

NICKELLOCHFRASS IN SCHWEFELSÄURE

J. TOUŠEK

*Institut für physikalische Metallurgie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 616 62 Brno*

Eingegangen am 21. Juni 1976

Nach den Meßergebnissen der Nickellochfraßkorrosion in alkoholischer Schwefelsäurelösung verläuft die Metallauflösung in den Lochfraßstellen nicht im aktiven Teil der Polarisationskurve und das Potential der Lochböden ist höher als das des aktiven Bereichs der Nickelauflösung.

Bei der Polarisation des Nickels in Schwefelsäure erfolgt beim Potential von ungefähr 1,2 V (vs NKE) eine markante Geschwindigkeitserhöhung der Metallauflösung. Voraussetzungs-gemäß ist als Ursache der Nickelkorrosion in diesem sogen. transpassiven Bereich das Entstehen von Aktivflächen¹, bzw. das Intensitätsanwachsen des elektrischen Feldes in der die Oberfläche der passiven Elektrode bedeckenden Oxidschicht zu erblicken². Auf Grund der Arbeit³ ist die Erhöhung der Korrosionsstromdichte durch Aggressivwirkung der Sulfatanionen gegeben, die den ursprünglichen Passivfilm zerstören und zur Lochfraßkorrosion führen. In wäßriger Lösung erweist sich die Existenz der Lochfraßstellen an der Elektrodenoberfläche als undeutlich, äußert sich jedoch ganz deutlich in alkoholischen Schwefelsäurelösungen.

Diese Arbeit ist auf die Kinetik und den Mechanismus des Metallauflösens in den Lochfraßstellen bei der Nickelpolarisation in einer methanolischen Schwefelsäurelösung gerichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Der Verlauf der Polarisationskurven wurde an Nickel von 99,999%iger Reinheit unter potentiodynamischen ($dE/dt = 17 \text{ mVs}^{-1}$) und unter potentiostatischen Bedingungen gemessen. Beim potentiostatischen Verfahren wurde die Elektrode fünf Minuten im passiven Bereich beim Potential 690 mV polarisiert, worauf das Potential über den Depassivierungswert erhöht und die Lochzahl sowie die Stromdichte in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wurden. Bei den verwendeten Chemikalien (Schwefelsäure und Methanol) handelte es sich um analysenreine Präparate. Der Wassergehalt in der Lösung betrug ca. 2%. Die Messung wurde bei der Temperatur von $22 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Potentiale wurden gegen eine gesättigte Kalomelektrode angegeben.

ERGEBNISSE

Die potentiodynamische Polarisationskurve des Nickels in der alkoholischen Schwefelsäurelösung ist in Abb. 1 veranschaulicht. Die Auflösung des Nickels über dem

Depassivierungspotential E_D kann in zwei Bereiche geteilt werden, u. zw. in den Bereich A, in dem die Nickelkorrosion eine markante Potentialabhängigkeit aufweist, und in den Bereich B, wo die Korrosion vom Potential fast unabhängig ist. Im Bereich A erfolgt intensive Lochfraßkorrosion, im Bereich B ist das Auflösen der Elektrode gleichmäßig, wobei ihre Oberfläche poliert wird.

Kinetik der Nickelauflösung im Bereich der Lochfraßkorrosion

Die Lochfraßkorrosion ist durch die Gesamtstromdichte j , durch die Stromdichte in den aktiven Lochfraßstellen j_L und durch die Lochzahl z charakterisiert.

Bei Vernachlässigung der Korrosion der passiven Oberfläche und unter der im gegebenen Fall erfüllten Voraussetzung, daß die Induktionsperiode gleich null ist, ist der Zeitverlauf der Gesamtstromdichte durch die allgemeine Gleichung

$$j = A_1 t^m \quad (1)$$

gegeben, wo t die Zeit und A_1 , m Konstante bezeichnen.

Für die Konstante m wurde der Wert 1,8–2,0 gefunden. Die Lochfraßstellen wiesen eine annähernd halbkugelförmige Form auf, ihre Anzahl änderte sich im Verlauf der Probeexposition nicht. Unter diesen Bedingungen wird bei der Annahme $m = 2$ die Stromdichte in den aktiven Löchern durch die Beziehung⁴

$$j_L = B \sqrt[3]{j/zt^2} = B \sqrt[3]{A_1/z} = \text{konst} \quad (2)$$

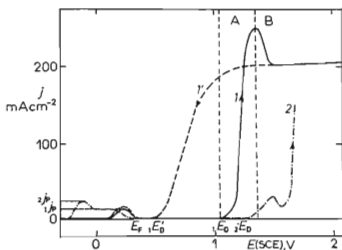


ABB. 1

Potentiodynamische Polarisationskurve des Nickels

1 M-H₂SO₄ + CH₃OH, 2 M-H₂SO₄ in Wasser.

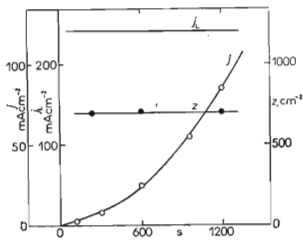


ABB. 2

Kinetik der Lochfraßkorrosion des Nickels in 1M-H₂SO₄ + CH₃OH

j Gesamtstromdichte, j_L Stromdichte in den Löchern, z Lochzahl, 1105 mV.

ausgedrückt, wo $B = \sqrt[3]{2F/\pi V_M^2} = 5,11 \cdot 10^2 \text{ A}^{2/3} \text{ s}^{2/3} \text{ cm}^{-2}$, V_M das Atomvolumen des Nickels in cm^3 und F die Faradaysche Konstante bezeichnen.

Die Abhängigkeit j , z und j_L von der Zeit ist aus Abb. 2 ersichtlich.

Die Gesamtstromdichte in den aktiven Lochfraßstellen und die Lochzahl sind als Funktion des Potentials anzusehen. Die Potentialabhängigkeit entspricht den Gleichungen

$$j = j_D \exp(2,303 \Delta E/b), \quad (3)$$

$$z = z_D \exp.(2,303a \Delta E), \quad (4)$$

$$j_L = j_{L,D} \exp(2,303 \Delta E/b_0). \quad (5)$$

Hier sind a , b , b_0 Konstante, $j_D, j_{L,D}, z_D$ bezeichnen die Stromdichten und die Lochzahl beim Depassivierungspotential, $\Delta E = E - E_D$. Die Konstanten haben folgende Werte: $b = 0,022 \text{ V}$, $b_0 = 0,12 \text{ V}$, $a = 18,6 \text{ V}^{-1}$, $j_D = 1 \text{ mAcm}^{-2}$, $j_{L,D} = 182 \text{ mAcm}^{-2}$, $z_D = 250 \text{ cm}^{-2}$, $E_D = 1,112 \text{ V}$. Die Gültigkeit der Gleichungen ist auf den engen potentiellen Bereich unmittelbar hinter dem Depassivierungspotential (Abb. 3) beschränkt. Bei höheren Potentialen erreicht die Stromdichte j_L den Grenzwert um 800 mAcm^{-2} .

Kinetik der Nickelauflösung im Polierbereich

Nach Einschalten des Potentials steigt die Stromdichte sehr schnell auf den Wert $700\text{--}800 \text{ mAcm}^{-2}$ und sinkt dann während einiger Sekunden auf $240\text{--}250 \text{ mAcm}^{-2}$ (Abb. 4).

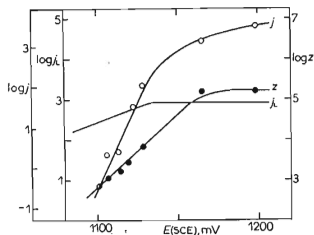


ABB. 3

Abhängigkeit der Nickellochfraßkorrosion vom Potential

$1\text{M-H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$, j Gesamtstromdichte, j_L Stromdichte in den aktiven Löchern
 z Lochzahl, j, j_L in mA cm^{-2} , $z \text{ cm}^{-2}$.

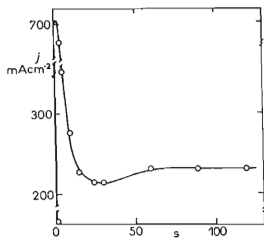


ABB. 4

Kinetik der Nickelauflösung im Polierbereich
 $1\text{M-H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$, 1670 mV .

DISKUSSION

Hinsichtlich des bei der Metallaufösung in den Lochfraßstellen herrschenden Mechanismus wird gewöhnlich vorausgesetzt, daß das Potential des Lochbodens im aktiven Teil der Polarisationskurve liegt und das die Geschwindigkeit des Metallaufösens in den Löchern demnach mit der Geschwindigkeit seines Auflösens im aktiven Bereich verglichen werden kann⁵⁻⁹. Dieser Frage soll nun Aufmerksamkeit zugewendet werden.

Stromdichte in den aktiven Löchern und im aktiven Teil der Polarisationskurve

Wie aus den Ergebnissen hervorgeht, beträgt die kritische Passivierungsstromdichte j_p in 1M methanolischer Schwefelsäurelösung nur 10 mAcm^{-2} (Abb. 1), während die Stromdichte in den Löchern beim Depassivierungspotential den Wert 182 mAcm^{-2} erreicht und mit wachsendem Potential bis zum Grenzwert 800 mAcm^{-2} steigt. Die Schwefelsäurekonzentration in den Lochfraßstellen ist allerdings zufolge von Transportprozessen wesentlich größer als in dem Gesamtelektrolyt, wodurch die Stromdichte j_L selbstverständlich stark beeinflußt wird. Um die Stromdichten j_p und j_L vergleichen zu können, müssen sie unter gleichen Konzentrationen gemessen werden. Mit Bezug darauf, daß die entsprechenden Daten für den Transport der Sulfationen in Methanol fehlen, kann die Schwefelsäurekonzentration in den Lochfraßstellen nicht berechnet werden. Daher wurde die kritische Passivierungsstromdichte in Lösungen mit verschiedener Schwefelsäurekonzentration gemessen. Wie festgestellt wurde, steigt der Wert j_p mit der Säurekonzentration bis zum Grenzwert ca. 20 mAcm^{-2} (Abb. 5, Kurve 1), der allerdings wesentlich niedriger ist als die Stromdichte in den Löchern. Die Stromdichte j_L konnte weiter durch Wassermoleküle markant beeinflußt werden, die in der Hydratationshülle der Sulfatanionen den Lochfraßelektrolyten zugeführt werden. Aus diesem Grund wurden die j_p -Werte in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration in der wäßrigen Lösung gemessen.

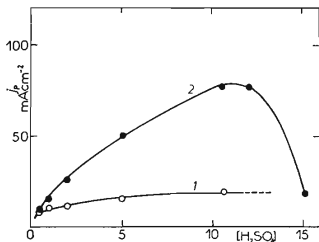


ABB. 5
Abhängigkeit der kritischen Passivierungsstromdichte j_p von der Schwefelsäurekonzentration

1 H_2SO_4 in CH_3OH , 2 H_2SO_4 in Wasser.

sen. In diesem Fall durchläuft die Stromdichte j_p bei der Säurekonzentration von 12 mol l^{-1} das Maximum bei 70 mAcm^{-2} (Abb. 5, Kurve 2). In keinem Fall wurde also eine so hohe Auflösungsgeschwindigkeit wie in den Löchern erreicht und auch bei extremen Konzentrationsbedingungen, die nur schwerlich in den Löchern vorausgesetzt werden können, ist der j_p -Wert dauernd ca. zehnmal kleiner als der Maximalwert der Stromdichte j_L .

Potential in den Löchern

Bevor diese Frage angeschnitten wird, soll unser Augenmerk näher auf das Auflösen des Nickels in den Löchern und im Polierbereich gelenkt werden. Bei Potentialen, bei denen die Stromdichte j_L den Grenzwert erreicht, beträgt die Lochzahl ca. $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. In kurzer Zeit fließen die Löcher zusammen und die Auflösung verläuft dann gleichmäßig an der ganzen Oberfläche und die Elektrode wird poliert. Das Maximum der Stromdichte im Polierbereich (Abb. 4) steht in guter Übereinstimmung mit der Grenzstromdichte in den aktiven Lochfraßstellen. Das Absinken der Stromdichte nach Erreichen des Maximums wird durch die Bildung einer diffusen, bzw. viskosen Schicht an der Elektrodenoberfläche verursacht. Ein ähnliches Absinken der Stromdichte in den Löchern erfolgt nicht, weil sich die Lochoberfläche dauernd vergrößert und die Oberflächenschichten werden zerstört, so daß ein stationärer Zustand nicht erzielt werden kann. Beim Vergleichen der Auflösungskinetik in den Löchern und im Bereich der gleichmäßigen Korrosion muß deshalb die Stromdichte des Maximums in Betracht gezogen werden, die unmittelbar nach dem Zusammenfließen aller Löcher gemessen wird, wo die Konzentrationsbedingungen bei der Metalloberfläche in beiden Fällen ungefähr die gleichen sind. Wie ersichtlich ist, ist der Übergang der Lochfraßkorrosion in eine gleichmäßige, Korrosion von keiner Änderung in der Kinetik der Metallauflösung und wahrscheinlich auch von keiner Änderung im Auflösungsmechanismus begleitet. Voraussetzungsgemäß existiert ein Zusammenhang zwischen beiden Prozessen. Erstmals wurde von Herbsleb und Engell¹⁰ und später von Hoar und Mitarbeitern^{11,12} auf diesen Zusammenhang hingewiesen. Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß der Mechanismus der Metallauflösung im Verlauf des Polierens nicht genügend bekannt ist, liefert diese Information nur wenig neues hinsichtlich der Lochfraßkorrosion. Nichtsdestoweniger ist aus einer Reihe von Arbeiten bekannt, daß das Metall im Verlauf der Polierens mit einer Salz- bzw. Oxidschicht und mit einer viskosen Schicht des konzentrierten Elektrolyten bedeckt ist¹¹⁻¹⁷. Erwartungsgemäß bildet sich auch in den Löchern eine analoge Struktur von Oberflächenfilmen (Oxid – konzentrierte Schwefelsäure). Die Existenz von Oxid ist allerdings nur dann möglich, wenn das Potential der Elektrodenoberfläche beim Polieren und in den aktiven Löchern höher ist, als dem aktiven Metallauflösen entspricht. Vom relativ hohen Elektrodenpotential bei dem Polieren – also vom Potential unter der viskosen Schicht – zeugt die Tatsache,

daß sich das Nickel bei der Rückpolarisation beim relativ hohen Potential E'_D wiederum passiviert (Abb. 1). Dies wäre kaum möglich, wenn die Metallauflösung bei unter dem Passivierungspotential liegenden Potentialen verlief. Wie aus den Messungen von j_p und j_L desweiteren hervorgeht, haben die einschneidenden Unterschiede zwischen den Werten ihren Ursprung nicht in den unterschiedlichen Konzentrationsbedingungen. Eine Erklärung kann vor allem im vollkommen unterschiedlichen Mechanismus der Metallauflösung im aktiven Bereich und in den Lochfraßstellen, der durch die unterschiedlichen Potentiale der Elektrodenoberfläche in beiden Fällen bedingt ist, gesehen werden.

Es taucht die Frage auf, warum die aktiven Löcher nicht passiviert werden, wenn deren Potential so hoch liegt, daß in ihnen Oxid existieren kann. Nach der von Hoar und Mowatt¹³ publizierten Theorie wird der Transport der Kationen im Oxidfilm durch die hohe Versetzungsdichte erleichtert. Die Versetzungen werden durch die Kontamination des Oxids mit den Elektrolytkomponenten verursacht. Es kann der Schluß gezogen werden, daß die Kontamination, und damit auch die Leitfähigkeit des Oxids sich umsohöher erweist, je höher die Elektrolytenkonzentration bei der Elektrodenoberfläche ist.

Die Metallauflösung durch diesen Oxidfilm verläuft nur dann mit hoher Geschwindigkeit, wenn die Elektrodenoberfläche stellenweise (im Fall der Lochfraßkorrosion) oder gleichmäßig (im Fall des Polierens) mit einer Schicht des konzentrierten Elektrolyten bedeckt ist.

LITERATUR

1. Sato N., Okamoto G.: *J. Electrochem. Soc.* **110**, 605 (1963).
2. Kunze E., Schwabe K.: *Corros. Sci.* **4**, 109 (1964).
3. Toušek J.: *Corros. Sci.* **12**, 15 (1972).
4. Toušek J.: *Corros. Sci.* **12**, 1 (1972).
5. Engell H. J., Stolica N. D.: *Phys. Chem. N.F.* **20**, 113 (1959).
6. Herbsleb G., Engell H. J.: *Werkst. Korros.* **17**, 365 (1966).
7. Pourbaix M.: *Corrosion* **26**, 431 (1970).
8. Pickering H. W., Frankenthal R. P.: *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1277 (1972).
9. Frankenthal R. P., Pickering H. W.: *J. Electrochem. Soc.* **119**, 1304 (1972).
10. Herbsleb G., Engell H. J.: *Z. Electrochem.* **65**, 881 (1961).
11. Hoar T. P., Mears D. C., Rothwell G. P.: *Corros. Sci.* **5**, 279 (1965).
12. Hoar T. P.: *Corros. Sci.* **7**, 341 (1967).
13. Hoar T. P., Mowat J. A.: *Nature* **165**, 64 (1950).
14. Hoar T. P., Farthin T. W.: *Nature* **169**, 324 (1952).
15. Cohen M.: *J. Phys. Chem.* **56**, 451 (1952).
16. Reddy A. K. N., Bockris J. O'M.: *Natl. Bur. Std. Misc. publ.* **256**, 229 (1964).
17. Novak M., Reddy A. K. N., Wrblova H.: *J. Electrochem. Soc.* **117**, 773 (1970).

Übersetzt von K. Grundfest.