

Diss ETH 6090

DAS KORROSIONSV ERHALTEN METALLISCHER WERKSTOFFE
IN CHLORWASSERSTOFFHALTIGEN ORGANISCHEN MEDIEN

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N

H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

PETER HRONSKY

Dipl. Chem.-Ing. TH Bratislava

geboren am 6. Januar 1944

von der Tschechoslowakei

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. H. Böhni, Referent

Prof. Dr. W. Epprecht, Korreferent

1977

VIII. ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit befasst sich mit dem Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen in säurehaltigen organischen Medien. Es wurde experimentell der Einfluss der Lösungsmittelart auf die metallangreifenden Eigenschaften des gelösten Chlorwasserstoffes sowie das allgemeine Korrosionsverhalten von Metallen in solchen Systemen untersucht. Der Einfluss von Wasser auf die Korrosionsverhältnisse wurde durch Messungen am HCl-haltigen Methanol/Wasser-System überprüft.

Als Versuchsmetalle wurden Zink, Eisen, Aluminium und 18/9 Chromnickelstahl gewählt. Als Lösungsmittel für Chlorwasserstoff dienten Methanol, Aethanol, n-Propanol, n-Butanol, Aceton, Aethylacetat, Diäthyläther, 1,4-Dioxan, Vinylidenchlorid und Benzol. Die Durchführung erfolgte durch Immersionsversuche bei Zimmertemperatur und unter Ausschluss von Sauerstoff. Im System Methanol/Wasser wurden zudem potentiokinetische Strom-Spannungskurven aufgenommen.

Wichtigste Ergebnisse

Die Korrosionsgeschwindigkeiten können diejenigen der wässrigen Lösungen um ein Vielfaches übersteigen. Für die Beurteilung der Korrosionsverhältnisse ist die Kenntnis von physikalisch-chemischen Grössen des Mediums notwendig. Besonders wichtig sind im allgemeinen die protisch-aprotischen Eigenschaften, die Viskosität und elektrolytische Leitfähigkeit. Der Einfluss des Wassers kann sehr gross sein. Die Beurteilung der Azidität organischer Lösungen ist problematisch. Ein Vergleich mit wässrigen Medien ist daher nur unter bestimmten Annahmen möglich. Die oft hohe Löslichkeit von Chlorwasserstoff und Korrosionsprodukten kann zu hohen Korrosionsgeschwindigkeiten führen. Die Bildung unlöslicher Schutzschichten aus Korrosionsprodukten hemmt den Korrosionsprozess. Die Korrosionsgeschwindigkeit kann auch durch Reaktionsprodukte einer chemischen Umwandlung des organischen Mediums beeinflusst werden. Ein Korrosionsangriff nach nichtelektrolytischem Mechanismus ist ähnlich wie ein chemischer Mechanismus prinzipiell möglich. Zu einem Wechsel nichtelektrolytischer/elektrolytischer

Mechanismus kann es kommen, wenn auf der Metalloberfläche im Laufe des Korrosionsprozesses gut leitende Elektrolytschichten aus Korrosionsprodukten entstehen. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit solcher Schichten ist besonders hoch bei dipolaraprotischen Lösungsmitteln.

Im Falle von Zink entscheidet weder der Dissoziationsgrad der gelösten Säure noch die elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung oder die Protonendonatorfähigkeit des Oxidationsmittels über die Grösse des Angriffs. Dominant ist der Einfluss der Viskosität, welcher durch die Funktion $V_{\text{Korr}} = f(\nu_{\text{kinemat. Visk.}})$ zufriedenstellend beschrieben werden kann. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Zinkkorrosion ist sehr wahrscheinlich der Antransport des Oxidationsmittels.

Die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen, Chromnickelstahl und Aluminium nimmt mit abnehmender elektrolytischer Leitfähigkeit der Lösung ab. Solche Abhängigkeiten (Viskosität, Leitfähigkeit), wie sie hier gefunden wurden, dürfen nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragen werden, sondern es müssen die spezifischen Gegebenheiten des jeweiligen Systems berücksichtigt werden.

Im HCl-haltigen Methanol/Wasser-System können schon kleine Mengen Wasser die Korrosionsgeschwindigkeit beträchtlich erniedrigen. Die Hemmung des Korrosionsprozesses liegt einerseits bei der kathodischen, andererseits bei der anodischen Teilreaktion. Die Wasserstoffüberspannung vergrössert sich meist sehr stark und sprunghaft zwischen 0 und ca. 10 Vol.-% Wasser. Bei Eisen treten heterogene, vom Wasser- bzw. Methanolgehalt abhängige Reaktionsgrenzströme auf. Im anodischen Bereich wird die Korrosionsgeschwindigkeit durch starke Hemmung der aktiven Auflösung (Aluminium) oder durch Passivierungserscheinungen (Cr/Ni-Stahl) verursacht. Ein steigender Wassergehalt verschiebt das Lochfrasspotential von Aluminium stark zu positiveren, das Passivierungspotential des Chromnickelstahls zu negativeren Werten. Eine Passivierung ist erst ab einem kritischen Wassergehalt möglich. Die kritische Passivierungsstromdichte verkleinert sich ab einem gewissen Wassergehalt sprunghaft.

IX. ABSTRACT (Kurzfassung in englischer Sprache)

An investigation has been performed into the corrosion behaviour of metals in acidic organic mediums and the influence of water thereon. Metals: Zn, Fe, Al, 18/9 Cr/Ni-steel. Solvents: alcohols, acetone, ethers, ethyl acetate, hydrocarbons. Acid: HCl. Immersion experiments and electrochemical experiments, solvents without dissolved oxygen, 20°C. Corrosion in organic mediums can be much greater than in water. In case of Zn dominant influence: viscosity. Less important: Degree of dissociation of the acid, electrolytic conductivity, electron affinity of the solvent molecules and proton donating ability of the oxidant. Corrosion retarded by insoluble layers of corrosion products. Rate determining step most probably the transport of oxidant. In systems with Fe, Cr/Ni-steel and Al marked influence of electrolytic conductivity. Water lowers significantly the rate of corrosion in systems metal/methanol. Heterogeneous limiting reaction current on Fe, dependent on water and methanol content respectively. Passivation is only possible after a critical water content.