

Untersuchungen
über die metallangreifenden Eigenschaften
von flüchtigen Säuren und Säureanhydriden

Abhandlung
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

ERWIN LÄNGLE
dipl. Natw. ETH
geboren am 26. Mai 1939
von Dübendorf ZH

Angenommen auf Antrag von
Prof. E. Amstutz, Referent
Prof. Dr. A. Bukowiecki, Korreferent

Allerdings ist die Korrosionsgeschwindigkeit, im Vergleich zum System «Eisen/Schwefeldioxid», relativ klein. Aluminium, Kupfer und Blei werden unter den Bedingungen der «Standardmethode» (eine Stunde Infektion und 95 Stunden Nachlagerung) sowohl durch trockenes wie durch feuchtes Schwefeldioxid nicht merklich angegriffen.

Beim Aluminium und beim Kupfer wird wahrscheinlich der Oxidfilm durch trockene und feuchte Schwefeldioxid-dämpfe nicht zerstört, während beim Blei offenbar «Selbstschutz» durch Blei-Schwefel-Verbindungen eintritt.

Zusammenfassung

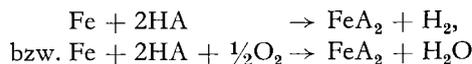
Das Korrosionsverhalten von Eisen und einigen Nicht-eisenmetallen (Zink, Aluminium, Kupfer und Blei) wurde in Dämpfen verschiedener Säuren, nämlich Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ameisensäure und Essigsäure, (Eisen zusätzlich auch in Dämpfen von Fluor-, Brom- und Jodwasserstoff) und in Schwefeldioxidatmosphären untersucht, wobei dem Problem der «kritischen Feuchtigkeit», der analytischen Kennzeichnung von Korrosionsprodukten und den Reaktionsmechanismen besondere Beachtung geschenkt wurde. Die Korrosionsversuche wurden nach der folgenden Methode durchgeführt: Während einer «Infektionsetappe» setzte man Metallproben kurzzeitig (meistens eine Stunde) trockenen oder feuchten Säuredämpfen aus und lagerte die Plättchen anschliessend während einer «Nachlagerungsetappe» (meistens 4 Tage) in säurefreier Luft von verschiedenen Feuchtigkeitsgraden. Über die Ergebnisse lässt sich zusammenfassend folgendes aussagen:

1. Korrosionsversuche in Säuredämpfen (HA)

Es wurde gezeigt, dass während der Infektion das Metall Me unter Bildung eines trockenen oder feuchten Salzfilmes MeA_x angegriffen werden kann. Wird die mit einem solchen Salzfilm bedeckte Metallprobe in Luft von verschiedenen Feuchtigkeitsgraden nachgelagert, so kann sie erst dann einen merklichen weiteren Korrosionsangriff erleiden, wenn die Feuchtigkeit der umgebenden Atmosphäre grösser als diejenige Feuchtigkeit ist, die über einer gesättigten Lösung des bei der Infektion gebildeten Salzes herrscht. (Bestätigung der Ergebnisse der von *Bukowiecki* [3, 4] durchgeführten Korrosionsversuche an mit hygroskopischen Salzpulvern bedeckten Metallproben.) Aus den Korrosionskurven (Gewichtsverlust in Funktion der relativen Feuchtigkeit bei der Nachlagerung) kann die «kritische Feuchtigkeit» extrapoliert werden. Der Korrosionsangriff auf Metalle bei der Nachlagerung in säurefreier Luft bei überkritischen Feuchtigkeiten kann wie folgt gedeutet werden: Der bei der Infektion primär gebildete hygroskopische Salzfilm verflüssigt sich durch Wasseraufnahme aus der Luft, und das Metall wird sekundär von dieser Salzlösung unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft (« O_2 -Typus») angegriffen, wobei die auftretenden Reaktionen galvanischer Natur sind.

Für die Korrosion von Eisen in Säuredämpfen gilt der folgende Mechanismus:

«*Infektionsetappe*»: Bildung des Salzfilmes nach:



«*Nachlagerungsetappe*»: Bei der Lagerung bei überkritischen Feuchtigkeiten erfolgt zunächst die Verflüssigung des Infektionsfilmes, und anschliessend wird das Eisen unter Sauerstoffaufnahme in der Salzlösung weiter angegriffen. Als Korrosionsprodukt bildet sich Eisen(III)hydroxid (Rost).

Beim Angriff von Eisen durch Dämpfe der Halogenwasserstoffsäuren konnten die kritischen Feuchtigkeiten – entsprechend der Zunahme der Hygroskopizität der Eisen(II)halogenide in der Reihenfolge: FeF_2 , FeCl_2 , FeBr_2 , FeJ_2 – zu 79 % (Fe/HF), 56 % (Fe/HCl), 39,5 % (Fe/HBr) und 33 % (Fe/HJ) ermittelt werden.

Bei der Korrosion von Zink in Salzsäuredämpfen (kritische Feuchtigkeit = ca. 5 %) findet während der Nachlagerung eine Umwandlung von primär (während der Infektion) entstandenem Zinkchlorid in basisches Zinkchlorid statt, während bei der Korrosion von Blei in Essigsäuredämpfen die Korrosionsprodukte, die bei der Nachlagerung in überkritischen Feuchtigkeiten (> 75 %) gebildet werden, nicht identifiziert werden konnten. Als Nebenprodukte fand man hier Bleiacetat und Blei(IV)oxid. In den übrigen Fällen, bei denen nur schwache Korrosionen auftraten und keine kritischen Feuchtigkeiten ermittelt werden konnten (Korrosion von Aluminium, Kupfer und Blei in Chlorwasserstoffdämpfen; Eisen in Schwefelwasserstoff; Eisen, Zink, Kupfer und Blei in Ameisensäuredämpfen sowie Zink in Essigsäuredämpfen), wurde stets die Bildung von Infektionsfilmen (MeA_x) nachgewiesen.

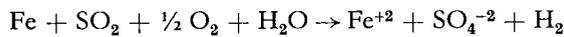
2. Korrosionsversuche in Schwefeldioxid-Atmosphären

Mit Ausnahme von orientierenden Korrosionsversuchen mit verschiedenen Metallen beschränkte man sich hier auf den wichtigen Fall der Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Eisen. Im Gegensatz zu den Versuchen mit flüchtigen Säuren konnte während der «Infektionsetappe» in SO_2 -haltiger Luft unterhalb der kritischen Feuchtigkeit (64 %) keine Bildung eines hygroskopischen Salzfilmes auf dem Eisen beobachtet werden. Eisenproben korrodierten in SO_2 -Atmosphären erst dann merklich, wenn die relative Feuchtigkeit im Raum schon bei der Infektion grösser als 64 % war. Es muss also hier angenommen werden, dass die Entstehung eines flüssigen Infektionsfilmes auf der Eisenoberfläche unbedingte Voraussetzung für einen Angriff in SO_2 -Atmosphären ist, und dass die kritische Feuchtigkeit demjenigen Wasserdampf-Partialdruck entspricht, bei welchem auf der Eisenoberfläche eine sulfithaltige wässrige Schicht entsteht. Die bei vergleichenden Eintauchversuchen in wässrigen Schwefeldioxidlösungen gefundene Übereinstimmung des Korrosionsverhaltens in bezug auf die entstehenden Korrosionsprodukte mit den entsprechenden Resultaten der Infektionsetappe der Dampfphasenversuche bestätigt, dass im System «Eisen/Schwefeldioxid» eine Infektion nur dann stattfinden kann, wenn sich auf der Metalloberfläche ein Film einer Elektrolytlösung bildet.

Wird Eisen bei überkritischen Feuchtigkeiten infiziert, so sind, je nach dem Schwefeldioxidgehalt der Atmosphäre, zwei Fälle zu unterscheiden:

a) Angriff von Eisen in feuchten Atmosphären mit einem Schwefeldioxidgehalt von weniger als 25 ppm

Die einem Schwefeldioxidgehalt von 25 ppm in der Atmosphäre entsprechende SO_2 -Konzentration der angreifenden Lösung (ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) ist gleich der Löslichkeit von Luftsauerstoff in Wasser (ungefähr äquivalente Mengen von Schwefeldioxid und Luftsauerstoff im Infektionsfilm). Unter diesen Bedingungen vermag der Sauerstoff alles gelöste Schwefeldioxid zu oxydieren, und das Eisen wird primär unter Sulfatbildung angegriffen:

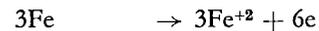


Nach Unterbrechung der Schwefeldioxidzufuhr (während der Nachlagerung) erfolgt dann der weitere Korrosionsangriff unter Rostbildung.

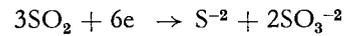
b) Angriff von Eisen in feuchten Atmosphären mit einem Schwefeldioxidgehalt von mehr als 100 ppm

Bei einem Schwefeldioxidgehalt von mehr als 100 ppm in der Atmosphäre ist die SO_2 -Konzentration des metallangreifenden Flüssigkeitsfilmes grösser als $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Der Schwefeldioxidgehalt des Infektionsfilmes ist also bereits mindestens zehnmals so gross wie der Gehalt an gelöstem Luftsauerstoff. Unter diesen Bedingungen geht das Eisen primär unter teilweiser Eisensulfidausscheidung in Lösung, und zwar hauptsächlich nach:

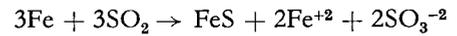
Anodischer Vorgang:



Kathodischer Vorgang:



Gesamtgleichung:



Mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungen und gaschromatographischen Analysen wurde bewiesen, dass die Reduktion von Schwefeldioxid zu Sulfid ohne Wasserstoffentwicklung vor sich geht. Unter bestimmten Bedingungen bildet sich am Metall ein relativ kompakter Sulfidfilm, der bei genügender Dicke imstande ist, eine nachfolgende Rostbildung zu verunmöglichen.

c) Angriff von Nichteisenmetallen in Schwefeldioxidatmosphären

Von den untersuchten Nichteisenmetallen (Zink, Aluminium, Kupfer und Blei) wurde nur Zink durch trockenes und feuchtes Schwefeldioxid merklich angegriffen. Es scheint, dass dieses Metall, analog wie Eisen in Säuredämpfen, primär unter Bildung eines Salzfilmes (Zinksulfit oder Zinksulfat) angegriffen wird, und bei einer Nachlagerung in feuchter Luft ($\geq 70\%$ relative Feuchtigkeit) sekundär ein verstärkter Angriff durch den verflüssigten Salzfilm stattfindet.