

Veränderung von Korrosionen durch Netzmittel

VON DR. ING. LUIGI PIATTI

Gebrüder Sulzer, Aktiengesellschaft, Winterthur

Synthetische organische *Netzmittel* sind Verbindungen, die zur allgemeinen Gruppe der oberflächenaktiven Stoffe gehören. Oberflächenaktiv wieder sind Stoffe, wenn sie Veränderungen der Oberflächenkräfte einer Flüssigkeit bewirken, und zwar in dem Sinne, daß sie die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung gegenüber anderen Flüssigkeiten, Gasen oder festen Körpern merklich erniedrigen.

Solche oberflächenaktive Stoffe haben heute erhebliche Bedeutung. Seit zu Beginn der dreißiger Jahre in Deutschland erstmalig derartige Produkte auf kommerzieller Basis als Waschmittel hergestellt wurden, haben sich diese Erzeugnisse in damals ungeahntem Ausmaße in Industrie und Haushalt eingeführt¹. Ursprünglich beschränkte sich ihre Verwendung auf die Textilindustrie, für welche die Vermeidung der Bildung störender unlöslicher Kalksalze beim Waschen wichtig ist. Neben beträchtlichen Mengen derartiger Verbindungen, die zum Reinigen von Wäsche und Geschirr gebraucht werden,

bedient sich die Industrie ihrer als Emulgatoren, als Schaumbildner und Schaumzerstörer, als Netzmittel in Bädern der Galvanotechnik, als Zusatz zu Insektiziden und Herbiziden, als Textilhilfsmittel, als Waschmittel, als Zusatz zu kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten, um nur einige Beispiele zu nennen.

Ob ein oberflächenaktiver Stoff ein Netzmittel, ein Waschmittel oder ein Emulgator ist, hängt im wesentlichen von seiner Molekulargröße ab².

Die wirtschaftliche Bedeutung der oberflächenaktiven Stoffe geht daraus hervor, daß z. B. allein für synthetische Waschmittel die jährliche Weltzeugung gegenwärtig etwa 350 000 Tonnen Aktivmaterial beträgt, was etwa 1 Million Tonnen an Fertigprodukten entspricht³.

Diese vielfältige Anwendung solcher Verbindungen ließ nun die Frage auftauchen, wie die Anwesenheit von Netzmitteln in Flüssigkeiten die *Korrosion von Metallen* beeinflussen kann.

Daß die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit zu de-

¹ A. B. HERSBERGER und C. P. NEIDIG, Chem. Eng. News 27, 1646 (1949); *Synthetische Waschmittel* Chem. Rdsch. 3, Nr. 8 und 9 (1950)

² J. A. HILL, J. Soc. Dyers & Colourists 63, 319 (1947).

³ F. BOMMER, Chem. Ing. Techn. 22, 201 (1950).

ren korrodierenden Wirkung in Beziehung steht, ist bekannt⁴. Es wurde ferner gezeigt⁵, daß der Zusatz von Netzmitteln zu sauren Lösungen, die organische Inhibitoren enthalten, die Korrosion von Stahl vermindert.

In jüngster Zeit wurde nun über eine Arbeit berichtet⁶, aus der hervorgeht, daß bei Anwesenheit von Netzmitteln in verdünnten wässrigen sauren, bzw. alkalischen Lösungen Blei stärker und Stahl weniger stark korrodiert werden, als wenn in den Lösungen keine Netzmittel vorhanden sind.

Diese Untersuchungen beschränkten sich jedoch darauf, die Korrosionsgeschwindigkeit der betreffenden Metalle zu ermitteln. Eine solche Maßnahme allein gibt aber kein klares Bild des Korrosionsverlaufes. Die Bildung von Schutzschichten, das mehr oder weniger starke Festhaften von Korrosionsprodukten und die Beschaffenheit der korrodierten Oberflächen lassen sich auf rein gravimetrischem Wege nicht verfolgen.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden daher so durchgeführt, daß im wesentlichen das Verhalten der Oberflächen der der Korrosionsprüfung unterworfenen Stücke beobachtet wurde.

Um zunächst den einfachsten Fall der Wirkung von Netzmitteln zu prüfen, wurden Rührversuche mit Stahlblechen in Leitungswasser mit bzw. ohne Zusatz eines Netzmittels durchgeführt.

Das verwendete Leitungswasser hatte folgende Beschaffenheit:

Tab. I. Verwendetes Leitungswasser

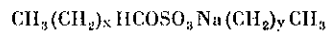
Gesamthärte	15,7	°dH
Carbonathärte	14,6	°dH
Nichtcarbonathärte	1,1	°dH
pH bei 20 °C	7,4	
Cl ⁻	5,0	mg/l
SO ₄ ²⁻	3,12	mg/l
Carbonate	156,0	mg/l
Bicarbonat	317,2	mg/l
Phosphate	0,0	
Fe	0,0	
Ca ²⁺	76,0	mg/l
Mg ²⁺	18,4	mg/l
SiO ₂	3,0	mg/l
Gebundene CO ₂	114,4	mg/l
Freie CO ₂	22,0	mg/l
Zugehörige CO ₂	39,6	mg/l
Aggressive CO ₂	0,0	mg/l
O ₂	8,8	mg/l
Abdampfrückstand (105 °C)	278,8	mg/l
Organische Substanzen (KMnO ₄)	2,0	mg/l

Für die Versuche wurden polierte Stahlplättchen verwendet, und zwar aus unberuhigtem Flußstahl mit 0,04 % C, 0,01 % Si, 0,32 % Mn, 0,28 % P und 0,06 % S.

Diese Plättchen wurden Rührversuchen bei 50 °C unterworfen (Bleche ganz eingetaucht; Rührgeschwindigkeit etwa 1,5 m/s), und zwar in

- I - Leitungswasser ohne Zusatz
- II - Leitungswasser mit Zusatz von 4‰ Netzmittel.

Als Netzmittel wurde Teepol verwendet. Teepole sind Sulfate sekundärer Alkohole, die durch Anlagern von Schwefelsäure an Olefine aus der Erdölcrackung hergestellt werden⁷. Sie entsprechen folgender Formel:



Die Veränderung der Oberflächenspannung von Wasser durch Zusatz von Teepol ist aus Abb. 1 ersichtlich. 4‰ Teepol vermindern also die Oberflächenspannung von Wasser auf etwa die Hälfte.

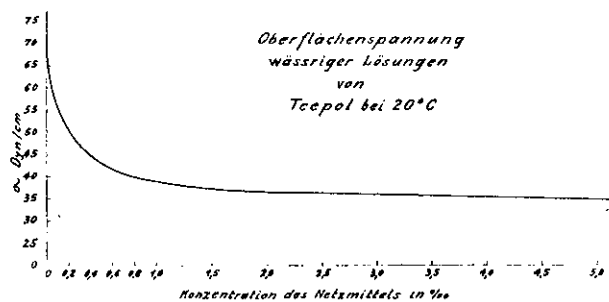


Abb. 1. Veränderung der Oberflächenspannung von Wasser durch Zusatz von Teepol

In einem durch einen Thermostaten konstant auf 50 °C gehaltenen Korrosionsprüfapparat wurde in verschiedenen Gefäßen eine Anzahl von Plättchen mit Leitungswasser bzw. mit 4‰ Teepol enthaltendem Leitungswasser behandelt. Nach je 1, 2, 4, 8, 16, 32 und 40 Tagen ununterbrochenen Rührens wurde die Gewichtsveränderung der Bleche ermittelt. Nach 8, 32 und 40 Tagen wurden einige der Plättchen fotografiert und auch weiter untersucht.

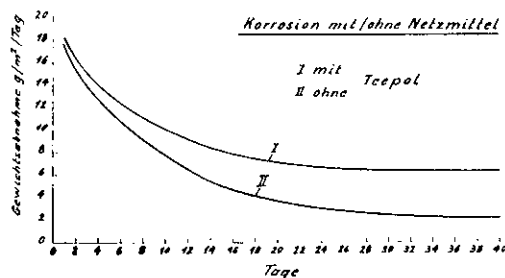


Abb. 2. Gewichtsverlust von Stahlplättchen in Leitungswasser mit bzw. ohne Netzmittel

Die Gewichtsveränderung der Plättchen in Wasser mit bzw. ohne Netzmittel zeigt das Kurvenbild Abb. 2. Daraus geht anscheinend hervor, daß der Gewichtsverlust des Stahles in Wasser mit Netzmittel größer ist als

⁷ W. KLING, Mell. Text. Ber. 29, 275 (1948).

⁴ J. J. BIKERMAN, *Surface Chemistry*, New York 1948.

⁵ CARDWELL und EILERS, *Ind. Eng. Chem.* 40, 1951 (1948).

⁶ M. G. FONTANA, *Ind. Eng. Chem.* 42, 65 A, Nr. 7 (1950); Auszug aus H. W. BOMBERGER, *Requirements for a Master's Degree in the Department of Metallurgy at the Ohio State University*.

in reinem Leitungswasser. Diese Feststellung ist aber deswegen zweifelhaft, weil es sich zeigte, daß bei Gegenwart des Netzmittels die Korrosionsprodukte vom Me-

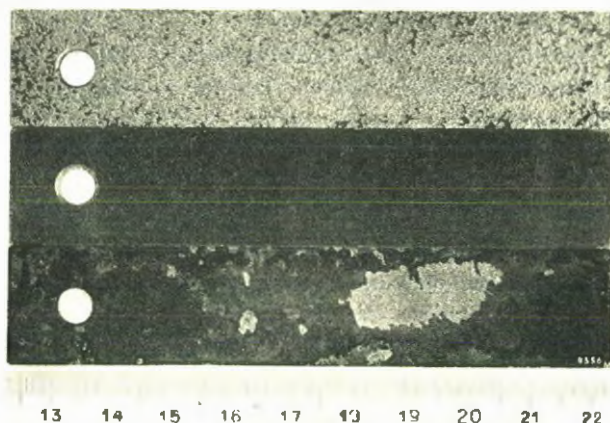


Abb. 3. Stahlplättchen nach 8 Versuchstagen. *Oben*: Probe in Wasser mit Netzmittel. *Mitte*: unbehandelte Probe. *Unten*: Probe in Wasser ohne Zusatz (Plättchen vor der Aufnahme gebürstet)

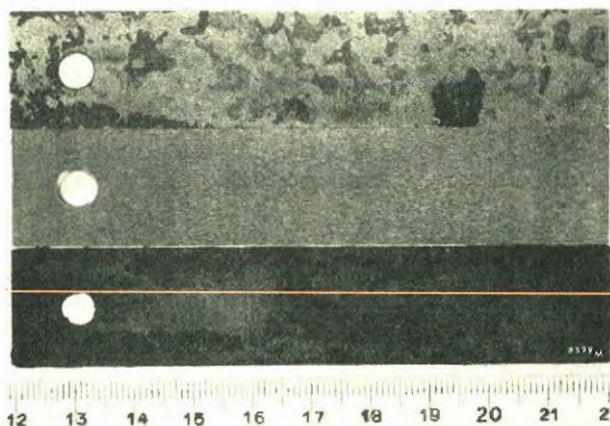


Abb. 4. Stahlplättchen nach 32 Versuchstagen. *Oben*: Probe in Wasser mit Netzmittel. *Mitte*: unbehandelte Probe. *Unten*: Probe in Wasser ohne Zusatz (Proben nicht abgebürstet)

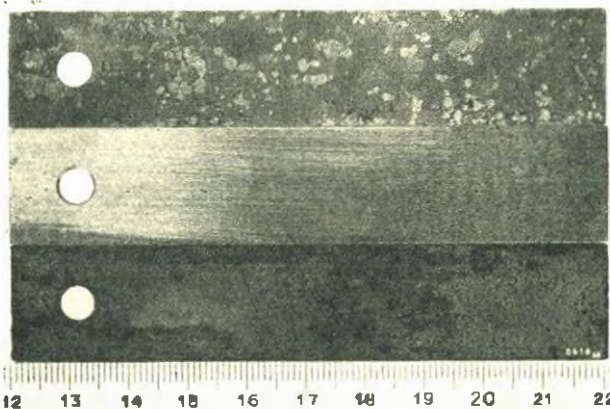


Abb. 5. Stahlplättchen nach 40 Versuchstagen. *Oben*: Probe in Wasser mit Netzmittel. *Mitte*: Unbehandelte Probe. *Unten*: Probe in Wasser ohne Zusatz (Proben gut gebürstet)

taill sehr leicht entfernbar sind und zum Teil einfach abfallen. In reinem Leitungswasser, ohne Netzmittel, bildet sich dagegen eine stellenweise sehr festhaftende Schicht, die vor dem Wägen nicht völlig entfernt werden kann. Durch das Verbleiben von Korrosionsprodukten auf den Blechen kann also ein geringerer Gewichtsverlust vorgetauscht werden, als tatsächlich nach Abzug der Korrosionsprodukte eingetreten wäre.

Bedeutend aufschlußreicher als die Ermittlung des Gewichtsverlustes sind daher die Aufnahmen, die von diesen Plättchen hergestellt wurden.

Abb. 3 zeigt in der Mitte die unbehandelte Probe und unten die mit Korrosionsprodukten bedeckte Oberfläche des Plättchens, das sich in reinem Leitungswasser befand. Das Plättchen oben läßt dagegen erkennen, daß der Zusatz von 4‰ Netzmittel zum Leitungswasser einen ziemlich gleichmäßigen Angriff auf die Oberfläche bewirkte und daß keine anhaftenden Korrosionsprodukte vorhanden sind. Die Proben wurden vor der Aufnahme gewaschen, gut gebürstet und getrocknet.

Wesentlich für die Wirkung eines korrodierenden Mediums ist es, ob gebildete Korrosionsprodukte an der Metalloberfläche anhaften oder ob sie abfallen. Es kann natürlich nicht allgemein gesagt werden, welche Erscheinung für das Metall die günstigere ist. Bilden sich Schutzschichten, so ist eine gute Haftfestigkeit an der Metalloberfläche vorteilhaft. In anderen Fällen wieder kann gerade eine anhaftende Schicht von Korrosionsprodukten mit höherem Potential als das Metall dadurch schädlich sein, daß sie Lochkorrosion verursacht.

Bei den hier beschriebenen Untersuchungen hat es sich nun gezeigt, daß die Anwesenheit des Netzmittels vorteilhaft ist, denn sie verhindert die sonst eintretende, wesentlich unangenehmere Lochkorrosion. Dies zeigt insbesondere Abb. 6.

Aus Abb. 4 ist das Aussehen der Plättchen nach 32 Tagen ersichtlich. Diese Proben sind nicht abgebürstet, um zu zeigen, wie stark der Unterschied im Anhaften der Korrosionsprodukte ist.

Die gleichen Bleche wurden hierauf nochmals 8 Tage in frischer Flüssigkeit behandelt und nach dem Reinigen wieder photographiert.

Die in reinem Wasser befindlichen Plättchen zeigten nach Beendigung dieser Versuche deutlich Lochkorrosion. Dies ist insbesondere in Abb. 5 zwischen den Zahlen 17 und 19 des Vergleichsmaßstabes gut erkennbar. Solche «pittings» ließen sich dagegen auf denjenigen Plättchen, die sich in mit Netzmittel versetztem Wasser befanden, nicht auffinden.

Um nun diesen Unterschied in der Beschaffenheit der Oberfläche deutlicher zu machen, wurden von Ausschnitten der Bleche Photos aufgenommen (Abb. 6), die gegenüber den Abbildungen 3, 4 und 5 dreifach vergrößert sind.

Wie diese Aufnahmen zeigen, bilden sich durch die Einwirkung des Leitungswassers ohne Netzmittel auf der Stahloberfläche Glocken aus Eisenhydroxyd, die

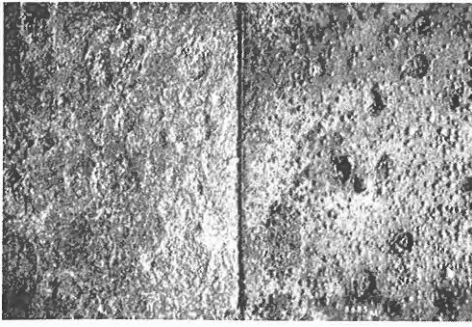


Abb. 6. Ausschnitte aus der Oberfläche der Bleche nach 40 Versuchstagen. Rechts: Probe in Wasser ohne Netzmittel. Links: Probe in Wasser mit Netzmittel

nach dem Abfallen die bekannte Grübchenkorrosion zeigen. Durch den Einfluß von Netzmittel ist der Angriff wesentlich gleichmäßiger und als Narbenkorrosion mehr abtragend.

Es wurden ferner von den *Querschnitten* durch die korrodierten Oberflächen der Plättchen nach Abb. 6 Mikroaufnahmen hergestellt. Die folgenden vier Abbildungen zeigen ($60\times$) diese Oberflächen der ungeätzten Proben, und zwar Abbildungen 7 und 8 das Blech nach der Einwirkung von Leitungswasser *mit* Netzmittel und Abbildungen 9 und 10 *ohne* Netzmittel. Der starke Unterschied in der Beschaffenheit der korrodierten Oberflächen ist daraus deutlich ersichtlich.

Die Kontrolle des Wassers während der Versuche ergab, daß nach 8 Tagen der Permanganatverbrauch von 218 mg/l auf 101 mg/l zurückgegangen war. Der durch Adsorption im gebildeten Eisenhydroxyd festgehaltene Anteil an Netzmittel wurde nicht bestimmt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Anwesenheit eines oberflächenaktiven Stoffes in einer solchen

Konzentration, die die Oberflächenspannung von Wasser auf etwa die Hälfte vermindert, die korrodierende Wirkung von Leitungswasser grundlegend verändert. Durch die Gegenwart eines solchen Netzmittels wird Lochfraß vermieden und eine mehr abtragende Narbenkorrosion hervorgerufen.

Diese Erscheinung läßt sich nutzbringend verwerten, wenn Lochkorrosion verhindert werden soll. Ein gründliches Studium des betreffenden Falles ist jedoch unerlässlich. Prüfungen der Metalloberfläche sind dabei wichtiger als Ermittlung der Korrosionsgeschwindigkeit bzw. des Gewichtsverlustes.

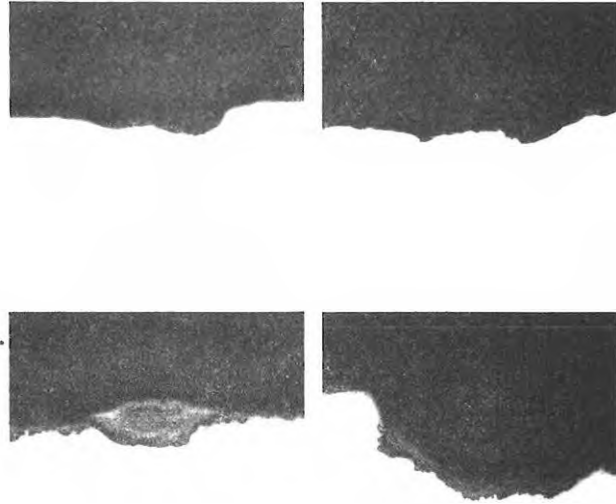


Abb. 7-10

Querschnitte durch die korrodierten Oberflächen. Ungeätzte Schiffe. $60\times$. Oben: Proben in Wasser ohne Netzmittel. Unten: Proben in Wasser mit Netzmittel