

ABHÄNGIGKEIT DER LOCHFRAßKORROSION DES NICKELS VON DER TEMPERATUR

J. TOUŠEK

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

Eingegangen am 6. Dezember 1976

Es wurde festgestellt, daß die Temperaturabhängigkeit der Nickellochfraßkorrosion (Temperaturabhängigkeit der Gesamtstromdichte, der Lochzahl und der Stromdichte in den aktiven Löchern) im gemessenen Bereich von 5–50°C durch die Arrhenius-Gleichung gegeben ist. Das Absinken des Depassivierungspotentials mit der Temperatur ist als lineare Funktion des Reziprokwertes der absoluten Temperatur anzusehen. Aus der Temperaturabhängigkeit des Depassivierungspotentials und aus der Temperaturabhängigkeit der Stromdichte in den aktiven Löchern wurde für das Lösen des Nickels in den Löchern die Aktivierungsenergie 5,2 kcal/mol gefunden.

Die Erhöhung der Temperatur führt gewöhnlich zur Erhöhung der Lochfraßkorrosion und infolge dessen zur Verminderung des Depassivierungspotentials¹⁻³. Diese Regel hinsichtlich der Verminderung des Depassivierungspotentials mit der Temperatur hat jedoch nicht Allgemeingültigkeit. So zeigen beispielsweise einige austenitischen Stähle bei Temperaturen über 70°C ein annähernd konstantes Depassivierungspotential. Molybdän enthaltende austenitische Stähle weisen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Depassivierungspotentials lediglich in Grenzen von 20–70°C auf⁵.

Gegenstand dieser Mitteilung ist die Ermittlung des Temperatureinflusses auf die Lochfraßkorrosion von reinem Nickel.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Lochfraßkorrosion wurde an Nickel mit einer Reinheit von 99,999% in 1M-KCl im Temperaturbereich von 5–50°C unter potentiostatischen Bedingungen gemessen. Zur Elektrodenherstellung gelangte eine 5 mm lange Nickelstange mit einem Durchmesser von gleichfalls 5 mm zur Anwendung, die in Epoxydharz gegossen wurde. Durch Schleifen mit Schmirgelpapier wurde auf ihr eine Oberfläche von 0,20 cm² abgegrenzt. Die Elektrode wurde zuerst bei -180 mV (GKE) passiviert, worauf das Potential über den Depassivierungswert erhöht und die Zeitabhängigkeit der Gesamtstromdichte und die Lochzahl bestimmt wurde. Die Lochzahl wurde mit Hilfe des Mikroskopes "Epityp" mit aufsetzbarer Blende bei zweihundertfacher Vergrößerung bestimmt. Aus dem Zeitverlauf der Gesamtstromdichte und der Anzahl der Löcher wurde die Zeitabhängigkeit der Stromdichte in den aktiven Punkten berechnet. Die Werte der Stromdichte und die Lochzahl sind für eine fünfminütige Exposition der Probe angeführt.

ERGEBNISSE

Zeitabhängigkeit der Lochfraßkorrosion

Eine vollständige Beschreibung des Lochfraßes schließt die Zeitabhängigkeit der Gesamtstromdichte j , der Anzahl der Löcher z und der Stromdichte in den aktiven Löchern j_L in sich ein. Das Anwachsen der Gesamtstromdichte mit der Zeit ist bei konstantem Potential durch die Gleichung

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

gegeben, wo A_1 eine Konstante und t die Zeit bezeichnen. Die Konstante A_1 ist vom Potential, der KCl-Konzentration und der Temperatur abhängig. Bei 150 mV beträgt in 1M-KCl deren Wert bei 5°C $1,85 \cdot 10^{-7} \text{ As}^{-1}$, bei 50°C $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ As}^{-1}$.

Die Löcher weisen eine halbkugelförmige Form auf und deren Anzahl ändert sich während des Versuchsablaufs nicht. Unter diesen Bedingungen ist die Stromdichte in den aktiven Löchern durch die Beziehung⁶

$$j_L = B^3 \sqrt{A_1/z} t \quad (2)$$

gegeben, wo $B = \sqrt[3]{8F^2/9\pi V_M^2} = 3,88 \cdot 10^2 \text{ A}^{2/3} \text{ s}^{2/3} \text{ cm}^{-2}$, V_M bezeichnet das Nickelmolvolumen und F die Faradaysche Konstante.

Potentialabhängigkeit der Lochfraßkorrosion

Um eine eingehendere Analyse der Temperaturabhängigkeit des Lochfraßes durchführen zu können, muß die Abhängigkeit der Lochfraßkorrosion vom Potential bei verschiedenen Temperaturen bekannt sein.

Wie im gemessenen Temperaturbereich festgestellt wurde, handelt es sich bei der Gesamtstromdichte, der Anzahl der Löcher sowie bei der Stromdichte in den aktiven Löchern um eine Exponentialfunktion des Potentials. Es gelten hier die Beziehungen

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

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

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

in denen b , b_0 , a Konstante, j_D , z_D , $j_{L,D}$ Stromdichten und Lochzahl sind, bestimmt beim Potential E_D , bei dem die Gesamtkorrosion gleich ist 1 mA/cm^2 . Voraussetzungsgemäß unterscheidet sich dieses Potential vom tatsächlichen Depassivierungspotential um einen bei allen Temperaturen gleichen Wert. Für die Konstante b wurde

der Wert 0,073 V, für die Konstante a $4,6 \text{ V}^{-1}$ und für die Konstante b_0 $0,33 \text{ V}$ gefunden. Diese Konstanten sind in Grenzen von $5-50^\circ\text{C}$ von der Temperatur unabhängig.

Abhängigkeit der Gesamtstromdichte, der Lochzahl und der Stromdichte in den aktiven Löchern von der Temperatur

Aus den Potentialabhängigkeiten der Gesamtstromdichte, der Lochzahl und der Stromdichte in den aktiven Löchern bei Temperaturen von $5-50^\circ\text{C}$ wurden beim Potential von 150 mV die Werte j , j_L und z ermittelt. Im angeführten Temperaturbereich gelten für alle drei veränderlichen Arrhenius-Gleichungen (Abb. 1)

$$j = A_j \exp(-E_{A,j}/RT) \quad (6)$$

$$z = A_z \exp(-E_{A,z}/RT) \quad (7)$$

$$j_L = A_{j,L} \exp(-E_{A,j,L}/RT), \quad (8)$$

wo A_j , A_z , $A_{j,L}$ die entsprechenden Frequenzfaktoren, $E_{A,j}$, $E_{A,z}$, $E_{A,j,L}$ Konstante sind. Die Konstante $E_{A,j,L}$ kann als Aktivierungsenergie des Metalllösens in den aktiven Löchern angesehen werden.

Die Konstanten $E_{A,j}$, $E_{A,z}$, $E_{A,j,L}$ sind durch die Beziehung⁷

$$E_{A,j} = E_{A,z} + 3E_{A,j,L} \quad (9)$$

miteinander verbunden.

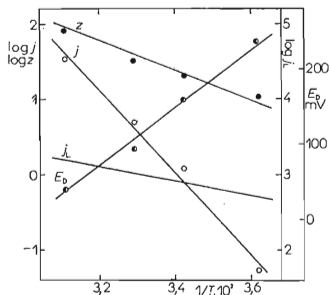


ABB. 1

Abhängigkeit der Gesamtstromdichte j (mA/cm^2), der Stromdichte in den Löchern j_L (mA/cm^2), der Lochzahl z (auf 1 cm^2) und des Depassivierungspotentials E_D von der Temperatur Ni, 1M-KCl , 150 mV , $t = 5 \text{ min}$.

Abhängigkeit des Depassivierungspotentials von der Temperatur

Aus den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Abhängigkeiten $\log j$ vs E wurde die Abhängigkeit des Depassivierungspotentials von der Temperatur bestimmt (Abb. 1). Diese Abhängigkeit ist durch die Gleichung

$$E_D = k_1 + k_2/T \quad (10)$$

ausgedrückt.

Aus der Temperaturabhängigkeit des Depassivierungspotentials und aus den Gleichungen (3) bis (8) können die Konstanten $E_{A,j}$, $E_{A,z}$ und $E_{A,j,L}$ bestimmt werden. Durch Einsetzen von (10) in (3) erhält man

$$j = j'_D \exp(-k_2/Tb). \quad (11)$$

Durch Derivation der Gleichungen (11), (10) und (8) nach $1/T$ gewinnt man nach Umformung

$$E_{A,j} = [\delta E_D / \delta(1/T)] 2,3R/b. \quad (12)$$

Ähnlich gilt für $E_{A,z}$

$$E_{A,z} = [\delta E_D / \delta(1/T)] 2,303Ra \quad (13)$$

Schließlich wird die Aktivierungsenergie des Nickellösens in den aktiven Löchern aus der Gleichung

$$E_{A,j,L} = [\delta E_D / \delta(1/T)] 2,303R/b_0 \quad (14)$$

berechnet.

Die Werte der Konstanten $E_{A,j}$, $E_{A,z}$ und $E_{A,j,L}$, die einerseits aus der Temperaturabhängigkeit j , z und j_L , andererseits aus der Temperaturabhängigkeit des Depassivierungspotentials

TABELLE I

Konstanten $E_{A,j}$, $E_{A,z}$, $E_{A,j,L}$, (kcal/mol^{-1}) bestimmt aus der Temperaturabhängigkeit j , z , und j_L (Gleichung (6)–(8)) und aus der Temperaturabhängigkeit des Depassivierungspotentials (Gleichung (12)–(14))

Gleichung	$E_{A,j}$	$E_{A,z}$	$E_{A,j,L}$
(6)–(8)	24,3	8,7	5,2
(12)–(14)	23,5	7,9	5,2

sivierungspotentials und der bekannten Werte b , a , b_0 ermittelt wurden, sind in Tabelle I angeführt.

Die Messung der Depassivierungspotentiale bei niedrigen Temperaturen ist gewöhnlich zeitraubend und weniger präzise als im Bereich höherer Temperaturen. In dieser Richtung können die Gleichungen (10), (12)–(14) herangezogen werden, die die Feststellung der Depassivierungspotentiale bei niedrigen Temperaturen durch Extrapolation oder durch Berechnung aus den bei höheren Temperaturen ermittelten Werten gestatten.

DISKUSSION

Die Aktivierungsenergie des Nickellösens in den aktiven Löchern ist wesentlich niedriger als den bisher ermittelten, das Lösen der Metalle der Eisengruppe im Aktivzustand begleitenden Werten entspricht. Beispielsweise für Eisen, dessen Lösungsmechanismus der gleiche wie beim Nickel ist, wurden je nach den Bedingungen die Werte 7,9, 9,2, 11,5 und 11,7 kcal/mol (siehe^{8,9}) gefunden. Zum aktiven Lösen des Metalls in den Löchern steht auch der Wert der Tafelschen Konstanten in Widerspruch, der wesentlich höher ist ($b_0 = 0,33$ V) als die Tafelsche Konstante, die den Übergang des Nickels in die Lösung im aktiven Teil der Polarisationskurve charakterisiert, wo ihr Wert 0,030 bis 0,080 V beträgt^{10,11}.

Die gewonnenen Ergebnisse unterstützen die Theorie, derzufolge das Metallpotential in den Löchern dafür genügend hoch ist, um in ihnen das Metalloxid entstehen zu lassen¹². Das Oxid bildet sich im Medium des Lochelektrolyten, in dem entgegen der Gesamtlösung die Chloridionenkonzentration markant erhöht ist. Unter diesen Bedingungen dringt ein Teil der Anionen in das Kristallgitter des Oxids und ruft in ihm eine hohe Störungsdichte hervor. Der Oxidfilm weist daher eine sehr gute Ionenleitfähigkeit auf und führt zu keiner Elektrodenpassivierung. Die Geschwindigkeit des Metalllösens wird wahrscheinlich von der Geschwindigkeit des Ionentransportes durch das Oxid gelenkt. Für diesen Prozeß kann ein hoher Wert der Tafelschen Konstante vorausgesetzt werden. Die Aktivierungsenergie des Ionentransportes durch das Oxid ist offensichtlich von einem starken elektrischen Feld im Oxidfilm und von der hohen Störungsdichte in ihm beeinflusst.

LITERATUR

1. Leckie H. P., Uhlig H. H.: *J. Electrochem. Soc.* 113, 1262 (1966).
2. Defranoux J. H.: *Corrosion Sci.* 8, 245 (1968).
3. Rosenfeld I. L., Danilov I. S.: *Z. Phys. Chem.* 226, 257 (1964).
4. Sklarska-Smialovska Z.: *Corrosion Sci.* 27, 223 (1971).
5. Brigham R. J.: *Corrosion* 28, 177 (1972).
6. Toušek J.: *Corrosion Sci.* 12, 1 (1972).
7. Toušek J.: diese Zeitschrift 36, 2581 (1971).

8. Riggs O. L., Hurd R. H.: *Corrosion* 23, 252 (1967).
9. Felloni J.: *Corrosion Sci.* 8, 133 (1968).
10. Sato N., Okamoto G.: *J. Electrochem. Soc.* 111, 897 (1964).
11. Kronenberg M. L., Banter J. C., Jaeger E., Hovorka F.: *J. Electrochem. Soc.* 110, 1007 (1963).
12. Hoar T. P., Mears D. C., Rothwell G. P.: *Corrosion Sci.* 5, 279 (1965).

Übersetzt von K. Grundfest.