

## ZUSAMMENHANG ZWISCHEN LOCHFRAßKORROSION UND ELEKTROPOLIEREN VON METALLEN

J. TOUŠEK

*Institut für physikalische Metallurgie,  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 61 662 Brno*

Eingegangen am 16. November 1976

Gegenstand dieser Arbeit ist der Einfluß von Nitrationen auf die Geschwindigkeit des Lösens von Eisen bei seinem Elektropolieren in alkoholischer Schwefelsäurelösung. Ähnlich wie bei der Lochfraßkorrosion erfolgt auch hier beim zweiten Depassivierungspotential Elektrodenpassivierung. Es wird vorausgesetzt, daß ihre Ursache in der erhöhten Aktivität des Wassers in der mit Nitrationen bedeckten Metalloberfläche zu suchen ist. Eine bedeutsame Rolle im Passivierungsmechanismus spielen in diesem Fall die in der Hydratationshülle der Nitrationen gebundenen Wassermoleküle.

Die Lochfraßkorrosion von Eisen und Stahl in der Nähe des zweiten Depassivierungspotentials sinkt bekanntlich, manchmal verschwindet sie bei diesem Potential vollständig<sup>1-4</sup>. Am leichtesten kann diese Erscheinung in solchen Lösungen beobachtet werden, die neben Aggressivionen als Inhibitoren Nitrat enthalten.

Vom Gesichtspunkt des Lochfraßkorrosionsmechanismus ist die Ansicht einiger Autoren interessant<sup>5-7</sup>, daß ein Zusammenhang zwischen dem Lösen des Metalls in den aktiven Lochfraßstellen und des Polierens entsteht. Ist diese Voraussetzung richtig, dann sollte beim Elektropolieren im Bereich des zweiten Depassivierungspotentials unter bestimmten Bedingungen gleichfalls Verringerung der Stromdichte erfolgen. Mit dieser Frage beschäftigt sich die vorliegende Arbeit.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Polarisationskurven des Eisens (99,999%) wurden unter potentiodynamischen Bedingungen ( $dE/dt = 2,5$  mV/s) in 1M alkoholischer 0,004, 0,005, 0,01, 0,02 und 0,05 mol  $\text{HNO}_3$ /l enthaltenden Schwefelsäurelösung gemessen. Die Lösungen wurden durch Lösen der entsprechenden Menge von 96%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 65%iger  $\text{HNO}_3$  in Methanol hergestellt. Der Wassergehalt im Methanol betrug max. 1%, in der alkoholischen Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$  bewegte er sich je nach der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in Grenzen von 1-4,5%. Wie experimentell festgestellt wurde, ändert sich in diesem Konzentrationsbereich des Wassers in der Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  der Verlauf der Polarisationskurven fast nicht.

Das in die Lösung bei konstantem Potential übergegangene Eisen wurde kolorimetrisch mit *o*-Phenanthrolin bestimmt. Aus den Ergebnissen wurde die Lösungsausbeuten unter der Voraussetzung berechnet, daß Eisen in zweiwertiger Form in die Lösung übergeht. Die Potentiale sind

gegen eine gesättigte Kalomelektrode angeführt. Die Messung wurde bei der Temperatur von  $21 \pm 1^\circ\text{C}$  vorgenommen.

## ERGEBNISSE

In allen verwendeten Lösungen erfolgte Polieren des Eisens. Der Verlauf der Polarisationskurven in der Schwefelsäurelösung und in der Schwefelsäure-Salpetersäurelösung ist aus Abb. 1 ersichtlich. Bei niedrigen Potentialen ist die Geschwindigkeit des Eisenlösens in Schwefelsäure (Abb. 1a) und in Schwefel- und Salpetersäure (Abb. 1b-d) ungefähr gleich. Bei den Potentialen um 0 V zeigen sich in den Lösungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  auf den Polarisationskurven Stromschwingungen. Sie verschwinden bei höheren Potentialen, gleichzeitig bildet sich an der Elektrode eine poröse Schicht und die Stromdichte vermindert sich. Das Absinken der Stromdichte ist umso ausgeprägter, je höher die Salpetersäurekonzentration ist. Bei genügend hoher Salpetersäurekonzentration wird die Elektrode passiviert. Wie aus dem Vergleich der Kurven 1 und 2 in Abb. 1d hervorgeht, stellt sich die Passivierung nicht beim Passivierungspotential  $E_F$ , sondern erst beim dem zweiten Depassivierungspotential  $E_{D2}$  nahe Potential ein. Ebenso wie bei der Lochfraßkorrosion des Eisens sinkt das Passivierungspotential mit der Nitrationskonzentration. Es kann daher angenommen werden, daß das Passivierungspotential des Eisens in alkoholischer Schwefel- und Salpetersäure mit dem zweiten, bei der Lochfraßkorrosion

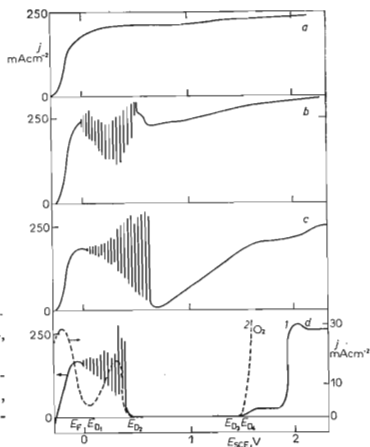


ABB. 1

Polarisierung des Eisens in  $1\text{M-H}_2\text{SO}_4 + x\text{M-HNO}_3$  in Methanol: a 0, b 0,04, c 0,05, d-1 0,5 M-HNO<sub>3</sub>

1 d-2 Wäßrige Lösung 0,03M-KCl + 0,5M-KNO<sub>3</sub>, pH 2; 2  $E_F$  Passivierungspotential,  $E_{D1}$ ,  $E_{D2}$ ,  $E_{D3}$ -erstes, zweites, drittes Passivierungspotential.

der Metalle beobachten Depassivierungspotential identisch ist. Diese Schlußfolgerung wird auch durch die Meßergebnisse in der alkoholischen Schwefelsäurelösung mit verschiedenem Wassergehalt bestätigt. Aus ihnen geht hervor, daß keine Elektrodenpassivierung erfolgte, selbst wenn der Wassergehalt in  $1\text{M-H}_2\text{SO}_4 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ -Lösung zehnmal höher war als in der alkoholischen Lösung  $1\text{M-H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{M-HNO}_3$  (wo im Gegenteil das Eisen passiviert wird, Abb. 1d). Wie desweiteren festgestellt wurde, ist das Passivierungspotential  $E_F$  vom Konzentrationsverhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  fast nicht beeinflusst. Die letzten zwei Ergebnisse schließen aus, daß die Eisenpassivierung in der alkoholischen Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  mit dem gleichen Mechanismus wie die Passivierung beim  $E_F$ -Potential verläuft.

Für die Abhängigkeit des zweiten Depassivierungspotentials von der Salpetersäurekonzentration wurde die Beziehung

$$E_{D2} = k_1 - k_2 \log [\text{HNO}_3] \quad (1)$$

gefunden. Die Elektrode bleibt bis zum Potential  $E_{D3}$  passiv. Nach dessen Erreichen beginnt sie sich wieder intensiv zu lösen (Abb. 1d, Kurve 1).

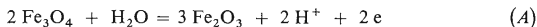
Insofern die Salpetersäurekonzentration für die Passivierung unzureichend ist, erfolgt im  $E_{D2}$ -Bereich lediglich ein übergangsweises Absinken der Stromdichte. Mit dem Potential erhöht sich wieder die Lösungsgeschwindigkeit der Elektrode, wobei sich gleichzeitig die poröse Schicht auf ihr löst. Das vollständige Auflösen der porösen Schicht erfolgt beim Potential von ca. 2 V.

## DISKUSSION

Wie die Ergebnisse zeigten, verringert sich die Lösungsgeschwindigkeit des Eisens bei dem Elektropolieren in der alkoholischen Lösung von Schwefel- und Salpetersäure beim Potential, welches dem zweiten, beim Lochfraß beobachten Depassivierungspotential entspricht. Die Ursache dieser Änderung in der Kinetik des Eisenlösens ist in beiden Fällen offensichtlich die gleiche und steht mit dem Mechanismus des Metalllösens in den Löchern, bzw. an der polierten Metalloberfläche in Zusammenhang.

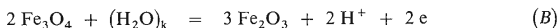
Nach<sup>6,7</sup> ist die Oberfläche der Aktivlöcher und die des polierten Metalls mit einer Oxidschicht bedeckt. Wie aus dem Gleichgewichtsdiagramm  $E$  vs pH hervorgeht, ist lediglich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei Normaltemperatur mit Eisen im Gleichgewicht. Bei dem Elektropolieren sowie bei der Lochkorrosion ist die Elektrodenoberfläche zusammenhängend oder nur lokal mit einer dünnen Schicht des konzentrierten Elektrolyten bedeckt. Unter diesen Bedingungen ist das entstehende Oxid mit den Lösungskomponenten kontaminiert, weist eine hohe Störungsdichte und demzufolge eine gute Ionenleitfähigkeit auf. Es stellt daher kein ernstes Hindernis im Lösungsprozeß des Eisens vor und führt zu keiner Passivierung, die erst im Augenblick erfolgt,

wenn das Oxid  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert. In wäßrigen Lösungen verläuft diese Oxydation beim Potential  $E_F$  und wird durch die Gleichung



ausgedrückt. Der Reaktionsverlauf ist durch die Gegenwart freier Wassermoleküle an der Elektrodenoberfläche bedingt. In fast wasserfreiem Salpetersäure- und Schwefelsäuremedium ist die Oberflächenkonzentration des Wassers vernachlässigbar, da praktisch das gesamte Wasser in der Hydratationssphäre der Nitrat- und Sulfationen gebunden ist. In Übereinstimmung damit wurde keine Passivierung in diesen Lösungen beim Potential  $E_F$  beobachtet.

Die Ursache der Geschwindigkeitssenkung des Eisenlösens beim zweiten Depassivierungspotential beruht offensichtlich wieder auf der Oxydation des nichtpassiven Oxids. Der Oxydationsmechanismus ist hier allerdings ein anderer als im vorhergehenden Fall. Da sich in der Lösung selbst an der Elektrodenoberfläche keine freien Wassermoleküle befinden, und die Passivierung trotzdem verläuft, scheint es wahrscheinlich zu sein, daß sich die Wassermoleküle in der Hydratationssphäre der Nitrationen am Passivierungsprozeß beteiligen können



Das Potential dieser Reaktion bei konstantem pH beträgt

$$E_B = k_3 - (RT/2F) \ln a(\text{H}_2\text{O})_k, \quad (2)$$

wo  $(\text{H}_2\text{O})_k$  das Wasser in der Hydratationssphäre des  $\text{NO}_3^-$  bezeichnet. Vernachlässigt man die Überspannung, dann  $E_B = E_{D2}$ .

Unter der Voraussetzung, daß die Oberflächenaktivität des Wassers  $(a_{\text{H}_2\text{O}})_k$  direkt proportional der Oberflächenkonzentration der Nitrationen ist und für die  $\text{NO}_3^-$ -Adsorption an der Elektrode die Freundlichsche Adsorptionsisotherme gilt, dann

$$a_{(\text{H}_2\text{O})_k} = k_4 [\text{NO}_3^-]^n. \quad (3)$$

Setzt man (3) in (2) ein und wenn  $[\text{HNO}_3] \approx [\text{NO}_3^-]$ , dann geht die Gleichung (2) in die experimentell ermittelte Beziehung (1) über.

Die Geschwindigkeit der Passivierungsreaktion (B) ist von der Anionenadsorption abhängig. Je höher die Adsorption ist, umso schwieriger dringen die Wassermoleküle zur Elektrodenoberfläche und umso langsamer verläuft die Reaktion. Die relativ starke Bindung zwischen  $\text{SO}_4^{2-}$  und dem Metalloxid verhindert den Kontakt des Wassers mit der Elektrode, es erfolgt daher keine Passivierung und das Lösen des Eisens verläuft im breiten Potentialbereich mit ungefähr konstanter Geschwindigkeit (Abb. 1a).

Nitrate werden schwächer adsorbiert als Sulfate (die  $\text{NO}_3^-$ -Polarisation ist kleiner als die von  $\text{SO}_4^{2-}$ , siehe<sup>8</sup>), so daß sich die zur Elektrodenoberfläche in der  $\text{NO}_3^-$ -Koordinationsphäre getragenen Wassermoleküle an der Elektrode adsorbieren und mit dem Oxid nach (B) reagieren können. Die Oxydation verläuft hier verhältnismäßig schnell und die Elektrode wird passiviert.

Die Anionenadsorption steigt mit dem Elektrodenpotential<sup>9</sup>. Aus diesem Grund verringert sich der Passivierungseffekt der Nitrate und von einem bestimmten Potential an erlangen ihre aggressiven Eigenschaften schließlich das Übergewicht. In der alkoholischen Lösung von  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  äußern sich diese Eigenschaften um 1,5 V (Abb. 1d, Kurve 1). Der Aggressiveinfluß des  $\text{NO}_3^-$  ist aus Abb. 2 gut ersichtlich, wo eine Zerstörung des Passivfilms durch Einwirkung der Salpetersäure allein erfolgt. Das Potential, bei dem sich durch Einwirken von  $\text{NO}_3^-$  eine Erhöhung der Löslichkeitsgeschwindigkeit einstellt, ist in den Abbildungen mit  $E_{D3}$  (drittes Depassivierungspotential) bezeichnet.

In 0,05M- $\text{HNO}_3 + 1\text{M-H}_2\text{SO}_4$  steigt die Stromdichte unmittelbar nach dem Erreichen der Passivierung (Abb. 1c). Bei so niedrigen Potentialen weisen die Nitrate lediglich passivierende Eigenschaften auf, so daß das Korrosionsanwachsen hier offensichtlich mit dem Verdrängen der Nitrate von der Elektrodenoberfläche durch die Sulfationen in Zusammenhang steht.

Die poröse Oberflächenschicht, die in Salpetersäure enthaltenden Lösungen an der Elektrode entsteht, wird wahrscheinlich durch Eisen(III)-nitrat gebildet. Bei ihrem Entstehen werden von der Elektrodenoberfläche Nitrate abgeschöpft und gleichzeitig erfolgt Geschwindigkeitssenkung der Sulfatdiffusion von der Elektrode ins Lösungsinere. Die Sulfationenkonzentration in den Poren steigt um soviel, daß bei niedriger Salpetersäurekonzentration Passivierung nicht erfolgt (Abb. 1b).

Das dreiwertige Eisen kann durch direkte Oxydation des zweiwertigen Kations oder durch teilweises Lösen des Oxids  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erfolgen. Das Entstehen des drei-

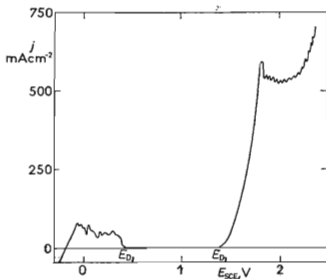


ABB. 2  
Polarisierungskurve des Eisens in 1M- $\text{HNO}_3$   
in Methanol

wertigen Eisens wird durch die Ausbeuten des Elektrodenlösens bestätigt, die, beginnend mit dem Potential 0,5 V, niedriger als 100% sind und bei 2 V ca. 80% betragen. Hierbei beträgt die Verminderung der Ausbeuten durch Methanolyoxydation bei 2 V ca. 10%.

Das Auflösen der porösen Schicht bei höheren Potentialen hat offensichtlich seinen Grund in der bereits erwähnten Verdrängung der Nitrate von der Elektrodenoberfläche durch Einfluß der erhöhten Sulfationenadsorption. Damit sinkt die  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration unter den durch das Lösungsprodukt des Eisen(III)-nitrats in Methanol gegebenen Wert und die Schicht wird aufgelöst.

#### LITERATUR

1. Brauns E., Schwenk W.: *Werkst. Korros.* 12, 73 (1961).
2. Leckie H. P., Uhlig H. H.: *J. Electrochem. Soc.* 113, 1262 (1966).
3. Herbsleb G.: *Werkst. Korros.* 17, 649 (1966).
4. Toušek J.: *Corrosion Sci.* 14, 543 (1974).
5. Hoar T. P., Mears D. C., Rothwell G. P.: *Corrosion Sci.* 5, 279 (1965).
6. Hoar T. P.: *Corrosion Sci.* 7, 341 (1967).
7. Herbsleb G., Engell H. J.: *Z. Elektrochem.* 65, 881 (1961).
8. West J. M.: *Electrodeposition and Corrosion Processes*, p. 123. Van Nostrand-Reinhold, London 1971.
9. Parsons R.: *Proc. Sec. Int. Congr. Surfaces Activity*, Vol. 3. Butterworths, London 1967.

Übersetzt von K. Grundfest.