

## ZUR FRAGE DER WASSERSTOFFBILDUNG BEI DER LOCHFRAßKORROSION VON METALLEN

J. TOUŠEK

*Institut für Metallforschung,*

*Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 616 62 Brno*

Eingegangen am 4. März 1977

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des bei der Lochfraßkorrosion einer Ni—Co-Legierung in Salpetersäure und Nitraten herrschenden Mechanismus der Wasserstoffentwicklung. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß beim Lösen der Legierung in den Löchern als Adsorptionszwischenprodukt eine Verbindung des einwertigen Kobalts (Nickels) entsteht, die teilweise von der Elektrodenoberfläche desorbiert wird und die Wassermoleküle unter Wasserstoffbildung reduziert.

Die Wasserstoffentwicklung in den aktiven Löchern wurde beispielsweise von Forchhammer und Engell<sup>1</sup> bei der Lochfraßkorrosion des Eisens in neutralen Chloridlösungen, von Pickering und Frankenthal<sup>2</sup> bei der Lochfraßkorrosion des Eisens und nichtrostender Stähle in sauren Natriumchloridlösungen und weiters von Seys und Mitarbeitern<sup>3</sup> bei der Lochfraßkorrosion von Stählen in schwach alkalischem Kaliumchlorid beobachtet. Wie allgemein vorausgesetzt wird, ist als einzige mögliche Reaktion der Wasserstoffbildung die kathodische Reduktion der Wasserstoffionen anzusehen. Diese Reaktion kann allerdings lediglich bei Potentialen, niedriger als das Wasserstoffelektrodenpotential, verlaufen. Am Eisen und einer Reihe von Stählen liegt dieses Potential unter dem der Passivierung. Die Wasserstoffentwicklung in den Löchern ist daher als Beweis anzusehen, daß das Potential des Lochbodens im Bereich der aktiven Metallauflösung liegt.

In dieser Arbeit wird das Entstehen des Wasserstoffs bei der Lochfraßkorrosion einer Ni—Co-Legierung in Nitrationen enthaltenden Lösungen beschrieben. Der durch Nitrate hervorgerufene Verlauf der Lochfraßkorrosion ist aus Arbeit<sup>4</sup> bekannt. Die Meßergebnisse der Lochfraßkorrosion beim Eisen und Nickel sowie bei den Ni—Co-Legierungen in Chloride enthaltenden Lösungen und bei Ni—Co-Legierungen im Nitratmedium erbrachten nicht den Beweis, daß der Mechanismus der Lochfraßkorrosion in Chloriden und Nitraten unterschiedlich wäre. Es kann daher vorausgesetzt werden, daß die den Mechanismus des Wasserstoffentstehens im System Ni—Co—NO<sub>3</sub> betreffenden Erkenntnisse Allgemeingültigkeit aufweisen.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Lochfraßkorrosion wurde bei einer Ni—Co-Legierung mit einem Gehalt von 10% Nickel, hergestellt aus 99,99%igem Nickel und 99,95%igem Kobalt, gemessen. Kobalt enthielt vor allem

folgende Verunreinigungen: 0,016% Fe, 0,014% Cu und 0,01% Mn. Die übrigen Elemente waren in wesentlich niedrigerer Konzentration zugegen. Die Proben wurden eine Stunde bei der Temperatur von  $1 \cdot 100^\circ\text{C}$  erhitzt und in Wasser eingehärtet. Dann wurden sie in Epoxydharz gegossen und auf eine Fläche von  $0,40 \text{ cm}^2$  geschliffen.

Die anodischen Polarisationskurven wurden in  $0,2\text{M-HNO}_3$  und  $0,2\text{M-KNO}_3$  gemessen. Die kathodischen Polarisationskurven wurden in Lösungen mit folgender Zusammensetzung aufgenommen:  $0,2\text{M-HNO}_3$ ,  $0,2\text{M-HNO}_3 + 5\text{M-NaNO}_3$ ,  $0,1\text{M-HNO}_3 + 5\text{M-NaNO}_3$ ,  $0,4\text{M-HNO}_3$ ,  $1\text{M-HNO}_3$  und  $0,2\text{M-H}_2\text{SO}_4$ . Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate.

Die Polarisationskurven wurden unter potentiostatischen Bedingungen bei der Temperatur von  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  gegen eine gesättigte Kalomelektrode gemessen.

Die bei der anodischen Polarisation in die Lösung übergegangene Nickel- und Kobaltmenge wurde durch Titration unter Verwendung von  $0,01\text{M-ÄDTE}$  gegen Murexid bestimmt. Die gesamte, beim gegebenen Potential durch die Elektrode gehende Ladung wurde mittels Integrierung der  $i-t$ -Kurven bestimmt. Aus den Ergebnissen wurden die Ausbeuten der Legierungsauflösung unter der Voraussetzung berechnet, daß an der Elektrode die Reaktion  $\text{Me} = \text{Me}^{2+} + 2e$  verläuft. Das im Verlauf der Polarisation in Freiheit gesetzte Gas wurde in einer Gasbürette aufgenommen und mittels eines Massenspektrometers analysiert.

## ERGEBNISSE

### Anodische Polarisationskurven

Die anodischen Polarisationskurven der Ni—Co-Legierung in  $0,2\text{M-HNO}_3$  und  $0,2\text{M-KNO}_3$  sind in Abb. 1 veranschaulicht. Im sauren Medium löst sich die Elektrode im aktiven Bereich verhältnismäßig schnell auf, bei  $75 \text{ mV}$  erreicht die Stromdichte den Maximalwert und sinkt dann mäßig ab. Im Bereich des Absinkens der Stromdichte bildet sich an der Probe eine dunkle poröse Schicht. Bei  $270 \text{ mV}$  entstehen Stromschwingungen, die sich bei  $350 \text{ mV}$  stabilisieren, worauf sich die Elektrode

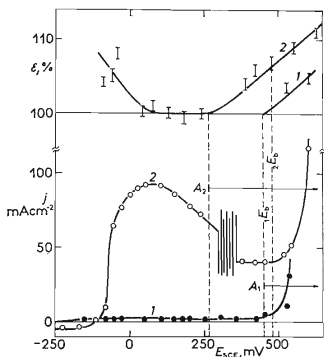


ABB. 1

Potentiostatische Polarisationskurven und Ausbeuten der Ni—Co-Legierung (10% Ni) in  $0,2\text{M-KNO}_3$  1 und  $0,2\text{M-HNO}_3$  2

$A_1$ ,  $A_2$  Beginn des Wasserstoffauscheidens,  $E_0$  Depassivierungspotential.

bis zum Potential 470 mV mit konstanter Geschwindigkeit von ca. 40 mA/cm<sup>2</sup> löst. Bei 470 mV erfolgt Lochfraßkorrosion und demzufolge neuerliches Anwachsen der Stromdichte. Im neutralen Medium löst sich die Elektrode im aktiven Bereich fast nicht. Lochfraßkorrosion erfolgt beim Potential um 450 mV.

In einigen Bereichen der Polarisationskurve werden an der Elektrode Gasblasen frei. Wie die Analyse am Massenspektrometer zeigt, handelt es sich beim entstehenden Gas um Wasserstoff. In saurer Lösung entsteht Wasserstoff sowohl bei gleichmäßiger als auch bei Lochfraßkorrosion. Im neutralen Medium wurde die Wasserstoffentwicklung lediglich im Bereich der Lochfraßkorrosion beobachtet. Wie desweiteren festgestellt wurde, setzt sich die Wasserstoffentwicklung noch einige Sekunden nach der Unterbrechung der Elektrodenpolarisation fort und bei höheren Stromdichten löst sich von der Elektrodenoberfläche eine poröse Schicht ab, die sich unter Einwirkung eines Elektrolyts unter Wasserstoffbildung zersetzt.

Die Ausbeuten der Legierungsauflösung sind vom Potential abhängig. 100%ige Ausbeuten wurden im sauren Medium lediglich im Potentialbereich von 50–250 mV gefunden. Außerhalb dieses Bereichs sind die Ausbeuten höher als 100%.

Die Geschwindigkeit der Legierungsauflösung in den Löchern ist durch die Stromdichte  $j_L$  auf die Flächeneinheit des aktiven Loches gegeben. Sie kann aus der Zeitabhängigkeit der Gesamtstromdichte und aus der Zahl und Form der Löcher berechnet werden. Wie experimentell festgestellt wurde, steigt die Gesamtstromdichte linear mit der Zeit, die Zahl der Löcher ändert sich im Expositionsverlauf nicht, wobei die Löcher halbkugelförmige Form aufweisen. Unter diesen Bedingungen gilt für die Stromdichte  $j_L$  die Beziehung

$$j_L = B \sqrt[3]{j|zt^2}, \quad (1)$$

wo  $B = \sqrt[3]{8F^2/9\pi V_M^2}$ ,  $F$  die Faradaysche Konstante,  $V_M$  das Molvolumen der Legierung bedeuten<sup>5</sup>.

Wie durch Berechnung festgestellt wurde, beträgt die Stromdichte  $j_L$  in der Nähe des Depassivierungspotentials ca. 150 mA/cm<sup>2</sup>. Mit dem Potential erhöht sich ihr Wert auf Grund der Gleichung

$$j_L = j_{L,D} \exp(2,3 \Delta E/b_0), \quad (2)$$

in der  $j_{L,D}$  die Stromdichte beim Depassivierungspotential  $E_b$ ,  $b_0$  eine Konstante mit dem Wert 0,27 V bezeichnet,  $\Delta E = E - E_b$ .

#### *Kathodische Polarisationskurven*

Zur Gewinnung von Informationen bezüglich der in den Löchern verlaufenden kathodischen Reaktionen wurden die Polarisationskurven bei der Ni—Co-Legierung

in Lösungen mit verschiedenen  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{H}^+$ -Konzentrationen gemessen. Die tatsächliche Konzentration dieser Ionen im Lochelektrolyten ist nicht bekannt, es kann jedoch erwartet werden, daß die Lösungen mit hoher  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{H}^+$ -Konzentration ungefähr den Konzentrationsverhältnissen in den Löchern entsprechen<sup>6</sup>.

Wie die Ergebnisse zeigen (Abb. 2), erfolgt bei der kathodischen Polarisation an der Elektrode vor allem Reduktion der Salpetersäure. Freiwerden des Wasserstoffs stellt sich erst beim Potential  $-650$  mV ein. Die markante Änderung der Reduktionskinetik der Wasserstoffionen bei diesem Potential wird auch durch den Verlauf der kathodischen, im nichtoxydierenden Medium, u. zw. der Schwefelsäure, gewonnenen Polarisationskurve bestätigt.

Wie aus den Ergebnissen ersichtlich ist, ist das Potential der Wasserstoffausscheidung vom pH-Wert nicht abhängig. Als Ursache kann beispielsweise der Einfluß der adsorbierten Ionen auf die Wasserstoffüberspannung oder die Reduktion der Salpetersäure angenommen werden, welche letztere nach der Summengleichung  $3\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 2\text{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  verläuft, wobei die Wasserstoffionen von der Elektrodenoberfläche abgeschöpft werden.

## DISKUSSION

Wie aus den kathodischen Polarisationskurven hervorgeht, verläuft die Reaktion  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$  an der Nickel-Kobaltlegierung erst beim Potential  $-650$  mV auf meßbare Weise. Insofern diese Reaktion tatsächlich die Ursache der Wasserstoffentwicklung bei der Lochfraßkorrosion wäre, müßte das Potential des Lochbodens gleich oder niedriger sein als  $-650$  mV und die Legierung müßte sich bei diesem Potential mit einer Geschwindigkeit, die mehreren Hundert  $\text{mA/cm}^2$  äquivalent wäre, lösen. Es soll in Betracht gezogen werden, ob es möglich ist, daß das Metall bei diesem Potential in die Lösung übergeht. Die Kobalt- und Nickelaktivitäten zeigen in der Ni-Co-Legierung nur geringe Abweichungen vom Raoultischen Gesetz<sup>7</sup> und mit Rücksicht auf die nahen Standardpotentiale beider Metalle wird

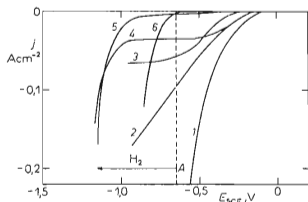


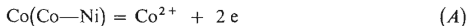
ABB. 2

Kathodische Polarisationskurven bei der Ni-Co-Legierung (10% Ni)

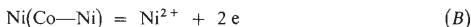
1 1M-HNO<sub>3</sub>, 2 0,4M-HNO<sub>3</sub>, 3 0,2M-HNO<sub>3</sub>, 4 5M-NaNO<sub>3</sub> + 0,4M-HNO<sub>3</sub>, 5 5M-NaNO<sub>3</sub> + 0,1M-HNO<sub>3</sub>, 6 0,2M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A Beginn der Wasserstoffausscheidung.

das Gleichgewichtspotential der Reaktion



nahe dem Gleichgewichtspotential des reinen Kobalts sein. Gleichermaßen kann bezüglich des Gleichgewichtspotentials der Reaktion



geschlossen werden, daß es nicht allzuviel vom Gleichgewichtspotential des reinen Nickels entfernt ist. Das Potential  $-650$  mV hätte die Kobaltelektrode in der Lösung mit einer  $\text{Co}^{2+}$ -Aktivität  $10^{-4}$  und die Nickelektrode in der Lösung mit einer Aktivität der Nickel(II)-ionen  $10^{-5}$ . Die tatsächliche Konzentration (und Aktivität) der Kobalt(II)- und Nickel(II)-ionen in den Löchern ist allerdings wesentlich höher. Aus thermodynamischen Gründen ist daher die Auflösung der Legierung beim Potential  $-650$  mV unmöglich. Mit Rücksicht auf die hohe Geschwindigkeit der Metallauflösung und den hohen Wert der Tafelschen Konstanten in den Löchern muß das Potential in den aktiven Löchern erheblich höher als  $-650$  mV sein.

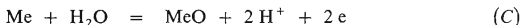
Theoretisch könnte vielleicht vorausgesetzt werden, daß ein ausgeprägter Potentialunterschied zwischen den Böden und dem Hals der Löcher existiert, so daß das Entstehen des Wasserstoffs und die Metallauflösung an verschiedenen, hinsichtlich des Potentials unterschiedlichen Stellen verläuft. Diese Voraussetzung steht jedoch im Widerspruch zur Feststellung, daß die Löcher eine Halbkugelform aufweisen. Daraus ergibt sich, daß sich das Loch über die gesamte Fläche mit gleicher Geschwindigkeit löst. Da es sich bei der Stromdichte  $j_L$  um eine Funktion des Potentials handelt, müssen die Potentialunterschiede in verschiedenen Teilen der Löcher nur klein sein.

Auch die Potentialabhängigkeit der Stromausbeuten (ihr Anwachsen mit dem Potential) deutet darauf hin, daß der Wasserstoff mittels eines anderen Mechanismus als durch direkte Reduktion der Wasserstoffionen entsteht. Aus Abb. 1 geht nämlich hervor, daß der Anstieg der Stromausbeuten im Bereich höherer Potentiale mit dem Freiwerden des Wasserstoffs in Zusammenhang steht. Beim Entstehen von Wasserstoff durch kathodische  $\text{H}^+$ -Ionenreduktion sollten allerdings das Volumen des freigewordenen Wasserstoffs und damit auch die Ausbeuten mit steigendem Potential sinken.

Desweiteren muß in Erwägung gezogen werden, daß das Ausscheiden des Wasserstoffs nicht nur im Lochfraßbereich, sondern auch im Bereich der gleichmäßigen Korrosion erfolgt. Bei der gleichmäßigen Korrosion steht jedoch das Elektrodenpotential in Übereinstimmung mit dem an ihr mittels Potentiostats eingesetzten Potential. Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, erfolgt die Wasserstoffentwicklung bei den das Potential der Wasserstoffelektrode wesentlich übersteigenden Potentialen.

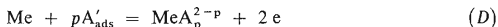
Die gewonnenen Versuchsergebnisse bestätigen also nicht die Voraussetzung, daß es sich bei der Bildung des Wasserstoffs um das Ergebnis der kathodischen Reduktion der Wasserstoffionen handelt.

Die Wasserstoffentwicklung steht zweifelsohne mit dem beim Lösen des Kobalts und Nickels herrschenden Mechanismus in Zusammenhang. Wasserstoff bildet sich im sauren Medium nach Überschreiten des Bereichs des aktiven Lösens, also im absteigenden Teil der Polarisationskurve. Die Verringerung der Korrosionsstromdichte wird offensichtlich durch Bildung von Oxid an der Elektrodenoberfläche auf Grund der Summengleichung



verursacht.

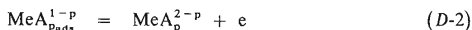
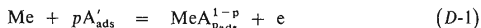
Der Mechanismus der Metallauflösung der mit einer Oxidschicht bedeckten Elektrode hängt dann von der Oberflächenkonzentration des Elektrolyten ab<sup>8</sup>. In verdünnten Lösungen reagieren die durch das Oxid transportierten Metallionen mit den Wassermolekülen nach (C). In konzentrierten Lösungen ist die Wasserkonzentration an der Elektrodenoberfläche relativ niedrig. Infolgedessen ist die Reaktion (C) teilweise unterdrückt. Mit Rücksicht auf die hohe Anionenkonzentration macht sich eine Parallelreaktion



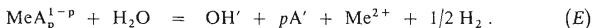
geltend, auf Grund derer die durch die Oxidschicht zur Phasengrenze Oxid/Elektrolyt transportierten Ionen mit den Säureanionen unter Entstehen eines gut löslichen Salzes oder Komplexes reagieren. Zuzugle dieser Reaktion vermindert sich die Geschwindigkeit der Konkurrenzreaktion (C), die Dicke der Oxidschicht sinkt und der Potentialgradient in ihr steigt. Eine hohe Salzkonzentration bei der Elektrodenoberfläche führt außerdem zur Oxidbildung mit hoher Störungsdichte und guter Ionenleitfähigkeit<sup>9</sup>.

Die an der Elektrode sich bildende poröse Schicht verhindert zwar die Ionemigration zur Elektrodenoberfläche nicht, bremst aber die Diffusion der Produkte der Metallauflösung ins Lösungsinere. Dadurch hält sich in den Poren eine hohe Salzkonzentration und es bilden sich die Bedingungen für einen Prioritätsverlauf der Reaktion (D). Gleichgünstige Bedingungen für den Verlauf dieser Reaktion bilden sich auch in den Löchern, in denen gleichfalls die Salzkonzentration hoch ist.

Das Lösen der Übergangsmetalle der Eisengruppe (Fe, Ni, Co) verläuft gewöhnlich in zwei Stufen<sup>10</sup>. Es kann angenommen werden, daß auch die Reaktion (D) zweistufig ist



und insofern man die Analogie mit der Metallaufösung im Aktivbereich akzeptiert, ist in der die Geschwindigkeit bestimmenden Stufe des Lösens die Reaktion (D-2) zu erblicken. Die langsame Oxydation des Komplexes  $\text{MeA}_p^{1-p}$  führt zu seiner Aufspeicherung an der Elektrodenoberfläche. Durch den Einfluß der Konkurrenzadsorption der Nitrationen wird der Komplex von der Probenoberfläche teilweise in die Lösung verdrängt, dringt sukzessive in die Stellen mit niedrigerer  $\text{NO}_3^-$ - und höherer Wasserkonzentration. Das Ion  $\text{MeA}^{1-p}$  weist offensichtlich ein niedrigeres Potential auf als das Potential der Wasserstoffelektrode beim gegebenen pH-Wert und ist daher in der Lösung durch die Wassermoleküle unter Entstehen von Wasserstoff oxidiert



Der angeführte Mechanismus erklärt, warum die Wasserstoffentwicklung an der Elektrode eine gewisse Zeit auch dann fortschreitet, wenn durch die Elektrode kein Außenstrom fließt und warum die Reste der von der Elektrodenoberfläche sich ablösenden Oberflächenschicht unter Wasserstoffentwicklung sich zersetzen. Im ersten Fall handelt es sich um die Zersetzung des an der Probenoberfläche adsorbierten Zwischenproduktes  $\text{MeA}_p^{1-p}$ , im zweiten Fall erfolgt seine Zersetzung bei der Diffusion aus den Poren der abgelösten Schicht.

Da ein Teil des Metalls in der einwertigen Form in die Lösung übergeht, sind die Ausbeuten der Metallaufösung im Bereich der Wasserstoffbildung höher als 100%. Die Stromausbeuten wachsen mit dem Potential, denn es erhöht sich die Menge des  $\text{MeA}_p^{1-p}$ -Komplexes, der in die Lösung übergangt. Die über 100% im Potentialbereich unter 50 mV liegenden Ausbeuten, wo sich Wasserstoff nicht bildet, werden durch die kathodischen Reduktion der Salpetersäure verursacht. Die Menge des freigewordenen Wasserstoffs steht wahrscheinlich mit der Stabilität des komplexen Zwischenproduktes  $\text{MeA}_p^{1-p}$  in Zusammenhang. Die Stabilität des Zwischenproduktes ist höher in adsorbierter Form und weiter in der die Elektrodenoberfläche bedeckenden Salzschrift. Mit wachsender Stabilität des Komplexes wächst die Wahrscheinlichkeit seiner Desorption von der Elektrodenoberfläche und damit die Möglichkeit seiner Zersetzung. Sehr instabile Verbindungen sind nur als Adsorptionszwischenprodukte existenzfähig. Sie sind stark adsorbiert und können daher durch Nitrat, bzw. andere Anionen in meßbarer Form nicht verdrängt werden, so daß ihre Zersetzung nicht erfolgt.

#### LITERATUR

1. Forchhammer P., Engell H. J.: *Werkst. Korros.* 20, 1 (1969).
2. Pickering H. W., Frankenthal R. P.: *Electrochem. Soc.* 119, 1297 (1972).
3. Seys A. A., Brakers M. J., van Haute A. A.: *Corrosion* 30, 47 (1974).

4. Toušek J., Corros. Sci. 12, 799 (1972).
5. Toušek J.: Corros. Sci. 12, 1 (1972).
6. Suzuki T., Yamabe M., Kitamura Y.: Corrosion 29, 18 (1973).
7. Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Gleiser M., Kelley K. K.: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*. Amer. Soc. for Metals, New York 1973.
8. Toušek J.: Werkst. Korros. 25, 496 (1974).
9. Hoar T. P., Mears D. C., Tothwell G. P.: Corros. Sci. 5, 279 (1965).
10. Bockris J. O'M, Kita H.: Electrochem. Soc. 10, 676 (1961).

Übersetzt von K. Grundfest.