)$$

Hierin stelt $a_{X^{n+}}$ de activiteit voor van de X^{n+} -ionen aan het grensvlak electrode/Nernst-diffusielaag. Deze is dus in de stationnaire toestand een constant door de stroomsterkte bepaald bedrag kleiner dan de activiteit van de X^{n+} -ionen in de homogene "bulk" van de electrolytoplossing.

Uit formule 13 blijkt, dat bij een bepaalde kathodische stroomdichtheid i_k de electrodepotentiaal E negatiever zal zijn dan de electrodepotentiaal E_{ev} behorende bij de evenwichtstoestand. Voor deze potentiaalverandering $E_{ev} - E = \Delta E$ kan, mits zich de stationnaire toestand heeft ingesteld, worden afgeleid, dat (11):

$$\Delta E = \frac{0,0591}{n} \log \frac{K a_{X^{n+}}^0}{K a_{X^{n+}}^0 - i_k}, \quad (14)$$

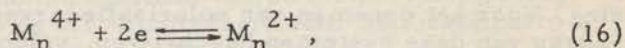
met $K = \frac{D u F}{t \delta}, \quad u = n ? \quad (15)$

waarin D de diffusiecoëfficiënt van de X^{n+} -ionen in het betreffende milieu is, t de som van de transportgetallen van alle ionen in de oplossing behalve dat van het X^{n+} -ion en δ de dikte van de Nernst-diffusielaag.

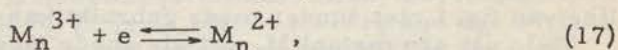
Volgens formule 14 zal ΔE afnemen naarmate i_k kleiner wordt. Ook bij stijging van K zal ΔE afnemen. Dit betekent, dat bij kleinere δ (sneller roeren van de oplossing) of grotere D (verhoging van de temperatuur) de concentratiepolarisatie kleiner zal worden.

Reactiepolarisatie

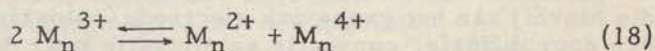
Bij de door K. J. Vetter (12) onderzochte reactie:



bleek, dat de eigenlijke elektronenovergangsreactie



was, welke gevolgd werd door de disproportioneeringsreactie:



In de stationnaire toestand is het mogelijk, dat de snelheid van de brutoreactie 16 bepaald wordt door de snelheid waarmede reactie 18 kan verlopen, m. a. w. reactie 18 kan de snelheidsbepalende stap zijn in het totale proces. Doordat de snelheid waarmede het electrodeproces kan plaatsvinden dus eigenlijk bepaald wordt door de traagheid van een chemische reactie, spreekt men in dit geval van reactiepolarisatie. Deze polarisatiesoort, die dus ook weer tot uiting komt in een verandering van de electrodepotentiaal bij stroomdoorgang wordt in wezen weer veroorzaakt door een verandering van de concentratie van de aan de eigenlijke elektronen-overgangsreactie deelnemende stoffen ten opzichte van de evenwichtsconcentratie.

Activeringspolarisatie

Zoals uit het voorgaande bleek, kan elke electrodereactie gesplitst worden in een gedeelte, dat de aan de eigenlijke elektronen-overgangsreactie deelnemende stoffen in het fase-grensvlak electrode/electrolytoplossing deponeert, respectievelijk er uit verwijderd en de elektronenovergangsreactie zelf. In sommige gevallen zal in de stationnaire toestand de snelheid van de totale electrodereactie bepaald worden door de snelheid waarmede de elektronenovergangsreactie kan verlopen. In dat geval spreekt

men van activeringspolarisatie. Deze term is ingevoerd omdat volgens de bekende "reaction rate theory" een voorwaarde voor het verlopen van een reactie is, dat een activeringsenergie moet worden opgebracht. Door toepassing van deze theorie op electro-
novergangsprocessen is het in de laatste jaren verscheidene electrochemici gelukt formules op te stellen die het verloop van de polarisatiecurve, indien de electronenovergang de snelheids-
bepalende stap van de bruto-reactie is, theoretisch verklaren.

Aangezien deze afleidingen zeer ingewikkeld zijn en het resultaat in deze dissertatie verder niet gebruikt zal worden, moge volstaan worden met een verwijzing naar de belangrijkste literatuur op dit gebied (13, 14, 15, 16).

1,2. De invloed van oppervlaktehuiden op de polarisatie van de electrode

Bij alle tot nog toe besproken electrodereacties en de daarbij behorende polarisatiesoorten bestond het beschouwde systeem uit twee fasen: het metaal van de electrode en de electrolytoplossing. Voor het opnemen van polarisatiecurven die het kinetisch gedrag van deze systemen beschrijven, voldoet de opstelling van fig. 1 uitstekend. In het geval echter, dat tijdens de reactie een derde phase ontstaat, zal uit het volgende blijken, dat de opstelling van fig. 1 niet zonder meer gebruikt kan worden.

Stel, dat een metaal M, dat als anode fungeert in een galvanische cel onder invloed van de stroomdoorgang volgens de electrodereactie $M \rightarrow M^+ + e$ in oplossing gaat. De gevormde M^+ -ionen die hierbij aan het grensvlak electrode/oplossing ontstaan, worden door diffusie, convectie en migratie naar de "bulk" van de electrolytoplossing afgevoerd. Zodra echter de stroomsterkte zo groot wordt, dat het oplosbaarheidsproduct van een verbinding M^+X^- overschreden wordt, waarin X^- een anion voorstelt dat in de electrolytoplossing aanwezig is, zal aan het grensvlak electrode/oplossing de verbinding MX neerslaan. In het bijzondere geval, dat MX een niet-geleider is, zal dit resulteren in een plotselinge verkleining van het electrochemisch werkzame oppervlak van de electrode. Een dergelijk gedrag vertoont ijzer dat, zoals reeds in 1933 door W. J. Müller werd aangetoond, indien het als anode in verdund zwavelzuur oplost, bij grote stroomsterkte bedekt wordt met $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (17).

De bijzondere invloed van de vorming van een niet-geleidende verbinding aan het grensvlak electrode/oplossing op de vorm van de gemeten polarisatiecurve kan in eerste benadering worden ingezien met behulp van fig. 3.

In deze figuur stelt E_k de potentiaalsprong van de hulpelectrode ten opzichte van de oplossing voor. Als de stroomdichtheid door deze hulpelectrode tijdens de gehele meting zeer klein is, wat gerealiseerd kan worden door het oppervlak zeer groot te maken, mag aangenomen worden dat E_k constant is. R_0 is de weerstand van de electrolytoplossing tussen de hulpelectrode en de meetelectrode. Deze is verwaarloosbaar klein t. o. v. de ge-

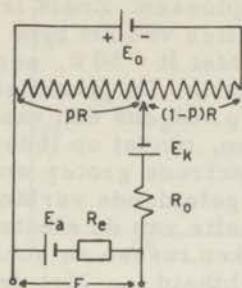


Fig. 3. Electrisch-aequivalentschema van fig. 1.

hele weerstand van het circuit als de electrolytoplossing een lage specifieke weerstand heeft. In de meeste sterk zure milieu's is dit inderdaad het geval. E stelt de potentiaalsprong voor van de onbedekte meetelektrode ten opzichte van de electrolytoplossing. Deze is een functie van de stroomdichtheid door de meetelektrode. Daar echter, zoals op blz. 39 zal blijken, $\frac{dE}{di}$ bij benadering constant is, kunnen we E in het aequivalentschema voorstellen door een constante EMK E_a in serie met een weerstand R_e . Met E wordt dan bedoeld de potentiaal van de meetelektrode die met behulp van de Haber-Luggin capillair wordt gemeten.

Door toepassing van de wetten van Kirchhoff op de schakeling van fig. 3, kan op eenvoudige wijze worden afgeleid:

$$E = \frac{p E_0 - E_a - E_k}{1 + p R/R_e (1-p)} + E_a \quad (19)$$

In fig. 4 is voor verschillende waarden van de verhouding R/R_e de potentiaal E van de meetelektrode uitgezet als functie van p , de plaats van het sloopcontact op de schuifweerstand. (E_0 en E_a zijn constanten die de vorm van de curven niet beïnvloeden, terwijl E_k eenvoudigheidshalve wordt verwaarloosd.)

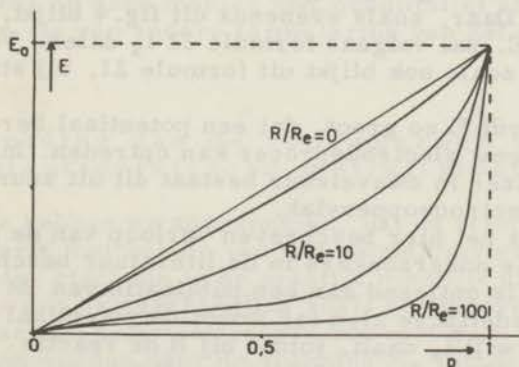


Fig. 4. Grafische voorstelling van formule 19.

Zoals uit (19) en m. b. v. fig. 3 volgt, is de stroom door de cel nul als $p = (E + E_k) / E_0$. Wordt p groter dan deze waarde, dan zal de meetelektrode anodisch oplossen. Zoals later zal blijken is voor de meeste anodische reacties van het type $M \rightarrow M^{n+} + ne$ de grootheid R_e zeer klein. Met $R = 50 \Omega$, een gebruikelijke waarde, volgt, dat R/R_e zeer groot is. De potentiaal E zal dus bij geleidelijke vergroting van p volgens één van de onderste curven van fig. 4 groter worden en, omdat op ieder moment $E = iR_e$, zal ook de stroom door de elektrode groter worden. Als i zo groot geworden is, dat de niet-geleidende verbinding MX neerslaat, wordt plotseling een gedeelte van de elektrode bedekt. We moeten dan onderscheid gaan maken tussen de schijnbare stroomdichtheid i_s en de ware stroomdichtheid i_w . Met de eerste bedoelen wij de stroomsterkte per cm^2 totaal elektrodeoppervlak en met de tweede de stroomsterkte per cm^2 electrochemisch werkzaam, dus onbedekt elektrodeoppervlak.

Zoals eenvoudig is in te zien geldt:

$$i_w = \frac{\text{totaal oppervlak}}{\text{onbedekt oppervlak}} i_s = \left(1 - \frac{\text{bedekt oppervlak}}{\text{totaal oppervlak}}\right)^{-1} i_s. \quad (20)$$

Voor de onbedekte elektrode geldt steeds:

$$\frac{dE}{di_w} = \text{constant}, \quad (21)$$

terwijl voor de totale elektrode:

$$\frac{dE}{di_s} = R_e. \quad (22)$$

Uit de formules 20, 21 en 22 volgt, dat een groter worden van $\alpha = \frac{\text{bedekt oppervlak}}{\text{totaal oppervlak}}$ een groter worden van R_e zal veroorzaken.

Het gevolg hiervan is in te zien met behulp van fig. 4. Als p zo groot is geworden, dat een verbinding MX uitkristalliseert, wordt de verhouding R/R_e kleiner. Indien p nu constant gehouden wordt blijkt uit fig. 4, dat een overgang plaatsvindt van één van de onderste curven, behorende bij de oorspronkelijke grote waarde van R/R_e , op een hoger gelegen curve. Dit veroorzaakt een toename van E . Daar, zoals eveneens uit fig. 4 blijkt, R_e sneller toeneemt dan E , zal volgens formule 22 i_s dalen. Vanzelfsprekend behoort, zoals ook blijkt uit formule 21, bij stijgende E een stijgende i_w .

Meestal wordt E zo groot, dat een potentiaal bereikt wordt waarbij een nieuw electrodeproces kan optreden. In het bijzondere geval van ijzer in zwavelzuur bestaat dit uit zuurstofontwikkeling aan het elektrodeoppervlak.

Inderdaad is het hier beschreven verloop van de polarisatiecurve door vele onderzoekers in de literatuur beschreven (18, 19, 20, 21). Fig. 5 is ontleend aan een publicatie van M. Pourbaix (22). Zoals duidelijk te zien is, wordt de potentiaal bij A plotseling groter terwijl i_s daalt, totdat bij B de reactie $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 e$ aanleiding geeft tot een weer groter worden van de stroomsterkte. Tussen A en B kan geen stabiel meetpunt worden gevonden.

Het zal duidelijk zijn, dat het curveverloop tussen A en B in

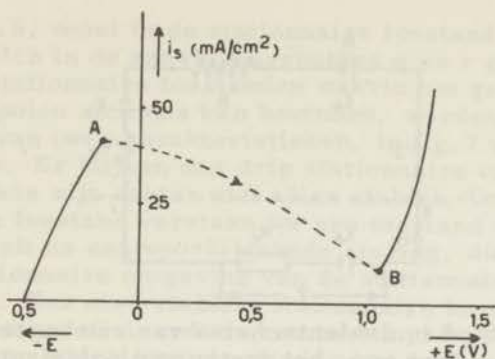


Fig. 5. Polarisatiecurve van Fe in 0,1 M NaHCO₃ gemeten met behulp van de opstelling van fig. 1. (Naar M. Pourbaix (22)).

geen geval representatief is voor het objectieve kinetische gedrag van een Fe-electrode. De vorm van de curve wordt geheel bepaald door de weerstand van het meetcircuit.

Helaas hebben vrijwel alle onderzoekers die de passiviteit tot onderwerp van hun studie hebben gemaakt dit over het hoofd gezien, zodat ondanks het overweldigende aantal gepubliceerde metingen betrouwbare gegevens ontbreken.

Aan de hand van fig. 4 is op eenvoudige wijze in te zien aan welke eisen het meetcircuit moet voldoen om tussen A en B stabiele meetpunten te vinden.

Als tijdens de gehele meting R/R_e klein is, blijkt het verband tussen E en p lineair te zijn, m. a. w. de electrodepotentiaal is dan geen functie van de bedekkingstoestand van de elektrode of, wat op hetzelfde neerkomt van R_e , maar uitsluitend afhankelijk van p , de stand van het sloopcontact op de schuifweerstand R . In dat geval wordt de meting potentiostatisch uitgevoerd. In de praktijk kan dit bereikt worden door R zeer klein te maken. De minimum waarde van R die nog een potentiostatische meting garandeert, is echter op deze manier niet quantitatief af te leiden. Om deze te vinden, is een andere formulering van het probleem noodzakelijk.

1,3. De afleiding van de voorwaarden waaraan een potentiostatische meting moet voldoen

Tot nog toe hebben we aangenomen, dat de stroom door de cel gevarieerd wordt met behulp van een potentiometerschakeling. Een even goede, ofschoon in de praktijk moeilijk uitvoerbare schakeling, is een serieschakeling zoals aangegeven in fig. 6. Een meting van een polarisatiecurve zou met deze opstelling uitgevoerd kunnen worden door de spanning E_0 van de batterij B te variëren, wat in de praktijk verwezenlijkt zou kunnen worden door de batterij langzaam op te warmen, of de concentratie van de batterijvloeistof te veranderen.

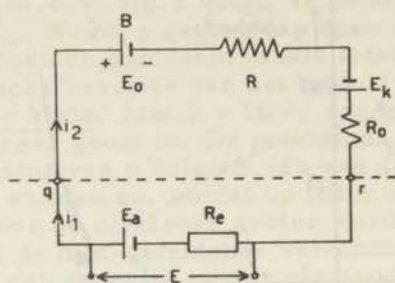


Fig. 6. Aequivalentschema van een opstelling voor het meten van polarisatiecurven met serieschakeling.

De keten boven de stippellijn qr bevat nu uitsluitend constante spanningsbronnen en constante weerstanden. Het elektrische gedrag van deze zogenaamde tweepool is volledig vastgelegd door een rechte in een E - i diagram (fig. 7). De helling van deze rechte is gelijk aan de weerstand $(R+R_0)$ van de tweepool. De keten onder de stippellijn bestaat uitsluitend uit de meetelektrode zelf en het vloeistoflaagje tussen het uiteinde van de Haber-Luggin capillair en het oppervlak van de meetelektrode. Daar de capillair zeer dicht bij het electrodeoppervlak eindigt, is dit een vloeistoflaagje van de grootteorde van 10^{-2} cm.

Het stationnaire gedrag van deze onderste tweepool kan eveneens geheel worden vastgelegd in een E - i diagram. Zoals uit het voorgaande reeds vermoed kon worden en in het volgende hoofdstuk zal blijken, heeft de karakteristiek van een elektrode waarop zich bij een bepaalde stroomsterkte een niet-geleidende verbinding vormt, een maximum en een minimum. De karakteristiek van deze onderste tweepool is eveneens in fig. 7 weergegeven.

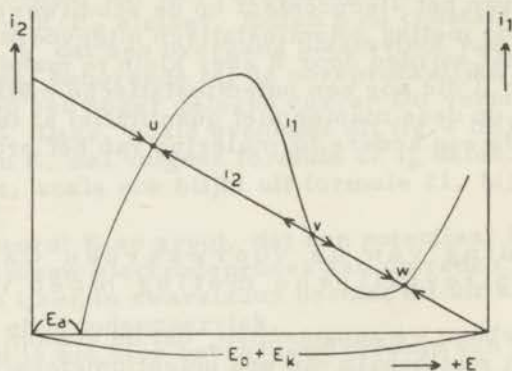


Fig. 7. Karakteristieken van de beide tweepolen van fig. 6, weergegeven in een gemeenschappelijk E - i diagram.

Als de tweepolen met elkaar verbonden worden, zoals is aan-

gegeven in fig. 6, moet in de stationnaire toestand i_1 gelijk zijn aan i_2 , daar zich in de aansluitingspunten q en r geen lading kan ophopen. De stationnaire toestanden waarin het gesloten systeem van twee tweepolen zich dus kan bevinden, worden gevormd door de snijpunten van twee karakteristieken, in fig. 7 weergegeven door u , v en w . Er blijken dus drie stationnaire toestanden mogelijk te zijn. Deze zijn echter niet allen stabiel. Onder een stabiele stationnaire toestand verstaan we een toestand die zich spontaan weer instelt na een voorbijgaande storing, die het systeem in de niet-stationnaire omgeving van de stationnaire toestand heeft gebracht. Een niet-stabiele stationnaire toestand wordt analoog hieraan gedefinieerd als een toestand waarvan het systeem zich na een voorbijgaande storing hoe langer hoe verder verwijdert.

Stel, dat ons systeem van twee tweepolen, dat zich in de toestand v bevindt, een dusdanige tijdelijke verstoring krijgt, dat E iets positiever wordt, m. a. w. dat de potentiaal van punt q in fig. 6 iets positiever wordt ten opzichte van punt r dan overeenkomt met de stationnaire toestand. In dat geval blijkt uit fig. 7, dat zowel i_2 (de stroomsterkte in de bovenste tweepool) als i_1 (de stroomsterkte in de onderste tweepool) door de verstoring afnemen. i_1 neemt echter meer af dan i_2 . (N. B. i_1 en i_2 stellen beide de stroomrichting van de electronen voor). Het resultaat hiervan zal zijn, dat in punt q (fig. 6) kort na de verstoring minder electronen afgevoerd worden dan overeenkomt met de stationnaire toestand, maar dat nog minder electronen aangevoerd worden. De potentiaal van q zal dus ten opzichte van de potentiaal in punt r stijgen. Het potentiaalverschil E zal dus groter worden. Het systeem verwijdert zich steeds meer van de stationnaire toestand m. a. w. deze toestand is instabiel. Met een analoge redenering blijkt, dat de toestanden u en w stabiel zijn.

In fig. 8 is nogmaals het E - i diagram van de twee tweepolen gegeven, waarin nu echter de spanning van de batterij E_0 éénmaal zodanig is, dat de weerstandslijn samenvalt met het minimum van de karakteristiek van de meetelectrode en de éénmaal zodanig, dat de weerstandslijn door het maximum in de karakteris-

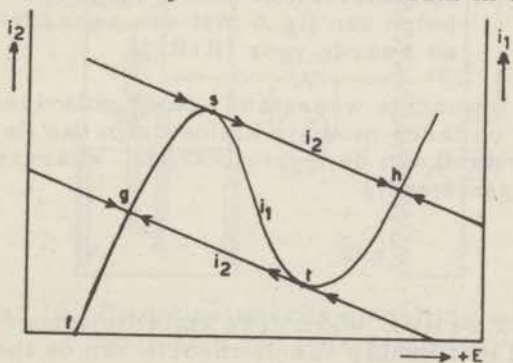


Fig. 8. Karakteristieken van de beide tweepolen van fig. 6 voor zodanige waarden van E_0 , dat het systeem op de grens van de overgang stabiel-instabiel verkeert.

tiek van de meetelektrode gaat. Zowel punt s als punt t blijken eenzijdig stabiel te zijn.

Het resultaat van een meting van de polarisatiecurve van een meetelektrode die een karakteristiek heeft met een maximum en een minimum, zal dus ook volgens deze beschouwingwijze een curve van de algemene gedaante van fig. 5 zijn. Volgens fig. 8 zullen namelijk bij geleidelijke vergroting van de batterijspanning E_0 achtereenvolgens de stabiele toestanden f via g tot aan s worden doorlopen. Zodra punt s bereikt is en het systeem een kleine uitwijking naar rechts krijgt, zullen de instabiele toestanden van s tot h worden doorlopen, waarna het systeem bij h weer in een stabiele toestand overgaat.

In fig. 9 is te zien, dat indien de helling van de karakteristiek van de bovenste tweepool van fig. 6 zodanig is, dat steeds de twee karakteristieken slechts één snijpunt hebben, elk punt van de karakteristiek van de onderste tweepool een stabiele toestand vertegenwoordigt. De algemene voorwaarde voor een potentiostatische meting van een polarisatiecurve is dus:

$$\left| \frac{dE}{di_2} \right| < \left| \frac{dE}{di_1} \right| \quad (23)$$

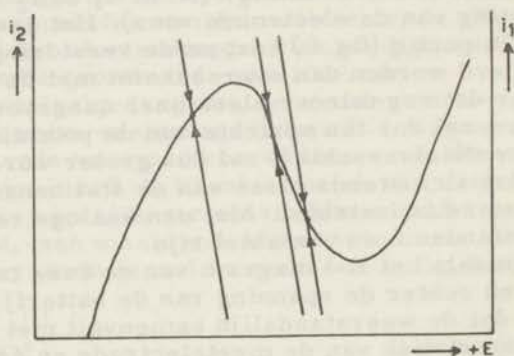


Fig. 9. Karakteristiek van de beide tweepolen van fig. 6 met een zeer kleine waarde voor $(R+R_0)$.

In woorden: de inwendige weerstand van de polariserende spanningsbron moet op ieder moment kleiner zijn dan de differentiële polarisatieweerstand van de meetelektrode, waarvan de polarisatiecurve wordt gemeten *).

*) Door U. F. Franck werd deze stabiliteitsvoorwaarde eveneens afgeleid met behulp van de theorie van de thermodynamica van irreversibele processen. Deze onderzoeker heeft als eerste het algemene belang van deze beschouwingen voor de kinetica van electrodereacties ingezien (23).

1,4. De experimentele verwezenlijking van de potentiostatische meetmethode

Experimenteel is bovenstaande voorwaarde op twee manieren te realiseren:

- a) met behulp van een potentiometerschakeling met zeer lage inwendige weerstand,
- b) met een elektronische potentiostaat.

a) De potentiometerschakeling met zeer lage inwendige weerstand

Deze methode werd voor het eerst toegepast door J. H. Bartlett en L. Stephenson op de meting van het anodische gedrag van ijzer in verdund zwavelzuur (24). De schakeling is in principe gelijk aan die van fig. 1 en is aan de hand van fig. 10 zonder meer te begrijpen. De opstelling bevat twee bijzonderheden welke in fig. 1 niet aanwezig zijn maar die echter juist de potentiostatische eigenschappen veroorzaken.

1. De schuifweerstand R heeft een zeer kleine waarde, 0,1 ohm. Het nadeel hiervan is, dat de stroom door deze weerstand 40 Amp. bedraagt. De schuifweerstand moet daardoor van bijzondere constructie zijn. Hierop wordt in het volgende hoofdstuk, waarin de potentiostatisch opgenomen polarisatiecurve van Fe wordt behandeld, nog teruggekomen.
2. De hulpelectroden, die in fig. 1 van platina zijn, zijn uitgevoerd als twee met elkaar verbonden positieve platen van een normale accubatterij. Daar bij alle experimenten onze elektrolytoplossing uit verdund zwavelzuur bestaat, is dit zonder meer mogelijk. Deze voor het eerst door U. F. Franck ingevoerde verandering garandeert, dat E_k van fig. 3 en 6 inderdaad constant is. De afwijking van de evenwichtspotential van deze accuplatten bij een belasting van 1 Amp. bedraagt slechts enkele mV's.

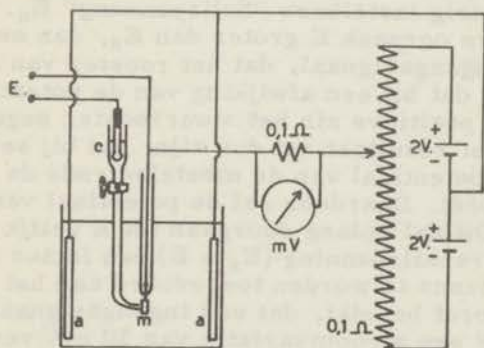


Fig. 10. Potentiostatische opstelling voor het meten van polarisatiecurven.

b) De elektronische potentiostaat

Op het Centraal Laboratorium der Staatsmijnen werd door de

Physische Afdeling een potentiostaat ontwikkeld, die voldeed aan de eisen die daarvoor in het voorgaande werden afgeleid (25). Achteraf bleek, dat ook in Göttingen op het Max Planck Instituut een dergelijke potentiostaat ontwikkeld was, waarmee eveneens op het gebied van de passiviteit, in het bijzonder wat betreft ijzer, werd geëxperimenteerd (26). Het principe van een elektronische potentiostaat is in fig. 11 weergegeven.

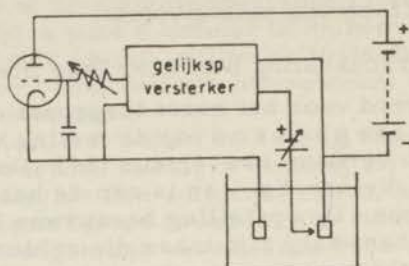


Fig. 11. Principeschema van een elektronische potentiostaat.

De werking van de potentiostaat is als volgt: de stroom door de meetcel wordt geleverd door een spanningsbron van 240 V in serie met een triode of penthode. De triode fungeert als variabele weerstand en regelt de stroom door de cel. De verspanning tussen de EMK gevormd door de referentie-electrode en de meetelectrode en een willekeurig in te stellen EMK, "Sollspannung", wordt toegevoerd aan een gelijkspanningsversterker. Het uitgangssignaal van de versterker bepaalt de potentiaal van het stuurrooster van de triode en dus de weerstand van de triode. De stroom door de meetcel stelt zich zo in, dat de EMK E gevormd door de referentie-electrode en de meetelectrode, gelijk is aan de willekeurig instelbare "Sollspannung" E_s . Is namelijk door één of andere oorzaak E groter dan E_s , dan ontvangt de versterker een ingangssignaal, dat het rooster van de triode dusdanig beïnvloedt, dat bij een afwijking van de potentiaal van de meetelectrode in positieve zin het stuurrooster negatiever wordt en vice versa. Het resultaat zal dus zijn, dat bij een positieve afwijking van de potentiaal van de meetelectrode de stroom door de cel kleiner wordt. Daardoor zal de potentiaal van de meetelectrode afnemen. Dit zal zolang doorgaan tot E gelijk is aan E_s .

Doordat de verschillingspanning ($E_s - E$) een factor $2 \cdot 10^3$ versterkt wordt alvorens te worden toegevoerd aan het stuurrooster van de triode, wordt bereikt, dat een ingangssignaal in de versterker van 1 mV een stroomvariatie van 30 mA veroorzaakt. De inwendige weerstand van de polariserende spanningsbron is dus $1/30$ ohm. Als deze waarde kleiner is dan de weerstand van de meetelectrode, voorgesteld door de helling van de karakteristiek van fig. 8 in het gebied $s - t$, zal inderdaad weer voldaan zijn aan de stabiliteitsvoorwaarde van formule 23 en zal elk punt van de polarisatiecurve een stabiel meetpunt vertegenwoordigen.

Het voordeel van de elektronische potentiostaat boven de

eerstgenoemde methode is behalve de wel bijzonder lage inwendige weerstand die met enige moeite nog kan worden verkleind tot 10^{-3} ohm, het feit, dat de potentiaal constant wordt gehouden tussen de meetelektrode en de referentie-elektrode. Bij de eerstgenoemde methode wordt daarentegen de potentiaal constant gehouden over de gehele meetcel. Als een hulpelektrode gevonden kan worden die een van de stroomsterkte onafhankelijke potentiaal ten opzichte van de oplossing heeft en als de oplossing een weerstand heeft die zeer klein is, kan dus de eenvoudige methode worden gebruikt. Indien dit niet het geval is, is men aangewezen op een elektronische potentiostaat.

Hoofdstuk 2

DE POTENTIOSTATISCHE METHODE TOEGEPAST OP HET ANODISCHE GEDRAG VAN Fe IN 10% -IG H₂SO₄

2,1. Inleiding

Zoals in het vorige hoofdstuk werd uiteengezet, resulteert een niet potentiostatisch uitgevoerde meting van de anodische polarisatiecurve van Fe in zwavelzuur altijd in een curve van het in fig. 5 weergegeven type. Bartlett en Stephenson publiceerden als eersten het resultaat, dat men krijgt, als men een dergelijke meting potentiostatisch uitvoert (24). Hun interpretatie van de aldus verkregen curve was echter nog zeer oppervlakkig. Vrijwel gelijktijdig werden ook door Franck potentiostatische metingen aan Fe verricht (27). Franck vond, dat het totale verloop van de anodische polarisatiecurve kan worden verklaard door aan te nemen, dat bij verhoging van de potentiaal van de Fe-electrode zich achtereenvolgens verschillende oppervlaktehuiden vormen.

Aangezien in een oriënterend onderzoek over het gedrag van Fe-Cr alliages bleek, dat het gedrag van deze legeringen in de passieve toestand veel overeenkomst vertoont met het gedrag van ijzer in de passieve toestand, besloten we de proeven van Franck na te werken en te onderzoeken in hoeverre de met Fe verkregen inzichten over de passiviteit konden worden overgedragen op het passiviteitsprobleem van Fe-Cr alliages.

In de loop van dit onderzoek werden enige bijzonderheden in de anodische polarisatiecurve van Fe opgehelderd, die bij Franck aan de aandacht ontsnapt waren. Deze resultaten zijn, om de logische opbouw van het geheel niet te verstoren, niet afzonderlijk behandeld, maar op de daartoe geschikte plaatsen in de interpretatie van Franck opgenomen.

2,2. Experimenteel

Alle experimenten werden uitgevoerd met de potentiostatische potentiometer-schakeling met zeer lage inwendige weerstand van fig. 10. De batterij, die als spanningsbron diende, bestond uit vier accu's, die tesamen 24 tweevolt's cellen bevatten. Deze werden in twee onderling parallel geschakelde groepen van twaalf gebruikt. Als schuifweerstand diende een buis van roestvrij staal met een uitwendige diameter van 6 mm en een inwendige diameter van 3 mm. De lengte van de buis bedroeg 3,50 m, wat overeenkomt met een weerstand van 0,1 ohm. De buis werd zo goed mogelijk strak gespannen tussen twee klemmen. Het sloopcontact bestond uit een koperen bladveer die met behulp van een soepele gevlochten roodkoperen kabel met de meetcel was verbonden. Het sloopcontact kon zowel met de hand als met behulp van een syn-

chroommotor langs de draad worden verplaatst. In het laatste geval varieerde de electrodepotential E lineair met de tijd. Daar door de schuifweerstand een stroom van 40 Amp. ging moest de buis gedurende de gehele opname gekoeld worden met doorstromend leidingwater. Werd dit nagelaten, dan vormt zich al vrij gauw na het inschakelen van de stroom een oxydehuid op de buis. Dit gaf dan aanleiding tot slecht contact tussen de buis en het sleepcontact, wat onreproduceerbare opnamen zou veroorzaken.

De meetcel werd gevormd door een rechthoekig glazen bakje. Tegen twee zijwanden bevonden zich de beide met elkaar verbonden accuplatten die als kathode dienden. Tussen de beide accuplatten bevond zich de meetelectrode in de niet-geroerde electrolytoplossing. Het bleek nuttig het electrodeoppervlak tijdens de opname door een stereomicroscop gade te slaan. Daartoe was de voorzijde van de meetcel voorzien van een objectglasje, dat met behulp van canada-balsem tegen de glaswand was bevestigd. Hierdoor kon het electrodeoppervlak uitstekend worden gezien en konden zelfs fotografische opnamen worden gemaakt.

De electrolytvlloeistof bestond bij alle opnamen uit 10%-ig zwavelzuur, dat niet geroerd werd. De aanwezigheid van uit de lucht opgeloste zuurstof bleek geen invloed op de resultaten uit te oefenen. De meetelectrode bestond uit draad van 1 mm doorsnede. Een stukje van 2 à 3 cm lengte werd op zodanige wijze in een glasbuis gekit, dat een lengte van 1 cm vrijbleef. Als kitmateriaal werd polytheen gebruikt, dat zich bij verwarmen zeer goed laat verwerken. De randzone tussen het polytheen en het electrodeoppervlak werd zo klein mogelijk gehouden, daar in eventuele barstjes in het polytheen juist in deze randzone concentratieverschillen kunnen ontstaan, die onreproduceerbaarheid van de meting zouden veroorzaken.

Als electrodemateriaal werd carbonylijzer gebruikt, dat gedurende een uur in zuivere waterstof en vervolgens gedurende eenzelfde tijd in hoogvacuum werd gegloeid bij een temperatuur van 850 °C. Hierdoor werden alle opgeloste gassen uit het metaal verwijderd.

De potentiaal van de meetelectrode werd gemeten ten opzichte van een verzadigde calomelelectrode. Daar de aanwezigheid van Cl^- -ionen in het zwavelzuur complicaties zou veroorzaken, werd de calomelelectrode met de meetcel verbonden via een vloeistofbrug waarin zich een ongevette kraan bevond. Op deze wijze bestond een voldoende electrolytisch contact tussen de verzadigde KCl-oplossing van de calomelelectrode en het zwavelzuur van de meetcel, zonder dat het zwavelzuur door Cl^- -ionen verontreinigd kon worden.

De stroomsterkte door de meetcel kon tegelijkertijd met het potentiaalverschil tussen de calomelelectrode en de meetelectrode op een lusoscillograaf als functie van de tijd geregistreerd worden. Indien gebruik werd gemaakt van de eerder genoemde synchroommotor en dus de potentiaal van de meetelectrode lineair met de tijd aangroeide, registreerde de oscillograaf direct het dynamische E-i diagram.

Een andere manier van registreren resulteerde in het zogenaamde statische E-i diagram. Hiertoe werd bij elke waarde van E gewacht tot de stroomsterkte constant was geworden.

2,3. De met behulp van de potentiostatische meetmethode bepaalde polarisatiecurve van Fe in 10%-ig H_2SO_4

In fig. 12 is de dynamisch opgenomen polarisatiecurve weergegeven van Fe in 10 %-ig zwavelzuur (lijn b). De potentiaal van de Fe-electrode werd met een constante snelheid verhoogd van -250 mV tot +2000 mV. (In het vervolg zullen alle potentialen worden opgegeven ten opzichte van de normaal-waterstofelectrode).

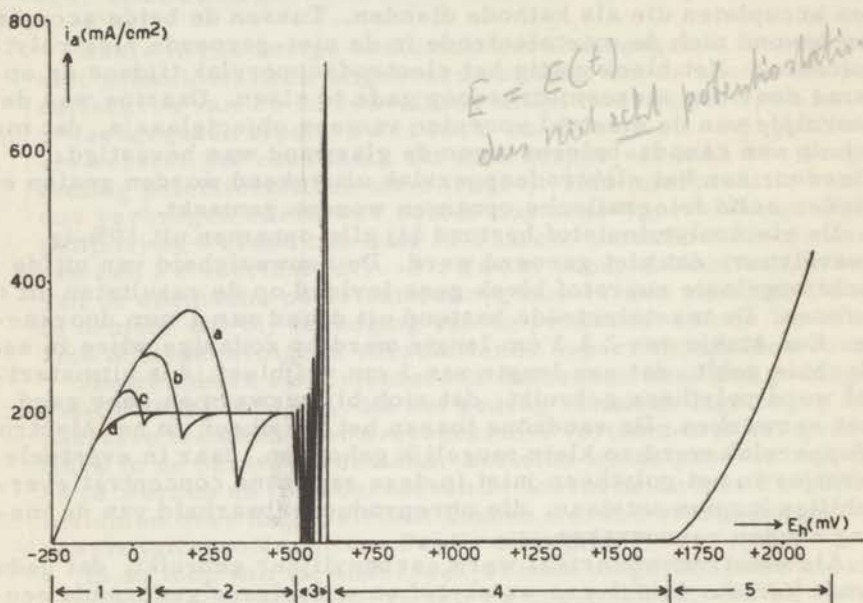


Fig. 12. Dynamisch opgenomen polarisatiecurven van Fe in 10 %-ig H_2SO_4 .
a, b en c door verhoging van de potentiaal met constante snelheid,
d bij verlaging van de potentiaal.

De curven a en c stellen de gemeten polarisatiecurven voor, verkregen bij sneller resp. langzamer doorlopen van dit potentiaalgebied. Zoals uit fig. 12 blijkt, is de vorm van de polarisatiecurve in het gebied tussen -100 mV en +500 mV afhankelijk van deze snelheid. Tevens blijken in dit gebied hysteresisverschijnselen op te treden. Lijn d stelt namelijk de polarisatiecurve voor die verkregen is door continue verlaging van de potentiaal van +2000 mV tot -250 mV. Deze blijkt geen maximum en minimum te doorlopen in het gebied tussen -100 mV en +500 mV en is tevens onafhankelijk van de snelheid waarmee de potentiaal verlaagd wordt.

Voor de systematische verklaring van het verband tussen E en i zullen we de curve indelen in vijf potentiaalgebieden die, zoals zal blijken, ieder een bepaalde electrodereactie representeren.

2.4. Het gedrag van geïsoleerd Fe in 10%-ig H_2SO_4

Bij -250 mV is de stroomsterkte door de meetcel nul. Door het microscoop bezien blijkt echter de Fe-electrode gas te ontwikkelen en zoals uit gewichtsanalytische bepalingen blijkt, lost het ijzer op in het zwavelzuur. Dit kan als volgt met behulp van de theorie van het vorige hoofdstuk worden verklaard.

Volgens Bonhoeffer (28) is de normaal-potentiaal van de reactie $Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2e$ gelijk aan -440 mV. Als we aannemen, dat de concentratie van de Fe^{++} -ionen in het zwavelzuur 10^{-5} grion/l. bedraagt, volgt uit formule 1, 12:

$$E_{Fe} = -0,440 + 0,0295 \log 10^{-5} = -0,59 \text{ V}$$

De reactie $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ die eveneens aan het oppervlak van een Fe-electrode kan plaatsvinden, heeft bij een H_2 -druk van 1 atm. en een pH van ~ 0 een evenwichtspotentiaal van 0 mV.

Volgens deze potentialen zal dus een Fe-electrode in 10 %-ig zwavelzuur een kortgesloten galvanische cel vormen met een open klemspanning van 590 mV. De reactie $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$ zal dus naar rechts verlopen en daarbij tot een meer positieve potentiaal gepolariseerd worden dan de evenwichtspotentiaal van -590 mV, terwijl op andere delen van het Fe-oppervlak de reactie $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ zal plaatsvinden die gepolariseerd zal zijn tot een meer negatieve potentiaal dan de evenwichtspotentiaal van 0 mV (fig. 13).

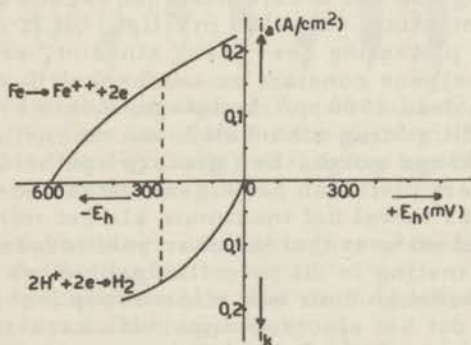


Fig. 13. Gecombineerd anodisch en kathodisch polarisatiediagram van actief ijzer.

In de stationnaire toestand zal de reactie $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$ met een bepaalde snelheid naar rechts verlopen bij een potentiaal van -250 mV, terwijl de reactie $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ met dezelfde snelheid eveneens naar rechts zal verlopen bij dezelfde potentiaal van -250 mV. De totaal-reactie is: $Fe + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2$.

Ofschoon de stroomsterkte door de meetcel dus nul is, blijkt het ijzer door middel van zogenaamde lokalelementen op te lossen onder H_2 -ontwikkeling.

- 2,5. Het gedrag van Fe in 10 %-ig H_2SO_4 in gebied 1 van de polarisatiecurve ($E_h = -250$ mV tot + 100 mV)

Als de potentiaal hoger wordt dan -250 mV zien we in fig. 13, dat de snelheid van de reactie $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ afneemt en de snelheid van de reactie $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ toeneemt. De electronen die bij de tweede reactie vrijkomen, worden nu niet meer alle verbruikt door de eerste reactie, zoals bij -250 mV het geval was, maar een gedeelte van de electronen vloeit door de uitwendige keten naar de accuplaten die als hulpelectroden in de meetcel dienst doen en waaraan de reactie $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{--} + 2e \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ plaatsvindt.

Inderdaad zien we door het microscoop, dat bij geleidelijke verhoging van de potentiaal de H_2 -ontwikkeling minder wordt en bij ~ 0 mV vrijwel geheel opgehouden is. Daar de gevormde Fe^{++} -ionen het soortelijk gewicht van de oplossing vlak bij de electrode verhogen, zien we daar dichtheids-"schlieren" omlaag gaan. In het gebied 1 resulteert dus de anodische reactie in $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$.

- 2,6. Het gedrag van Fe in 10 %-ig H_2SO_4 in gebied 2 van de polarisatiecurve ($E_h = +100$ mV tot +400 mV)

Bij de overgang van het eerste naar het tweede gebied die voor curve b bij een potentiaal van +100 mV ligt, blijkt uit fig. 12, dat de stroomsterkte plotseling zeer sterk afneemt, een minimum doorloopt en vervolgens constant en onafhankelijk van de potentiaal wordt totdat deze +500 mV bedraagt. Zoals eveneens in fig. 12 te zien is, is dit gedrag afhankelijk van de snelheid waarmee de potentiaal verhoogd wordt. Een grotere snelheid van potentiaalverhoging verandert niets aan het algemene karakter van de polarisatiecurve, maar zowel het maximum als het minimum worden meer uitgesproken en verschuiven naar positievere potentialen.

Als tijdens de meting in dit potentiaalgebied het electrodeoppervlak wordt bekeken door een microscoop met polarisatieinrichting blijkt, dat het electrodeoppervlak karakteristieke veranderingen ondergaat, die een duidelijke samenhang vertonen met het gedrag van de stroomsterkte.

Op het moment dat de stroomsterkte begint te dalen, begint op het electrodeoppervlak de vorming van een huid die duidelijk dubbelbrekende eigenschappen vertoont. Opvallend is, dat de vorming van deze huid daar begint, waar de grootste concentratie aan ferro-ionen verwacht mag worden en wel aan het laagste punt van de verticaal staande electrode of onder de dicht bij de electrode eindigende Haber-Luggin capillair. Deze dubbelbrekende huid breidt zich met een bepaalde snelheid over het electrodeoppervlak uit en bedekt de gehele electrode als de stroomsterkte de minimumwaarde bereikt heeft. Gedurende deze uitbreiding verandert echter het aanzien van de dubbelbrekende huid. Daar waar de huid het eerst gevormd werd, begint het verschijnsel van

dubbele breking te vervagen. Zoals later zal blijken, is dit slechts afhankelijk van de tijd. Overal waar de dubbelbrekende huid enige seconden oud is, treedt het vervagen van de dubbelbrekende eigenschappen op.

Daar de primaire dubbelbrekende huid zich met een zekere snelheid over de electrode uitbreidt, lijkt het alsof zich een dubbelbrekende zône over de electrode uitbreidt, gevolgd door de vorming van een tweede nauwelijks zichtbare huid.

Het meest opvallend is echter de hierop volgende oppervlakteverandering. Daar waar de door dubbele breking ontstane kleuren bijna geheel verdwenen zijn, dus ook weer daar waar de primaire huid het eerst gevormd werd, krijgt het electrodeoppervlak een zilverachtig matglanzend aanzien. Ook dit verschijnsel blijkt weer uitsluitend een functie van de tijd te zijn, d. w. z. overal waar de primaire huid enige tijd oud is en dus ondertussen een vervagen van de dubbele breking heeft plaats gevonden, krijgt de electrode het matglanzende aanzien. Deze matglanzende oppervlaktestructuur blijkt de definitieve oppervlaktetoestand te zijn behorende bij het gebied van constante stroomsterkte in het tweede gedeelte van de polarisatiecurve.

De opeenvolgende fasen van de electrode-oppervlaktetoestand zijn schematisch weergegeven in fig. 14.

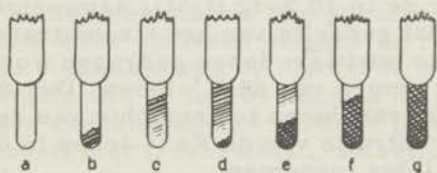


Fig. 14. Opeenvolgende oppervlaktetoestanden van een Fe-electrode in 10 %-ig H_2SO_4 bij verhoging van de potentiaal.

- a) Volledig onbedekte electrode bij lagere potentialen dan het maximum in de E-i curve.
- b) Electrode gedeeltelijk bedekt met de dubbelbrekende huid bij potentialen direct na het maximum.
- c) Electrode voor het grootste gedeelte bedekt met de dubbelbrekende huid die aan de onderzijde reeds begint te vervagen.
- d) Electrode bijna geheel bedekt met de dubbelbrekende huid die voor een groot gedeelte vervaagd is en aan de onderzijde reeds is overgegaan in de matglanzende oppervlaktestructuur.
- e) Electrode geheel bedekt met de dubbelbrekende huid die voor het grootste gedeelte vervaagd is, terwijl een belangrijk gedeelte is overgegaan in de matglanzende oppervlaktestructuur, bij een potentiaal die overeenkomt met het minimum in de stroomsterkte.
- f) Electrode voor het grootste gedeelte overgegaan in de matglanzende oppervlaktetoestand, terwijl de rest nog bedekt is met de nu geheel vervaagde dubbelbrekende huid, bij potentialen direct na het minimum in de stroomsterkte.

g) Electrode geheel in de matglanzende oppervlaktetoestand bij potentialen overeenkomende met het gebied van constante stroomsterkte in het tweede gedeelte van de polarisatiecurve.

Zoals reeds eerder opgemerkt is, zijn al deze opeenvolgende oppervlaktetoestanden een functie van de tijd en slechts indirect afhankelijk van de potentiaal. Als de potentiaal van de Fe-electrode met een bepaalde snelheid verhoogd wordt tot de waarde die overeenkomt met het maximum in de stroomsterkte en als vervolgens deze potentiaal constant wordt gehouden, hetgeen dank zij de potentiostatische meetapparatuur mogelijk is blijkt, dat de stroomsterkte als functie van de tijd op dezelfde manier varieert als is aangegeven in fig. 12; d. w. z. de stroomsterkte daalt, doorloopt een minimum en wordt vervolgens constant. Verder blijkt, dat ook de diverse oppervlaktetoestanden op dezelfde manier worden doorlopen als in fig. 14.

Zowel het elektrische als het visuele gedrag van de Fe-electrode in dit gebied kan op de hiernavolgende wijze verklaard worden: zoals in het begin van dit hoofdstuk werd duidelijk gemaakt, neemt bij verhogen van de potentiaal van 0 tot $\sim +100$ mV de snelheid van de reactie $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e$ toe. De gevormde Fe^{++} -ionen die in het grensvlak electrode-oplossing ontstaan, zullen door diffusie, migratie en convectie afgevoerd worden naar de "bulk" van de oplossing. Door de in 10 %-ig H_2SO_4 aanwezige grote overmaat van H^+ -ionen, zal dat gedeelte van het stroomtransport in de oplossing, dat door de positieve ionen gedragen wordt, vrijwel geheel voor rekening komen van de H^+ -ionen. Dus de migratie van Fe^{++} -ionen is te verwaarlozen ten opzichte van de diffusie en de convectie. De concentratie van de Fe^{++} -ionen in de grenslaag vlak bij de electrode zal dus toenemen.

Bij een bepaalde potentiaal die afhankelijk is van de diffusie- en convectie-omstandigheden en die dus in de stationnaire toestand bij een niet-geroerde oplossing een bepaalde waarde heeft, zal de concentratie van de ferro-ionen in de grenslaag zo groot zijn geworden, dat het oplosbaarheidsproduct van de verbinding $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ overschreden wordt. Zoals later zal blijken, moet hierbij rekening worden gehouden met een aanzienlijke kristallisatievertraging, zodat de ferro-ionenconcentratie groter moet worden dan overeenkomt met het oplosbaarheidsproduct van $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Aan de onderzijde van de electrode, waar de concentratie van de ferro-ionen het grootst is, zal dus ferrosulfaat uitkristalliseren. Daar deze verbinding optisch dubbelbrekende eigenschappen heeft ligt het voor de hand aan te nemen, dat de waargenomen dubbele breking aan de vorming van FeSO_4 moet worden toegeschreven. Zodra de vorming van deze huid die een niet-geleider is, begint, moet onderscheid worden gemaakt tussen:

1. De gemeten schijnbare stroomsterkte per cm^2 totaal electrodooppervlak i_s .
2. De ware stroomsterkte per cm^2 onbedekt electrodooppervlak i_w .

Als we op het moment, dat de vorming van het ferrosulfaat begint de potentiaal constant houden, zal ook i_w constant blijven. De vorming van de ferro-ionen zal dus op de nog onbedekte opper-

vlakke met dezelfde snelheid doorgaan. Daar de kristallisatievertraging door de aanwezigheid van kristalkiemen opgeheven wordt, zal de oplossing in de grenslaag, daar waar het ferrosulfaat nog niet gevormd is, oververzadigd zijn en het ferrosulfaat zal zich dus langs de electrode uitbreiden met een snelheid die groter is naarmate de oververzadiging groter is. Tegelijk met de uitbreiding van het ferrosulfaat zal i_s dalen. Volgens dit mechanisme is het dus eenvoudig in te zien, dat tengevolge van de optredende kristallisatievertraging, bij grotere snelheid van potentiaalverhoging het maximum hoger wordt, dat dit maximum naar hogere potentialen verschuift en dat de stroomsterkte sneller afvalt.

Daar waar de ferrosulfaathuid de electrode bedekt, vindt de electrodeactie $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$ niet meer plaats. Het ferrosulfaat zal dus weer oplossen in het zwavelzuur met een snelheid die bepaald wordt door de heersende diffusie- en convectieomstandigheden. In eerste instantie zal de primaire huid dus dunner worden. Daar voor het waarnemen van de dubbele breking een zekere dikte van de ferrosulfaathuid nodig is, is het begrijpelijk, dat gedurende het weer oplossen van deze huid de dubbele breking begint te vervagen.

Zodra de ferrosulfaathuid zover opgelost is, dat ergens een porie ontstaat (door de onregelmatigheden in het electrodeoppervlak zal de huid niet overal even dik zijn en niet overal even snel oplossen), treedt echter een nieuwe complicatie op. De Fe-electrode zal in de porie weer oplossen volgens de reactie $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$. Daar de potentiaal van de electrode nog steeds constant is, zal de concentratie van de ferro-ionen in de porie weer aangroeien, totdat deze concentratie zo groot is geworden, dat de porie weer dichtgroeit met ferrosulfaat. Ditzelfde proces zal zich echter ook elders afspelen. De primair dichte en vrij dikke ferrosulfaathuid zal dus na enige tijd overgaan in een poreuze vrij dunne ferrosulfaathuid. Volgens de waarnemingen van fig. 14 vindt dit reeds plaats voordat de primaire huid de electrode geheel bedekt, hetgeen eveneens klopt met het optredende minimum in de E-i curve.

In de uiteindelijk stationnaire toestand is de electrode bedekt met een poreuze huid. Iedere porie heeft echter op zichzelf een vrij korte levensduur. Zodra een porie ontstaan is, zal deze weer dichtgroeien en zodra een gedeelte van de electrode volledig bedekt is, zal daar het ferrosulfaat weer oplossen tot er wederom een porie ontstaan is. In fig. 15 is een gedeelte van het electrodeoppervlak met verschillende ontwikkelingsstadia van de poriën schematisch weergegeven.

Zoals in fig. 15 reeds is aangegeven, is dit poriënmechanisme indirect verantwoordelijk voor de matglanzende oppervlaktestructuur die, zoals in fig. 14 te zien is, de uiteindelijke stationnaire toestand vertegenwoordigt. Daar waar namelijk een porie ontstaan is, zal het metaal aan de basis van de porie oplossen. In het metaal zal daar ter plaatse dus een putje ontstaan,

Daar de poriën zich over de gehele oppervlakte uitbreiden, zal het oorspronkelijk gladde electrodeoppervlak overgaan in een op een bijzondere wijze geëtsd oppervlak. Zoals ook in het volgende blijkt, is deze "macro-etsing" de directe oorzaak van het mat-

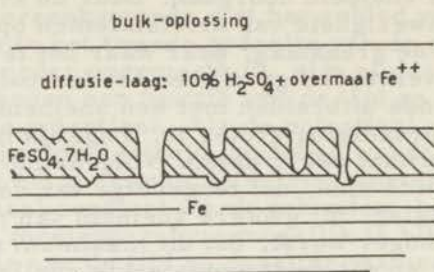


Fig. 15. Schematische voorstelling van het Fe-electrodeoppervlak in de toestand met constante i_s in het tweede gedeelte van de polarisatiecurve.

glanzende aanzien van het electrodeoppervlak. In die toestand is de electrode wel bedekt met een huid, maar deze is zo dun, dat door de huid heen het metaaloppervlak wordt gezien. Zou namelijk het ferrosulfaat zelf als huid de matglanzende toestand veroorzaken, dan zou het aanzien van de electrode zeker veranderen als de electrode uit de oplossing werd genomen en vervolgens de ferrosulfaathuid verwijderd werd door spoelen met gedestilleerd water. Het blijkt echter, dat de matglanzende oppervlaktetoestand bij een dergelijke behandeling niet verandert.

In foto 1a is een electronenmicroscopische replica-opname weergegeven van het metaaloppervlak in de onbedekte toestand behorende bij een potentiaal vóór het maximum in de polarisatiecurve. De andere foto 1b laat dezelfde electrode zien nu echter met de matglanzende oppervlaktestructuur, verkregen door de electrode gedurende enige minuten in de oplossing te houden bij een potentiaal van +250 mV overeenkomende met de stationnaire toestand bij een constante stroomsterkte van 200 mA/cm². De electrode werd daarna uit de oplossing verwijderd, gespoeld met water en azijnzuur en vervolgens gedroogd met absolute alcohol. Duidelijk zijn de putjes te zien die aan de basis van de poriën zijn ontstaan.

Als in de stationnaire toestand het electrodeoppervlak in de oplossing door het microscoop wordt bekeken, valt direct een bijzonderheid op. Aan het oppervlak van de electrode is een soort macro-Brownse-beweging waar te nemen. Bartlett die dit verschijnsel als eerste waarnam, vergeleek het electrodeoppervlak in deze toestand met een mierenhoop op grote afstand gezien (24). (Dit verschijnsel, dat altijd op blijkt te treden als een electrode bedekt is met een goed oplosbare, niet-ionengeleidende huid, wordt veroorzaakt door het poriënmechanisme.) Op een plek waar een porie ontstaat lost het ferrosulfaat met eindige snelheid op. Daar ter plaatse moet dus onderverzadiging heersen. Op een plek waar een porie dichtgroeit moet daarentegen oververzadiging heersen. Het duidelijk waar te nemen "gewriemel" wordt waarschijnlijk veroorzaakt door deze statistisch verdeelde dichtheidsverschillen in de diffusie laag.

Bij verdere verhoging van de potentiaal tot $\sim +500$ mV verandert het aanzien van de electrode niet meer terwijl, zoals reeds eerder werd opgemerkt, de stroomsterkte eveneens constant en onafhankelijk van de potentiaal blijft. In het gehele gebied van constante i_s is duidelijk het "wriemelen" waar te nemen wat, als de voorgaande verklaring juist is, aangeeft, dat de electrode in dit gehele gebied met de poreuze huid bedekt is.

Zoals nu zal blijken, is juist deze poreuze ferrosulfaathuid de oorzaak van het constant blijven van de stroomsterkte. Het moet namelijk nogmaals opgemerkt worden, dat de gemeten stroomsterkte de schijnbare stroomsterkte voorstelt. De ware stroomsterkte per cm^2 onbedekt electrodeoppervlak blijft zeker niet constant. Zoals reeds in hoofdstuk 1 ter sprake is gekomen, is de ware stroomsterkte in het gebied van -250 mV tot $+500$ mV bij benadering een lineaire functie van de potentiaal. Door een speciale techniek was het mogelijk de ware stroomdichtheid in dit potentiaalgebied te meten. Hiertoe werd, uitgaande van de toestand bij -250 mV bij welke potentiaal de electrode dus onbedekt is, de stroomsterkte spronggewijze verhoogd tot een bepaalde waarde. De verhoging van de potentiaal die hiervan het gevolg is, werd geregistreerd op een traagheidsloos instrument (kathodestraaloscillograaf). Het zal duidelijk zijn, dat de piekwaarden van de potentiaal en de stroomsterkte op deze wijze de $E - i_w$ curve vertegenwoordigen. In fig. 16 is het resultaat van deze metingen weergegeven tezamen met de $E - i_s$ polarisatiecurve.

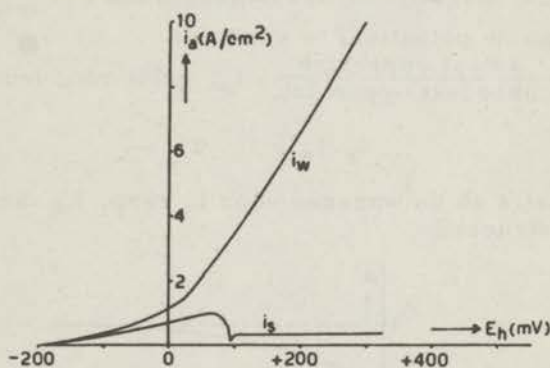


Fig. 16. De twee polarisatiecurven van een Fe-electrode in 10 %-ig zwavelzuur.
 a) $E - i_w$ curve.
 b) $E - i_s$ curve.

De verklaring van het constant blijven van i_s in het gebied van $+100$ mV tot $+500$ mV ligt nu voor de hand. Kennelijk gaat een verhoging van de potentiaal gepaard met een kleiner worden van het onbedekte electrodeoppervlak, dus met een kleiner worden van de poriën in de sulfaathuid. Het ferrosulfaat lost steeds op in het zwavelzuur met een constante, van de potentiaal onafhankelijke snelheid die geheel bepaald wordt door de heersende diffusie-

en convectieomstandigheden. Indien i_w bij een bepaalde potentiaal zo groot zou zijn, dat de totale vorming van Fe^{++} -ionen door de reactie $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e$ in de poriën groter was dan de hoeveelheid Fe^{++} -ionen die door diffusie en convectie uit de grenslaag wordt verwijderd, zou de Fe^{++} -ionenconcentratie in de grenslaag aangroeien. Hierdoor zou zoveel ferrosulfaat uitkristalliseren (overeenkomende met een verkleining van de poriën en dus met een vermindering van de totale over het gehele oppervlak gesommeerde opbrengst van de reactie $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e$), dat de hoeveelheden wegdiffunderende en gevormde Fe^{++} -ionen weer gelijk zouden worden. Een verhoging van de potentiaal heeft dus automatisch een verkleining van de poriën tengevolge en vice versa, hetgeen door de in het gehele gebied gelijk blijvende diffusiesnelheid van de Fe^{++} -ionen in de grenslaag automatisch een in het gehele gebied constant blijvende i_s veroorzaakt.

Als deze verklaring juist is, zou i_s in dit gebied sterk afhankelijk moeten zijn van de mate waarin de oplossing geroerd wordt. Inderdaad wordt i_s groter met toenemende roersnelheid. Tevens vertoont i_s in dit gebied, indien sterk geroerd wordt, als functie van de tijd een zeer onregelmatig schommelen om de stationnaire waarde (frequentie ~ 1 Hz), zoals karakteristiek is voor een zogenaamde grensstroom, welks waarde bepaald wordt door een diffusieproces (29). (Dit verschijnsel wordt veroorzaakt door turbulentie aan het electrodeoppervlak.) Uit de gegevens van fig. 16 is het direct mogelijk de bedekkingsgraad $\alpha = \frac{\text{bedekt oppervlak}}{\text{totaal oppervlak}}$ als functie van de potentiaal te vinden.

Daar $i_w = \frac{\text{totaal oppervlak}}{\text{onbedekt oppervlak}} \cdot i_s$, geldt voor iedere potentiaal

$$i_s/i_w = 1 - \alpha.$$

Met deze relatie en de waarden voor i_s resp. i_w van fig. 16 is fig. 17 geconstrueerd.

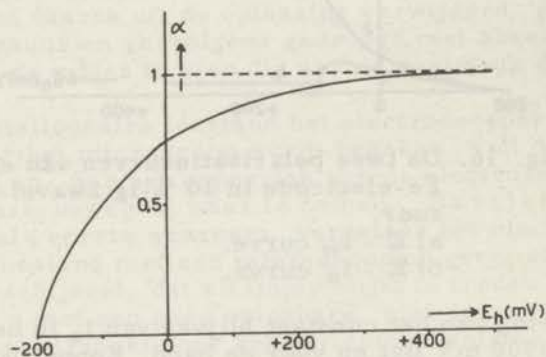


Fig. 17. Verband tussen de potentiaal en de bedekkingsgraad α in het gebied waar de electrode bedekt is met een poreuze sulfaathuid.



a



b

Foto 1

Electronen-microscopische replica-opname van het Fe-oppervlak

a) bij $E = +50$ mV

b) bij $E = +250$ mV

Vergroting: 7200 x.

The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem. It is shown that the problem is well-posed in the sense of Hadamard. The second part is devoted to the construction of the solution. The third part is devoted to the numerical solution of the problem. The fourth part is devoted to the numerical solution of the problem. The fifth part is devoted to the numerical solution of the problem.



The figure shows the results of the numerical solution of the problem. The figure shows the results of the numerical solution of the problem. The figure shows the results of the numerical solution of the problem.

Figure 1. Numerical solution of the problem. The figure shows the results of the numerical solution of the problem. The figure shows the results of the numerical solution of the problem. The figure shows the results of the numerical solution of the problem.

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

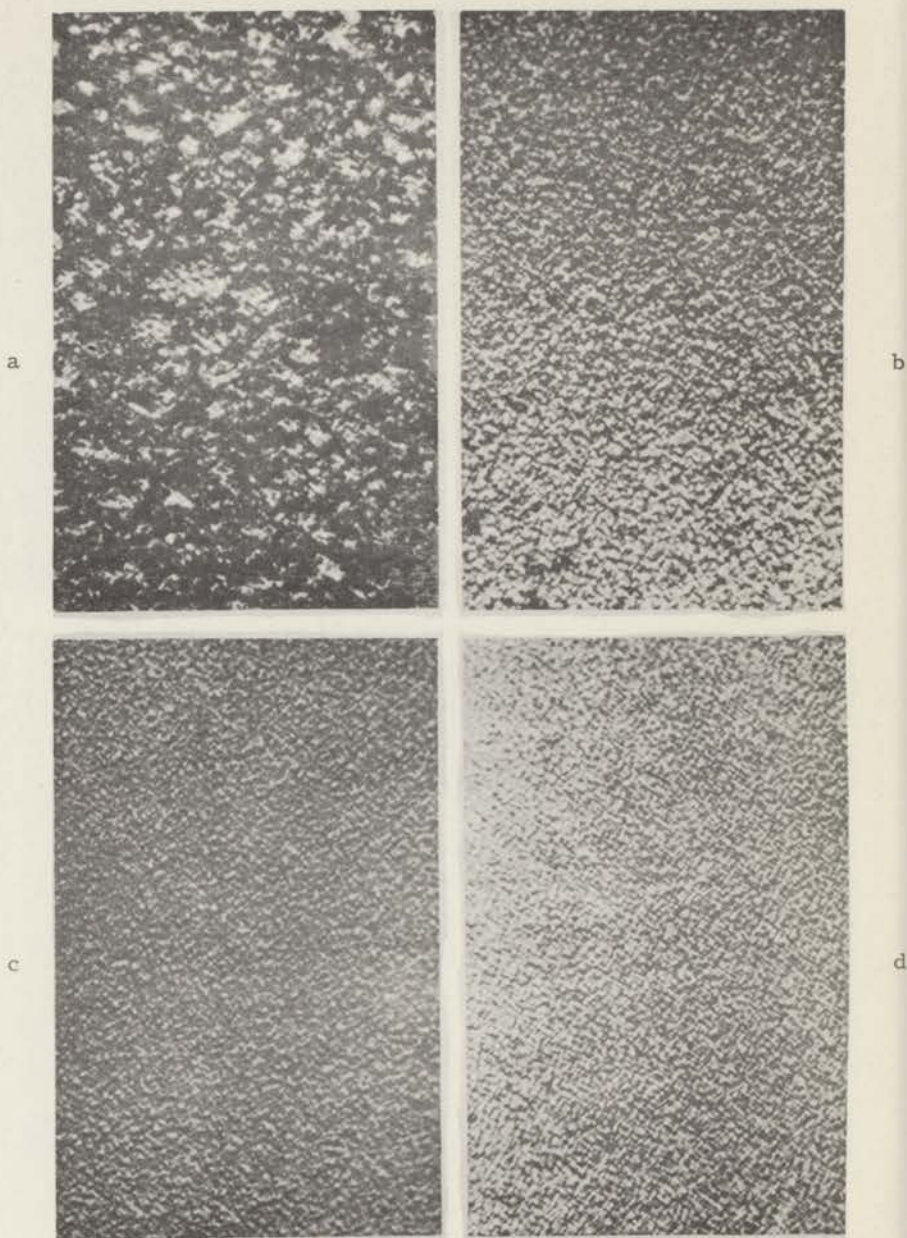


Foto 2. Microfoto's van een Fe-oppervlak dat als electrode bedekt is geweest met een poreuze sulfaathuid.
a) $E = +150$ mV. b) $E = +230$ mV, c) $E = +340$ mV, d) $E = +440$ mV. Vergroting 1200 x.

Inderdaad blijkt dat bij toenemende potentiaal de bedekkingsgraad groter wordt en dus het aantal en/of de diameter van de poriën kleiner wordt. Daar het microscopische beeld in dit gebied niet veel verandering ondergaat, is het waarschijnlijk, dat de diameter van de poriën kleiner wordt.

Foto's 2a, b, c en d geven een indirect bewijs voor het voorgestelde mechanisme. Volgens de electronenmicroscopische opname (foto 1b) krijgthet oppervlak van een Fe-electrode, indien deze bedekt is met de poreuze sulfaathuid, een soort macro-etsing veroorzaakt door de putjes aan de basis van de poriën. Een kleiner worden van de poriën moet nu ook een kleiner worden van de diameter van de putjes en dus een fijnere macroetsing veroorzaken. Dit effect is in de foto's duidelijk te zien. Foto 2a vertoont een opname van het Fe-electrodeoppervlak bij een vergroting van 1200 x, nadat de electrode in de stationnaire toestand bij een potentiaal van +150 mV uit de oplossing is genomen, gespoeld met water en azijnzuur en gedroogd met alcohol. Foto's 2b, c en d vertonen opnamen van dezelfde electrode, bij dezelfde vergroting, op dezelfde wijze behandeld, echter bij resp. +230 mV, +340 mV en +440 mV uit de oplossing genomen. Duidelijk is te zien, dat de reliëfstructuur van het oppervlak met groter wordende potentiaal fijner wordt, en wel kwalitatief geheel in overeenstemming met het verloop van de bezettingsgraad in fig. 17.

Uit fig. 12 blijkt, dat het maximum en het minimum in de $E-i_s$ curve bij de teruggaande opname, d. w. z. bij verlaging van de potentiaal, niet optreden. Aangezien beide toe te schrijven zijn aan kristallisatievertraging is dit zonder meer duidelijk.

Resumerend kunnen we dus zeggen, dat de anodische reactie in het tweede gebied bestaat uit $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$, echter niet zoals in het eerste gebied het geval was met een onbedekte electrode, maar met een electrode die als functie van de potentiaal bedekt is met een min of meer poreuze huid van ferrosulfaat.

Er rest nu nog de vraag waaraan de hoge potentiaal van de electrode is toe te schrijven, m. a. w. of deze veroorzaakt wordt door diffusie-, activerings- of reactiepolarisatie. Zoals uit het voorgaande blijkt is de constante schijnbare stroomsterkte i_s in het gebied waar de electrode bedekt is met de poreuze sulfaathuid toe te schrijven aan de in dit gebied constante oplosnelheid van het sulfaat. Deze wordt op zijn beurt weer bepaald door diffusie en convectie, zodat het op het eerste gezicht lijkt, dat we hier met diffusiepolarisatie te maken hebben. Volgens formule 1, 19 kunnen we echter de potentiaal van een Fe-electrode voorstellen door

$$E = [-440 + 30 \log a_{Fe^{++}}] mV.$$

Een gemeten electrodepotentiaal van +440 mV zou volgens deze formule betekenen, dat $a_{Fe^{++}} = 10^{29}$ grion/l. Behalve dat een dergelijke concentratie onmogelijk is, is de uitkomst bovendien in strijd met de voorwaarde, dat de Fe^{++} -ionenconcentratie in de diffusiegrenslaag moet voldoen aan het oplosbaarheidsproduct van $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Een ruwe schatting hiervan geeft voor de verzadigingsconcentratie van de Fe^{++} -ionen $\sim 1,3$ grion/l (17). Op grond van deze gegevens is dus diffusiepolarisatie uitgesloten.

Juist met het oog op het poriënmechanisme moet hier echter aan activeringspolarisatie worden gedacht, dus een polarisatie waarbij de elektronenovergang van de reactie $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ snelheidsbepalend is. Van belang is in dit verband dat de reactie $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ aan het onbedekte oppervlak kinetisch niet in de stationnaire toestand verkeert. Zodra een porie gevormd wordt, begint de vorming van ferro-ionen. Zodra echter de ferro-ionenconcentratie $\sim 1,3$ grion/l is, sluit de porie zich weer. Gemiddeld over de gehele oppervlakte beantwoordt de electrode dus precies aan de omstandigheden waaronder de opnamen van fig. 16 zijn gemaakt.

Alvorens over te gaan tot het derde gebied van de polarisatiecurve moet nog een verschijnsel genoemd worden waarvan de consequenties nog niet geheel duidelijk zijn. Als aan het zwavelzuur waarin zich de ijzerelectrode tijdens de opname bevindt, een geringe hoeveelheid rhodanide wordt toegevoegd blijkt uit de optredende rode kleur, dat te beginnen bij +250 mV het anodisch product voor een gering gedeelte uit ferri-ionen bestaat en dat bij stijgende potentiaal dit gedeelte groter wordt, ofschoon de overmaat van de gevormde ionen toch steeds uit ferro-ionen blijft bestaan. De verklaring hiervoor is waarschijnlijk eenvoudig. Volgens de thermodynamica moet men bij het beschouwen van een Fe-electrode die zich in een oplossing van zijn ionen bevindt rekening houden met drie evenwichten. Het eerste is het reeds genoemde evenwicht:



met als evenwichtsvoorwaarde:

$$E = [-440 + 30 \log a_{\text{Fe}^{2+}}] \text{ mV}. \quad (2)$$

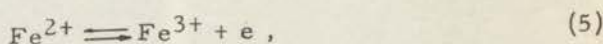
Naast ferro-ionen moet men echter ook rekening houden met ferri-ionen. Hiervoor geldt het evenwicht:



met als evenwichtsvoorwaarde:

$$E = [-45 + 19,8 \log a_{\text{Fe}^{3+}}] \text{ mV}. \quad (4)$$

Het derde evenwicht is dat tussen de ferro- en ferri-ionen:



met als evenwichtsvoorwaarde:

$$E = [+746 + 59 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}] \text{ mV}. \quad (6)$$

Formule 6 drukt uit, dat bij elke potentiaal een bepaalde verhouding bestaat tussen de ferro- en ferri-ionenconcentratie, die bij +746 mV gelijk is aan 1. Rhodanide reageert zichtbaar op een ferri-ionenconcentratie van $\sim 10^{-7}$ grion/l. Aannemende dat de

ferro-ionenconcentratie vlak bij de electrode ~ 1 grion/l bedraagt zou dit betekenen dat een Fe-electrode die bij +250 mV anodisch oplost, bij deze concentratie van de ferro-ionen inderdaad voor een zodanig gedeelte ferri-ionen zou vormen, dat de concentratie hiervan $\sim 10^{-8}$ grion/l bedraagt. Op zuiver thermodynamische gronden is het dus begrijpelijk, dat te beginnen bij +250 mV rhodanide zichtbaar rood gekleurd wordt door een anodisch oplossen van de Fe-electrode en dat bij hogere potentialen de rode kleur sterker en dus de ferri-ionenconcentratie groter wordt.

2,7. Het gedrag van Fe in 10%-ig H_2SO_4 in gebied 3 van de polarisatiecurve ($E_h = +400$ mV tot +550 mV)

In het derde potentiaalgebied, dat zich als de opname potentiostatisch wordt uitgevoerd van +400 mV tot +550 mV uitstrekt, treden zoals in fig. 12 te zien is stroomfluctuaties op die het typische karakter hebben van relaxatietrillingen. De amplitude en de frequentie van deze trillingen zijn een functie van de potentiaal. Bij stijgende potentiaal wordt de amplitude groter en de frequentie kleiner. Als men m. b. v. de potentiostatische meetmethode de potentiaal van de electrode bij een waarde tussen +400 mV en +550 mV constant houdt blijkt, dat deze trillingen stabiel in de tijd zijn en bij iedere potentiaal een bepaalde frequentie en amplitude hebben. Een voorbeeld geeft fig. 18 waarin een opname is weergegeven van de stroomfluctuaties die bij een potentiaal van +510 mV optreden.

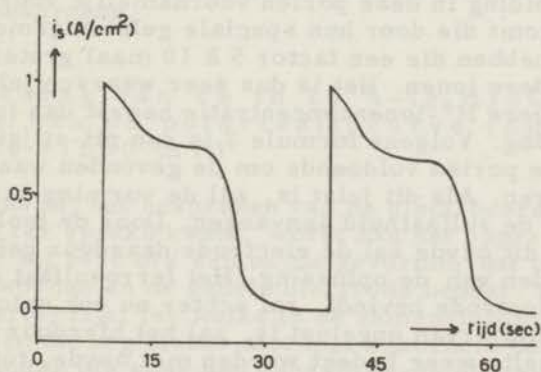


Fig. 18. Stroomfluctuaties van een Fe-electrode in 10%-ig zwavelzuur bij +510 mV. (Fig. ontleend aan U. Franck (23)).

De verklaring van dit typische verschijnsel is volgens U. Franck (23) als volgt:

Bij een bepaalde voor het eerst door F. Flade waargenomen potentiaal (30), wordt de ijzerelectrode op de tot dan toe nog geheel onbedekte plaatsen bedekt door een ijzeroxyde. Op de eigenschap-

pen en vormingswijze van dit oxyde zullen we later in verband met het derde gebied nader ingaan. Het enige belangrijke is op dit moment:

- a) Het oxyde is een zeer slechte ionengeleider die tevens zeer langzaam in het zwavelzuur oplost,
- b) de vormingspotential van dit oxyde (Flade potential) is een functie van de pH van de oplossing waarin zich de electrode bevindt.

De pH-afhankelijkheid onder b genoemd werd experimenteel bepaald door Franck. Gevonden werd:

$$E_{\text{Flade}} = [+580 - 59 \text{ pH}] \text{ mV} . \quad (7)$$

Op deze formule zal later nog worden teruggekomen.

Het is voor de hand liggend, dat het optreden van de stroomfluctuaties die bij een verhoging van de potential volgens fig. 12 bij +450 mV beginnen, in verband staat met de vorming van dit oxyde, temeer daar duidelijk te zien is, dat de stroom, uitgaande van de stationnaire toestand waarin de electrode bedekt is met de poreuze sulfaathuid, aanvankelijk kleiner wordt om pas daarna weer aan te groeien. Dit verschijnsel herhaalt zich periodisch. De potential waarbij het optreedt, +450 mV, is echter niet in overeenstemming met formule 7. In 10%-ig zwavelzuur met een $\text{pH} \sim 0$ zou de vorming van dit oxyde bij +580 mV moeten beginnen. Deze controverse leidt echter juist tot de verklaring van het optreden van de stroomfluctuaties. We zagen namelijk in het voorgaande (fig. 16), dat de ware stroomdichtheid in de niet-bedekte poriën van de sulfaathuid bij een potential die iets lager ligt dan +450 mV van de orde van 15 Amp/cm^2 is en tevens, dat de stroomgeleiding in deze poriën voornamelijk voor rekening van de H^+ -ionen komt die door hun speciale geleidingsmechanisme een loopsnelheid hebben die een factor 5 à 10 maal groter is dan van de meeste andere ionen. Het is dus zeer waarschijnlijk, dat in de poriën een lagere H^+ -ionenconcentratie heerst dan in de "bulk" van de oplossing. Volgens formule 7 is een pH-stijging van twee eenheden in de poriën voldoende om de gevonden waarde van +450 mV te verklaren. Als dit juist is, zal de vorming van het oxyde in de poriën van de sulfaathuid aanvangen. Door de isolerende eigenschappen van dit oxyde zal de electrode daardoor geheel afgeschermd worden van de oplossing. Het ferrosulfaat dat zich op de rest van de electrode bevindt, zal echter nu ook oplossen en zodra een gedeelte ervan opgelost is, zal het hierdoor vrijkomende electrodegedeelte weer bedekt worden met oxyde, tot de gehele electrode bedekt is en de ware stroomdichtheid vrijwel nul is geworden. Bij deze geringe stroomdichtheid kunnen de H^+ -ionen echter weer teruggediffunderen naar de electrode, zodat de pH van de oplossing aan het electrodeoppervlak weer zal dalen.

Hierdoor zal de vormingspotential van het oxyde ~~lager~~ worden en, daar de potential van de electrode constant wordt gehouden op +450 mV, zal het oxyde instabiel worden en dus weer oplossen. Dit oplossen gaat zolang de electrode nog geheel met het oxyde bedekt is zeer langzaam; zodra echter op een bepaald gedeelte ($\sim 1/1000$) van het Fe-oppervlak het oxyde opgelost is, wordt de

rest van het oxyde volgens een electrolytisch reductieproces, waarop later nog zal worden ingegaan, zeer snel afgebroken, totdat de electrode bij een potentiaal van +450 mV weer geheel bedekt is. Uit fig. 16 blijkt, dat bij een onbedekte electrode bij +450 mV een ware stroomdichtheid van ~ 15 Amp/cm² behoort. Zodra dus een klein gedeelte van het oxyde opgelost is, zal door dat de rest nu zeer snel afgebroken wordt de stroomdichtheid plotseling stijgen tot een zeer hoge waarde, waarna de electrode weer bedekt zal worden met ferrosulfaat en het gehele proces zich herhaalt.

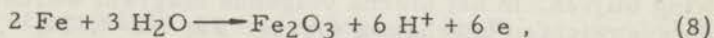
Met behulp van formule 7 kan dus het optreden van relaxatietrillingen kwalitatief volkomen worden verklaard. Uit deze redenering volgt, dat een electrode die zich in dit instabiele gebied bevindt, afwisselend blank is en weer met de dubbelbrekende sulfaathuid bedekt wordt. Inderdaad ziet men duidelijk, dat op het electrodeoppervlak, als het gedurende de trillingstoestand door een polarisatiemicroscoop wordt bekeken, met dezelfde frequentie als de stroomfluctuaties periodisch de dubbelbrekende huid gevormd en weer afgebroken wordt.

Ofschoon het mechanisme van deze trillingen zeer interessant is en ongetwijfeld een meer diepgaande behandeling vraagt dan hier is gegeven zal, daar het verschijnsel enigszins buiten het onderwerp van deze dissertatie valt, met de hier gegeven kwalitatieve verklaring volstaan worden. Voor een meer kwantitatieve behandeling zie men: K. F. Bonhoeffer (31), L. Meunier (32) en U. F. Franck (23).

De anodische reactie in het derde gebied bestaat dus uit de reactie van het tweede gebied ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$), afgewisseld met de reactie van het vierde gebied die in het hiernavolgende zal worden besproken.

2,8. Het gedrag van Fe in 10 %-ig H₂SO₄ in gebied 4 van de polarisatiecurve ($E_h = +550$ mV tot +1660 mV)

Zoals reeds bij het bespreken van de electrodereactie in het derde gebied ter sprake kwam, wordt aan het oppervlak van een Fe-electrode bij +450 mV een oxyde gevormd, dat bij +580 mV stabiel is geworden en de gehele electrode bedekt. De eerste vraag die hierbij rijst is: welke is de samenstelling van dit oxyde? Aangezien dit nog steeds niet met zekerheid bekend is en enige argumenten die vóór een bepaald oxyde pleiten pas later behandeld zullen worden, zullen we voorlopig aannemen, dat het oxyde uit Fe₂O₃ bestaat. Reeds in 1941 werd door Bonhoeffer en Beinert opgemerkt, dat de potentiaal waarbij dit oppervlakte-oxyde gevormd wordt, niet klopt met de thermodynamische gegevens die over de ijzeroxyden bekend zijn (33). Voor de reactie



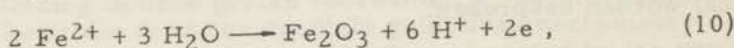
berekenen deze auteurs namelijk een evenwichtspotentiaal ter grootte van:

$$E = [-50 - 59 \text{ pH}] \text{ mV} . \quad (9)$$

(De normaal-potentialen voor de vorming van FeO en Fe₃O₄ liggen in hetzelfde gebied rondom 0 mV).

Zoals uit formule 9 blijkt, is de thermodynamisch te verwachten vormingspotentiaal van het ijzeroxyde ongeveer 500 mV lager dan de in formule 7 experimenteel bepaalde vormingspotentiaal in 10 %-ig zwavelzuur. In de jaren 1941 tot heden is door vele onderzoekers gepoogd hier een verklaring voor te geven (33, 34, 35, 36, 37); m.i. is men hierin echter slechts ten dele geslaagd. De meeste onderzoekers hebben geprobeerd de verklaring in een soort polarisatieverschijnsel te zoeken, hiertoe gesuggereerd door de goede overeenstemming in de experimenteel gevonden en de berekende pH-afhankelijkheid van de vormingspotentiaal van het oxyde die in beide gevallen 59 mV/pH-eenheid bedraagt. Bij een nauwkeurige literatuurstudie blijkt echter, dat deze pH-afhankelijkheid uitsluitend is bepaald voor de zogenaamde active-ring van het ijzer d. w. z. steeds werd de potentiaal gemeten waarbij het oxyde afgebroken wordt en waarvoor inderdaad de gevonden pH-afhankelijkheid juist is. Stilzwijgend werd nu aangenomen, dat de pH-afhankelijkheid van de vormingspotentiaal van het oxyde, welke inderdaad een pH-afhankelijkheid vertoont, zoals ook uit het voorgaande bleek, eveneens 59 mV/pH-eenheid zou bedragen. Een directe bepaling hiervan is echter nooit uitgevoerd en is ook zeer moeilijk zo niet onmogelijk. Het is dus niet bewezen, dat formule 7 zowel voor de vormings- als voor de afbraakpotentiaal van het oxyde geldt.

Voor een thermodynamische berekening van de vormingspotentiaal van het oxyde moet echter niet reactie 8, maar de reactie



gebruikt worden. De evenwichtsvoorwaarde van deze vergelijking luidt:

$$E = [+728 - 177 \text{ pH} - 59 \log a_{\text{Fe}^{2+}}] \text{ mV} . \quad (11)$$

Om dit in te zien zijn de langs thermodynamische weg berekende E-pH diagrammen, in de vorm zoals deze het eerst ingevoerd zijn door M. Pourbaix (6), zeer geschikt. Bij deze diagrammen worden de evenwichtsvoorwaarden van alle reacties die kunnen plaatsvinden tussen de in een bepaald systeem voorkomende componenten en fasen als functie van de potentiaal en van de pH van de vloeibare fase uitgezet. In het geval van Fe in H₂SO₄ kunnen we als componenten onderscheiden:

Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, FeO(OH), H₂O, H⁺, OH⁻, O₂, H₂, FeOH⁺⁺, FeO₄⁻⁻, FeO₂H⁻, en SO₄⁻⁻.

In het extreem zure gebied, dat vertegenwoordigd wordt door 10 %-ig zwavelzuur kunnen echter vele componenten buiten beschouwing blijven. In het hierna volgende diagram worden uitsluitend de evenwichten beschouwd tussen: Fe, Fe²⁺, Fe³⁺, Fe₂O₃, H₂O, H⁺, H₂ en O₂.

In fig. 19 stellen de lijnen die 0 gemerkt zijn de bij elkaar be-

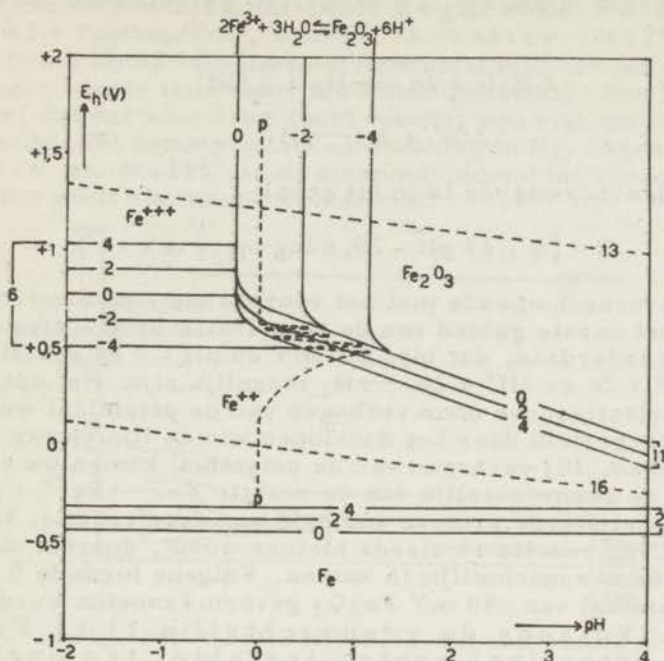
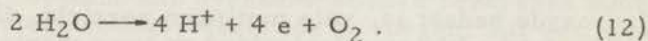


Fig. 19. E-pH diagram van het systeem Fe-H₂O samengesteld volgens de methode Pourbaix (6) met gegevens van het National Bureau of Standards. De bij de evenwichtslijnen vermelde getallen corresponderen met de formules van dit hoofdstuk.

horende potentiaal en pH voor, waarbij de componenten die aan weerszijden van de lijn staan, met elkaar in evenwicht zijn. Het getal 0, dat bij de lijn staat duidt aan, dat de logaritme van de activiteit van de component die in waterige oplossing aanwezig is, resp. de fugaciteit van het aan de reactie deelnemende gas, 0 is. D.w.z. activiteit resp. fugaciteit van de betreffende componenten zijn beide gelijk aan 1. De lijnen -2, -4 enz. stellen de evenwichtslijnen voor, corresponderende met $\log a_{Mn^+} = -2$ ($a_{Mn^+} = 10^{-2}$) respectievelijk $\log a_{Mn^+} = -4$ ($a_{Mn^+} = 10^{-4}$). Tevens geven de gestippelde lijnen het stabiele gebied van water ten opzichte van O₂ en H₂ aan. Bij potentialen en pH-waarden die boven de bovenste gestippelde lijn liggen wordt water, indien $a_{O_2} \geq 1$ atm., geoxydeerd tot O₂ volgens de vergelijking:

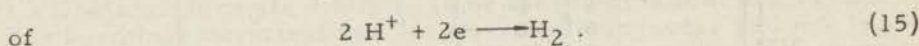
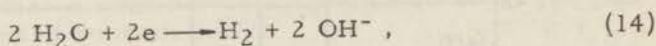


De evenwichtsvoorwaarde luidt:

$$E = [1228 - 59 \text{ pH} + 14,8 \log p_{O_2}] \text{ mV} . \quad (13)$$

Bij potentialen en pH-waarden die onder de onderste gestippelde

lijn liggen wordt indien $a_{H_2} \geq 1$ atm. H_2O gereduceerd tot waterstof volgens:



De evenwichtsvoorwaarde is in dit geval:

$$E = [0 - 59 \text{ pH} - 29,5 \log PH_2] \text{ mV} . \quad (16)$$

Geheel overeenkomende met het voorgaande – de electrode-reactie in het eerste gebied van de polarisatiecurve – zien we in dit diagram inderdaad, dat bij -250 mV en $\text{pH} = 0$ de reacties $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$ en $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$ mogelijk zijn. Het opnemen van de polarisatiecurve door verhogen van de potentiaal wordt nu in fig. 19 voorgesteld door het doorlopen van de lijn pp van beneden naar boven. Bij verhogen van de potentiaal komen we steeds verder van de evenwichtslijn van de reactie $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$, wat identiek is met steeds grotere snelheid van deze reactie, terwijl de snelheid van reactie 15 steeds kleiner wordt, doordat we steeds dichterbij de evenwichtslijn 16 komen. Volgens formule 9 zou nu bij een potentiaal van -50 mV Fe_2O_3 gevormd moeten worden uit Fe en H_2O . Volgens de evenwichtslijn 11 is Fe_2O_3 bij deze potentiaal echter instabiel ten opzichte van Fe^{2+} , zodat in plaats van reactie 8, reactie 1 zal blijven doorgaan.

Bij verhogen van de potentiaal tot $+100$ mV komen we zoals reeds besproken is in het tweede gebied, waar de electrode bedekt is met ferrosulfaat. In de poriën zal nu echter de pH stijgen, zodat de lijn pp naar rechts zal afbuigen. We zien nu, dat het zeer goed mogelijk is, dat bij $+450$ mV de evenwichtslijn van reactie 10 bereikt wordt, overeenkomende met een ferro-ionenconcentratie van $\sim 1,5$ grion/l, waardoor dus Fe_2O_3 gevormd wordt. Door de nu weer naar de electrode teruggediffunderende H^+ -ionen ontstaan, zoals reeds besproken is, de trillingsverschijnselen. Dit instabiele gedrag zal doorgaan tot $\sim +600$ mV, waar weer de toestand bereikt wordt, dat de electrode stabiel is. De electrode is dan bedekt met een Fe-oxyde. De volgende berekeningen zullen worden uitgevoerd alsof dit oxyde uit Fe_2O_3 bestaat. De gehele redenering blijft echter ook geldig als verondersteld wordt, dat het oxyde uit $Fe(OH)_3$ of Fe_3O_4 bestaat in plaats van uit Fe_2O_3 .

Door Franck en Weil (36) en onafhankelijk daarvan door K. J. Vetter (37), zijn in dit vierde potentiaalgebied, dat zich uitstrekt van $\sim +600$ mV tot $\sim +1660$ mV en waarin de electrode met een ijzeroxyde bedekt is, vele metingen verricht. Uit de metingen blijkt, dat in dit potentiaalgebied op twee manieren een stationnaire toestand verwezenlijkt kan worden:

1) d. m. v. de tot nog toe gebruikte opstelling van fig. 10. Uit deze metingen blijkt, dat in het gehele vierde potentiaalgebied de stroomdichtheid in de stationnaire toestand constant en onafhan-

kelijk van de potentiaal is. Door Franck en Weil werd gevonden $i = 7 \mu\text{Amp}/\text{cm}^2$, door K. J. Vetter $i = 11,4 \mu\text{Amp}/\text{cm}^2$, beide bij 25°C . (Deze stroomdichtheid schijnt enigszins af te hangen van de ijzersoort die wordt gebruikt). Een bijzonderheid is, dat het zeer lang duurt voordat een stationnaire toestand is bereikt. Dit komt goed tot uitdrukking in fig. 20 (ontleend aan Franck en Weil) die de stroomdichtheid bij verschillende potentialen geeft als functie van de tijd.

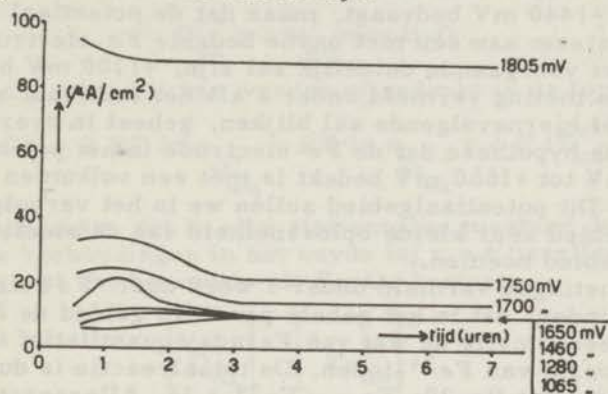


Fig. 20. Stroomdichtheid van een passieve Fe-electrode als functie van de tijd, uitgaande van een electrode die bij $t = 0$ gepassiveerd werd. (fig. ontleend aan Franck en Weil (36)).

Duidelijk is te zien, dat het enige uren duurt voordat de stroomsterkte op een stationnaire waarde is gekomen, hetgeen waarschijnlijk de reden is, dat de constantheid van de stroomdichtheid in dit potentiaalgebied aan de aandacht van vroegere onderzoekers ontsnapt is. Dit verschijnsel doet zich ook voor als uitgaande van een bepaalde stationnaire toestand de potentiaal plotseling wordt verhoogd of verlaagd. In het eerste geval wordt de stroomdichtheid plotseling groter, in het tweede geval kleiner. In beide gevallen duurt het echter enige uren voordat de stroomdichtheid weer de stationnaire waarde van $7 \mu\text{Amp}/\text{cm}^2$ bereikt heeft.

De resulterende stationnaire $E - i$ curve is weergegeven in fig. 12, waarin dus de stroomdichtheid in het gebied tussen $+600$ mV en $+1700$ mV constant en onafhankelijk van de potentiaal is.

2) De stationnaire toestand kan eveneens worden verkregen door aan het zwavelzuur een redoxsysteem toe te voegen, dat een evenwichtspotentiaal heeft die hoger is dan de Flade-potentiaal. In dit geval is het niet nodig de potentiostaat te handhaven, m. a. w. een Fe-electrode die met behulp van de opstelling van fig. 10 in de stationnaire toestand is gebracht overeenkomende met een potentiaal van $+1100$ mV en een stroomdichtheid van $7 \mu\text{Amp}/\text{cm}^2$, blijkt in volkomen dezelfde toestand te blijven als aan de oplossing

een ceri-cerosulfaatmengsel toegevoegd wordt, met een ceri-ceroverhouding = 1 en vervolgens de verbinding met het polariserend uitwendig circuit verbroken wordt. Vanzelfsprekend kan in dat geval eveneens de hulpelectrode, d. w. z. de accuplaat, uit de oplossing verwijderd worden. Een bijzonderheid die echter tevens de verklaring van dit verschijnsel geeft is hierbij, dat de evenwichtspotentiaal van een 10 %-ige H_2SO_4 -oplossing die 0,01 m aan cerisulfaat en 0,01 m aan cerosulfaat is, gemeten met een Pt-electrode, +1440 mV bedraagt, maar dat de potentiaal van hetzelfde redoxsysteem aan een met oxyde bedekte Fe-electrode gemeten zoals uit het voorgaande duidelijk zal zijn, +1100 mV bedraagt.

Zowel de meting vermeld onder a als het resultaat van b zijn, zoals uit het hiernavolgende zal blijken, geheel in overeenstemming met de hypothese dat de Fe-electrode in het potentiaalgebied van +600 mV tot +1660 mV bedekt is met een volkomen dichte oxydehuid. Dit potentiaalgebied zullen we in het vervolg wegens de in dit gebied zeer kleine oplosnelheid van de elektrode het passieve gebied noemen.

Bij de metingen vermeld onder l werd door Franck en Weil gevonden, dat in het gehele passieve gebied de Fe-electrode overeenkomstig de wet van Faraday quantitatief in oplossing gaat in de vorm van Fe^{3+} -ionen. De totaalreactie is dus in overeenstemming met fig. 20: $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$. Allereerst moet nu verklaard worden waarom de stroomdichtheid onafhankelijk van de potentiaal is *. Hiertoe maken we gebruik van een model van de grenslaag ijzer/oxyde/oplossing (fig. 21).

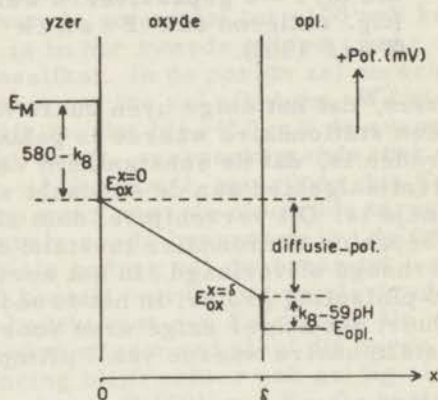


Fig. 21. Het potentiaalverloop in de grenslaag ijzer/oxyde/oplossing.

Uit het voorgaande blijkt, dat in de stationnaire toestand de oxydehuid oplost in de vorm van Fe^{3+} -ionen, volgens de reactie:

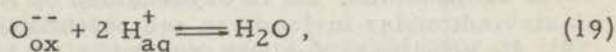


* Op deze plaats wil ik gaarne mijn dank uitspreken aan Dr Th. G. Scholte voor de vele vruchtbare discussies in het bijzonder betreffende de theorie die in het verdere gedeelte van dit hoofdstuk wordt uiteengezet.

De snelheid van deze reactie wordt bepaald door het verschil in vrije enthalpie tussen de ijzerionen in het oxyde en in de oplossing, uitgedrukt in de formule:

$$\Delta G_{17} = (\Delta G)_O + RT \ln a_{\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}} - RT \ln a_{\text{Fe}_{\text{ox}}^{3+}} - 3 F (E_{\text{ox}}^{x=\delta} - E_{\text{opl}}) \quad (17)$$

Aangezien dit de enige reactie is die plaatsvindt, moet de reactie:



in evenwicht zijn. Dit kan worden uitgedrukt in de formule:

$$\Delta G_{19} = (\Delta G)'_O - 2 RT \ln a_{\text{H}_{\text{aq}}^+} - RT \ln a_{\text{O}_{\text{ox}}^{--}} + 2 F (E_{\text{ox}}^{x=\delta} - E_{\text{opl}}) = 0 \quad (20)$$

Als we aannemen, dat in elke stationnaire toestand de stoichiometrische verhoudingen in het oxyde bij $x = \delta$ dezelfde zijn, geldt voor het geval dat het oxyde uit Fe_2O_3 bestaat:

$$\left[a_{\text{O}_{\text{ox}}^{--}} \right]^3 \cdot \left[a_{\text{Fe}_{\text{ox}}^{3+}} \right]^2 = k. \quad (21)$$

Uit 18, 20 en 21 volgt:

$$\Delta G_{17} = k' + RT \ln a_{\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}} - 3 RT \ln a_{\text{H}_{\text{aq}}^+}. \quad (22)$$

Als het volume van de oplossing dus zo groot is, dat de concentratie van de Fe^{3+} -ionen in de oplossing gedurende een meting constant blijft, volgt uit formule 22, dat de oplosnelheid van het oxyde in de stationnaire toestand inderdaad onafhankelijk van de potentiaal en uitsluitend afhankelijk is van de pH en de temperatuur van de oplossing. Daar ΔG_{17} slechts een maat is voor de oplosnelheid van het oxyde en niet daaraan gelijk, kan uit 22 wel afgeleid worden, dat de oplosnelheid zal dalen als de pH van de oplossing stijgt, maar kan over de invloed van de temperatuur op grond van deze berekeningen niets worden gezegd. Experimenteel werd gevonden, dat met stijgende pH en met dalende temperatuur de oplosnelheid kleiner wordt.

In de stationnaire toestand gaan dus geregeld ferri-ionen van de oxyde-phase over in de opgeloste toestand. Deze ferri-ionen zullen moeten worden aangevoerd vanuit het metaal. Men kan zich nu afvragen of dit via een diffusiemechanisme onder invloed van een concentratiegradient of via migratie onder invloed van een potentiaalgradient plaatsvindt. Deze vraag hangt direct samen met de vraag: is het potentiaalverschil tussen het metaal en de oplossing uitsluitend opgebouwd uit twee potentiaalsprongen aan de phase-grensvlakken metaal/oxyde en oxyde/oplossing of is in het oxyde een potentiaalgradient aanwezig? In het eerste geval is het mogelijk uit de beschikbare gegevens de diffusiecoëfficiënt van de ijzer-ionen te berekenen. Hiertoe nemen we aan, dat de dikte van de huid ongeveer 60 \AA bedraagt. Deze waar-

de berust op metingen die door Schwarz (41) en Tronstad (42) onafhankelijk van elkaar verricht zijn. Tevens nemen we voor de berekening van de concentratiegradient aan, dat het oxyde bij $x=0$ uit FeO en bij $x = \delta$ uit Fe₂O₃ bestaat. Hierdoor wordt een diffusiecoëfficiënt van de Fe-ionen in het oxyde berekend: $D = 10^{-15}$ cm²/sec. Daar van de meeste oxyden bij kamertemperatuur $D = 10^{-22}$ cm²/sec, is ionentransport door een concentratiegradient dus minder waarschijnlijk (40). Ook door Verwey wordt aangenomen, dat in oxydehuiden op Al het metaaltransport plaatsvindt onder invloed van een potentiaalgradient in het oxyde (38). De situatie is dus waarschijnlijk zoals in fig. 21 is weergegeven. De potentiaalsprong $E_{ox}^{x=\delta} - E_{opl}$ wordt bepaald door het evenwicht van formule 19. Uit formule 20 volgt:

$$(E_{ox}^{x=\delta} - E_{opl}) = k'' - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+_{aq}} + \frac{RT}{2F} \ln a_{O_{ox}^{--}}^{(x=\delta)}. \quad (23)$$

De potentiaalsprong aan het grensvlak oxyde/oplossing is dus een functie van de pH van de oplossing. Bij kamertemperatuur geldt:

$$(E_{ox}^{x=\delta} - E_{opl}) = k'' - 59 \text{ pH} + \frac{RT}{2F} \ln a_{O_{ox}^{--}}^{(x=\delta)}. \quad (24)$$

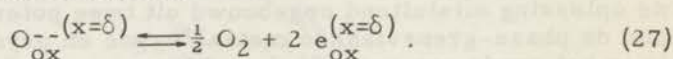
De potentiaalgradient in het oxyde wordt bepaald door de electronenverdeling in de oxydehuid. Door Vetter werd gevonden, dat het oxyde een goede electronengeleider is (37). Uit zijn metingen blijkt, dat het specifiek electronengeleidingsvermogen in ieder geval groter is dan $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Zeer waarschijnlijk is het zelfs veel groter. De electrochemische potentiaal van de electronen in de oxydehuid moet dus overal nagenoeg constant zijn. Hieruit volgt:

$$(E_{ox}^{x=0} - E_{ox}^{x=\delta}) = \frac{RT}{F} \ln a_{e_{ox}}^{(x=0)} - \frac{RT}{F} \ln a_{e_{ox}}^{(x=\delta)}. \quad (25)$$

Uit 24 en 25 volgt:

$$(E_{ox}^{x=0} - E_{opl}) = k_3 - 59 \text{ pH} + \frac{RT}{2F} \ln a_{O_{ox}^{--}}^{(x=\delta)} + \frac{RT}{F} \ln a_{e_{ox}}^{(x=0)} - \frac{RT}{F} \ln a_{e_{ox}}^{(x=\delta)}. \quad (26)$$

Aan het grensvlak oxyde/oplossing moeten we verder nog rekening houden met het evenwicht:



Hieruit volgt:

$$\ln a_{\text{O}_{\text{ox}}}^{(x=\delta)} = k_4 + \frac{1}{2} \ln a_{\text{O}_2}^{(x=\delta)} + 2 \ln a_{e_{\text{ox}}}^{(x=\delta)}. \quad (28)$$

Uit 26 en 28 volgt:

$$(E_{\text{ox}}^{x=0} - E_{\text{opl}}) = k_5 + \frac{RT}{F} \ln a_{e_{\text{ox}}}^{(x=0)} - 59 \text{ pH} + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{O}_2}^{(x=\delta)}. \quad (29)$$

Hierin wordt met a_{O_2} bedoeld, de zuurstofdruk van het oxyde aan het grensvlak oxyde/oplossing.

De potentiaalsprong metaal/oxyde wordt bepaald door de electronen-uittreearbeid van het metaal resp. het oxyde. Hiervoor geldt:

$$(E_{\text{M}} - E_{\text{ox}}^{x=0}) = \frac{RT}{F} \ln a_{e_{\text{M}}} - \frac{RT}{F} \ln a_{e_{\text{ox}}}^{(x=0)}. \quad (30)$$

Indien aangenomen wordt, dat het oxyde bij $x = 0$ altijd verzadigd is met ijzer, is zowel $a_{e_{\text{M}}}$ als $a_{e_{\text{ox}}}^{(x=0)}$ en dus ook $E_{\text{M}} - E_{\text{ox}}^{(x=0)}$

constant. Uit 29 en 30 volgt:

$$\begin{aligned} (E_{\text{M}} - E_{\text{opl}}) &= k_6 + \frac{RT}{F} \ln a_{e_{\text{M}}} - 59 \text{ pH} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{O}_2}^{(x=\delta)} = \\ &= k_7 - 59 \text{ pH} + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{O}_2}^{(x=\delta)}. \end{aligned} \quad (31)$$

Resumerend kunnen we dus zeggen, dat in de stationnaire toestand het potentiaalverschil tussen de ijzerelectrode en de oplossing is opgebouwd uit drie gedeelten:

- Een constante potentiaalsprong aan het grensvlak metaal/oxyde.
- Een potentiaalverloop in het oxyde. De gradient hiervan is, zoals uit het hiernavolgende blijkt, in de stationnaire toestand onafhankelijk van het potentiaalverschil $E_{\text{M}} - E_{\text{opl}}$.
- Een potentiaalsprong aan het grensvlak oxyde/oplossing. Ook deze is zoals uit formule 24 blijkt, onafhankelijk van het potentiaalverschil $E_{\text{M}} - E_{\text{opl}}$ en slechts afhankelijk van de pH van de oplossing volgens:

$$(E_{\text{ox}}^{x=\delta} - E_{\text{opl}}) = k_8 - 59 \text{ pH}. \quad (32)$$

Als men, uitgaande van een willekeurige stationnaire toestand in het potentiaalgebied 4, de potentiaal $E_{\text{M}} - E_{\text{opl}}$ plotseling verandert, zal dus alleen de potentiaalgradient in het oxyde hierdoor beïnvloed worden. Deze wordt bij een verhoging van de potentiaal groter. Dit heeft tot gevolg, dat de loópsnelheid van de ijzerionen in het oxyde groter wordt. Men kan deze namelijk uitdrukken door:

$$\log \frac{du}{dt} = \lambda \frac{E_{\text{ox}}^{x=0} - E_{\text{ox}}^{x=\delta}}{\delta}. \quad (33)$$

Aangezien de oplossnelheid van het oxyde gelijk blijft, zal dus de oxydelaag dikker worden. Zoals uit 32 volgt, zal dit zolang doorgaan tot de potentiaalgradient in het oxyde weer dezelfde is als voor de potentiaalverhoging. De dikte van de oxydehuid is dus een functie van de potentiaal $E_M - E_{opl}$. Door Franck en Weil werd dit op een indirecte manier aangetoond (36). (Zie voor de afleiding van formule 33 Verwey (38) en Mott (39)).

In het voorgaande zagen we, dat eveneens een stationnaire toestand mogelijk is als de passieve ijzer-electrode zich zonder uitwendige spanningsbron en hulpelectrode in een oplossing bevindt, die een ceri-ceromengsel bevat. De verklaring hiervoor is nu duidelijk. De aanwezige ceri- en cero-ionen bepalen de oxydatietoestand van het oxyde aan het grensvlak oxyde-oplossing. Anders gezegd betekent dit, dat het ceri-cero-redoxsysteem de electronenactiviteit in het oxyde bij $x = \delta$ bepaalt op dezelfde manier als een ceri-cero-redoxsysteem de electronenactiviteit en dus de potentiaal van een Pt-electrode bepaalt die zich in een oplossing bevindt met het redoxsysteem. Voor het evenwicht



geldt namelijk:

$$\frac{RT}{F} \ln a_{Ce^{3+}} = k_9 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ce^{4+}} + \frac{RT}{F} a_{e_{ox}}^{(x=\delta)} + (E_{ox}^{x=\delta} - E_{opl}). \quad (35)$$

Met behulp van 25 en 30 wordt dit:

$$(E_M - E_{opl}) = k_{10} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{a_{Ce^{4+}}}{a_{Ce^{3+}}} \right]. \quad (36)$$

De potentiaal van een passieve Fe-electrode die zich in een oplossing bevindt waarin ceri- en cero-ionen zijn opgelost, zal dus afhankelijk zijn van de ceri-cero-ionenverhouding in de oplossing. Hieruit volgt, dat met een passieve Fe-electrode redoxpotentialen kunnen worden gemeten op dezelfde manier als dit met een Pt-electrode gebeurt. Zoals uit het voorgaande blijkt, is echter de redoxpotentiaal die zich aan een passieve Fe-electrode instelt niet geheel gelijk aan de overeenkomstige redoxpotentiaal die met een Pt-electrode wordt gemeten. Franck toonde aan, dat dit veroorzaakt wordt doordat het Fe-oxyde geregeld oplost. De electronen die door de reactie $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$ vrijkomen, worden gebruikt door reactie 34. Het ceri-cerosysteem is dus thermodynamisch niet in evenwicht maar wordt kathodisch gepolariseerd met een stroomdichtheid, die gelijk is aan de stroomdichtheid waarmee het oxyde oplost. Tevens bleek, dat het oplossen van het oxyde op geen enkele wijze door het redoxsysteem wordt beïnvloed.

Er rest nu nog slechts een verklaring te geven van formule 7:

$$E_{Flade} = (+580 - 59 \text{ pH}) \text{ mV}. \quad (7)$$

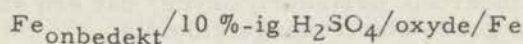
Zoals in het begin van het hoofdstuk werd aangetoond, geldt deze

formule uitsluitend voor de zogenaamde activeringspotential van een passieve Fe-electrode.

De experimentele bepaling van deze potential is zeer eenvoudig. Als de verbinding van een passieve Fe-electrode, die met behulp van de opstelling van fig. 21 in de stationnaire passieve toestand is gebracht, met het uitwendig polariserend circuit wordt verbroken blijkt, dat de potential van de electrode aanvankelijk zeer snel daalt, daarna gedurende enige seconden constant blijft bij de Flade-potential om vervolgens weer snel tot een waarde van -250 mV te dalen. Deze laatste waarde vertegenwoordigt de potential van een onbedekte, actieve Fe-electrode die, zoals dit in het voorgaande werd behandeld, in het zwavelzuur oplost onder H_2 -ontwikkeling. Het ligt nu voor de hand te veronderstellen, dat bij de activeringspotential de potentialgradient in het oxyde nul is geworden. Het oxyde zal dan nog steeds met dezelfde snelheid continu oplossen, maar de transportreactie $Fe_{ox}^{3+}(x=0) \rightarrow Fe_{ox}^{3+}(x=\delta)$

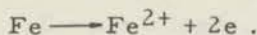
is nu niet meer mogelijk. De oxydelaag zal dus steeds dunner worden. Dit zal doorgaan totdat, op een plek waar de oxydehuid toevallig iets dunner is dan op de rest van de electrode, een porie is ontstaan. Het onbedekte Fe-oppervlak aan de basis van de porie zal nu met de rest van de nog met oxyde bedekte Fe-electrode een kortgesloten element vormen, dat ten gevolge van het goede electronengeleidingsvermogen van het oxyde, een geringe inwendige weerstand heeft.

De potential van een onbedekte Fe-electrode ten opzichte van 10 %-ig zwavelzuur, dat een geringe concentratie aan ferro- en ferri-ionen bevat, is namelijk volgens het voorgaande ~ -250 mV, terwijl de potential van de met oxyde bedekte electrode ten opzichte van de oplossing nog steeds $\sim +580$ mV bedraagt. De open klemspanning van het "lokaalelement"

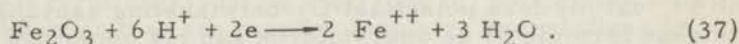


bedraagt dus ~ 800 mV. De electrodereacties in dit lokaalelement in kortgesloten toestand zijn:

Aan de anode (onbedekte electrode):



Aan de kathode (grensvlak oxyde/oplossing):



(Zie hiervoor Pryor en Evans (43)).

Er zijn nu twee mogelijkheden:

1. De stroomdichtheid in de porie bereikt een waarde van ~ 15 A/cm². In dat geval zal in de porie opnieuw het voor de passiviteit verantwoordelijke Fe-oxyde ontstaan.
2. De porie is zo groot, dat de stroomdichtheid kleiner blijft dan ~ 15 Amp/cm². In dat geval zal in eerste instantie het oxyde vlak naast de porie geheel gereduceerd worden, waardoor de porie groter wordt en vervolgens zal de reductie van het oxyde

zich met een bepaalde snelheid voortplanten langs het gehele electrodeoppervlak. Dit laatste gaat gepaard met een snelle potentiaaldaling tot -250 mV.

Door Franck werd de kritische poriëngrootte bepaald die net voldoende is om een uitbreiding van het reductieproces te veroorzaken. De kritische verhouding ligt in $\ln\text{-H}_2\text{SO}_4$ bij $0,5 \cdot 10^{-3}$. Zodra dus op ongeveer een duizendste gedeelte van een passieve Fe-electrode het oxyde verdwenen is, zal de activiteit zich over de gehele electrode uitbreiden.

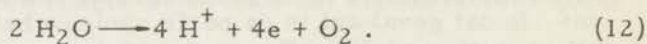
Daar bij de activeringspotentiaal de potentiaalgradient in het oxyde nul is moet, indien het voorgaande juist is, de potentiaal-sprong metaal/oxyde (580 - K₈) mV bedragen, (formules 7 en 32).

Zoals reeds aan het begin van de bespreking van de passieve toestand is gezegd, is de juiste samenstelling van het oxyde niet met zekerheid bekend. Daar in dit geval de positieve ionen beweeglijk zijn en de zuurstof-ionen niet, is het voor de hand liggend, naar analogie van het γ -aluminiumoxyde op Al (Verwey (38)), de zuurstofionen in het oxyde gefixeerd te denken in een kubisch dichtste bolstapel, overeenkomende met de structuur van Fe_3O_4 en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. De Fe-ionen zullen dan min of meer geordend over de beschikbare holten verdeeld zijn. In verband met de potentiaalverdeling in het oxyde zullen de Fe-ionen aan de zijde van de vloeistof driewaardig zijn en aan de zijde van het metaal waarschijnlijk voor een groot gedeelte tweewaardig. Het spreekt vanzelf, dat in dit geval migratie van Fe^{3+} -ionen van het ijzer naar de oplossing ook opgevat kan worden als een migratie van Fe^{2+} -ionen en een transport van electronen in tegengestelde zin.

De electrodereactie in het vierde gebied van de polarisatiecurve komt dus neer op: $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e$. Deze reactie vindt echter ook hier weer niet op een onbedekte electrode plaats, doch op een electrode die afhankelijk van de potentiaal, bedekt is met een meer of minder dik poriënvrij oxyde, dat een slechte ionengeleider en een goede electronengeleider is.

2,9. Het gedrag van Fe in 10 %-ig H_2SO_4 in gebied 5 van de polarisatiecurve ($E_h = +1660$ mV en hoger)

Zoals uit fig. 13 blijkt, begint de stroomdichtheid die van +600 mV tot +1660 mV constant was, bij +1660 mV te stijgen. Het blijkt, dat bij deze potentiaal O_2 -ontwikkeling aanvangt. Daar volgens formule 31 de zuurstofdruk aan het oppervlak van het oxyde met stijgende potentiaal toeneemt, heeft deze bij +1660 mV kennelijk de waarde 1 atm. overschreden. De reactie volgens welke de zuurstof ontstaat, is reeds vastgelegd in formule 12



Bij nauwkeurige analyse van het stroomrendement blijkt echter, dat dit niet de enige reactie is die plaatsvindt. De electrode-reactie van het vierde gebied van de polarisatiecurve, $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e$, blijkt eveneens nog plaats te vinden en wel met een

grotere stroomdichtheid dan daar het geval was. Zowel de O_2 -ontwikkelingsreactie als de vorming van ferri-ionen nemen bij stijgende potentiaal steeds toe, zoals in fig. 22a is weergegeven. Naar verhouding is echter de stroomopbrengst van de zuurstofreactie steeds groter dan die van de ferri-reactie en zoals uit fig. 22b blijkt, is bij +1900 mV het deel van de stroom, dat wordt gebruikt voor de vorming van ferri-ionen reeds $< 1\%$.

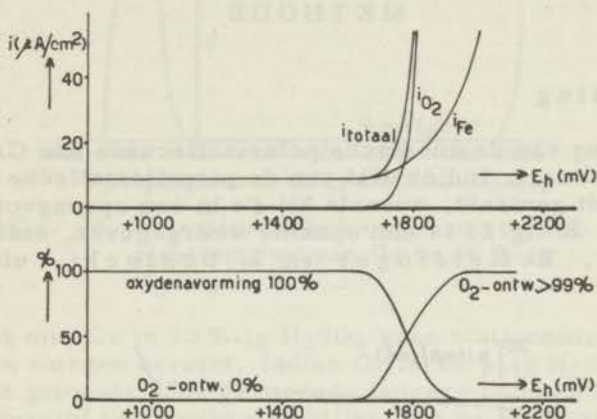


Fig. 22. a) Deelstroomcurves in gebied 5 van de polarisatiecurve van Fe in 10 %-ig zwavelzuur.

b) Procentuele weergave van fig. 22a.

(Fig. ontleend aan Franck en Weil (36)).

Uit het feit, dat de reactie $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$ sneller gaat dan in het vierde gebied volgt, dat de oxydehuid die bij +1660 mV zijn maximumdikte bereikt had, weer dunner zal worden. Bij +1850 mV en hoger blijkt de zuurstofreactie te voldoen aan de algemene wet voor gasontwikkeling aan een electrode, de zogenaamde Tafel-wet:

$$E = a + b \log i,$$

welke ook geldt voor O_2 -ontwikkeling aan een Pt-electrode. Het is nu zeer waarschijnlijk, dat de electrode bij potentialen boven +1850 mV bedekt is met een monomoleculaire zuurstoflaag in plaats van met een oxydelaag van meerdere atoomlagen dik zoals bij lagere potentialen het geval was. Een direct bewijs hiervoor zal in hoofdstuk 7 worden gegeven.

De electrodereactie in het vijfde gebied van de polarisatiecurve bestaat dus uit reactie 2, 12 en voor een gering gedeelte uit de reactie $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$. Deze reacties vinden bij potentialen tussen +1660 mV en +1850 mV plaats op een electrode die als functie van de potentiaal bedekt is met een bij stijgende potentiaal steeds dunner wordende oxydehuid en bij potentialen $\sim +1850$ mV op een electrode die bedekt is met een monomoleculaire laag geadsorbeerde zuurstofatomen en -moleculen.

Hoofdstuk 3

HET ANODISCH GEDRAG VAN Cr IN 40 %-IG H_2SO_4 . TOEPASSING VAN DE POTENTIOSTATISCHE METHODE

3.1. Inleiding

Een meting van de anodische polarisatiecurve van Cr in zwavelzuur resulteert, indien niet van de potentiostatische methode gebruik wordt gemaakt, evenals bij Fe in een sprongvormige passivering. In fig. 23 is een opname weergegeven, ontleend aan G. Gruber, R. Heidinger en L. Schlecht, uit 1926 (45).

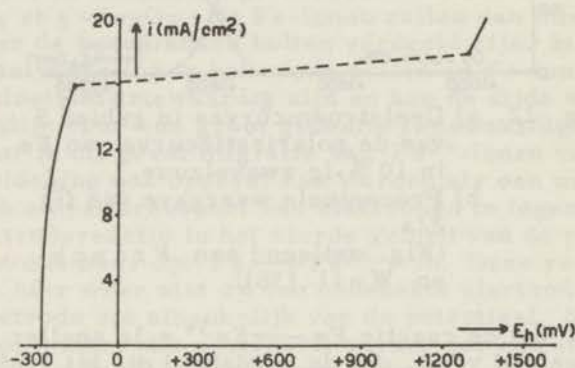


Fig. 23. Niet-potentiostatisch opgenomen polarisatiecurve van Cr in 0,2 n H_2SO_4 . Temp. = 18 °C.

Ofschoon de algemene gedaante van deze kromme zeer veel lijkt op de curve van Fe in H_2SO_4 (fig. 5) blijkt, indien potentiostatisch wordt gemeten, dat de werkelijke polarisatiecurve van Cr in zwavelzuur zeer veel van die van Fe afwijkt. De met behulp van de opstelling van fig. 10 potentiostatisch opgenomen anodische polarisatiecurve van Cr in 40 %-ig H_2SO_4 is weergegeven in fig. 24. Het voor de opname gebruikte Cr werd electrolytisch bereid volgens een methode van R. H. Roberts (46). Het zo verkregen metaal was bros en kon alleen bewerkt worden door bij ~ 1200 °C te smeden. De oxydehuid werd daarna verwijderd door schuren met grof en vervolgens met fijn schuurpapier. Er werd geen poging aangewend het Cr in de ductiele vorm om te zetten daar de resultaten van enige controlemetingen aan zeer zuiver Cr, neergesmolten en afgekoeld in een atmosfeer bestaande uit argon en waterstof volledig identiek waren aan die van het gesmede Cr.

De reden voor het gebruik van 40 %-ig H_2SO_4 in plaats van 10

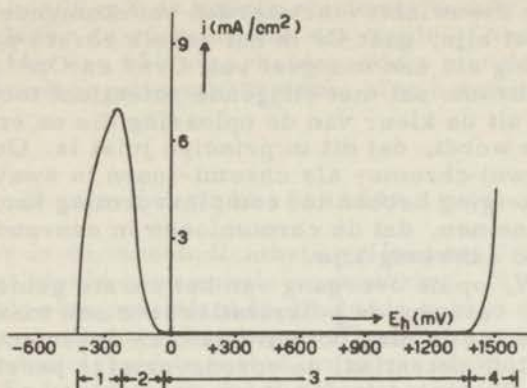


Fig. 24. Potentiostatisch opgenomen polarisatiecurve van Cr in 40 %-ig H_2SO_4 .

%-ig is, dat met Cr in 10 %-ig H_2SO_4 geen stationnaire actieve toestand kan worden bereikt. Indien Cr in 10 %-ig H_2SO_4 volledig actief wordt gemaakt door gedurende langere tijd aan het Cr als kathode waterstof te ontwikkelen blijkt, dat na uitschakelen van de stroom het Cr spontaan overgaat in de passieve toestand. De potentiaal ten opzichte van de oplossing is althans niet constant, maar loopt langzaam op naar een eindwaarde van +500 mV waarbij het Cr niet meer of slechts zeer weinig oplost. In 40 %-ig H_2SO_4 blijft na waterstofontwikkeling de potentiaal constant op -425 mV. Bij deze potentiaal lost het Cr onder waterstofontwikkeling op in het zwavelzuur volgens de reacties $Cr \rightarrow Cr^{2+} + 2e$ en $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$.

Evenals bij ijzer zullen we ook hier weer de polarisatiecurve indelen in 4 gebieden, welke in fig. 24 zijn aangegeven.

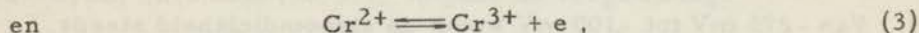
3,2. Gebied 1 van de polarisatiecurve

In het eerste gebied van de polarisatiecurve, dat zich uitstrekt van -425 mV tot -275 mV, wordt het anodische proces beheerst door de evenwichten:



met als evenwichtsvoorwaarde:

$$E = [-913 + 30 \log a_{Cr^{2+}}] \text{ mV}, \quad (2)$$



waarvan de evenwichtsvoorwaarde luidt:

$$E = [-407 + 59 \log \frac{a_{Cr^{3+}}}{a_{Cr^{2+}}}] \text{ mV}. \quad (4)$$

Indien de in de evenwichtsvoorwaarden voorkomende normaal-potentialen juist zijn, gaat Cr in het gehele eerste potentiaalgebied in oplossing als een mengsel van Cr^{2+} en Cr^{3+} . De verhouding chromi/chromo zal met stijgende potentiaal toenemen. Inderdaad blijkt uit de kleur van de oplossing die na enige tijd blauw tot blauwgroen wordt, dat dit in principe juist is. Gezien het feit echter, dat zowel chromo- als chromi-ionen in zwavelzuur een uitgesproken neiging hebben tot complexvorming kan men hier zeker niet aannemen, dat de chroomionen in eenvoudig gehydrateerde toestand aanwezig zijn.

Bij -275 mV, op de overgang van het eerste gebied naar het tweede gebied, vertoont de polarisatiecurve een maximum bij 7 mA/cm². Daar bij de niet-potentiostatisch opgenomen curve bij ongeveer dezelfde potentiaal de sprongvormige passivering plaats vindt, moet in dit punt de weerstand van de electrode plotseling toenemen. Bij -275 mV moet dus op het chroom een oppervlaktehuid gevormd worden die niet-geleidende eigenschappen heeft. Aangezien de stroomdichtheid bij dit maximum nog zeer gering is zal deze oppervlaktehuid waarschijnlijk niet uit chromo- of chromisulfaat bestaan. De enige in aanmerking komende verbinding is een oppervlakteoxyde. Bij het systeem Fe-H₂SO₄ werd in het vorige hoofdstuk uit thermodynamische gegevens het E-pH diagram geconstrueerd. Daar in de literatuur betrouwbare gegevens over het oplosbaarheidsproduct van chroomoxyden en chroomhydroxyden ontbreken, is dit bij het systeem Cr-H₂SO₄ niet mogelijk. De enige bepaling van het oplosbaarheidsproduct van Cr(OH)₃ werd uitgevoerd door Bjerrum in 1910 door precipitatie uit een zure chlorideoplossing (47). In verband met de neiging tot complexvorming van Cr-ionen in chloride bevattende oplossingen is deze waarde hier onbruikbaar.

Eveneens in verband met de kleine stroomdichtheid bij het maximum in de E-i_s curve is het zeer onwaarschijnlijk, dat aan het grensvlak metaal/oplossing een merkbare pH-verhoging heeft plaatsgevonden. Dit valt af te leiden uit het feit, dat in het tweede gebied elk punt van de polarisatiecurve een stationnaire waarde vertegenwoordigt. Daar, zoals uit enige kwalitatieve proeven bleek, de vormingspotentiaal van het oxyde evenals bij Fe pH-afhankelijk is, zou namelijk indien aan het oppervlak van de electrode een pH-verhoging optrad, de vorming van het oxyde gepaard moeten gaan met analoge stroomfluctuaties als bij het systeem Fe-H₂SO₄. Naar alle waarschijnlijkheid begint dus bij -275 mV de vorming van een oppervlakteoxyde van onbekende samenstelling.

3.3. Gebied 2 van de polarisatiecurve

Van -275 mV tot -100 mV wordt de stroomdichtheid steeds kleiner. Als we aannemen, dat bij potentialen > -100 mV de electrode bedekt is met een volledig dichte oxydehuid kan dit verklaard worden met de hypothese, dat het bij -275 mV op sommige gedeelten van de electrode gevormde oxyde zich van -275 mV tot -100 mV als functie van de potentiaal over het electrodeoppervlak

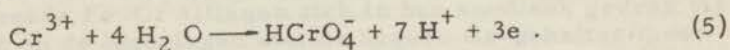
uitbreidt en bij -100 mV de gehele electrode bedekt. Aangezien in 40 %-ig zwavelzuur de vorming van een oxyde of hydroxyde door overschrijden van een oplosbaarheidsproduct niet voor de hand ligt, is een chemisorptie-mechanisme hier het meest waarschijnlijk.

3,4. Gebied 3 van de polarisatiecurve

Bij -100 mV is de stroomdichtheid vrijwel tot 0 gedaald en tot +1350 mV komt hierin geen enkele verandering. Bij nauwkeurige meting blijkt bij elke potentiaal in dit derde gebied steeds een zeer kleine stroomdichtheid te horen. Deze is quantitatief niet met enige nauwkeurigheid te meten, maar is kleiner dan 10^{-9} A/cm². Ook bij Cr kan dus een groot potentiaalgebied worden aangegeven waarin de electrode doordat aan het oppervlak een oxydehuid gevormd is passief is. De eigenschappen van de oxydehuid zijn echter geheel anders dan bij Fe. In de eerste plaats lost deze bijna niet op in zwavelzuur en moet in verband daarmee dan ook een zeer geringe dikte hebben. Vermoedelijk moet hier zelfs eerder aan een monomoleculaire bedekking worden gedacht, zoals eveneens door H. H. Uhlig wordt aangenomen (48, 49). Ten tweede is het passieve oxyde bij Cr geen electronengeleider. Dit blijkt uit het feit, dat met een passieve Cr-electrode geen redox-potentialen kunnen worden gemeten, zoals met een passieve Fe-electrode het geval was. Ten derde is het oppervlakteoxyde zeer moeilijk te reduceren. Als de E-i_s curve van fig. 25 terug, d.w.z. door verlaging van de potentiaal uitgaande van de passieve toestand wordt opgenomen blijkt, dat tussen -100 en -275 mV het oxyde niet wordt afgebroken. Om de electrode actief te maken, is het nodig gedurende langere tijd bij potentialen < -300 mV waterstofontwikkeling plaatsvindt eerst het oxyde gereduceerd moeten worden volgens een analoge vergelijking als 2, 37, maar in de praktijk blijkt, dat het rendement van deze oxyde-reductiereactie zeer gering is. D. w. z. slechts een zeer klein gedeelte van de doorgaande stroom wordt bij lagere potentialen inderdaad verbruikt voor oxyde-reductie, maar verreweg het grootste gedeelte dient voor de reactie $2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2$. Al deze experimenten duiden aan, dat het oppervlakteoxyde bijzonder stabiel is.

3,5. Gebied 4 van de polarisatiecurve

Bij +1350 mV begint de stroomsterkte weer toe te nemen. Zoals reeds lang bekend is, begint bij deze potentiaal de oxydatie van Cr tot chromaat (50, 51), volgens de vergelijking:



Hiervan luidt de evenwichtsvoorwaarde:

$$E = [+1,35 - 0,14 \text{ pH} + 0,02 \log \frac{a_{HCrO_4^-}}{a_{Cr^{3+}}}] \text{ V} . \quad (6)$$

Inderdaad gedraagt het chroom zich dus in dit gebied geheel volgens de thermodynamische gegevens.

Bij potentialen hoger dan +1350 mV wordt de snelheid van reactie 5 steeds groter. Volgens W. J. Müller en J. Z. Briggs zou bij potentialen boven +2200 mV en stroomsterkten boven 1 A/cm² naast chromaatvorming ook zuurstofontwikkeling plaatsvinden (52). Daar dit zeer voor de hand zou liggen, werden deze metingen gecontroleerd. Het bleek echter, dat O₂-ontwikkeling aan Cr in 40 %-ig H₂SO₄ niet optreedt. Daartoe werd de electrodereactie bepaald bij verschillende potentialen tot aan +4100 mV. De bij deze laatste potentiaal behorende stroomdichtheid bedraagt ongeveer 3,5 A/cm². In het gehele gebied van +1350 tot +4100 mV bestaat de anodische reactie uitsluitend uit chromaatvorming.

Hoofdstuk 4

DE ANODISCHE POLARISATIECURVEN VAN Fe-Cr LEGERINGEN MET EEN Cr-GEHALTE VAN 0 - 18 %

4,1. Inleiding

Zoals reeds in de algemene inleiding werd vermeld, is gebleken, dat ijzer gelegeerd met chroom in vrijwel alle milieu's minder reactief is dan zuiver ijzer. In het bijzonder is het aantal milieu's waarin ijzer-chroom legeringen zich als een edel metaal gedragen en dus passief zijn groter dan het aantal waarin zuiver ijzer zich als zodanig gedraagt. Om een meer gedetailleerd beeld te krijgen van de oorzaken van dit van ijzer afwijkende gedrag werden van een aantal Fe-Cr legeringen de anodische polarisatiecurven in 10 %-ig H_2SO_4 gemeten. Om zeker te zijn, dat de resultaten uitsluitend door het legeringselement Cr werden veroorzaakt, werden hiervoor een reeks alliages gebruikt die naast ijzer en chroom geen verontreinigingen bevatten.

De Fe-Cr legeringen werden samengesteld door Prof. J. D. Fast in het Natuurkundig Laboratorium van Philips, Eindhoven, die ik op deze plaats gaarne bedank voor de bereidwilligheid waarmee hij aan mijn wensen betreffende deze legeringen en het zuivere chroom, waarmee de metingen van het vorige hoofdstuk werden uitgevoerd, tegemoet is gekomen.

De alliages bestonden uit mengsels van carbonylijzer en electrolytisch chroom, beide spectroscopisch zuiver. Cr en Fe werden samengesmolten in een Al_2O_3 kroes in een hoogvacuumoven met hoogfrequentieverhitting volgens de methode van Fast (53). De "ingots" werden daarna koudgewalst tot strippen van 1 mm dikte. Hieruit werden de gebruikte electrodes geknipt en vervolgens werden deze geschuurd tot draadjes van ongeveer 1 mm diameter. Vóór het gebruik werd het materiaal gedurende een half uur gegloeid op $850^\circ C$ met het doel een zo goed mogelijk uniforme structuur te verkrijgen en eventueel aanwezige inwendige spanningen op te heffen. Daarna werden de electrodes ontvet en verscheidene keren geactiveerd en gepassiveerd in 10 %-ig H_2SO_4 . Dit laatste om steeds van eenzelfde oppervlaktetoestand uit te gaan. De metingen werden uitgevoerd met de potentiostatische schakeling van fig. 10 en verliepen geheel analoog aan die van zuiver ijzer en chroom. De resultaten van de metingen zijn gezamenlijk weergegeven in fig. 25 *.

Bij een eerste oriëntatie in de grafiek valt onmiddellijk op, dat de laaggeleerde Fe-Cr alliages zich in hun anodisch gedrag bij Fe aansluiten en de legeringen met de hogere Cr-gehalten meer

* Gaarne bedank ik de Heer A.J.G.vande Krogt voor zijn waardevolle assistentie bij het experimentele gedeelte in dit en de volgende hoofdstukken.

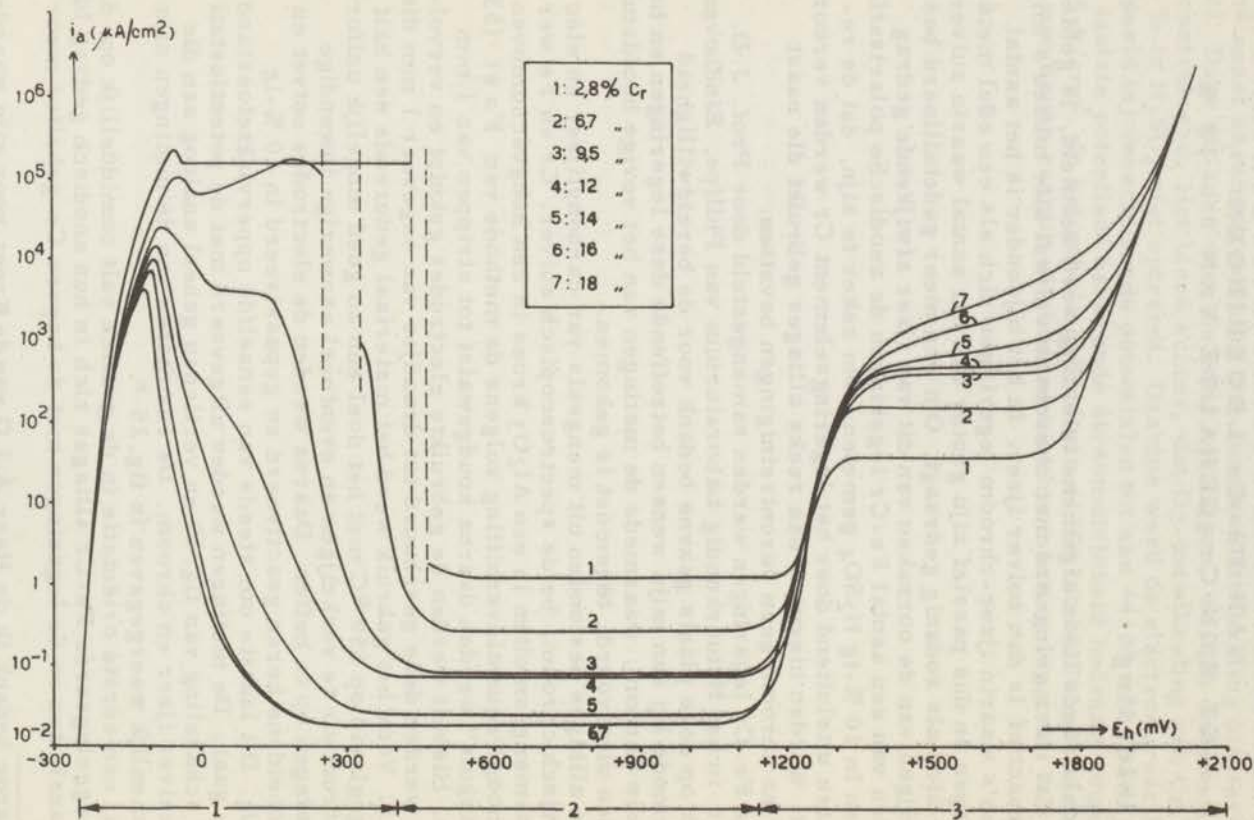


Fig. 25. Potentiostatisch opgenomen statische polarisatiecurven van een serie Fe-Cr legeringen. Cr-gehalte 2,8 - 18%. Electrolyt: 10%-ig H_2SO_4 .

bij Cr aansluiten. Ofschoon dit op zichzelf niet verrassend is, is het toch merkwaardig, dat een toevoegen van 14 % Cr aan Fe reeds een beeld geeft, dat eerder aan Cr dan aan Fe doet denken. Voor een systematische behandeling van de diverse legeringen zullen we nu de polarisatiecurven weer indelen in verschillende gebieden, en wel het potentiaalgebied 1 waarin de elektroden nog actief zijn, het gebied 2 waarin ze vrijwel niet meer oplossen en dus passief zijn, en het gebied 3 waarin de stroomsterkte als functie van de potentiaal weer groter wordt.

4,2. gebied 1 van de polarisatiecurven

Zoals in hoofdstuk 2 bleek, bedraagt de passiveringspotentiaal (potentiaal waarbij het voor de passiviteit verantwoordelijke oxyde gevormd wordt) van Fe ongeveer +600 mV. Deze passiveringspotentiaal wordt volgens de metingen van fig. 25 met toenemend Cr-gehalte steeds lager. De bij de verschillende legeringen behorende passiveringspotentialen zijn weergegeven in tabel 1.

Tabel 1

alliage	pass. pot. (mV)
2,8 % Cr-Fe	+460
6,7 %	+330
9,5 %	- 30
12 %	- 50
14 %	- 70
16 %	-100
18 %	-130

Zoals bekend, zijn ijzeroxyden waaraan een gering percentage Cr-oxyde is toegevoegd, stabielere dan zuivere ijzeroxyden. Dit blijkt o. a. uit het feit, dat zuiver magnetiet bij lagere temperatuur gesinterd kan worden dan chroom-ijzerspinellen. Tevens is bekend, dat $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ moeilijker gereduceerd kan worden dan Fe_2O_3 (56, 57). Het in tabel 1 gegeven verloop van de passiveringspotentiaal sluit hierbij goed aan. In het algemeen zal namelijk een stabielere oxyde bij lagere potentiaal gevormd worden dan een minder stabiel. (Hierbij is aangenomen, dat op de legeringen een oxyde gevormd wordt, dat dezelfde kationen-verhouding heeft als het onderliggende metaal.) Aangezien thermodynamische gegevens over Fe-Cr mengoxyden in de literatuur niet aanwezig zijn, was het helaas niet mogelijk dit gedrag kwantitatief weer te geven.

Zoals uit fig. 25 blijkt, is het curveverloop van 2,8 % Cr-Fe in het actieve gebied vrijwel identiek aan dat van ijzer. Ook hier wordt een onder het microscoop duidelijk zichtbaar sulfaat gevormd met dubbelbrekende eigenschappen. De opeenvolgende oppervlaktetoestanden komen geheel overeen met die van fig. 14. Daar de oxyde-vormingspotentiaal echter lager is, ligt het instabiele trillingsgebied hier tussen +420 en +460 mV. Een gevolg

hiervan is, dat de poriën in de sulfaathuid niet zo klein worden als bij ijzer het geval was m. a. w., er is een kleinere ware stroomdichtheid nodig voor het bereiken van de oxyde-vormingspotentiaal. Dit wordt bovendien in de hand gewerkt door het feit, dat de $E-i_w$ curve van Cr-Fe legeringen eveneens afhangt van het Cr-gehalte. Uit fig. 26 en 27 blijkt, dat met toenemend Cr-gehalte de polariseerbaarheid van een Cr-Fe legering stijgt. De metingen van fig. 26 en 27 werden op analoge wijze uitgevoerd als de metingen van fig. 16 (zie hoofdstuk 2). De invloed van het Cr-gehalte op de polariseerbaarheid van de diverse elektroden is het grootst bij de legeringen met een Cr-gehalte onder 10 %. Daarboven vallen de $E-i_w$ curven vrijwel samen ofschoon toch bij de lagere stroomsterkten nog duidelijk verschillen zijn aan te wijzen.

Het beeld van de Cr-Fe legeringen met 6, 7 % Cr is wat betreft het eerste gedeelte van de polarisatiecurve, in het gebied waar bij Fe en 2, 8 % Cr-Fe de elektrode met sulfaat bedekt is, geheel anders. Uit visuele beoordeling van het oppervlak in dit gebied blijkt, dat geen sulfaathuid gevormd wordt. Door het microscoop bezien ondergaat het electrodeoppervlak bij verhogen van de po-

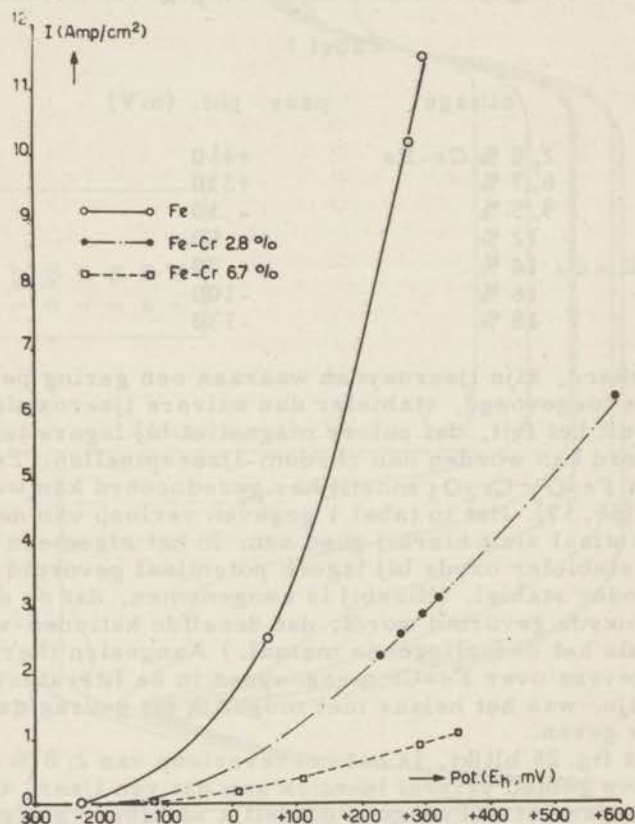


Fig. 26. De ware stroomdichtheid als functie van de potentiaal bij Fe, 2, 8 % en 6, 7 % Cr-Fe.

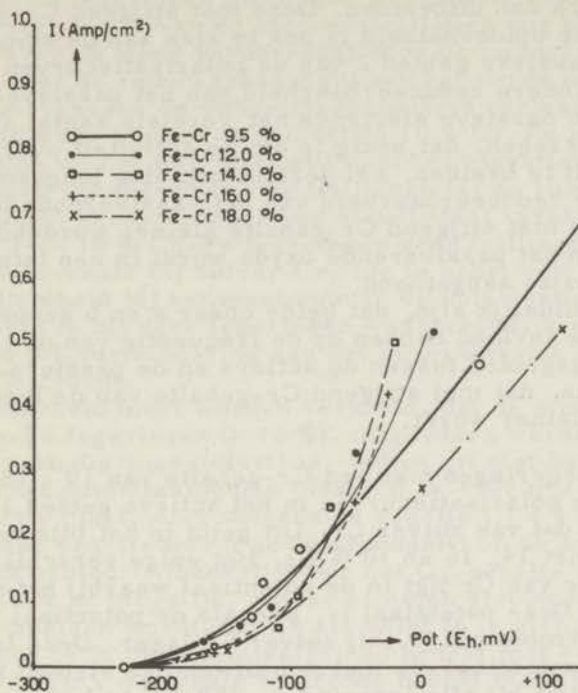


Fig. 27. De ware stroomdichtheid als functie van de potentiaal bij 9,5 %, 12 %, 14 %, 16 % en 18 % Cr-Fe.

tentiaal geen enkele verandering. Dit klopt met het feit, dat in fig. 25 bij de 6, 7 % Cr-Fe legering het horizontale gebied in de $E-i_s$ curve ontbreekt. Ook uit de galvanostatische opnamen van hoofdstuk 6 volgt, dat de electrode in het gehele actieve gebied onbedekt blijft. Indien de electrode echter volledig blank blijft, wordt het zeer moeilijk het maximum in de $E-i_s$ curve, dat bij een overeenkomstige potentiaal ligt als bij Fe en 2, 8 % Cr-Fe, te verklaren. Het is niet gelukt dit punt op te helderen. Het meest waarschijnlijk is, dat bij het maximum een verbinding gevormd wordt, die bij de oxydevormingspotentiaal wordt omgezet in het passiverende oxyde. Het minimum in de polarisatiecurve bij +50 mV blijft echter ook dan nog onverklaarbaar.

Uit fig. 25 blijkt, dat de vorming van het voor de passiviteit verantwoordelijke oxyde begint bij +280 mV en dat het oxyde bij +330 mV stabiel wordt. Zoals reeds vermeld, ligt dit potentiaalgebied weer lager dan bij de 2, 8 % Cr-Fe legering. De trillingen die in dit potentiaalgebied optreden zijn van hetzelfde karakter als bij Fe en 2, 8 % Cr-Fe, namelijk relaxatietrillingen van het type van fig. 18. De frequentie van de trillingen is echter een factor 10 lager. Dit wordt veroorzaakt door:

a) een kleinere oplosnelheid van het passiverende oppervlakte oxyde. Hierdoor zal het langer duren, voordat een passieve elec-

trode een zodanig aantal actieve plekken heeft gekregen, dat de activiteit zich kan uitbreiden. Deze met stijgend Cr-gehalte kleiner wordende oplossnelheid is ook te zien aan de stroomdichtheden in het passieve gebied 2 van de polarisatiecurven in fig. 25.

b) een mindere reduceerbaarheid van het passieve oxyde. Als namelijk een passieve electrode het vereiste aantal actieve plekken heeft gekregen, dat nodig is om de activiteit over het gehele oppervlak uit te breiden, zal deze uitbreiding langzamer gaan, naarmate de reduceerbaarheid van het passiverende oxyde kleiner is. Deze met stijgend Cr-gehalte kleiner wordende reduceerbaarheid van het passiverende oxyde wordt in een later hoofdstuk op directe wijze aangetoond.

Het zal duidelijk zijn, dat beide onder a en b genoemde effecten een grote invloed hebben op de frequentie van de trillingen in het overgangsgebied tussen de actieve en de passieve toestand en wel in die zin, dat met stijgend Cr-gehalte van de legering de frequentie kleiner wordt.

Voor de legeringen met een Cr-gehalte van 10 - 18 % is het beeld van de polarisatiecurven in het actieve gebied 1 vrijwel identiek aan dat van zuiver Cr. Dit geldt in het bijzonder voor de legeringen met 14, 16 en 18 % Cr. Het enige verschil tussen deze curven en die van Cr ligt in de potentiaal waarbij het maximum in i_s optreedt. Deze potentiaal is, evenals de potentiaal waarbij de uitwendige stroom nul is, bij zuiver Cr lager. Deze laatste potentiaal, de potentiaal die met een uitwendige stroom nul correspondeert, blijkt bij alle legeringen -250 mV te bedragen. Dit is alleen mogelijk als de polariseerbaarheid van zowel de anodische polarisatiecurve als de kathodische waterstof-ontwikkelingsreactie met toenemend Cr-gehalte in gelijke mate groter wordt. Aangezien de polariseerbaarheid van de kathodische waterstof-ontwikkelingsreactie op zuiver Cr inderdaad groter is dan op Fe (54), is dit zeer waarschijnlijk.

De passiveringspotentiaal van de legeringen met een Cr-gehalte van 10 tot 18 % is, zoals uit tabel I blijkt, plotseling veel lager dan de passiveringspotentiaal van de legeringen met lager Cr-gehalte. Dit is eveneens in fig. 25 te zien. Als passiveringspotentiaal werd de potentiaal aangenomen die behoort bij het maximum in de stroomsterkte. Het bleek namelijk, dat de typische stroomoscillaties die, zoals we bij de lagere Cr-legeringen zagen, optreden bij de vorming van het voor de passiviteit verantwoordelijke oxyde, bij de legeringen met een Cr-gehalte van 10 en 12 % direct na het maximum in de stroomsterkte liggen. Aangezien deze trillingen alleen veroorzaakt kunnen worden door een pH-afhankelijkheid van de vormingspotentiaal van een verbinding, die op het oppervlak van de electrode gevormd wordt en aangezien een dergelijke pH-afhankelijkheid alleen kan optreden bij oxyden of hydroxyden, is het zeer waarschijnlijk, dat reeds bij het maximum in de polarisatiecurve het voor de passiviteit verantwoordelijke oxyde gevormd wordt. Dit is des te meer waarschijnlijk, daar bij alle legeringen met een Cr-gehalte van 10 % en hoger, de stroom na het maximum zonder verdere onderbrekingen overgaat in de zeer kleine stroom, die behoort bij een volledig met oxyde bedekte electrode.

Evenals bij de legeringen met lager Cr-gehalte blijkt ook hier weer, dat de frequentie van de stroomoscillaties nog kleiner is geworden. Dit wordt weer veroorzaakt door de factoren genoemd onder a en b. Dat de reducaarbaarheid van het oxyde en in verband daarmee eveneens de uitbreidingssnelheid van een actieve plek inderdaad weer kleiner is dan bij de 10 % Cr-Fe legeringen blijkt bovendien uit het feit, dat het typische relaxatiekarakter van de trillingen veranderd is. De trillingen bij de 10 en 12 % Cr-Fe legeringen hebben eerder een sinusoidaal karakter.

Dat bij de 14 - 18 % Cr-Fe legeringen geen trillingen meer voorkomen is, evenals bij zuiver Cr, toe te schrijven aan de te lage stroomdichtheid bij het maximum in de polarisatiecurve. De stroomdichtheid is bij deze legeringen waarschijnlijk zo laag, dat een merkbare pH-vermindering aan het oppervlak van de electrode niet meer optreedt.

Als bijzonderheid moet worden vermeld, dat de metingen aan de hogere Cr-Fe legeringen (> 12 %), uitgevoerd werden in zwa-velzuur, dat volledig zuurstofvrij is. Indien dit niet het geval is blijkt, dat in het potentiaalgebied tussen 0 en +300 mV tevens zuurstofreductie plaatsvindt volgens de reactie $O_2 + 4 H^+ + 4 e \rightarrow 2 H_2O$. Deze reactie wordt gesuperponeerd op de anodische reacties in dit gebied. Afhankelijk van het O_2 -gehalte van de oplossing blijkt het nu mogelijk, dat de gemeten stroomsterkte in dit gebied kathodisch wordt. Dit is als volgt in te zien:

De electrode is in dit potentiaalgebied bedekt met een oxyde-huid die bij +300 mV de gehele electrode bedekt maar bij lagere potentialen nog poriën bevat. De totale anodische reactie bestaat nu uit de reacties $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ en $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e$ op de onbedekte gedeelten van de electrode. Op de met oxyde bedekte gedeelten lost het oxyde met een geringe snelheid op, maar wordt in stand gehouden door migratie van ijzer- en chroomionen door het oxyde. Tevens vindt echter op het oxyde zuurstofreductie plaats. Indien de gemeten stroomsterkte kathodisch is, is de stroomdichtheid van de zuurstof-reductiereactie groter dan de som van alle anodische reacties. Een overeenkomstig gedrag werd door Vermilyea gevonden bij Ta in 2 % HNO_3 en 2 % NaOH (55). Ook op tantaal bleek de oxydehuid stationnair te zijn - en, daar de Ta_2O_5 huid in HNO_3 en NaOH niet oplost, zelfs dikker te worden - terwijl de totale stroomdichtheid kathodisch is.

4.3. Gebied 2 van de polarisatiecurven

In het tweede gebied van alle polarisatiecurven blijkt de stroomsterkte onafhankelijk te zijn van de potentiaal. Het kwalitatieve gedrag van alle legeringen is in dit gebied volkomen analoog aan dat van Fe. De elektroden zijn dus alle volledig bedekt met een oxydehuid die continu oplost met een van de potentiaal onafhankelijke snelheid en die continu nagevormd wordt door ionenmigratie door het oxyde.

In tabel 2 zijn de anodische stroomdichtheden in dit gebied weergegeven (kolom 2).

Tabel 2

alliage	stroomdichth. in pass. geb. (A/cm ²)	Redoxpot. (mV)
2,8 % Cr-Fe	1,3 · 10 ⁻⁶	+1245
6,7 %	1,7 · 10 ⁻⁷	+1264
9,5 %	8,0 · 10 ⁻⁸	+1266
12 %	7,5 · 10 ⁻⁸	+1268
14 %	2,4 · 10 ⁻⁸	+1269
16 %	2,0 · 10 ⁻⁸	+1267
18 %	2,0 · 10 ⁻⁸	+1270

In de derde kolom van tabel 2 zijn de potentialen weergegeven, die met een passieve electrode als redoxelectrode worden gemeten in 10 %-ig zwavelzuur dat 0,025 M in ceri- en cero-ionen is. De redoxpotentiaal van deze oplossing met een Pt-electrode gemeten, bedraagt +1506 mV. Zoals in hoofdstuk 2 werd uiteengezet is deze oplossing in staat een Fe-electrode passief te houden. Hierbij wordt echter de reactie $Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$ kathodisch gepolariseerd met een stroomdichtheid die aequivalent is met de oplossnelheid van het oxyde. De potentiaal van een passieve electrode in een redoxoplossing is dus een maat voor de oplossnelheid van het oxyde. Inderdaad volgt ook uit deze redoxpotentialen, dat de oplossnelheid van het oxyde met stijgend Cr-gehalte van de electrode kleiner wordt. Tevens volgt uit deze metingen, dat de oxyden op alle Cr-Fe legeringen goede electronengeleiders zijn. In verband hiermede is het interessant te vermelden, dat een passieve Cr-electrode in deze oplossing geen potentiaalinstelling geeft. Dit wijst op het feit, dat het electronengeleidend vermogen van deze oxydehuiden bepaald wordt door de aanwezigheid van Fe, dat electronengeleiding mogelijk maakt door een electronenovergang tussen Fe^{2+} en Fe^{3+} in het oxyde.

4,4. Gebied 3 van de polarisatiecurven

Bij alle electroden wordt de stroomdichtheid bij ongeveer +1200 mV weer groter. Het blijkt, dat dit is toe te schrijven aan het feit, dat boven deze potentiaal de oxydatie van Cr^{3+} tot chromaat mogelijk wordt. De electroden, die in het passieve gebied in oplossing gaan in de vorm van Fe^{3+} en Cr^{3+} -ionen, blijken bij potentialen $> +1200$ mV op te lossen als Fe^{3+} en CrO_4^{--} -ionen. In het algemeen wordt de potentiaal waarbij de stroomdichtheid plotseling groter wordt doorbraakpotentiaal genoemd (Durchbruchpotential (50)). Dit komt waarschijnlijk, omdat men meestal aanneemt, dat de passiverende oxydehuid bij deze potentiaal plotseling doorbroken wordt. Daar de stroomdichtheid echter niet plotseling, maar, zoals fig. 25 toont, langzaam groter wordt, is van een doorbraak waarschijnlijk geen sprake.

Na een aanvankelijk groter worden van de stroomdichtheid vertonen de lagere Cr-legeringen een tweede gebied waarin de stroomdichtheid onafhankelijk van de potentiaal is. In dit gebied

bleek uit een analyse van de oplossing na doorgang van een bepaald aantal Coulombs, dat de electroden quantitatief in oplossing gaan als Fe^{3+} - en CrO_4^{--} -ionen en wel precies in de verhouding, die aequivalent is met de samenstelling van het electrodemateriaal. Bij de hogere legeringen is de stroomsterkte in dit gebied niet constant maar blijft stijgen, ofschoon veel langzamer dan bij het begin van de chromaatvorming. Bij alle legeringen vindt bij potentialen $> +1700$ mV de overgang plaats naar O_2 -ontwikkeling. Deze overgang is zeer geleidelijk. Het blijkt echter, dat uiteindelijk bij alle legeringen de O_2 -ontwikkelingsreactie beantwoordt aan een Tafel-wet: $E = a + b \log i$.

Hoofdstuk 5

HET GALVANOSTATISCH GEDRAG VAN Fe IN 10 %-IG H_2SO_4

In de voorafgaande hoofdstukken werd de stroomdichtheid van een electrode bepaald als functie van de tijd, indien de electrode-potentiaal constant wordt gehouden op een m. b. v. de potentio-staat willekeurig in te stellen waarde. Een andere meetmethode, die uitstekend geschikt is om in het bijzonder de vorming van oppervlaktehuiden op electroden te bestuderen, bestaat uit de meting van de potentiaal van een electrode als functie van de tijd, indien de stroomdichtheid constant wordt gehouden. Deze methode, die voornamelijk ontwikkeld is door de school van A. Hickling (58), werd door Franck voor het eerst toegepast op de passivering van Fe in H_2SO_4 (44).

Experimenteel is deze methode bijzonder eenvoudig. De meet-electrode bevindt zich in zwavelzuur, dat met een constante snelheid geroerd wordt. De hulpelectrode bestaat uit platina. De meetelectrode is via een stroommeter en enige grote schuifweerstand verbonden met de positieve pool van een batterij van 240 V. De negatieve pool van de batterij is via een schakelaar met de Pt-electrode verbonden. Indien de schakelaar wordt gesloten loopt er een stroom door de cel die, omdat de weerstandvariaties in de cel verwaarloosbaar klein zijn ten opzichte van de weerstand in de uitwendige keten, constant is.

Indien de potentiaal van de meetelectrode ten opzichte van een Haber-Luggin electrode, die zich in dezelfde oplossing bevindt en welks uiteinde vlak bij de meetelectrode in de vloeistof eindigt als functie van de tijd wordt geregistreerd, krijgt men een curve die, doordat de stroomdichtheid constant is de electrodepotentiaal als functie van de doorgestroomde hoeveelheid Coulomb geeft. Het resultaat van een dergelijke meting is weergegeven in fig. 28.

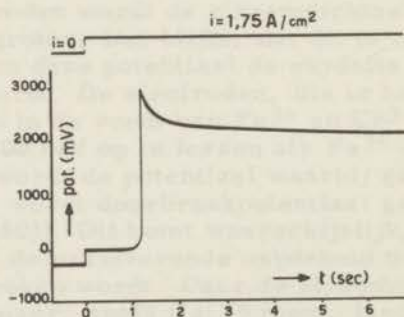


Fig. 28. De potentiaal van een Fe-electrode als functie van de tijd bij anodische passivering met een constante stroom. Electrolyt: 10 % ig H_2SO_4 . Stroomdichtheid: 1,75 A/cm².

In de publicatie, waaraan deze figuur ontleend is, geeft Franck een volledige interpretatie van de vorm van deze curve. Bij het begin van de meting, als de stroomsterkte nul is, heeft het ijzer de normale reeds vroeger behandelde potentiaal $E_h = -250$ mV ten opzichte van de waterstofelectrode, waarbij de electrode onbedekt dus actief is en oplost onder waterstofontwikkeling. Als bij $t = 0$ de stroom wordt ingeschakeld springt de potentiaal plotseling naar een hogere waarde. Dit is, zoals ook Hickling aanneemt (58), toe te schrijven aan het opladen van de diverse electrochemische dubbellen in de cel, die gezamenlijk voorgesteld kunnen worden door een capaciteit. De potentiaal blijft nu enige tijd constant om aan het einde van deze periode die enige seconden duurt, snel te stijgen. Dit wordt veroorzaakt door de vorming van het ferrosulfaat aan het oppervlak van de electrode. Daar namelijk de schijnbare stroomdichtheid gedurende de gehele meting constant blijft zal, zolang de electrode nog onbedekt is, bij een stroomdichtheid van $1,75$ A/cm² volgens fig. 16 een potentiaal $E_h = +40$ mV behoren. Zodra echter de vorming van ferrosulfaat begint, wordt een gedeelte van het electrodeoppervlak afgedekt. De ware stroomdichtheid zal dan groter worden. Dit heeft tot gevolg, dat de potentiaal van de electrode eveneens zal stijgen. Als de electrode bijna geheel bedekt is met ferrosulfaat en de potentiaal, rekening houdend met de pH-stijging in de poriën, de waarde $E_h = +400$ mV bereikt heeft, wordt in de poriën het oxyde gevormd. Dit zou merkbaar moeten zijn aan een tijdelijke vertraging in de toeneming van de potentiaal, daar voor de vorming van het oxyde een hoeveelheid electriciteit $\sim 40 \cdot 10^{-3}$ Coulomb/cm² nodig is (35). Omdat het totaal poriënoppervlak bij +400 mV echter zeer klein is, is het duidelijk, dat een hoeveelheid van ongeveer 10^{-3} Coulomb, die bij een stroomsterkte van $1,75$ A/cm² overeenkomt met $\sim 0,5$ msec op de abcis van fig. 28, niet te zien zal zijn. Zodra het oxyde in de poriën gevormd is, wat dus na een onmerkbaar tijd het geval is, zal de potentiaal verder stijgen, daar nu het oxyde, dat we zoals uit hoofdstuk 2 duidelijk zal zijn mogen voorstellen als een condensator parallel aan een grote lekweerstand, opgeladen zal worden. Met deze potentiaalverhoging gaat, zoals eveneens in hoofdstuk 2 werd uiteengezet, een toename van de zuurstofdruk aan het grensvlak oxyde/oplossing gepaard. Zodra deze waarde 1 atm. overschrijdt, hetgeen bij +1660 mV het geval is, wordt aan het oppervlak van het oxyde de O₂-ontwikkelingsreactie mogelijk. In verband met het feit dat, zoals uit fig. 28 blijkt, de potentiaalstijging tot aan deze waarde van +1660 mV zeer snel plaatsvindt, zal echter de electrode nog steeds voor het grootste gedeelte bedekt zijn met ferrosulfaat. Dit wordt weliswaar, indien de electrode in de poriën passief is geworden, niet meer gevormd, maar het reeds aanwezige ferrosulfaat heeft enige tijd nodig om op te lossen. De O₂-ontwikkelingsreactie zal dus in de poriën beginnen en aangezien i_s constant is, zal de ware stroomdichtheid, waarmee de O₂-ontwikkeling plaatsvindt, groot zijn. Hierdoor zal de electrodepotentiaal tot een zeer hoge waarde stijgen.

Ondertussen lost echter het ferrosulfaat in het zwavelzuur op. Zodra hierdoor weer een gedeelte van de electrode onbedekt

wordt, zal daar ter plaatse weer oxyde worden gevormd en vervolgens ook daar O_2 -ontwikkeling plaatsvinden. De ware stroomdichtheid van de O_2 -ontwikkelingsreactie en dus ook de electrode-potentiaal zal dan kleiner worden. Dit gaat zolang door, tot alle ferrosulfaat is opgelost en de oxydehuid zich langs de gehele electrode heeft uitgebreid. Zodra dat het geval is, is de ware stroomdichtheid van de O_2 -ontwikkelingsreactie gelijk geworden aan de schijnbare stroomdichtheid en is een stationnaire toestand bereikt.

Zoals duidelijk zal zijn, komt het hier geschetste mechanisme geheel overeen met de opname van fig. 28, waarin de potentiaal na de passivering eerst toeneemt tot een piekwaarde van +2300 mV en vervolgens langzaam daalt tot een stationnaire waarde van ongeveer +2000 mV.

Uit fig. 28 blijkt, dat het tijdstip waarop de electrode passief wordt nauwkeurig is aan te geven. De vorming van het oxyde valt namelijk samen met de plotselinge potentiaalstijging. De tijd tussen $t = 0$ en deze potentiaalstijging werd door Franck passiveringstijd t_p genoemd. Indien eenzelfde opname wordt gemaakt met een kleine stroomdichtheid blijkt, dat t_p is toegenomen. In fig. 29 is t_p uitgezet als functie van de stroomdichtheid waarmee de electrode wordt gepassiveerd. In dezelfde figuur zien we, dat t_p^{-1} als functie van deze stroomdichtheid een rechte geeft, die de stroom-as snijdt bij een waarde i_0 . De vergelijking van deze rechte luidt:

$$(i - i_0) t_p = K. \quad (1)$$

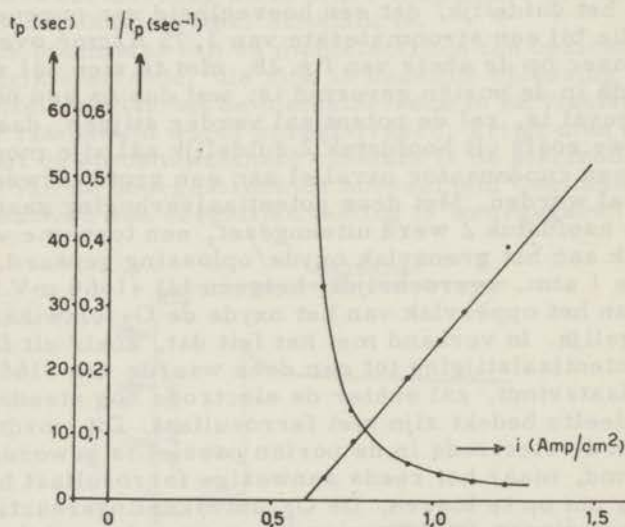


Fig. 29. De afhankelijkheid van t_p van de stroomdichtheid (naar Franck (44)). Electrolyt: 1 n H_2SO_4 . Electrode: Fe; 0,1 % C.

Uit deze figuur zijn twee belangrijke conclusies af te leiden:

- a) Bij stroomdichtheden $< i_0$ is passivering niet mogelijk.
- b) De hoeveelheid Coulomb/cm² die nodig is om de electrode te passiveren, is constant en gelijk aan de helling van de i/t_p^{-1} -rechte. Gevonden wordt 1,75 Coulomb/cm².

Ad a: Dat passivering onder een bepaalde stroomdichtheid niet mogelijk is, ligt voor de hand. Om namelijk de passiverings-potentiaal van +400 mV te bereiken, moet de stroom door de sulfaathuid samengedrongen worden in de poriën. De vorming van ferrosulfaat is dus essentieel. Het ferrosulfaat wordt echter alleen gevormd als de hoeveelheid ferro-ionen, die ontstaan door de reactie $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$ groter is dan de hoeveelheid ferro-ionen, die door diffusie, migratie en convectie uit de vloeistof-laag, die aan het electrode-oppervlak grenst, wordt verwijderd. Kennelijk zijn bij een stroomdichtheid i_0 deze beide hoeveelheden met elkaar in evenwicht. Als door een of andere oorzaak de hoeveelheid ferro-ionen, die uit de grenslaag weggevoerd wordt, verandert, zal i_0 natuurlijk niet constant blijven. Uit metingen van Franck bleek, dat bij grotere roersnelheid van de oplossing en/of bij hogere temperatuur, i_0 groter is. Deze veranderingen hebben echter geen invloed op de grootte van K in formule 1.

Ad b: De voorwaarde voor het passief worden van de electrode is, dat de potentiaal van de electrode de passiveringspotentiaal bereikt. Hiertoe moet de stroomdichtheid in de poriën een waarde bereiken van ~ 15 A/cm². Als we aannemen, dat de snelheid waarmee de ferrosulfaathuid in de dikte groeit, veel kleiner is dan de snelheid waarmee hij zich langs de electrode uitbreidt, is het logisch, dat voor het bereiken van deze stroomdichtheid bij elke schijnbare stroomdichtheid vrijwel dezelfde bedekkingsgraad moet worden bereikt. M. a. w. steeds moet dezelfde hoeveelheid ferrosulfaat worden gevormd welke dus aequivalent is met steeds dezelfde hoeveelheid Coulomb/cm².

Franck merkte op, dat bij hogere stroomdichtheden ($> 1,5$ A/cm²) afwijkingen van (1) optreden in die zin, dat de hoeveelheid Coulomb/cm² kleiner wordt. Ofschoon Franck de verklaring zocht in een verandering van de aard van de primaire deklaag (44), is dit geheel te verklaren met het poriënmechanisme. Volgens $i_s/i_w = 1 - \alpha$ moet, opdat passivering plaatsvindt bij een i_w van 15 A/cm², de bedekkingsgraad bij $i_s = 1$ A/cm² de waarde 0,91 bereiken. Bij $i_s = 2$ A/cm² is $\alpha = 0,83$ voldoende. Bovendien is bij hogere i_s de pH-stijging aan het oppervlak groter en dus de passiveringspotentiaal lager. Beide effecten zullen een verlaging van de benodigde hoeveelheid Coulomb/cm² bij hogere stroomdichtheid veroorzaken.

Met behulp van deze metingen is het nu mogelijk aan te geven waaraan een porie in de oxydehuid op Fe moet voldoen, opdat hij ten gevolge van lokaalstromen gerepassiveerd wordt (zie laatste gedeelte van paragraaf 8 van hoofdstuk 2).

Zoals werd uiteengezet, breidt de activiteit zich langs de gehele passieve Fe-electrode uit indien het poriënoppervlak groter is dan 1/2000 gedeelte van het passieve Fe-oppervlak. Is het po-

riënooppervlak kleiner dan deze waarde, dan zal de Fe-electrode aan de basis van de porie weer met oxyde bedekt worden.

Als voorwaarde voor de repassivering van een porie geldt:

1. De porie moet zo klein zijn, dat de stroomdichtheid in het kortgesloten element $i_{\text{Fe onbedekt}}/10\%$ -ig $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{oxyde}/\text{Fe}$ een waarde bereikt, die groter is dan i_0 .
2. Indien de stroomdichtheid groter is dan i_0 , is voor het bereik van de passiveringspotential in de porie noodzakelijk, dat de porie nog niet groter is geworden in de tijd, die nodig is voor doorgaan van $1,75 \text{ Coulomb/cm}^2$. De kathodische reactie in het kortgesloten element bestaat namelijk uit reductie van het oxyde. Is de porie in de aanvang zo groot, dat door deze kathodische reactie het oxyde naast de porie volledig gereduceerd is, voordat een hoeveelheid electriciteit = $1,75 \text{ Coulomb/cm}^2$ door de kortgesloten cel is gestroomd, dan zal door de vergroting van de porie de stroomdichtheid dalen en dus de actieve plek groter worden.

Hoofdstuk 6

HET GALVANOSTATISCH GEDRAG VAN Fe-Cr LEGERINGEN MET EEN Cr-GEHALTE VAN 0 - 18 % IN 10 %-ig H₂SO₄

6,1. Experimenteel gedeelte

Zoals uit het vorige hoofdstuk blijkt, is de galvanostatische methode uitstekend geschikt om de hoeveelheid Coulomb te bepalen die nodig is om een electrode passief te maken. Daar op grond van de resultaten van hoofdstuk 4 vermoed werd, dat deze hoeveelheid Coulomb een functie is van het Cr-gehalte van de legering, werden aan dezelfde reeks Fe-Cr legeringen, die in hoofdstuk 4 potentiostatisch werden doorgemeten, galvanostatische metingen uitgevoerd.

Teneinde tijdens de meting de diffusie- en convectie-omstandigheden aan het oppervlak van de electrode zo constant mogelijk te houden, werd bij alle opnamen de elektrolytvloeistof met dezelfde snelheid geroerd en werden alle elektroden gelijk van vorm gemaakt. De meetcel is weergegeven in fig. 30. De hulpelectrode wordt gevormd door een Pt-cylinder die, teneinde een zo uniform mogelijke stroomverdeling op de electrode te verkrijgen, de meetelectrode geheel omsluit. De potentiaal wordt opgenomen met behulp van een Haber-Luggin capillair, die de meetcel binnenkomt via een zijbuisje. De tip van de capillair eindigt zo hoog mogelijk, vlak bij de electrode. Op deze manier wordt de turbulentie aan het electrodeoppervlak zo weinig mogelijk gestoord. Onder de meetelectrode is een bundel capillairen geplaatst, die de vloeistofstroming gelijkricht. Zonder deze "calming section" waren de resultaten minder reproduceerbaar.

Als testvloeistof werd weer 10 %-ig H₂SO₄ gebruikt bij 21 °C. De luchtzuurstof werd niet verwijderd, daar deze geen enkele invloed had op de resultaten. De elektrische schakeling is weergegeven in fig. 31. De stroom en de potentiaal werden tegelijkertijd geregistreerd op een lusoscillograaf. De grote weerstanden R₁ en R₂ zorgen voor een constante stroom door de cel.

6,2. Resultaten

In fig. 32 is een serie opnamen weergegeven die, vanaf het moment dat bij $t = 0$ de stroom wordt ingeschakeld, voor elke legering bij een bepaalde stroomdichtheid het typische verloop van de potentiaal als functie van de tijd weergeeft.

Zoals onmiddellijk opvalt, sluiten de opnamen van de 2,8 % en 6,7 % Cr-Fe legeringen aan bij de curve van zuiver Fe in fig. 28 en laten de hogere legeringen een geheel afwijkend beeld zien. Alle opnamen vertonen echter na een aanvankelijke langzame potentiaalstijging een stuk waarin de potentiaal zeer snel groter

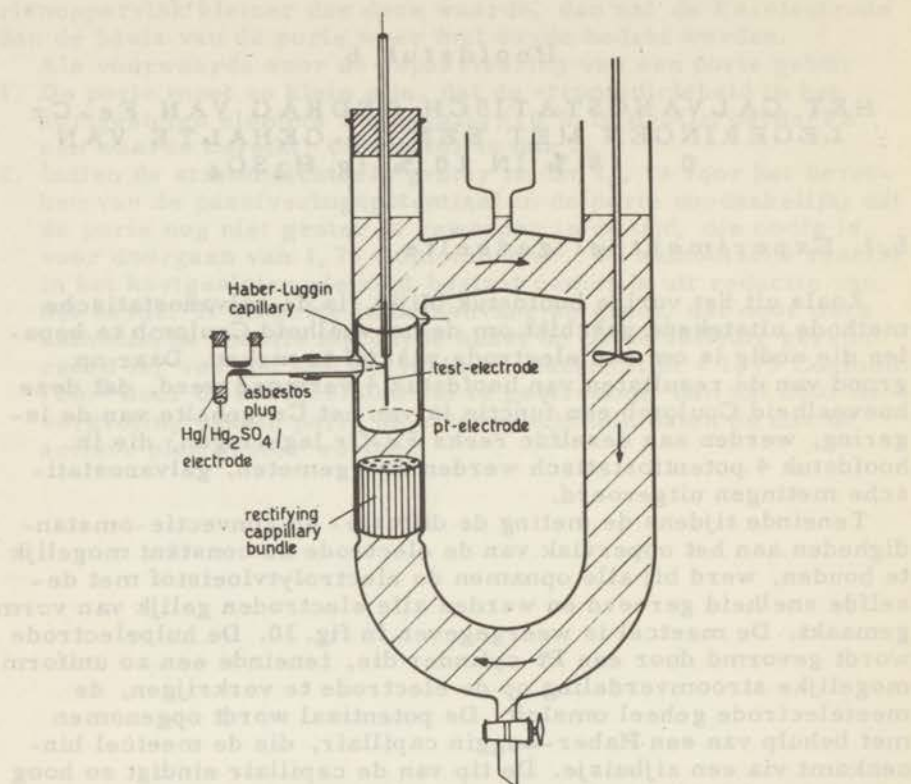


Fig. 30. Meetcel voor de galvanostatische opnamen.

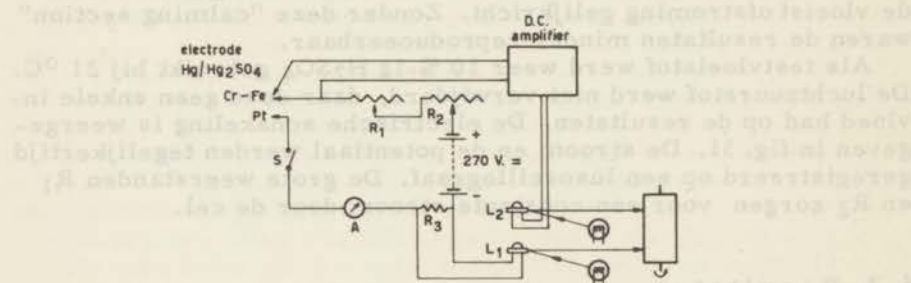


Fig. 31. Elektrische schakeling voor de galvanostatische opnamen.

wordt. Daar het tijdstip van deze snelle potentiaalstijging steeds samenvalt met de passivering, is het mogelijk voor alle legeringen een passiveringstijd t_p vast te stellen, die net als bij ijzer weer een functie van de stroomdichtheid blijkt te zijn. In fig. 33 zijn voor de diverse legeringen de passiveringstijd t_p en de reciproke waarde hiervan $1/t_p$ uitgezet als functie van de stroomdichtheid. Het blijkt, dat voor alle legeringen eenzelfde formule geldt als voor Fe, namelijk:

$$(i - i_0) \cdot t_p = K.$$

Zowel K als i_0 zijn echter een functie van het Cr-gehalte van de legering. In tabel 3 is K, de hoeveelheid Coulomb/cm² die nodig is om een electrode passief te maken en i_0 de minimum stroomdichtheid waarmee een electrode nog gepassiveerd kan worden, zoals deze werden bepaald uit de opnamen van fig. 33, voor de diverse Fe-Cr legeringen weergegeven.

Tabel 3

materiaal electrode	K Coulomb/cm ²	i_0 mA/cm ²
2,8 % Cr-Fe	0,62	680
6,7 %	0,07	340
9,5 %	0,014	27
12 %	0,015	27
14 %	0,009	19
16 %	0,009	12
18 %	0,008	11

Uit deze tabel blijkt, dat de invloed van het legeringselement Cr op K en i_0 voornamelijk tot uiting komt in het gebied van 0 - 10 % Cr. Bij de legeringen met 10 - 18 % Cr blijven K en i_0 relatief constant.

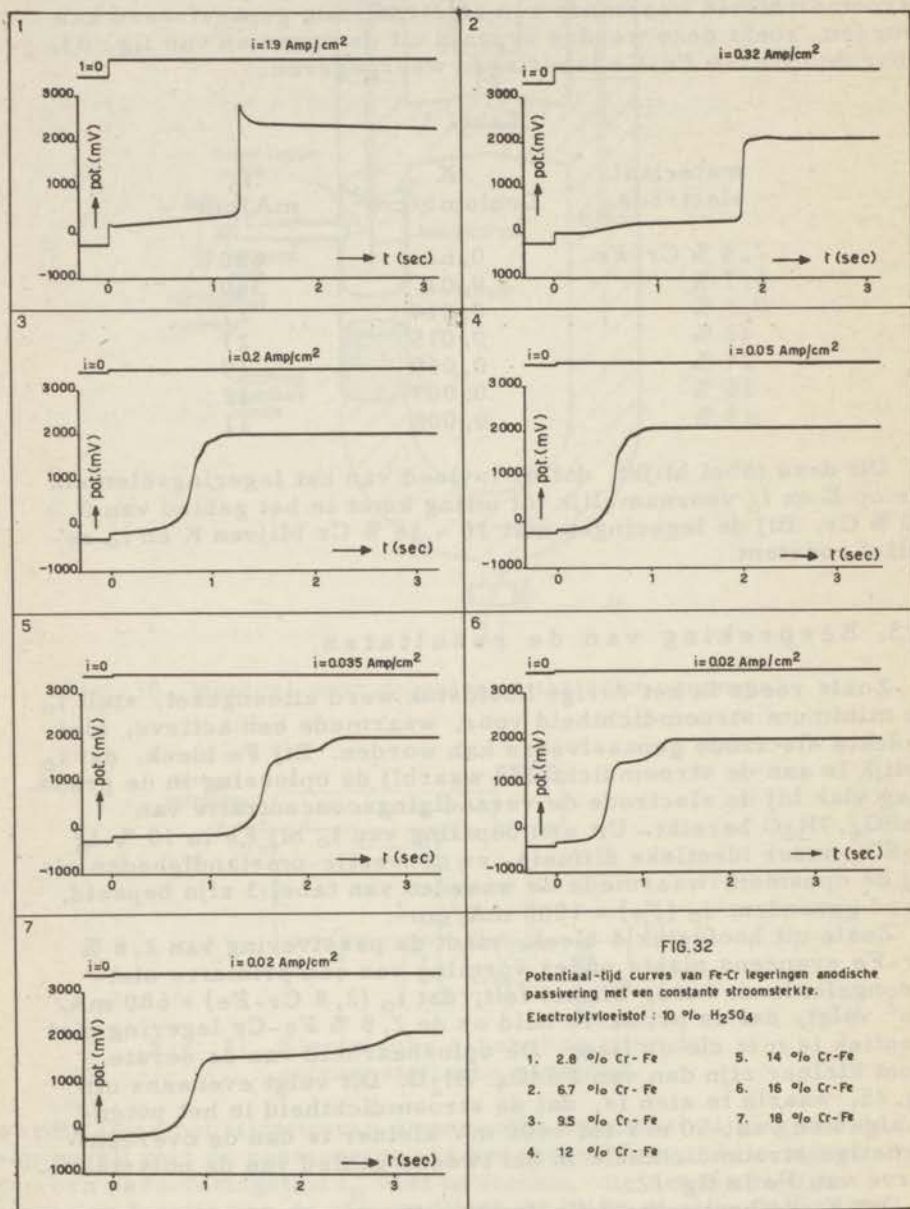
6.3. Bespreking van de resultaten

Zoals reeds in het vorige hoofdstuk werd uiteengezet, stelt i_0 de minimum stroomdichtheid voor, waarmee een actieve, niet bedekte electrode gepassiveerd kan worden. Bij Fe bleek, dat i_0 gelijk is aan de stroomdichtheid waarbij de oplossing in de grenslaag vlak bij de electrode de verzadigingsconcentratie van FeSO₄ · 7H₂O bereikt. Uit een bepaling van i_0 bij Fe in 10 %-ig H₂SO₄ onder identieke diffusie- en convectie-omstandigheden als bij de opnamen, waarmee de waarden van tabel 3 zijn bepaald, werd gevonden: i_0 (Fe) = 1000 mA/cm².

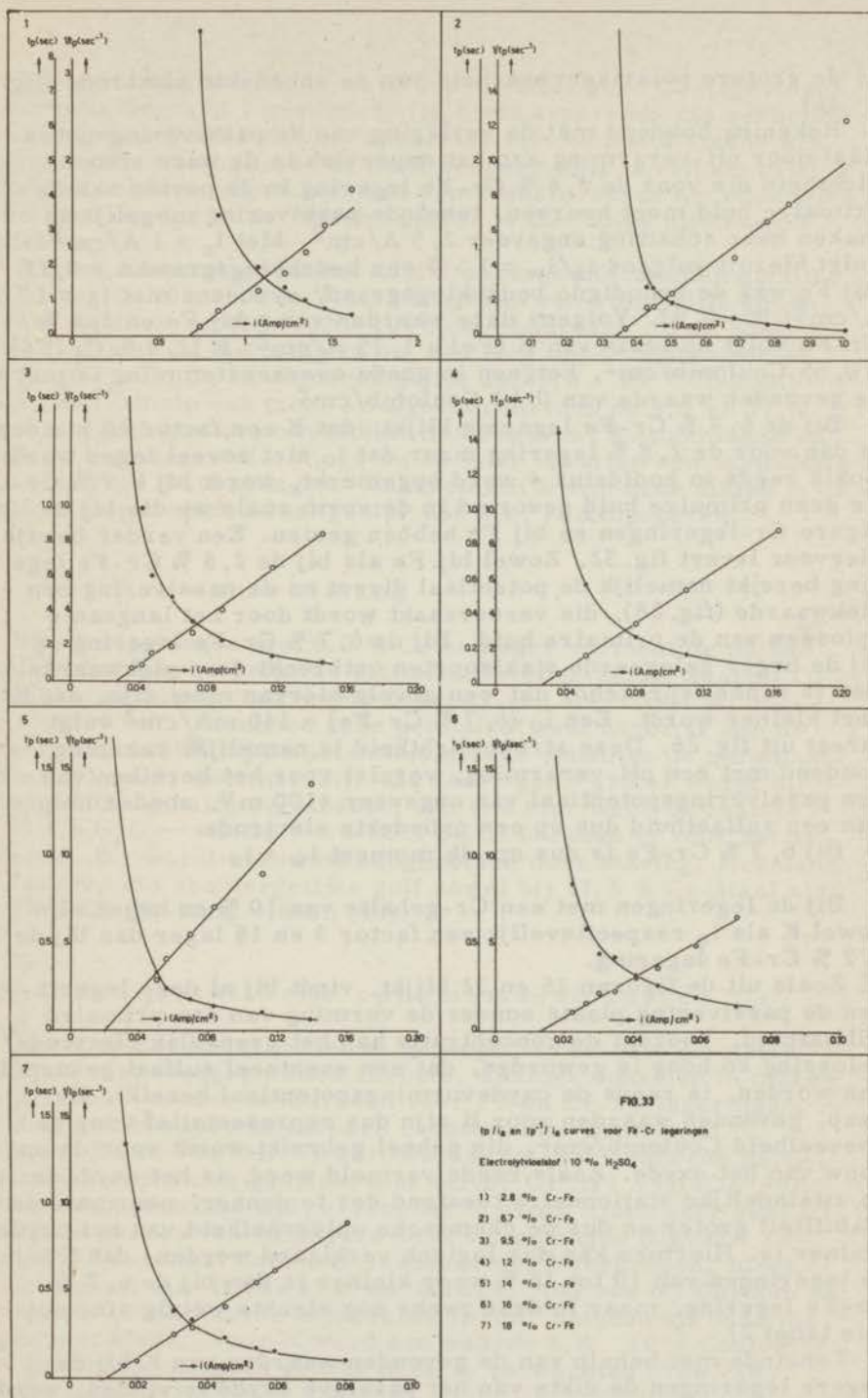
Zoals uit hoofdstuk 4 bleek, vindt de passivering van 2,8 % Cr-Fe eveneens plaats onder vorming van een primaire niet-ionengeleidende huid. Uit het feit, dat i_0 (2,8 Cr-Fe) = 680 mA/cm² volgt, dat de primaire huid op de 2,8 % Fe-Cr legering niet identiek is met die op ijzer. De oplosbaarheid van de eerste moet kleiner zijn dan van FeSO₄ · 7H₂O. Dit volgt eveneens uit fig. 25, waarin te zien is, dat de stroomdichtheid in het potentiaalgebied van -50 mV tot +400 mV kleiner is dan de overeenkomstige stroomdichtheid in het tweede gebied van de polarisatiecurve van Fe in fig. 12.

Dat K, de hoeveelheid Coulomb nodig voor de passivering, bij de 2,8 % Cr-Fe legering eveneens kleiner is dan bij Fe, (K (Fe) = 1,75 Coulomb/cm²), is niet verwonderlijk in verband met:

a) de lagere passiveringspotentiaal (tabel 1)



Figuur 32



Figuur 33

b) de grotere polariseerbaarheid van de onbedekte electrode (fig. 26).

Rekening houdend met de verlaging van de passiveringspotentialiaal door pH-verarming aan het oppervlak is de ware stroomdichtheid die voor de 2,8 % Cr-Fe legering in de poriën van de primaire huid moet heersen, teneinde passivering mogelijk te maken naar schatting ongeveer 2,5 A/cm². Met $i_s = 1$ A/cm² volgt hieruit volgens $i_s/i_w = 1 - \alpha$ een bedekkingsgraad $\alpha = 0,33$. Bij Fe was de benodigde bedekkingsgraad, eveneens met $i_s = 1$ A/cm²: $\alpha = 0,92$. Volgens deze waarden van α bij Fe en 2,8 % Cr-Fe volgt op basis van $K(\text{Fe}) = 1,75$ A/cm²: $K(2,8\% \text{ Cr-Fe}) = 0,65$ Coulomb/cm², hetgeen in goede overeenstemming is met de gevonden waarde van 0,62 Coulomb/cm².

Bij de 6,7 % Cr-Fe legering blijkt, dat K een factor 10 kleiner is dan voor de 2,8 % legering maar dat i_0 niet zoveel lager wordt. Zoals reeds in hoofdstuk 4 werd opgemerkt, wordt bij 6,7 % Cr-Fe geen primaire huid gevormd in de vorm zoals we die bij de lagere Cr-legeringen en bij Fe hebben gezien. Een verder bewijs hiervoor levert fig. 32. Zowel bij Fe als bij de 2,8 % Cr-Fe legering bereikt namelijk de potentialiaal direct na de passivering een piekwaarde (fig. 28), die veroorzaakt wordt door het langzame oplossen van de primaire huid. Bij de 6,7 % Cr-Fe legering en bij de hoger gelegeerde staalsoorten ontbreekt deze piekwaarde. Het is vanzelfsprekend, dat een gevolg hiervan moet zijn, dat K veel kleiner wordt. Een $i_0(6,7\% \text{ Cr-Fe}) = 340$ mA/cm² volgt direct uit fig. 26. Deze stroomdichtheid is namelijk, rekening houdend met een pH-verarming, vereist voor het bereiken van een passiveringspotentialiaal van ongeveer +100 mV, zonder hulp van een sulfaathuid dus op een onbedekte electrode.

Bij 6,7 % Cr-Fe is dus op elk moment $i_w = i_s$.

Bij de legeringen met een Cr-gehalte van 10 % en hoger zijn zowel K als i_0 respectievelijk een factor 3 en 15 lager dan bij de 6,7 % Cr-Fe legering.

Zoals uit de figuren 25 en 32 blijkt, vindt bij al deze legeringen de passivering plaats zonder de vorming van een primaire sulfaathuid. Voordat de concentratie aan het grensvlak electrode/oplossing zo hoog is geworden, dat een eventueel sulfaat gevormd kan worden, is reeds de oxydevormingspotentialiaal bereikt. De resp. gevonden waarden voor K zijn dus representatief voor de hoeveelheid Coulomb/cm², die geheel gebruikt wordt voor de opbouw van het oxyde. Zoals reeds vermeld werd, is het oxyde in de uiteindelijke stationnaire toestand des te dunner, naarmate de stabiliteit groter en dus de chemische oplosnelheid van het oxyde kleiner is. Hiermee kan dus logisch verklaard worden, dat K bij de legeringen van 10 tot 18 % weer kleiner is dan bij de 6,7 % Cr-Fe legering, maar in deze reeks nog slechts weinig afneemt (zie tabel 2).

Teneinde met behulp van de gevonden waarden van K bij de hogerè legeringen de dikte van het passieve oxyde te vinden, werd op het Centraal Laboratorium der Staatsmijnen met de bekende BET adsorptie-isotherm-methode het werkelijk oppervlak van de diverse elektroden bepaald *).

*) De metingen werden uitgevoerd door de Heer P. Zwietering.

Als gemiddelde waarde werd voor deze hogere Cr-legeringen een ruwheidsgraad 7 gevonden. (Het was typerend, dat eenzelfde bepaling na oxydatie van het oppervlak met zuurstof steeds een waarde gaf, die ongeveer de helft bedroeg. Dit is een aanwijzing voor het bekende effect, dat een oppervlakte-oxyde het oppervlak nivelleert en dus in de "dalen" dikker is dan op de uitstekende gedeelten).

Als we aannemen, dat het aantal oppervlakte-atomen gemiddeld over de 100, 110 en 111 vlakken van een ruimtelijk gecentreerd kubisch rooster $1,2 \cdot 10^{15}/\text{cm}^2$ bedraagt, is de hoeveelheid electriciteit die nodig is om één laag oppervlakte-atomen tot $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Cr}_2\text{O}_3$ te oxyderen gelijk aan $3,8 \cdot 10^{-4}$ Coulomb/ cm^2 . Met behulp van tabel 3 volgt hieruit voor de 9,5 en 12 % Cr-Fe legeringen een oxydedikte van ongeveer 6 atoomlagen en voor de legeringen die 14, 16 en 18 % Cr bevatten een oxydedikte van ongeveer 3 atoomlagen. Waarschijnlijk zijn deze dikten in de stationnaire toestand veel groter dan hier is aangegeven.

6,4. De chromaatvorming

Bij de legeringen met 6,7 % Cr en hoger vertoont de potentiaal-tijd curve, voordat de stationnaire eindwaarde waarbij O_2 -ontwikkeling plaatsvindt wordt bereikt, een oponthoud bij ongeveer +1500 mV. Ofschoon deze potentiaal veel hoger is dan de potentiaal waarbij bij de potentiostatische opnamen de chromaatvorming begint, doet het feit, dat deze "golf" groter wordt bij oplopend Cr-gehalte vermoeden, dat ook hier weer de reactie $\text{Cr}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CrO}_4^{--} + 8 \text{H}^+ + 3e$ de oorzaak is voor het oponthoud. Dit wordt eveneens aangenomen door Masing, Heumann en Jasper, die een dergelijke golf zowel bij 17,5 % Cr-staal als bij 18/8 Cr-Ni-staal vinden (50).

6,5. Galvanostatische opnamen met zuiver Cr

Ofschoon herhaalde malen is gepoogd, zowel met electrolytisch als met neergesmolten chroom, analoge opnamen te maken als hiervoor werden beschreven voor Fe en Cr-Fe legeringen, is het niet gelukt reproduceerbare resultaten te verkrijgen.

Door Roberts en Shutt werden in 1938 eveneens galvanostatische opnamen gemaakt met zuiver Cr in 1 n H_2SO_4 (59). Zij vonden potentiaal-tijd curven, die in grote lijnen zeer veel lijken op de curven van de hogere Cr-Fe legeringen (fig. 32). Ofschoon dit resultaat door ons eveneens werd verkregen, bleek uit de curven van Roberts en Shutt, dat ook bij Chroom de t_p^{-1} versus $(i - i_0)$ curve een rechte vormt, hetgeen uit onze metingen niet bleek. Voor K werd een waarde $5,8 \cdot 10^{-3}$ Coulomb/ cm^2 gevonden, hetgeen geheel in de te verwachten orde van grootte ligt.

Hoofdstuk 7

DE BEPALING VAN DE DIKTE VAN HET OPPERVLAKTE-OXYDE MET DE KATHODISCHE- PULS TECHNIEK

Zoals reeds eerder werd vermeld, wordt een passieve Fe-electrode in korte tijd actief, indien de verbinding met de passiverende stroombron wordt verbroken. Indien, uitgaande van de potentiaal die behoort bij de passieve toestand, het potentiaalverloop bij deze "uitschakelactivering" als functie van de tijd wordt geregistreerd, krijgt men een curvetype, dat in fig. 34 is weergegeven.

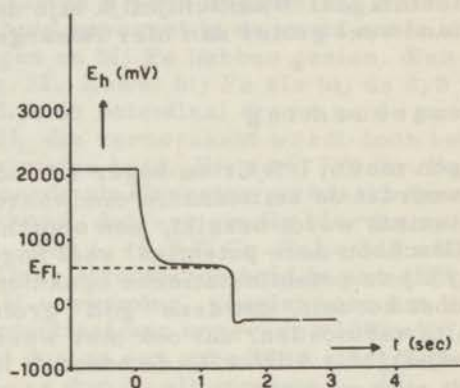


Fig. 34. Het verloop van de potentiaal met de tijd bij de uitschakelactivering van Fe in 10 %-ig H_2SO_4 .

Zoals aan het einde van hoofdstuk 2, paragraaf 8, is uiteengezet, wordt het oponthoud bij +580 mV in deze curve door het passieve oxyde veroorzaakt. Bij deze potentiaal lost het oxyde op zonder dat het tegelijkertijd door ionenmigratie in stand wordt gehouden. Op het moment, dat de potentiaal verder begint te dalen tot -250 mV, is een gedeelte van de electrode actief geworden en begint de zelfreductie van de rest van het oxyde door lokaalstromen.

7,2. De uitschakelactivering bij Cr-Fe legeringen in 10 %-ig H_2SO_4

Uit een serie uitschakelactiveringsopnamen blijkt, dat de activeringstijd t_a , gedurende welke het oxyde oplost, niet reproduceerbaar is. Dit wordt veroorzaakt door het feit, dat het aantal actieve plekken, dat op zeker moment gevormd wordt, volkomen willekeurig is en geheel bepaald wordt door toevalligheden zoals

kristalimperfecties, ruwheid van het oppervlak enz. Indien echter analoge opnamen worden gemaakt met de serie Fe-Cr legeringen blijkt, ofschoon ook hier t_a niet reproduceerbaar is, dat toch enige kwalitatieve gegevens over de diverse oppervlakteoxyden kunnen worden afgeleid.

De opvallende punten zijn:

1. t_a stijgt met oplopend Cr-gehalte van de electrode.
2. De potentiaal van het oponthoud daalt met oplopend Cr-gehalte en wel ongeveer in overeenstemming met de variaties van de passiveringspotentiaal in tabel 1.
3. De snelheid waarmede de potentiaal na het oponthoud bij de passiveringspotentiaal verder daalt tot de potentiaal die behoort bij de actieve toestand -250 mV, wordt kleiner met oplopend Cr-gehalte.

ad 1

Dat met het Cr-gehalte van de legering t_a groter moet worden ligt geheel in de lijn van de verwachting daar reeds bekend is, dat de chemische oplosnelheid van het oxyde met oplopend Cr-gehalte kleiner wordt (tabel 2).

ad 2

In verband met het voorgaande zou de potentiaal van een willekeurige Cr-Fe legering bij de uitschakelactivering na voorafgaande passivering moeten dalen tot de respectievelijke activeringspotentialen van tabel 1. Dit is bij de lagere (2,8 % en 6,7 %) legeringen inderdaad het geval; bij de hogere legeringen niet.

Zoals in hoofdstuk 2, paragraaf 4 en eveneens uit de opnamen van fig. 23 bleek, gaat een Fe-Cr electrode, voordat O_2 -ontwikkeling op het passieve oxyde plaatsvindt, in oplossing als CrO_4^{--} en Fe^{3+} . Indien gepassiveerd wordt met een stroomdichtheid van ongeveer 50 mA/cm² blijkt uit fig. 25, dat men zich na passivering, indien de stroom van 50 mA/cm² niet uitgeschakeld wordt, in het gebied bevindt waar de electrodereactie voor een gedeelte uit O_2 -ontwikkeling en voor een gedeelte uit CrO_4^{--} -vorming bestaat.

Indien vervolgens de stroom wordt uitgeschakeld en de uitschakelactiveringscurve wordt opgenomen, bevindt zich in de vloeistof aan het grensvlak electrode/oplossing nog vrij veel chromaat. Het is dus begrijpelijk, dat na uitschakelen van de stroom de potentiaal van de electrode beïnvloed wordt door het redoxkoppel CrO_4^{--}/Cr^{3+} , welk een normaalpotentiaal van ongeveer $+1200$ mV heeft. Dit koppel zal op analoge wijze werkzaam zijn als het Ce^{4+}/Ce^{3+} -koppel wat in hoofdstuk 2, paragraaf 8 ter sprake kwam. M. a. w. de potentiaal van de electrode zal bepaald worden door de redoxpotentiaal van de CrO_4^{--} ionen. Op analoge wijze als bij het ceri/cero-koppel zal echter, indien de anodische stroom uitgeschakeld is, het CrO_4^{--} verbruikt worden. Hierdoor zal uiteindelijk (indien alle chromaat verbruikt is) de potentiaal dalen tot de activeringspotentiaal waarbij het oxyde oplost en de electrode actief wordt. Dit is geheel in overeenstemming met de experimenten. Het blijkt, dat bij de uitschakelactivering van de hogere Cr-Fe legeringen de electrodepotentiaal in

eerste instantie geruime tijd constant blijft bij $\sim +1200$ mV, om pas daarna langzaam te dalen tot de activeringspotentialen van tabel 1.

ad 3

In hoofdstuk 4 werd opgemerkt, dat bij stijgend Cr-gehalte de electrolytische reduceerbaarheid van het oxyde daalt. Dit feit, dat veroorzaakt dat bij de potentiostatische opnamen de instabiele actief-passief trillingen niet meer voorkomen, is tevens de oorzaak van het in punt 3 vermelde effect. Indien namelijk de reduceerbaarheid van het oxyde klein is, zal na vorming van een actieve plek in het oxyde de uitbreiding van de activiteit over het oppervlak en dus de daling van de potentiaal tot -250 mV langzaam gaan.

7,3. De geforceerde kathodische activering

Door Franck werd bij Fe in 10 %-ig H_2SO_4 aangetoond, dat de activeringstijd t_a wel reproduceerbaar wordt, indien de electrode wordt geactiveerd door een kathodische puls die gesuperponeerd wordt op de anodische stroomdichtheid. Hiertoe wordt gebruikt gemaakt van dezelfde schakeling als die, welke ook voor de galvanostatische passivering gebruikt is. Een electrode wordt met een bepaalde anodische stroomdichtheid gepassiveerd, totdat een stationnaire potentiaal bereikt is. Indien nu op de anodische stroom een tegengestelde stroom gesuperponeerd wordt die groter is dan de anodische stroom, zal de electrode in kortere tijd actief worden dan bij de uitschakelactivering. Voor de meting van de activeringstijd t_a werd nu gebruik gemaakt van het volgende principe:

Indien gedurende kortere tijd een kathodische stroom op de anodische wordt gesuperponeerd m. a. w. indien een kathodische puls wordt gegeven, zal na afloop van deze puls de electrode actief zijn of, indien de tijd te kort is geweest nog passief zijn. In het eerste geval is de continue anodische stroom na afloop van de puls niet meer in staat om de electrode te repassiveren; de potentiaal blijft dus laag. In het tweede geval zal na afloop van de puls de oxydehuid nog intact zijn en dus de potentiaal weer stijgen tot de oorspronkelijke hoge waarde. Bij elke kathodische stroomdichtheid (pulshoogte) werd nu die tijdsduur bepaald, die nog net in staat was om de electrode te activeren. Vanzelfsprekend is de hoeveelheid Coulomb/cm² die voorgesteld wordt door het oppervlak van de puls, gecorrigeerd voor de continue anodische stroomdichtheid, een maat voor de hoeveelheid oxyde die op het oppervlak aanwezig is. Het resultaat van deze metingen is weergegeven in fig. 35.

Uit deze grafiek blijkt:

- a) De hoeveelheid Coulomb/cm² die net voldoende is om een electrode te activeren wordt groter bij stijgend Cr-gehalte.
- b) Deze hoeveelheid electriciteit is voor de hogere Cr-legeringen onafhankelijk van t_a en dus van i_k . Bij de lagere Cr-legeringen en bij Fe is voor grote t_a , dus kleine i_k , de hoeveelheid

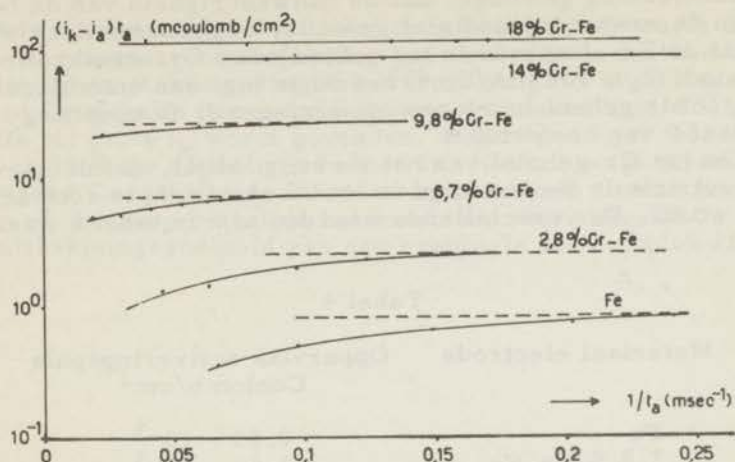


Fig. 35. De hoeveelheid Coulomb/cm² die nodig is om de diverse Cr-Fe legeringen actief te maken, als functie van de reciproke activeringstijd t_a . I_a is bij alle opnamen 100 mA/cm².

electriciteit die nodig is om de electrode te activeren kleiner dan de limietwaarde $(i_k - i_a) \cdot t_a$ bij grote i_k . Deze afwijking is des te groter naarmate het Cr-gehalte kleiner is.

7.4. De voor de activering benodigde hoeveelheid electriciteit als functie van het Cr-gehalte

Bij de activeringsopnamen met Fe blijkt, dat de potentiaal van de electrode gedurende de puls daalt tot de activeringspotentiaal +500 mV. Is de puls net groot genoeg om het oxyde geheel te reduceren, dan daalt de potentiaal na afloop van de puls zeer snel tot de waarde behorende bij de actieve toestand -250 mV. Wij mogen dus het oppervlak van de puls $(i_k - i_a) \cdot t_a$, aequivalent stellen met de hoeveelheid oxyde die op het Fe aanwezig is bij een passieve potentiaal, die overeenkomt met O₂-ontwikkeling bij 100 mA/cm². Uit fig. 35 blijkt, dat voor grote i_k (de afwijking van $(i_k - i_a) \cdot t_a$ bij kleine i_k zal in de volgende paragraaf verklaard worden) deze hoeveelheid electriciteit voor Fe $0,83 \cdot 10^{-3}$ Coulomb/cm² bedraagt.

In het vorige hoofdstuk werd afgeleid, dat de hoeveelheid electriciteit die overeenkomt met een unimoleculaire oxydehuid $0,38 \cdot 10^{-3}$ Coulomb/cm² bedraagt. Uit een meting van de ruwheidsgraad bij Fe en 2,8 % Cr-Fe bleek, dat deze ongeveer 3 bedroeg. (Deze lagere waarde vergeleken bij de ruwheidsgraad 7 die in het vorige hoofdstuk voor de hogere Cr-legeringen werd gevonden, wordt veroorzaakt door het anodisch oplossen van de electrode in het actieve gebied gedurende de passivering. Dit anodisch oplossen heeft een resultaat, dat overeenkomt met electro-polijsten).

In aanmerking genomen, dat de nauwkeurigheid van de bepaling van de ruwheidsgraad niet groot is, suggereren deze waarden, dat de Fe-electrode in het gebied waar O_2 -ontwikkeling plaatsvindt ($i_a = 100 \text{ mA/cm}^2$) bedekt is met een unimoleculair oxyde. Dit is geheel in overeenstemming met de opvatting in paragraaf 9 van hoofdstuk 2.

Indien het Cr-gehalte van het Fe stijgt blijkt, dat de hoeveelheid electriciteit die benodigd is om de elektrode te activeren groter wordt. De verschillende waarden zijn in tabel 4 weergegeven.

Tabel 4

Materiaal elektrode	Oppervlak activeringspuls Coulomb/cm ²
Fe	$0,83 \cdot 10^{-3}$
2,8 % Cr-Fe	$2,63 \cdot 10^{-3}$
6,7 %	$12,6 \cdot 10^{-3}$
9,5 %	$26,9 \cdot 10^{-3}$
14 %	$89,1 \cdot 10^{-3}$
18 %	$112 \cdot 10^{-3}$

Als eerste indruk zou hieruit blijken, dat de elektroden die allen geactiveerd zijn uitgaande van de passieve toestand bij $i_a = 100 \text{ mA/cm}^2$, naarmate het Cr-gehalte toeneemt met een steeds dikkere oxydehuid bedekt zouden zijn. Dit is echter niet het geval. Indien men de eigenlijke opnamen bekijkt blijkt, dat tijdens de puls de potentiaal bij deze opnamen niet bij de activeringspotentiaal blijft hangen, maar dat tijdens de puls de potentiaal daalt tot een waarde die overeenkomt met H_2 -ontwikkeling aan de nog passieve elektrode. Hieruit volgt, hetgeen ook reeds in de vorige hoofdstukken bleek, dat het oxyde moeilijker reduceerbaar wordt naarmate het Cr-gehalte van de elektrode toeneemt m. a. w. het rendement van de oxydereductie-reactie neemt met stijgend Cr-gehalte af. Naast oxyde-reductie vindt bij al deze legeringen H_2 -ontwikkeling en O_2 -reductie plaats aan de nog steeds passieve dus met oxyde bedekte elektrode.

7.5. De invloed van lokaalstromen op de kathodische activering

Indien een Fe-electrode geforceerd kathodisch geactiveerd wordt mag aangenomen worden, dat het oxyde gelijkmatig verdwijnt, maar dat eventueel uitstekende plaatsen eerder actief zijn dan andere plaatsen. Zoals we in paragraaf 8 van hoofdstuk 2 zagen wordt, zodra een gedeelte van het oxyde opgelost is, de rest van het oxyde door lokaalstromen gereduceerd m. a. w. de activering breidt zich spontaan uit. Het is dus begrijpelijk, dat ook bij de geforceerde kathodische activering een kleinere hoeveelheid Coulomb/cm² wordt gevonden dan overeenkomt met de voor de activering benodigde hoeveelheid electriciteit.

Het is nu vanzelfsprekend, dat dit effect kleiner wordt bij grotere activeringsstroombichtheden daar relatief de invloed van de lokaalstromen steeds geringer wordt. Uit fig. 35 blijkt, dat met stijgend Cr-gehalte deze afwijking van de hoeveelheid Coulomb/cm² die bij grote i_k wordt gevonden, steeds geringer wordt en bij 14 en 18 % Cr geheel verdwenen is. Hieruit volgt direct, dat bij stijgend Cr-gehalte de lokaalstromen steeds minder invloed hebben of, hetgeen hetzelfde betekent, dat met stijgend Cr-gehalte de uitbreidingsnelheid van een eventuele actieve plek afneemt.

NABESCHOUWING

Reeds in de inleiding hebben we opgemerkt, dat tussen de verschillende onderzoekers nog steeds geen overeenstemming bestaat omtrent de oorzaak van de passiviteit der metalen. Zoals duidelijk zal zijn, is in dit proefschrift gewerkt volgens de hypothese, dat althans de passiviteit van Fe en Fe-Cr legeringen veroorzaakt wordt door een oppervlakteoxyde. Resumerend willen we nu trachten een verklaring te geven voor het in de praktijk zo belangrijke feit, dat Fe-Cr legeringen "roestvrij" zijn.

In de inleiding werd een definitie gegeven van het begrip corrosie. Hierin werd gezegd: corrosie is de ongewenste spontane overgang van een metaal in een niet-metallische verbinding. Anders geformuleerd zou deze definitie kunnen luiden: corrosie wordt veroorzaakt door het ongewenste reageren van een metaal met zijn omgeving. Zoals bij elke reactie is het ook voor de corrosie van een metaal essentieel, dat de reactanten elkaar kunnen bereiken. Het ligt voor de hand, dat bij het voortschrijden van de corrosie van een metaal de reactieproducten dit kunnen verhinderen. Daar het aantal metalen, dat werkelijk in het geheel niet op één of andere wijze reageert met de omgeving bijzonder klein zo niet nihil is, zal het duidelijk zijn, dat de vraag of een metaal wel of niet een in de tijd voortgaande corrosie zal ondergaan geheel bepaald wordt door de eigenschappen van de reactieproducten die tijdens de corrosie aan het grensvlak metaal/omgeving worden gevormd.

Vormen de reactieproducten een goed hechtende, goed afsluitende laag, dan zal de corrosie spoedig ophouden. Zijn de reactieproducten vluchtig, vloeibaar of op andere wijze doorlaatbaar voor één of meer van de reactanten dan zal de corrosie voortschrijden. Mijns inziens ligt hier het kernpunt van het corrosieprobleem: de kennis van de eigenschappen van de reactieproducten.

Vrijwel ieder metaal dat contact heeft met de atmosfeer is bedekt met een oxyde of hydroxydehuid. Deze zal in vele gevallen zeer dun of zelfs unimoleculair zijn (chemisorptie, fysische adsorptie). Dit geldt natuurlijk evenzo voor Fe en Fe-Cr legeringen.

Indien nu Fe of een Fe-Cr legering in contact wordt gebracht met een vloeistof kunnen zich drie gevallen voordoen:

1. De in de atmosfeer gevormde huid wordt door de vloeistof op geen enkele wijze veranderd. In dit geval zal het metaal in de vloeistof geen corrosie ondergaan.
2. De in de atmosfeer gevormde huid wordt door de vloeistof veranderd,
 - a) in die zin, dat de huid niet meer afsluit; corrosie,
 - b) in die zin, dat de veranderde huid wel afsluit, geen corrosie.
3. De in de atmosfeer gevormde huid lost geheel op,

- a) het metaal blijft daarna onbedekt; corrosie,
- b) er wordt een nieuwe huid gevormd die bestendig is en afsluit; geen corrosie.

De vraag, welke van deze gevallen in de praktijk optreedt, wordt bepaald door de eigenschappen van zowel het metaal als van de vloeistof. Aan de metaalkant zijn hiervoor van belang:

- a) het Cr-gehalte van het Fe
- b) de oppervlaktetoestand (ruwheid)
- c) de warmtebehandeling in verband met de structuur.

Aan de vloeistofkant zijn belangrijk:

- d) temperatuur
- e) pH
- f) redoxpotentiaal
- g) aanwezigheid van specifieke ionensoorten zoals Cl^- , Br^- en F^- ionen
- h) stromingssnelheid.

We zullen nu op systematische wijze al deze factoren bespreken. Indien Fe, dat aan de lucht altijd bedekt is met een geheel of gedeeltelijk gehydrateerde oxydehuid in een waterige vloeistof wordt ondergedompeld, zal in het algemeen de aan de lucht gevormde oxydehuid veranderen. Hierbij zullen hoge temperatuur, lage pH, lage redoxpotentiaal, aanwezigheid van halogeenionen en hoge stromingssnelheid het oplossen van het oxyde bevorderen en vice versa.

Enige voorbeelden hiervan zijn:

In zuurstofvrij water bij kamertemperatuur met een pH = 5 lost Fe op (oplossen van het oxyde gevolgd door aantasting onder H_2 -ontwikkeling; geval 3a).

In zuurstofhoudend water van pH = 7 is Fe bestendig (de hogere redoxpotentiaal bevordert de oxydevorming; geval 2b).

In zuurstofhoudend water van pH = 7 met 0,05 M Cl^- -ionen lost Fe op (door aanwezigheid van Cl^- -ionen sluit het oxyde niet meer af; geval 2a).

In al deze gevallen is het bedoelde oxyde niet identiek met het in hoofdstuk 2 besproken passiverende oxyde op Fe. Dit volgt uit het feit, dat Fe zich in al deze gevallen niet als edelmetaal gedraagt. Dit passiverende oxyde wordt uitsluitend gevormd als de potentiaal van het Fe hoger wordt dan de Flade-potentiaal. Om dit te bereiken, moet de redoxpotentiaal van de oplossing positiever zijn dan de Flade-potentiaal en moet het redoxkoppel, dat dit veroorzaakt, in kathodische zin dermate weinig polariseerbaar zijn, dat de redoxpotentiaal bij kathodische polarisatie met een stroomdichtheid van ongeveer 10 A/cm^2 nog steeds positiever is dan de Flade-potentiaal (60, 61). Aangezien de oxydevormingspotentiaal bij Fe sterk afhangt van de pH van de oplossing en wel in die zin, dat deze potentiaal bij afnemende pH hoger wordt, zal om te passiveren bij lage pH het oxydatievermogen van een oplossing groter moeten zijn dan bij hoge pH.

Zoals reeds in de inleiding werd vermeld, is 65 %-ig HNO_3 in staat Fe te passiveren. De resulterende passieve toestand is volledig identiek met de passieve toestand die met behulp van een anodische stroom in H_2SO_4 wordt bereikt. Inderdaad bleek uit het

werk van Bonhoeffer en Vetter, dat de reactie $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ een hoge redoxpotentiaal heeft en bijna niet polariseerbaar is (62). Geconcentreerd HNO_3 is de enige sterk zure oplossing die in staat is Fe te passiveren.

Indien de pH hoger wordt is het naar verhouding gemakkelijker Fe passief te maken. In zijn dissertatie beschrijft Lobry de Bruyn, dat Fe in 0,11 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -oplossing spontaan passief wordt en hierna ook weer volledig identiek is met in H_2SO_4 anodisch gepassiveerd Fe (63). Tevens bleek hierbij, dat bij lage temperatuur ($< 21^\circ\text{C}$) Fe in deze oplossing passief werd maar bij hoge temperatuur ($> 22^\circ\text{C}$) actief bleef.

Indien nu wordt overgegaan op Fe-Cr legeringen blijkt uit hoofdstuk 4, dat de passiveringspotentiaal lager wordt met stijgend Cr-gehalte. Hieruit volgt direct, dat Fe-Cr legeringen passief zullen worden in oplossingen met een lagere redoxpotentiaal dan die waarin Fe passief wordt m. a. w. Fe-Cr legeringen worden gemakkelijker gepassiveerd. Uit tabel 1 blijkt, dat de passiveringspotentiaal bij de legeringen met een Cr-gehalte van 6,7 - 9,5 % plotseling daalt van +330 mV tot -30 mV. Het is dus te verwachten, dat legeringen met een Cr-gehalte $> 10\%$ naar verhouding veel beter passiverbaar zijn dan legeringen met een lager Cr-gehalte.

De passiveringspotentiaal is echter niet het enige criterium voor het gedrag van een legering. Als een Fe-Cr legering passief is lost het oxyde met een zekere snelheid op. Deze snelheid is afhankelijk van de factoren d, e, g en h (temperatuur, pH, halogeonionenconcentratie en stromingssnelheid). Tevens blijkt uit tabel 2, dat de oplossnelheid van dit oxyde kleiner wordt bij oplopend Cr-gehalte en bij legeringen met een Cr-gehalte van 14 % en hoger het kleinst is. Op grond hiervan is dus te verwachten, dat Fe-Cr legeringen met een Cr-gehalte $> 14\%$ het meest stabiele passieve gedrag zullen vertonen.

Er is echter nog een derde factor. In de voorafgaande hoofdstukken zagen we, dat het passieve oxyde, indien plaatselijk een porie is gevormd, door lokaalstromen gereduceerd kan worden. In hoofdstuk 5 werd uiteengezet, dat als gevolg van een dergelijke porie de mogelijkheid bestaat, dat de porie weer met oxyde opgevuld wordt of dat de actieve plek zich uitbreidt. Welke van deze twee mogelijkheden optreedt, wordt bepaald door:

a) de hoeveelheid Coulomb/cm² die nodig is om de porie weer te oxyderen

b) de mate waarin het omringende oxyde gereduceerd wordt. In tabel 3 blijkt, dat de hoeveelheid Coulomb/cm² genoemd onder a bij legeringen met een Cr-gehalte $> 14\%$ het laagst is. Uit fig. 35 blijkt uit de invloed van lokaalstromen op de activeringspuls, dat de reduceerbaarheid van het oxyde bij de legeringen met een Cr-gehalte van 14 en 18 % zeer klein is. Uit deze beide metingen volgt dus ook weer, dat de Fe-Cr legeringen met een Cr-gehalte $> 14\%$ het stabielst zullen zijn.

Dat bij een passieve legering steeds poriën in het oxyde zullen optreden, is voor de hand liggend. Het oxyde zal namelijk op plaatsen waar zich bij een technische legering insluitsels, carbidën, oxyden, kristalgrenzen e. d. bevinden, minder stabiel zijn

dan op de rest van de legering en daar dus sneller oplossen. In het algemeen zal uit het voorgaande duidelijk zijn, dat de hoeveelheid poriën zo klein mogelijk moet zijn, indien een goede passiviteit vereist wordt. Dit wordt dus in de hand gewerkt door een homogeen materiaal en een gelijkmatig oppervlak.

Uit het voorgaande blijkt dus: Fe-Cr legeringen met een Cr-gehalte $\geq 14\%$ zijn bijzonder bestand tegen aantasting door de omgeving; zij zijn "roestvrij". Deze bestendigheid wordt veroorzaakt door een oppervlakte-oxyde van zeer geringe dikte. De voor de passiviteit belangrijkste eigenschappen van dit oxyde zijn:

- Lage vormingspotentiaal
- Geringe oplosbaarheid
- Geringe reduceerbaarheid.

De resultaten van dit proefschrift leiden dus tot de paradox, dat Fe, indien het gelegeerd wordt met een onedeler metaal, Cr, een edeler gedrag vertoont dan zuiver Fe.

Hoofdstuk 9

SUMMARY

In this thesis some investigations on the passivity of Fe and Fe-Cr alloys are described and discussed. The measurements were carried out by the potentiostatic and galvanostatic methods. A detailed description of the first method is given in chapter 1, preceded by a short summary of electrochemical kinetics.

In chapter 2 Franck's theory of the passivity of Fe is discussed. By means of new supplementary measurements this theory is extended. Besides other improvements a new explanation is given for the formation of the passive oxide. It is suggested that this oxide has a spinel lattice in which the O^{2-} -ions have a cubic closest packing and the Fe-ions are of mixed valency. The latter are doubly charged on the metal side and triply charged on the side of the electrolyte, with the mixed zone in between.

In chapters 3 and 4 potentiostatic polarization curves of pure Cr and Fe-Cr alloys are recorded, which have a Cr-content between 0 and 18%. We found that the potential at which the passive oxide is formed on the various alloys becomes less noble as the Cr-content increases. At the same time the curves show that the dissolution rate of the various oxides in the passive region of the polarization curves, and hence the dissolution rate of each alloy, becomes smaller with increasing Cr-content.

In chapter 5 a short survey is given of the results obtained by applying the galvanostatic method to Fe. The results of the measurements, carried out by this method on Fe-Cr alloys, are discussed in chapter 6. We found that the amount of Coulombs needed per cm^2 for passivating an electrode is constant and independent of the current density with which the passivation is performed. A plot of this current density versus the reciprocal of the passivating time yields a straight line, according to the formula $(i - i_0) t_p = K$. Here t_p is the time between the onset of the polarizing current i and the moment when the electrode becomes passive; i_0 is a limiting current density below which passivation does not occur. Both the amount of Coulombs needed per cm^2 for passivation and the limiting current density are once more found to depend on the Cr-content of the alloy. For the alloys with a Cr-content higher than 10% the amount of charge per cm^2 is a measure of the amount of oxide formed. If a correction is made for surface roughness it is found that on the alloys with Cr-contents of 9.5% and 12% the thickness of the oxide becomes about 6 atom layers. For the 14, 16 and 18% alloys this values is about 3.

The last chapter describes the use of a pulse technique for determining the amount of Coulombs needed per cm^2 to activate an Fe-Cr alloy. It was found that the activation of an electrode with high Cr-content requires much more Coulombs than the activation of a low Cr-alloy, owing to the fact that the efficiency of the electrolytic reduction reaction drops as the Cr-content of the alloy increases.

All experiments are in agreement with the hypothesis that the

passivity of Fe, Cr and Fe-Cr alloys is caused by an oxide layer. These oxides are very stable when the Cr-content of the underlying metal exceeds 14%.

LITERATURE

1. J. West, *Phil. Mag.*, **20** 335 (1965)
2. J. West, *ibid.*, **20** 347 (1965)
3. W. Hillbrand, *Z. Phys. Chem.*, **35** 481 (1960)
4. W. Scharif, *Ann. Physik-Chem.*, **14** 17 (1954)
5. T. Soderstrom and P. Forsberg, *Quarterly J. of Science, Literature and the Arts*, **9** 317 (1953)
6. M. E. Peckham, *Thermodynamics of dilute alloys* (London: Edward Arnold & Co., London (1959))
7. W. N. Larsen, *Corrosion Potentials*, Prentice-Hall, New York (1958)
8. A. Becking, *Trans. Far. Soc.*, **36** 361 (1940)
9. R. Wentański, M. Alcega, S. Barisani, G. Vigano, and C. Ghezzi, *Comptes Rendus CTRC*, **30** (1951)
10. H. D. Holtz, *J. of Research*, **43** 377 (1938)
11. M. Szwarc, *Vepry do Historii, J. Electrochem. Soc.*, **46** 55 (1957)
12. S. Glasstone, *Introduction to electrochemistry*, McGraw-Hill, New York, 117 (1945)
13. E. J. Scharif and G. Mankova, *Z. Phys. Chem.*, **175** 257 (1947)
14. J. A. Miller, *Trans. Far. Soc.*, **37** 154 (1940) and 17 (1941)
15. A. W. Murray, *Proc. Roy. Soc.*, **A164** 117 (1938) and 118 (1939)
16. R. H. Fowler, *Trans. Far. Soc.*, **36** 364 (1940)
17. T. Szwarc, *Vepry do Historii, Z. Phys. Chem.*, **175** 257 (1947)
18. A. Frankin, *Z. Phys. Chem.*, **A164** 117 (1938)
19. E. J. Scharif, *Z. Phys. Chem.*, **175** 254 (1947)
20. W. J. Muller, *Die Elektrolytischen Corrosionen*, Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin (1953)
21. S. Wada, in R. Sakayama, *The technology of Cr*, Tokyo University Japan, 17 (1954)
22. M. Szwarc and J. Pava, *Comptes Rendus CTRC*, **30** 122 (1951)
23. E. Muller, *Z. Phys. Chem.*, **A164** 117 (1938)
24. M. Szwarc and G. S. Warkside, *Ann. Physik Chem.*, **175** 257 (1947)
25. M. Szwarc and J. Pava, *Comptes Rendus CTRC*, **30** 122 (1951)
26. R. T. French, *Stable Electrodeposits*, Butterworths, London (1954)
27. J. A. Bartlett and H. Stephenson, *J. Electrochem. Soc.*, **51** 504 (1954)
28. J. Szwarc and J. G. F. Bourschamp, *J. Applied Electrolysis Research*, **1** 143 (1953)
29. J. Szwarc and R. S. Staebell, *Electrochimica Acta*, **9** 107 (1964)

L I T E R A T U U R

- 1) J. Keir, *Phil. Trans.*, 80 359 (1790)
- 2) Schönbein, *Pogg. Ann.*, 37 390 (1836)
- 3) W. Hittorf, *Z. f. Phys. Chem.*, 30 481 (1899)
- 4) W. Bunsen, *Ann. Physik u. Chem.*, 4 619 (1854)
- 5) J. Stodart en M. Faraday, *Quarterly J. of Science, Literature and the Arts*, 9 319 (1820)
- 6) M. J. N. Pourbaix, *Thermodynamics of dilute aqueous solutions*, Edward Arnold & Co., London (1949)
- 7) W. M. Latimer, *Oxidation Potentials*, Prentice-Hall Inc. New-York (1952)
- 8) A. Hickling, *Trans. Far. Soc.*, 36 364 (1940)
- 9) R. Piontelli, R. Aletti, U. Bertocci, G. Bianchi en C. Guerci, *Comptes Rendus CITCE*, 30 (1951)
- 10) H. D. Holler, *J. of Research*, 45 373 (1951)
Staicopoulos, Yeager en Hovorka, *J. Electrochem. Soc.*, 98 68 (1951)
- 11) S. Glasstone, *Introduction to electrochemistry*, v. Nosstrand, New-York, 217 (1946)
- 12) K. J. Vetter en G. Manecke, *Z. Phys. Chem.*, 195 337 (1950)
- 13) J. A. Butler, *Trans. Far. Soc.*, 19 734 (1924); 28 379 (1932)
- 14) R. W. Gurney, *Proc. Roy. Soc.*, A134 137 (1931); A 136 378 (1932)
- 15) R. H. Fowler, *Trans. Far. Soc.*, 28 368 (1932)
T. Erdey-Gruz en M. Volmer, *Z. Phys. Chem.*, A150 203 (1930)
A. Frumkin, *Z. Phys. Chem.*, A164 121 (1933)
- 16) K. J. Vetter, *Z. Phys. Chem.*, 194 284 (1950)
- 17) W. J. Müller, *Die Bedeckungstheorie der Passivität*, Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin (1933)
- 18) S. Morioka en K. Sakiyama, *The technology of the Tohoku University Japan*, 17 176 (1953)
- 19) M. Pourbaix en J. Feron, *Comptes Rendus CITCE*, 128 (1951)
- 20) E. Müller, *Z. Phys. Chem.*, A159 68 (1932)
- 21) H. H. Uhlig en G. E. Woodside, *J. of Physical Chem.* 57 280 (1953)
- 22) M. Pourbaix en J. Feron, *Comptes Rendus CITCE*, 131 (1951)
- 23) U. F. Franck, *Instabile Elektrozustände*, Dissertatie Göttingen (1954)
- 24) J. H. Bartlett en L. Stephenson, *J. Electrochem. Soc.*, 99 504 (1952)
- 25) G. Schouten en J. G. F. Doornekamp, *J. Applied Scientific Research* 3b 265 (1953)
- 26) J. Schoen en K. E. Staubach, *Regelungstechnik*, 7 157 (1954)

- 27) U. F. Franck, Comptes Rendus CITCE, (1952)
- 28) K. F. Bonhoeffer, U. F. Franck en W. Jena, Comptes Rendus CITCE, (1953)
- 29) K. J. Vetter en G. Manecke, Z. Phys. Chem., 195 273 (1950)
K. J. Vetter, *ibid*, 196 364 (1951)
- 30) F. Flade, Z. Phys. Chem., 76 513 (1911)
- 31) K. F. Bonhoeffer, Z. f. Elektrochemie, 51 24-37; 60-72; 149-160 (148)
- 32) L. Meunier, Comptes Rendus CITCE, 247 (1951)
- 33) K. F. Bonhoeffer en H. Beinert, Z. f. Elektrochem. 47 542 (1941)
- 34) K. J. Vetter, Z. Phys. Chem., 202 1 (1953)
- 35) K. J. Vetter, Z. f. Elektrochem., 58 230 (1954)
- 36) U. F. Franck en K. Weil, Z. f. Elektrochem., 56 814 (1952)
- 37) K. J. Vetter, Z. f. Elektrochem., 55 274 (1951)
- 38) E. J. W. Verwey, Physica, 2 1059 (1935)
- 39) N. F. Mott, Trans. Far. Soc., 43 429 (1947)
- 40) K. Hauffe, Z. f. Metallkunde, 44 582 (1953)
- 41) W. Schwarz, Z. f. Elektrochem., 55 170 (1951)
- 42) Tronstad en Borgmann, Trans. Far. Soc., 30 349 (1934)
- 43) M. J. Pryor en U. R. Evans, J. Chem. Soc., 1259 (1950)
- 44) U. F. Franck, Z. f. Naturforschung, 4a 378 (1949)
- 45) G. Grube, R. Heidinger en L. Schlecht, Z. f. Elektrochem., 32 70 (1926)
- 46) R. H. Roberts, Trans. Far. Soc., 32 1722 (1936)
- 47) Bjerrum, Z. Phys. Chem., 73 724 (1910)
- 48) H. H. Uhlig en G. E. Woodside, J. Phys. Chem., 57 280 (1953)
- 49) H. H. Uhlig, Annals of the New-York Academy of Sciences, 58 843 (1954)
- 50) G. Masing, Th. Heumann en H. Jesper, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 25 169 (1954)
- 51) W. Hittors, Z. f. Elektrochem., 4 482 (1898); 6 6 (1899); 7 168 (1900)
- 52) W. J. Müller en J. Z. Briggs, Monatsh. f. Chem., 70 113 (1937)
- 53) J. D. Fast, Stahl und Eisen, 23 1484 (1953)
- 54) P. Ruetchi en P. Delahay, Technical report to the office of Naval Research USA, Project NR-051-258.
- 55) D. A. Vermilya, J. Electrochem. Soc., 101 389 (1954)
- 56) T. P. Hoar en U. R. Evans, J. Chem. Soc., 2476 (1932)
- 57) H. J. Yearian, J. M. Kortright en R. H. Langenheim, J. Chem. Phys., 22 1196 (1954)
- 58) A. Hickling, Trans. Far. Soc., 41 333 (1945)
42 518 (1946)
A. Hickling en D. Taylor, Disc. Far. Soc., 1 277 (1947)
S. E. S. Elwakkad, S. H. Emara, J. Chem. Soc., 3504 (1953)

- 59) R. H. Roberts en W. J. Shutt, Trans. Far. Soc., 34 1455 (1938)
- 60) K. Vetter, Z. Phys. Chem., 194 199 (1950)
- 61) K. F. Bonhoeffer en U. F. Franck, Z. f. Elektrochem., 55 180 (1951)
- 62) K. F. Bonhoeffer en K. J. Vetter, Z. Phys. Chem., 196 127 (1950)
- 63) C. A. Lobry van Troostenburg de Bruyn, Bijdrage tot de kennis van de passiviteit, Dissertatie Amsterdam (1920)

STELLINGEN

- 1) Voor de meting van een polarisatiecurve van een electrode waarop zich tijdens de meting oppervlaktehuiden vormen, is het gebruik van een potentiostatische meetmethode noodzakelijk.

Dit proefschrift.

- 2) De zowel door Bonhoeffer en Beinert als door Vetter geuite bewering, als zou de passivering van ijzer plaatsvinden bij een potentiaal die niet in overeenstemming is met de thermodynamische gegevens van de bekende ijzeroxyden: FeO, Fe₃O₄ en Fe₂O₃, is onjuist.

K. F. Bonhoeffer en
H. Beinert,
Z.f. Elektrochem. 47 542 (1941)
K. J. Vetter, *ibid.* 58 230 (1954)

- 3) De verklaring die D'Ans en Breckheimer geven van het feit, dat de potentiaal van een ijzerelectrode in FeSO₄-oplossing bij pH < 4 op dezelfde wijze van de pH afhankelijk is als de potentiaal van een reversibele H₂/H⁺-electrode is, zoals o. a. blijkt uit de onderzoeken van Bonhoeffer, Franck en Jena, is onjuist.

J. D'Ans en W. Breckheimer,
Z.f. Elektrochem. 56 585 (1952)
K. F. Bonhoeffer, U. F. Franck
en W. Jena, Comptes Rendus CITCE
(1953)

- 4) De conclusie van Smith en Taylor, welke nog in 1955 door Trapnell in zijn boek "Chemisorption" wordt aangehaald, dat de activeringsenergie van de reactie $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$ op een ZnO-katalysator temperatuurafhankelijk is, volgt niet uit hun meetresultaten.

E. A. Smith en H. S. Taylor,
J. A. C. S. 60 362 (1938)
B. M. W. Trapnell, "Chemisorption"
London (1955), Butterworths Scient.
Publ.

- 5) De argumenten die Calderbank aanvoert om te bewijzen, dat op grond van de door hem voorgestelde formulering van de reactie $2 SO_2 + O_2 \rightarrow 2 SO_3$ een berekening van een technische reactor mogelijk is, zijn aanvechtbaar.

P. H. Calderbank, J. of Appl.
Chem. 2 482 (1952)
P. H. Calderbank, Chem. Eng.
Progress 49 585 (1953)
Bios Final Report n^o 1623
"Manufacture of H₂SO₄".

- 6) De geringe vegetatieve werking van sommige door Thorne, Johnson en Seatz bestudeerde fosfaatmeststoffen wordt veroorzaakt door hun bereidingswijze.

D. W. Thorne, P. E. Johnson
en L. F. Seatz, 'J. Agricultural
and Food Chem. 3 136 (1955)

- 7) Door Wheaton en Bauman werd experimenteel gevonden, dat de helling van de evenwichtscurve van een ionenwisselaar in ieder punt gelijk is aan de verhouding tussen het regeneratieniveau en het regeneratierendement van een met de betreffende wisselaar gevulde kolom. Dit resultaat kan worden afgeleid uit de theorie van de Vault over chromatografie.

R. M. Wheaton en W. C. Bauman,
Ind. and Engineering Chem. 43 1087
(1951)
de Vault, J. A. C. S. 65 532 (1943)

- 8) De tegenstrijdigheid, dat bij kortsluiten van een element de anode onedel en de kathode edel, daarentegen bij een electrolyse met behulp van een uitwendige spanningsbron deze polariteit soms omgekeerd is, wordt veroorzaakt door de keuze van het referentiepunt ten opzichte waarvan de electrodepotentialen worden gemeten en door de polarisatie-eigenschappen van de electrode.

- 9) Het verdient aanbeveling om voor de scheiding van te analyseren mengsels in die gevallen waar meestal een analytische destillatie wordt gebruikt, gas-vloeistof verdelingschromatografie toe te passen.

- 10) Voor vitamine D is de 6, 7-s-trans-structuur ook in oplossing de meest waarschijnlijke.

H. H. Inhoffen en K. Brückner,
Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe
11 83 (1954)

- 11) In het belang van de volksgezondheid is het aan te bevelen, dat motorrijtuigen worden voorzien van apparaten die koolmonoxyde uit de uitlaatgassen verwijderen.

- 12) De bewering van van Dijck, dat een opvoering van de loonschaal van de in de research werkzame academici of daarmede gelijk te stellen personen, met het doel deze groep uit te breiden, tot een ontwrichting van het maatschappelijk bestel zou leiden, is aan bedenkingen onderhevig.

W. J. D. van Dijck, De Ingenieur
31 A387 (1954)

- 13) De mening, dat ivoor het meest geschikte materiaal zou zijn voor de vervaardiging van biljartballen is aanvechtbaar.

