



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 752

Int.Cl.³

3(51) C 23 F 13/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 23 F / 238 075 1

(22) 11.03.82

(44) 02.11.83

(71) siehe (72)

(72) SCHWABE, KURT, PROF. DR.-ING. HABIL. DR. RER. NAT., DD;

(73) siehe (72)

(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 0877 DD 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) **VERFAHREN ZUM ANODISCHEN SCHUTZ VON ALUMINIUM, TITAN UND ANDEREN UNEDLEN
METALLEN IN NICHTWAESSRIGEN LOESUNGEN**

(57) Aluminium, Titan und andere Metalle, die sich durch eine Oxidschicht gegen Korrosion schützen, werden in nichtwässrigen Lösungen nicht passiv. Wenn die organischen Lösungsmittel in Behältern oder Rohrleitungen mit einem schwerlöslichen Salz des zu schützenden Metalls gesättigt werden, wird eine passivierende Salzschiicht gebildet, die durch geringe anodische Polarisierung außerordentlich stabilisiert werden kann und dann zu einer praktisch vollständigen Schutzwirkung für das Metall in dem betreffenden Medium führt. Die Schutzwirkung beruht darauf, daß die gebildete Salzschiicht auf Grund ihrer geringen Ionenleitfähigkeit und geringen Solvatationstendenz den Durchtritt der Kationen praktisch verhindert. Die angelegte Spannung hängt von der Art des Metalls ab und liegt unter 1 V gegenüber der Ruhespannung des betreffenden Metalls gegen eine Referenzelektrode, z. B. die gesättigte Kalomelektrode. Die bei solchen Spannungen auftretenden anodischen Ströme liegen in der Größenordnung von $100 \mu\text{A m}^{-2}$ und stellen daher auch keinen nennenswerten Energieverbrauch dar. Die Lebensdauer von in dieser Weise geschützten Metallen ist praktisch unbegrenzt.

Verfahren zum anodischen Schutz von Aluminium, Titan und anderen unedlen Metallen in nichtwäßrigen Lösungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Korrosionsschutz von Behältern und Rohren für nichtwäßrige Lösungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, daß der Gefahr einer Korrosion unterworfenen metallische Gegenstände durch Anstriche oder hauptsächlich elektrolytisch aufgetragene Plattierungen mit korrosionsbeständigeren Metallen geringer Korrosionsneigung geschützt werden.

Abgesehen davon, daß es sich hierbei um sehr arbeitsaufwendige Verfahren handelt, entsteht kein dauerhafter Schutz. Es besteht deshalb das Bedürfnis, gefährdete Metalloberflächen durch Schichten zu schützen, die zu einer Art Selbstschutz gegen die Korrosion führen und weitere Maßnahmen überflüssig machen.

Die FR-PS 147 97 68 beschreibt ein Verfahren, mit bestimmten Elektrolyten eine Art Vor- oder Präkorrosion vorwiegend von Stahl durchzuführen; die hierdurch erzeugte Rostdecke ist aber nicht beständig, und es bedarf einer weiteren Behandlung, um einen beständigen Rostfilm zu erzeugen. Es gelang aber nicht, das Fortschreiten der Korrosion unter Kontrolle zu bekommen.

Die DE-OS 1 901 860 beschreibt ein Verfahren, bei dem die

Metalle wechselweise der Einwirkung einer Anfeuchtung durch einen Elektrolyten und einer Trocknung und Dehydrierung, bis zum Eintritt einer bleibenden Erhöhung des Elektro-potentials des Metalls, ausgesetzt werden.

Dieses Verfahren ist in seiner Anwendung mit hohem technischem Aufwand verbunden und bewirkt einen Schutz unter der Voraussetzung, daß Wasser vorhanden ist, mindestens in Form von Feuchtigkeit. Das Verfahren beruht auf der Bildung von Oxidschichten des betreffenden Metalls, die in wasserfreien Lösungsmitteln erwiesenermaßen keine Schutzwirkung ausüben, selbst wenn sie unter Bedingungen entstanden sind, unter denen Wassereinwirkung stattfand.

Für die Verwendung als Innenwand-Schutzüberzüge wurden auch Anstreichmittel auf Ölbasis beschrieben. US-PS 24 21 672; 30 35 926; 16 30 101; 21 28 523; 27 96 353; 30 33 808; 31 37 583 und 32 60 609.

Es ist auch ein gelartiges thixotropes Erdalkalimetall-sulfonat und ein Überzugsmaterial aus einem Erdölharz verwendet worden, vgl. US-PS 35 65 843 oder ein fettartiges Material, US-PS 34 52 124.

Die Vorteile dieser sogenannten "überbasischen" Sulfonat-Rostschutzkonzentrate konnten aber nicht vollständig ausgenutzt werden, da sie sich leicht vom Metall lösen lassen. Außerdem kann jede Störung beim Beschichten des Metalls zu einer Störung in der Anordnung der Schutzschicht führen, wodurch die Feuchtigkeitssperre aufgehoben werden kann. Auch die Lösung gem. der DE-OS 25 13 685, die sogenannte "trockene Öle" verwendet, konnte die vorgenannten Mängel nicht völlig beseitigen.

Es wurde auch versucht, die Korrosion durch Phosphatisierungsmaßnahmen zu verhindern (z. B. US-PS 25 15 934 und 29 92 146 sowie DE-OS 26 11 789 und 28 21 072).

Diese Verfahren sind aber vorwiegend für Stahlprodukte geeignet und erfordern nachfolgend einen Anstrich. Wenn auch die Verwendung nichtwässriger Mittel für die chemische Behandlung von Metallen (DE-OS 30 01 658) einige Nachteile der vorgenannten Phosphatisierungsverfahren überwand, erfordern auch nichtwässrige Verfahren einen nachfolgenden Anstrich.

Eine weitere Möglichkeit des Korrosionsschutzes ist die Verwendung von Korrosionsinhibitoren.

Es ist bekannt, daß gewisse Anionen, beispielsweise Phosphat, -Chromat- und Benzoatanionen korrosionshemmende Eigenschaften haben. Die Verwendung derartiger Korrosionsinhibitoren auf der Basis des Ionenaustausches ist in den DE-OS 21 03 343 und 30 01 882 beschrieben.

Metalle wie Aluminium, Titan und andere schützen sich unter bestimmten Umgebungsbedingungen durch eine Oxidschicht. Diese Oxidschichten können auch anodisch erzeugt werden (DE-OS 16 71 895).

In nichtwässrigen Lösungen werden derartige Metalle jedoch nicht passiv, weil die Oxid- bzw. Hydroxidschicht durch Reaktion mit Wasser gebildet wird.

Die DE-OS 16 21 465; 16 21 470 und 20 22 777 beschreiben Korrosionsinhibitoren für Aluminium in schwefelsäure- oder phosphorsäurehaltigen Lösungen bzw. in alkalischen Lösungen. Da die hierfür bisher verwendeten Stoffe wie Permanganate,

Chromate oder Wasserglas nur einen ungenügenden Hemmwert und einen geringen Wirkungsgrad haben, schlagen die oben genannten Erfindungen die Verwendung von Aminoalkylphosphorsäuren, von wasserlöslichen Salzen der Polyavoylsäure und von Aminoalkandiphosphorsäuren vor.

Die im Patent genannten Inhibitoren dienen dazu, die Oxidschicht, die auf Aluminium in wäßriger Lösung immer vorhanden ist, zu stabilisieren und damit den Angriff von Säuren zu verhindern. In nichtwäßrigen Lösungen sind solche Oxidschichten an sich nicht wesentlich korrosionshemmend. Außerdem sind aber die Inhibitoren, vor allem, wenn es sich um organische Verbindungen handelt, unwirksam, weil ihre Wirkung auf der Adsorption an der Oberfläche der Oxidschicht oder der Metalle beruht. Wegen der hohen Löslichkeit der Inhibitoren in organischen Lösungsmitteln, vor allem, wenn diese wasserfrei sind, wird aber eine solche Adsorption verhindert, es sei denn, man wendet sehr hohe Konzentrationen an. In diesem Falle wiederum ist die Gefahr vorhanden, daß sie mit den Verbindungen, die in den organischen Lösungen zur Reaktion gebracht werden sollen, umgesetzt werden. Außerdem wäre ein solcher Zusatz von mindestens 1 M Konzentration sicher unökonomisch.

Für den Schutz von Titan ist es bekannt, dieses mit einem Edelmetall in Berührung zu bringen, um eine korrosionsbeständige Oxidschicht zu erzeugen. Der Kontakt mit dem Edelmetall ergibt einen galvanischen Strom, der die Bildung und Aufrechterhaltung eines anodischen Films auf der Oberfläche des Titans bei Gegenwart von H_2O verstärkt.

Es ist auch bekannt, einen äußeren elektrischen Strom an das Edelmetall und das Titan anzulegen, um das Titan noch stärker zu passivieren.

Hierbei kann am Edelmetall die Bildung von Wasserstoff auftreten. Wenn Titan jedoch eine Zeit lang Wasserstoff ausgesetzt wird, wird es spröde und neigt zur Rißbildung. Die DE-OS 16 21 472 schlägt vor, Vorrichtungen aus Titan oder ähnlichen Metallen mit einer verhältnismäßig dicken anodischen Schicht zu versehen, um die Einwirkung des Wasserstoffs zu vermeiden.

Der Schutz des Titans und anderer unedler Metalle durch Kombination mit Edelmetallen ist erstens relativ kostenaufwendig und zweitens nur im Falle wäßriger Lösungen effektiv, weil nur hier durch die anodische Polarisierung des Kontaktelements Edelmetall/Titan in wäßriger Lösung eine Oxidschicht entsteht. In nichtwäßrigen Lösungen besteht die anodische Polarisierung des Titans und ihre Schutzwirkung in der Bildung einer Salzsicht, die einen so hohen elektrischen Widerstand hat, daß es an der Katode, die vorzugsweise eine Graphit- oder Kohle-Elektrode sein sollte, nicht zur Wasserstoffentwicklung kommt. Vielmehr würde, wenn überhaupt, eine merkbare Katodenreaktion stattfinden, dabei höchstens das Lösungsmittel reduziert werden können. Das ist aber in den meisten Fällen nicht möglich, weil die Lösungsmittel ein so hohes Katodenpotential erfordern, daß die angelegten Spannungen dafür nicht ausreichen. Die Katodenreaktion für den anodischen Schutz entsprechend der Patentanmeldung besteht normalerweise in der Reduktion gelösten Sauerstoffs oder in der Abscheidung von Metallspuren, z. B. eines zugesetzten Salzes, die aber wegen der extrem geringen Ströme keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Lösung hat.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, den ungenügenden Hemmwert der bekannten Lösungen in organischen Solventien zu überwinden und damit Korrosionsschäden zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, einen dauerhaften vollständigen Korrosionsschutz für Metalle in nichtwässrigen Lösungen zu schaffen. Das wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß den vorwiegend als Behälter oder Rohrleitungen vorliegenden Werkstoffen eine anodische Spannung von 1...2 V erteilt wird und die organischen Lösungsmittel in diesem betreffenden Behälter oder der Rohrleitung mit einem schwerlöslichen Salz des zu schützenden Metalls gesättigt sind. Die Sättigung an schwerlöslichem Salz des zu schützenden Metalls wird vorteilhaft durch anodische Vorpolarisation in einer Lösung des betreffenden Lösungsmittels mit einem geringen Gehalt an einer Säure, die zur Bildung eines schwerlöslichen Salzes des betreffenden Metalls führt, erzielt. Die organische Flüssigkeit enthält zweckmäßig ein Salz, dessen Anion mit dem zu schützenden Metall ein in dem organischen Solvens schwerlösliches Salz bildet.

Eisen und Legierungen, auch Chromnickelstähle, lösen sich in wasserfreien sauren organischen Lösungsmitteln rasch auf, so daß Korrosionsverluste von mehreren mg je m² und Tag selbst in schwach sauren organischen Lösungsmitteln auftreten können. In stärkeren Säuren, z. B. in 1 m H₂SO₄ in wasserfreiem DMF, erhält man anodische Ströme von etwa 40 mA cm⁻² bei anodischer Polarisation von 100 mV. Man

kann aber die Korrosion weitgehend verhindern, wenn man das organische Lösungsmittel mit einem schwerlöslichen Eisensalz oder einem Elektrolyten, der bei anodischer Polarisierung des Eisens ein in dem betreffenden Solvens sehr schwer lösliches Eisensalz bildet, versetzt.

Als Katodenmaterial wird vorteilhaft ein edleres Material verwendet als das zu schützende Metall. Es kann aber als Katode auch das gleiche Metall, wie das zu schützende verwendet werden. Es kann auch zweckmäßig sein, Graphit oder Kohlenstoff als Katodenmaterial einzusetzen. Solange die Schutzspannung anliegt, ist die Art des Katodenmaterials unwesentlich. Bei längerer Unterbrechung der Schutzspannung wirkt eine edlere Katode, z. B. aus Platin oder auch aus Kohle als zusätzlicher Schutz, weil sie ein positiveres Potential (ohne äußere Spannung) hat und ein Element bildet, bei dem das zu schützende Material die Anode bleibt. Bei Verwendung des gleichen Materials z. B. Stahl/Stahl tritt ohne Außenspannung kein Strom auf, so daß keine nachteiligen Auswirkungen entstehen.

Bei Stahlgefäßen und/oder Rohren kann es vorteilhaft sein, eine Katode aus Stahl zu verwenden. Es ist auch möglich, als Katode bei Rohrleitungen einen metallisierten Kunststoffaden oder einen Metalldraht zu benutzen, der gegen die Berührung mit der Innenwand der Rohrleitung geschützt ist.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1:

Wenn Aluminium als Werkstoff verwendet wird in Lösungen,

die als Lösungsmittel wasserfreies Dimethylsulfoxid mit maximal 0,5 % Wasser enthalten, so wird dieses Metall auch in Schwefel- oder Salzsäure der Konzentration von 1 Mol kg^{-1} nicht mehr passiv, sofern das entstehende Salz leicht löslich ist. Das Aluminiumsulfat ist aber in diesem Lösungsmittel so schwer löslich, daß sich schon bei geringer anodischer Polarisation eine feste Salzschicht bildet, deren Bildung durch Zusatz von wasserfreiem Aluminiumsulfat noch beschleunigt werden kann. Wird an einen Rührbehälter aus Aluminium eine Spannung von etwa 2 V gelegt, wobei vorteilhaft eine Graphitkatode Verwendung finden kann, so sinkt die Stromstärke innerhalb von wenigen Minuten auf Werte von etwa $500 \mu\text{A m}^{-2}$, wenn die Lösung an Aluminiumsulfat gesättigt war, und fällt innerhalb von weiteren 10 Minuten unter $\mu\text{A m}^{-2}$, wenn bei Zimmertemperatur gearbeitet wird. Somit werden durch diesen anodischen Schutz weniger als 400 mg m^{-2} im Laufe eines Jahres abgetragen. Tatsächlich sinkt aber die Stromstärke in dieser Zeit ständig weiter, so daß dieser Wert um etwa 80 % niedriger liegt. Die Löslichkeitszunahme des Aluminiumsulfates mit der Temperatur ist so gering, daß auch bei höherer Temperatur bis zum Siedepunkt von Dimethylsulfoxid keine nennenswerte anodische Auflösung stattfindet, auch in sulfathaltigen Lösungen, die gleichzeitig HCl enthalten, obwohl das Aluminiumchlorid in DMSO wesentlich stärker löslich ist. In sulfathaltigen Lösungen tritt daher auch bei Gegenwart von HCl kein Lochfraß auf.

Beispiel 2:

An einen Rührkessel aus titanplattiertem Stahl, der zu Umsetzungen in wasserfreiem Propanol dient, wird eine anodische Spannung von 1,5 V unter Benutzung einer Kohlekatode gelegt, wobei der Elektrolyt mindestens $0,1 \dots 0,2 \text{ mg l}^{-1}$

Titansulfat enthält. Dadurch wird eine passivierende Salzschieht erzeugt, die die Korrosion des Titan auch in sauren Medien - sowohl in Gegenwart als auch organische Säuren - verhindert.

Der anodische Strom ist so niedrig, daß pro Jahr nicht mehr als 100 mg m^{-1} abgetragen werden. Derselbe Effekt läßt sich auch durch Zusatz von etwa 1 mg l^{-1} Phosphat oder Oxalat erreichen.

Beispiel 3:

Wenn titanplattierten Rohrleitungen für Mineralöl oder Treibstoffe, aber auch für andere organische Flüssigkeiten ein schwerlösliches Titansalz, z. B. Titanoxalat oder ein anderes Oxalat zugesetzt wird, dann wird bei einer angelegten Außenspannung von 1,5 V die Titanschicht mit einer entsprechenden Titansalzschieht überzogen und ist in kürzester Zeit völlig gegen Korrosion geschützt. Das gilt auch bei einem geringen Wassergehalt des Lösungsmittels, der allerdings nicht über 1 % liegen soll, sofern die organische Flüssigkeit ständig an Titanoxalat oder -sulfat gesättigt bleibt. Als Katodenmaterial kann ein verkupfelter Kunststoffaden oder Al-Draht verwendet werden, der in die Rohrleitung eingeführt, durch Kunststoffstützen gegen Berührung mit der Rohrrinnenfläche geschützt wird und eine konstante anodische Spannung von etwa 1,5 V über die gesamte Rohrlänge gewährleistet.

Beispiel 4:

In schwach essigsaurem wasserfreiem Propylencarbonat wird NaF bis zur Sättigung gelöst und der Reaktor aus Baustahl gegenüber einer Eisenkatode mit einer anodischen Spannung

von 0,5 V belastet. Die Anfangsstromstärke von 100 mA m^{-2} sinkt innerhalb weniger Sekunden auf etwa $500 \text{ } \mu\text{A m}^{-2}$ und fällt stetig weiter ab, so daß sie nach wenigen Stunden Werte von $20 \dots 50 \text{ } \mu\text{A m}^{-2}$ erreicht.

Beispiel 5:

Ein Druckreaktionsbehälter aus Chromnickelstahl (18,8), der mit N-Methylcapropactam gefüllt ist, wird gegen eine Graphitelektrode mit einer Spannung von 0,8 V anodisch polarisiert, wobei die Lösung vorher mit Ammoniumcarbonat gesättigt wurde. Die bei der anodischen Polarisation sofort gebildete Schicht aus schwerlöslichem Karbonat führt zu einer Schutzschicht, deren Widerstand bei einer konstanten Spannung von 0,8 V nach mehreren Stunden einen anodischen Strom von weniger als $100 \text{ } \mu\text{A m}^{-2}$ hervorruft. Im Laufe der Zeit sinkt der Strom kontinuierlich weiter ab, so daß kein nennenswerter Angriff des Chromnickelstahls auch in Gegenwart von Chloriden erfolgt, sofern es sich bei den Reaktionspartnern, die in dem Druckbehälter umgesetzt werden sollen, um neutrale Stoffe handelt.

Beispiel 6:

Ein Druckbehälter aus Cr-Ni-Stahl, der zur Herstellung siliziumorganischer Verbindungen in wasserfreiem n-Propanol (0,5 % H_2O) dient, wird in der Weise anodisch gegen Korrosion durch Säuren oder Halogen geschützt, daß er mit einer Katode aus Graphit ausgerüstet, das Lösungsmittel an $\text{NH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ (aminosulfosaures Natrium) gesättigt und an den Behälter eine anodische Spannung von 1,5 V gelegt wird. Dann beträgt der Korrosionsverlust im Mittel nicht mehr als $0,1 \text{ g/m}^2$ und Jahr.

Beispiel 7:

Ein Rohrreaktor aus Stahl zur Druckoxidation von Methanol (0,1 % H_2O) wird mit einer Stahlkatode ausgerüstet, das Methanol mit Na_2HPO_4 (wasserfrei) gesättigt und der Reaktor auf einer Spannung von +2 V gegen die Katode gehalten. Ein merklicher Angriff kann nach einer Betriebszeit von 2 Monaten nicht festgestellt werden.

Beispiel 8:

Ein Lagerbehälter aus einer Mg-Legierung für Vergaserkraftstoff wird an eine Graphitelektrode im gefüllten Behälter angeschlossen, nachdem der Kraftstoff mit MgF_2 gesättigt ist, und der Behälter mit einer Spannung von +2,5 V gegen die Katode polarisiert wird. Unter diesen Bedingungen kann keine Korrosion des Behälters festgestellt werden, dessen Außenwand durch einen Schutzanstrich korrosionsschutz ist. Die Löslichkeit des MgF_2 in VK ist so niedrig (0,8 mg/ 25 °C), daß sein Einsatz als Treibstoff dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum anodischen Korrosionsschutz von Metallen in nichtwässrigen Lösungen, wobei die Werkstoffe vorwiegend in Form von Behältern und Rohrleitungen vorliegen, gekennzeichnet dadurch, daß den Werkstoffen eine anodische Spannung von 1 ... 2 V erteilt wird und die organischen Lösungsmittel in dem betreffenden Behälter oder der Rohrleitung mit einem schwerlöslichen Salz des zu schützenden Metalls gesättigt sind.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Sättigung an schwerlöslichem Salz des zu schützenden Metalls durch anodische Vorpolarisation in einer Lösung des betreffenden Lösungsmittels mit einem geringen Gehalt an einer Säure, die zur Bildung eines schwerlöslichen Salzes des betreffenden Metalls führt, erzielt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die organische Flüssigkeit ein Salz enthält, dessen Anion mit dem zu schützenden Metall ein in dem organischen Solvens schwerlösliches Salz bildet.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß bei Eisen oder Eisenlegierungen die wasserfreien organischen Lösungsmittel mit Salzen versetzt werden, deren Anionen in dem betreffenden Medium sehr schwerlösliche Eisensalze bilden.
5. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Katodenmaterial ein edleres Metall verwendet wird als das zu schützende Metall.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Katodenmaterial das gleiche Metall verwendet wird, wie das zu schützende Metall.
7. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Katodenmaterial Graphit oder Kohlenstoff verwendet wird.
8. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß als Katode bei Rohrleitungen ein metallisierter Kunststoffaden oder Metalldraht verwendet wird, der vor Berührung mit der Innenwand der Rohrleitung geschützt ist.