

Geraden bei Zimmertemperatur in Feldern bis zu 20000 Oe an Proben, die von der Anlaßtemperatur abgeschreckt wurden. Die Thermospannungen der angelassenen und dann abgeschreckten Proben wurden gegen Proben derselben Legierung gemessen, die nach einstündiger Glühung bei 800° C abgeschreckt worden sind.

Die Ergebnisse lassen sich durch eine Verschiebung der Fermi-Kante zu kleineren Energien bei der Ausbildung des K-Zustandes deuten. Eine ausführliche Wiedergabe der Messungen und der Deutung der Versuchsergebnisse wird noch an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Physikalisches Institut der Hochschule für Verkehrswesen,
Dresden (Direktor: Prof. Dr. habil. H. G. MÜLLER)

Eingegangen am 21. Oktober 1957

P. MUTH

¹⁾ THOMAS, H.: Z. Physik 129, 219 (1951).

Passivity to Corrosion Induced by Chemical Surface Treatments

Electrode potential measurements have been widely used in studying corrosion and corrosion inhibition^{1), 2)}. Passivity to corrosion induced by various chemical surface treatments which have been developed in recent years for enhancing the intrinsic resistance of metals to corrosion have, however, not been studied by this technique. Measurements of the electrode potentials of 1. zinc which has been given chromate coatings³⁾ in different baths containing various concentrations of chromic acid and 2. aluminium passivated by various chemical oxidation processes⁴⁾ — every one of which is known to improve the corrosion resistance of the metal several times — have been made in 3% sodium chloride solution and 0.001 N potassium chloride solution respectively. A few typical results are given in table 1. The electrode potentials were measured by the Pogendorf method using a Beckman p_H meter as the nullpoint indicator. 1" × 1" specimens were used and the specimens were prepared by a procedure similar to that described by BRASHER⁵⁾. It is seen from the above

Table 1. Potential and potential time data on treated and untreated metals

Initial potential vs. sat. cal. electrode at 35° C (volts)		
Metal and treatment given	Potential volts	Form of potential/time curve
<i>Zinc</i>		
1. Not treated	-0.99 ₀	Decreases slightly with time and reaches a steady potential of 50 millivolts less
2. Treated with the solution (200 g K ₂ Cr ₂ O ₇ + 6 ml H ₂ SO ₄ per litre) for 30 sec	-1.07 ₂	Decreases slightly more than untreated metal potential but remains more negative
<i>Aluminium</i>		
1. Not treated	-0.74 ₀	Falls to a steady potential near -0.9 V in the course of a few days.
2. Treated by MBV process for 5 mts at 90 to 100° C	-1.05 ₂	Rises to initial potential of untreated aluminium and falls

table that passivated zinc has a slightly more negative potential than untreated zinc and the initial potential of treated aluminium is much more negative than that of untreated aluminium. Passivation of a metal surface is, however, usually accompanied by the potential of a metal becoming ennobled. This shift in potential in the negative direction associated with corrosion inhibition in neutral solutions observed above is, therefore, of special interest.

Polarization studies with externally applied e.m.f. at current densities of the order of microamps per sq.cm show that 1. the cathodic polarization curve of aluminium is rendered much more steep by treatment whereas the anodic polarization curve is practically unchanged and 2. the anodic as well as cathodic polarization of zinc are enhanced by treatment.

To account for these observations, an equation for the electrode potential of a corroding metal has been derived

from the Theory of Electrode Processes by GLASSTONE, LAIDLER and EYRING⁶⁾. The final equation comes out to be

$$-V = \frac{RT}{Zf} \ln \frac{A_a X_2}{A_c X_1},$$

where A_a and A_c are the total anodic and cathodic areas respectively of the local cells and X_2 and X_1 are the specific reaction velocity factors for the anodic and cathodic reactions.

An examination of the equation shows that, when the velocity factors may be taken to be practically unchanged as in the present case, the ratio between the anodic and cathodic areas determines the magnitude and direction of the shift of the electrode potential. The potential shifts observed with zinc and aluminium after treatment, the changes in these potentials with time and the polarization data are all satisfactorily explained in terms of the above equation as arising from changes in the cathodic and anodic areas of the specimen due to treatment and while corrosion is taking place. The present observations and theory developed are in agreement with MEARS' mechanism⁷⁾ of corrosion inhibition based on the polarization of the local anodes and cathodes. Details are being published elsewhere.

Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi,
(S. India)

K. S. RAJAGOPALAN and K. S. G. DOSS

Eingegangen am 2. November 1957

¹⁾ UHLIG, H. H.: Corrosion Handbook. New York: John Wiley & Sons 1949. — ²⁾ EVANS, U. R.: Metallic Corrosion, passivity and protection. London: Arnold & Co. 1946. — ³⁾ POCOCC, W. E.: Metal Finishing, December 1954 and January 1955. — ⁴⁾ WERNICK, S., and R. PINNER: Finishing of Aluminium. Published by Robert Draper Ltd., England 1956. — ⁵⁾ BRASHER, D. M.: Electroplating and Metal Finishing, 9, 280 (1956). — ⁶⁾ GLASSTONE, S., K. J. LAIDLER and H. EYRING: Theory of Rate processes. New York and London: McGraw Hill Book Co. 1941. — ⁷⁾ MEARS, R. B., and H. H. BROWN: J. Electrochem. Soc. 97, 75 (1950).

Lumineszenz in der Alumofluorid-Gruppe

Während zahlreiche Untersuchungsergebnisse über die Lumineszenz einfacher Fluoride wie CaF₂, ZnF₂ usw. vorliegen, ist über die Lumineszenz von Verbindungen mit einem komplexen Fluoridanion bisher noch wenig bekannt geworden. Lediglich RANBY und HENDERSON¹⁾ berichten über Magnesium-Silikofluorid, das bei einer Aktivierung mit Ti grünelblich, mit Ti + Mn gelb bis rosa fluoresziert. Bei der Prüfung weiterer Fluoridkomplexe auf ihre Verwendbarkeit als Lumino-phore in Leuchtstofflampen fanden wir, daß bei geeigneter Präparation besonders die Verbindungen der Alumofluorid-Komplexe mit den Elementen der II. Gruppe des Periodischen Systems durch UV zur Fluoreszenz erregbar sind.

Derartige Verbindungen konnten durch Festkörperreaktion zwischen hoch gereinigtem AlF₃ bzw. (NH₄)₃[AlF₆] und einem Fluorid MeIF₂ (Me^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn) bei einstündigem Erhitzen auf 800 bis 900° C erhalten werden; der Glühprozeß wurde in bedeckten Tiegel an Luft durchgeführt. Die so erhaltenen Alumofluoride fluoreszieren nicht; Lumineszenzfähigkeit erhalten sie erst, wenn den Ausgangssubstanzen bestimmte Metallsalze — die sog. Aktivatoren — zugemischt werden.

Eingehend wurde bisher nur das Kalzium-Alumofluorid untersucht. Von den zahlreichen Aktivatoren, die geprüft wurden (Mn, Sb, Ti, Ce, Pb, Bi, Ti, Sn), erwies sich nur die Kombination Ce—Mn als geeignet; bei einer Aktivatorkonzentration von 10% Ce und 4% Mn wurde bei Anregung mit der Hg-Linie 253,7 mμ eine helle gelbgrüne Fluoreszenz (Fig. 1) ohne Nachleuchten erhalten.

Messungen der Emissionsintensität in Abhängigkeit vom Verhältnis CaF₂:AlF₃ bei gleicher Konzentration der Aktivatoren Ce und Mn hatten zum Ergebnis, daß beim Anregen mit 253,7 mμ Maxima der Fluoreszenzintensität bei den Verhältnissen 3:2 und 5:2 auftraten; diese entsprechen den

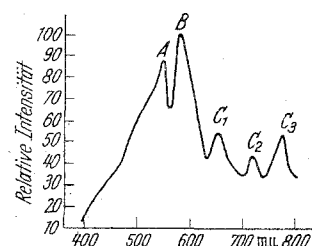


Fig. 1. Spektrale Verteilung der Emission des Ca₃Al₂F₁₂·Ce, Mn bei Anregung mit 253,7 mμ. Maxima bei 550 mμ (A), 575 mμ (B), 650 mμ (C₁), 720 mμ (C₂) und 775 mμ (C₃). — Ordinate: Relative Intensität in willkürlichen Einheiten