

# UNTERSUCHUNG VON KORROSIONSINHIBITOREN SÄURIGER BEIZLÖSUNGEN IN DER ANWESENHEIT VON KOMPLEXBILDERN

V. KALLAST\*, E. TALIMETS\*, K. SCHÄCHTER\*\* und N. LOHONYAI

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität,  
H-1521 Budapest

Eingegangen am 20. Juni 1982

## Summary

Corrosion of Soviet and Hungarian carbon steels has been examined in 6% solution of hydrochloric acid. The virtual activation energy and the frequency coefficient have been determined with the help of the Arrhenius equation. The corrosion effect of the Fe(III)-ions, furtheron the inhibitor effect of oxalic acid, sulfosalycilic acid, sodium triphosphate and sodium fluoride have been investigated.

## Einleitung

Die Wirkungsmechanismen von Korrosionsinhibitoren und ihre Schutzwirkung wurden schon vielseitig untersucht [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Diese Forschungen betrafen jedoch meistens solche Lösungen, die mit Korrosionsprodukten nicht verunreinigt waren.

Bei dem säurigen Beizen von Stählen geraten die Produkte der Korrosion in Lösung und erscheinen in der Beizlösung. Ein Teil der gelösten Fe(II)-Ionen wird durch den Luftsauerstoff zu Fe(III)-Ionen oxidiert. Die Anwesenheit von Fe(III)-Ionen gefährdet die Inhibitorwirkung [8, 9].

E. Rohstädter und E. Csúcs-Balogh untersuchten die Wirkung von Fe(II)- und Fe(III)-Ionen auf die Korrosion in salzsäurigen und schwefelsäurigen Lösungen in der Anwesenheit verschiedener Inhibitoren. Auf Grund ihrer experimentellen Angaben haben sie festgestellt, daß die Verminderung der Schutzwirkung in beiden Fällen von der Wirkung der Fe(III)-Ionen verursacht sind.

\* Polytechnisches Institut Tallinn, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, UdSSR, Tallinn

\*\* Alkaloidchemische Forschungsgruppe der Akademie der Wissenschaften Ungarns,  
H-1521 Budapest

## Experimenteller Teil

Zur Untersuchung der korrosionstimulierenden Wirkung des Fe(III)-Ions wurden stationäre Potentialmessungen ausgeführt.

Die korrosionsvergrößende Wirkung des Fe(III)-Ions ist so aufzufassen, daß außer der Wasserstoff bildenden Reaktion:



auch die



Korrosionsreaktion stattfindet.

Das Potential des sich korrodierenden Eisens wird vom in der Lösung anwesenden Fe(III)-ion in die positive Richtung verschoben.

Unsere Messungen wurden in 6%-igen Salzsäurelösungen ausgeführt.

Die Zusammensetzung des sowjetischen Kohlenstoffstahles „Stahl 3“ war nach Normen die folgende:

C: 0,14–0,22; Si: 0,12–0,30; Mn: 0,40–0,65; S: <0,055 ;

P: <0,045; Cu: <0,30; Cr: <0,30; Ni: <0,30 .

Die Zusammensetzung der ungarischen, 1 mm dicken, kalt gewalzten Feinplatte (Ort der Bearbeitung: Dunaújváros, Zeichen der Platte: ACu 34B) war nach quantometrischer Analyse die folgende:

C: 0,06%, Si: 0,14%, Mn: 0,36%, S: 0,016%, P: 0,006%,

Cu: 0,13%, Cr: 0,05%, Ni: 0,05% .

### Stationäre Potentialmessungen

Wir untersuchten ob die ungünstige Wirkung der Fe(III)-Ionen durch Zugabe von Komplexbildnern abgeschwächt werden kann. In unseren Experimenten wurde die Wirkung der Fe(III)-Ionen und anderer Komplexbildner auf die Korrosion des Stahles inhibitorfreien und inhibitorhaltigen Lösungen, untersucht.

Stationäre Potentialmessungen wurden bei Raumtemperatur, in 6%-igen salzsäurigen Lösungen bei den folgenden Konzentrationen ausgeführt: 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 g/dm<sup>3</sup> Fe(III). Die Messungen wurden mit einem RADELKIS OP-207 pH- und mV registrierenden Meßgerät ausgeführt. Als Bezugsselektrode haben wir 1 molige Kalomel-Elektrode verwendet.

Auf Grund unserer Messungen wurde festgestellt, daß mit Zunahme der Konzentration der Fe(III)-Ionen der Wert des stationären Potentials positiver wird (Abb. 1). Sein Wert ändert in der Zeit, weil sich die Konzentration des Fe(III)-Ions infolge der Reaktionsgleichung (II) vermindert.

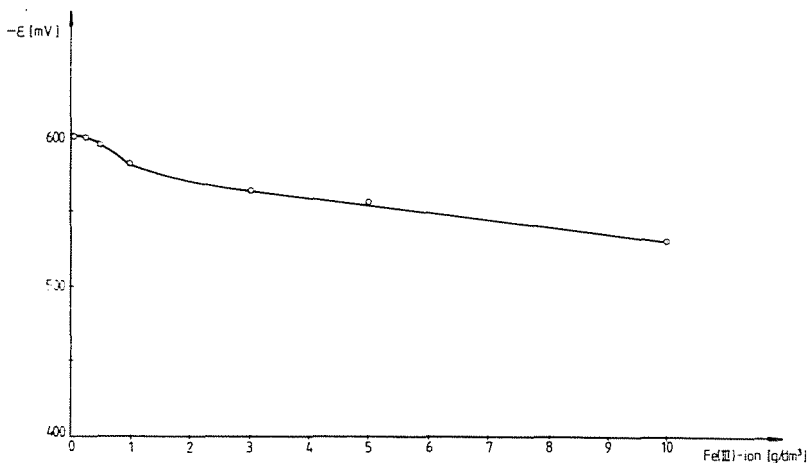


Abb. 1. Abhängigkeit des Stationärpotentials des Kohlenstoffstahles von der Konzentration der Fe(III)-Ionen in 6%-iger. HCl bei Raumtemperatur

Bei ähnlichen Bedingungen haben wir das stationäre Potential in 6%-igen sauren 3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ion enthaltenden, komplexbildnerfreien Lösungen gemessen, dann wurden in 20%-igen stöchiometrischen Überschuß die folgenden Komplexbilder zur Lösung gegeben: Oxalsäure, Sulfosalicylsäure, Natriumfluorid. Bei den Lösungen die nur Fe(III)-Ion enthielten, verschob sich das Stationärpotential in positive Richtung, hingegen haben es die Komplexbilder — wie erwartet — in negative Richtung verschoben, praktisch fast erreichend das in Fe(III)-ion freier Lösung gezeigte Potential.

Unsere Meßresultate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Unsere Potentialmessungen sind so zu deuten, daß das Fe(III)-Ion das Elektropotential in positive Richtung verschiebt und damit die Geschwindigkeit des Auflösens des Eisens erhöht. Die Wirkung des

Tabelle 1

Stationärpotential des Kohlenstoffstahles (gegen 1 m Kalomelektrode gemessen) [mV]

Komplexbilder	6% HCl (ohne FeCl <sub>3</sub> Zugabe)	6% HCl Lösung, die 3 g/dm <sup>3</sup> Fe(III)-Ionen enthält	6% HCl Lösung, die 3 g/dm <sup>3</sup> Fe(III)-Ionen und Komplexbilder in 20% Überschuß enthält	Dieselbe Lösung mit doppelter Menge Komplexbilder
Oxalsäure	-603	-570 - 572	-565	-570
Natriumfluorid	-600	-545	-570	-572
Sulfosalicylsäure	-598	-549	-575	-585

Komplexbilders besteht darin, daß das komplex gebundenes Fe(III)-Ion das Elektrodpotential des Eisens nur in geringerem Maß oder gar nicht in positive Richtung verschiebt.

*Die Massenabnahme des Kohlenstoffstahls in Salzsäure in Abhängigkeit der Zeit*

Im Falle der Kohlenstoffstahlplatten (ungarisches Erzeugnis) haben wir zwischen 30 °C und 80 °C Massenabnahmen die Temperatur mit je 10 °C erhöhend gemessen.

Aus unseren Angaben wurden mit der Methode der kleinsten Quadraten die Koeffizienten der Arrhenius-Gleichung bestimmt, und so die virtuelle Aktivierungsenergie der Auflösung des Kohlenstoffstahles berechnet.

Die Berechnung haben wir mit Hilfe der in Tab. 2 angegebenen experimentellen Resultaten ausgeführt.

$$\lg v = - \frac{3953,4}{T} + 14,2$$

**Tabelle 2**

Massenverlust der Kohlenstoffstahles in 6%-iger HCl-Lösung, bei verschiedenen Temperaturen in jeden zwei Stunden gemessen, [g/m<sup>2</sup>]

Zeit, t [h]	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
0-2	9,90	34,63	79,27	157,47	514,43	1074,33
2-4	13,93	41,50	101,87	233,27	665,77	762,97
4-6	16,17	43,43	102,53	242,17	684,53	5,80
6-8	18,40	42,37	101,83	270,07	66,40	19,20
8-10	17,03	45,80	110,47	295,33	+2,87	-

Die virtuelle Aktivierungsenergie ergibt sich als

$$\Delta H^* = 75,7 \text{ kJ/Mol, Grad.}$$

Die Zunahme des Massenverlustes des Eisens ist mit der Vergroßung der Eisenoberfläche zu erklären.

Eine interessante Erscheinung war zu beobachten: bei höheren Temperaturen bildete sich mit der Zeit eine Schicht auf der Eisenoberfläche, die die weitere Massenabnahme hinderte, und dann stoppte. Die Angaben bei höheren Temperaturen sind deshalb zeitlich nicht als zuverlässig zu betrachten.

### Messung des Massenverlustes des Kohlenstoffstahles in der Anwesenheit von Inhibitor, Eisen(III)chlorid und Komplexbilder

Wir haben die korrosionverabmindernde Wirkung folgender Inhibitoren untersucht: Urotropin (bei 40 °C), das in Ungarn hergestellte NIKEHIB [10] (die Temperature wurde von 30 °C bis 80 °C mit je 10 °C erhöht), das sowjetische Inhibitor PB-5, sowie ein Gemisch des Urotropins und des Inhibitors PB-5 (von 20 °C bis 80 °C, die Temperatur wurde mit je 20 °C erhöht).

Nach Altsübejew [4] ist PB-5 das Kondensationsprodukt des Anilins mit Urotropin.

Als Beispiel soll die Inhibitorwirkung des Urotropins, sowie des NIKEHIB's im Fall der Kohlenstoffstahlplatten „ACu 34B“ in Abb. 2 und 3 veranschaulicht (zweite Kurve von oben, bzw. erste Kurve von unten) werden.

Die Anwesenheit des Fe(III)-Ions erhöht die Geschwindigkeit der Korrosion (s. die obere Kurve in den Abb. 2 und 3) und verdirbt die Wirkung aller von uns untersuchten Inhibitoren, d.h. von Urotropin, NIKEHIB, PB-5 und vom Gemisch Urotropin und PB-5 in 6%-iger salzsäuriger Lösung. (Die Angaben für die letzten Inhibitoren s. unten.)

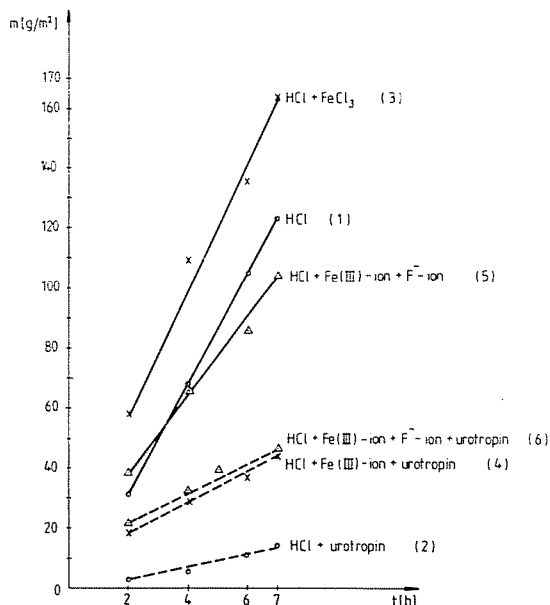


Abb. 2. Massenverlust der Kohlenstoffstahlplatten in 6%-iger HCl in der Abhängigkeit der Zeit. (1): 6% HCl, (2): 6% HCl + 0,5% Urotropin; (3): 6% HCl + 3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ion, (4): 6% HCl + Urotropin + 3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ion, (5): 6% HCl + 3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ion + NaF, (6): 6% HCl + Urotropin + 3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ion + NaF, t = 40 °C

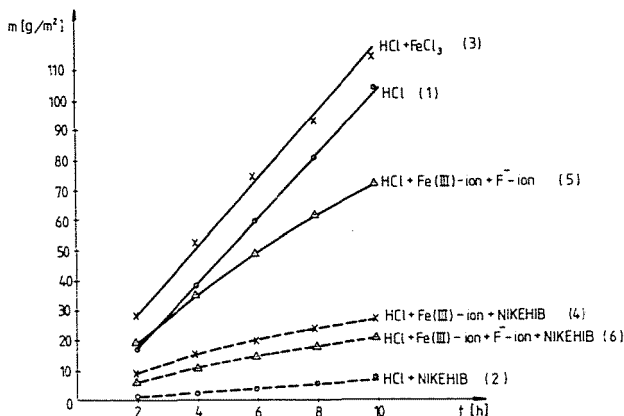


Abb. 3. Massenverlust der Kohlenstoffstahlplatten in 6%-iger HCl in der Abhängigkeit der Zeit. (1): 6% HCl; (2): 6% HCl + 2 g/dm<sup>3</sup> NIKEHIB; (3): 6% HCl + 3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ion; (4): 6% HCl + 3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ion + NIKEHIB; (5): 6% HCl + 3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ion + NaF; (6): 6% HCl + NIKEHIB + 3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ion + NaF; t = 40 °C

Die Wirkung der Inhibitoren NIKEHIB und Urotropin veranschaulichen die Abb. 2 und 3. Bei den zu beiden Grafiken gehörenden Experimentenreihen betrug die Konzentration des Fe(III)-Ions 3 g/dm<sup>3</sup>.

Abb. 4 veranschaulicht die Verminderung der Inhibitorwirkung von PB-5, sowie des Gemisches PB-5 und Urotropin in Abhängigkeit der zunehmenden Konzentration des Fe(III)-Ions.

Die Inhibitorwirkung:

$$\gamma = \frac{m}{m_{\text{Inh}}}$$

wo  $m$  — der Massenverlust der Probenplatte (oder die Geschwindigkeit der Korrosion) in inhibitorfreien Lösungen,

$m_{\text{Inh}}$  — der Massenverlust der Probenplatte (bzw. die Geschwindigkeit der Korrosion) in inhibitorhaltigen Lösungen.

Aus den ausgeführten Experimenten — wie es aus der Abb. 4 zu sehen ist — folgt es, daß die zulässige Konzentration des Fe(III)-Ions beim salzsäurigen Beizen, bei der Anwendung von PB-5 bzw. vom Gemisch Pb-5 und Urotropin, nicht mehr als 1 g/dm<sup>3</sup> betragen darf.

Wir versuchten zu bestimmen ob die Anwesenheit von Komplexbildern die Korrosion des Eisens auch vermindert falls Fe(III)-Ionen anwesend sind.

Die Meßresultate in Abhängigkeit der Temperatur mit und ohne Komplexbilder veranschaulicht die Abb. 5. Die Lösungen enthielten 0,5% PB-5, 0,5% Urotropin, 3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ionen und 6% Salzsäure.

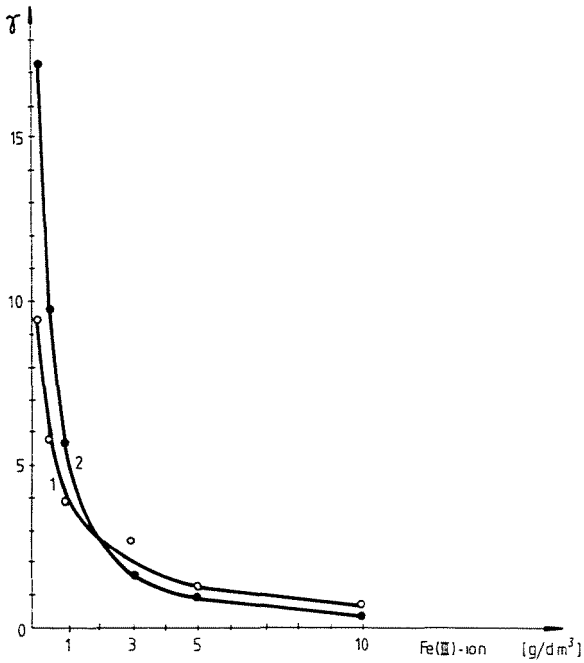


Abb. 4. Inhibitorwirkung in der Abhängigkeit von der Konzentration der Fe(III)-Ionen.  
 (1): 6% HCl + 0,5% PB-5; (2): 6% HCl + 0,5% PB-5 + 0,5% Urotropin;  $t = 60^\circ\text{C}$ , Beizezeit: 2 Stunde

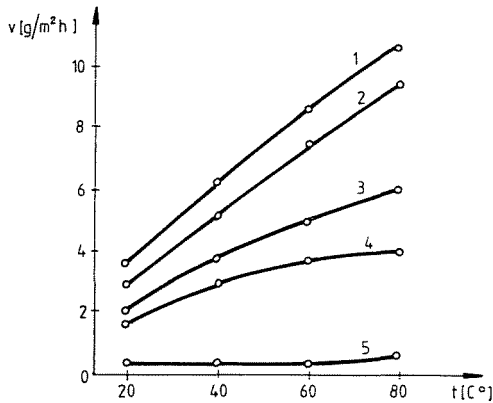


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffstahles.  
 (1): in 6%-iger HCl bei  $3\text{ g/dm}^3$  Fe(III)-Ionenkonzentration; (2): bei Oxalsäure Zusatz, (3): bei Sulfosalicylsäure Zugabe; (4): bei Natriumtriphosphat Zugabe; (5): bei Natriumfluorid Zugabe

Alle Komplexbilder wurden in 20%-igen Überschuß der stöchiometrischen Menge angewandt.

Fürs wirksamste Zusatzmittel bewährte sich das Natriumfluorid (S. Grafikon). Das ist damit zu erklären, daß in stark sauren Lösungen von den untersuchten Komplexen der stabilste das  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  ist.

In der Anwesenheit von  $3 \text{ g/dm}^3$  Fe(III)-Ion eliminiert das Fluoridion fast vollständig die Korrosion stimulierende Wirkung der Fe(III)-Ionen bei allen gemessenen Temperaturen in der Anwesenheit von PB-5 und Urotropin (Abb. 5). Andere Komplexbilder wie es aus der Abbildung ersichtlich ist, bewährten sich weniger wirksam.

Die von Oxalsäure, Sulfosalicylsäure, Natriumtriphosphat ausgeübte Schutzwirkung hat 50%-e nicht überschritten.

Die weitere Erhöhung der Konzentration der Fe(III)-Ionen bei Raumtemperatur beeinflußt relativ weniger die Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffstahles in der Anwesenheit der NaF Zugabe (Abb. 6).

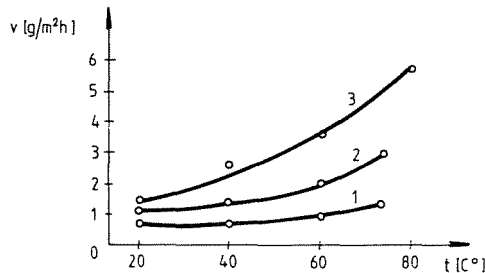


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffstahles in 6%-iger Salzsäure bei NaF Zugabe, und bei verschiedenen Fe(III)-Ionenkonzentrationen:

- (1): 6% HCl + 0,5% PB-5 + 0,5% Urotropin +  $3 \text{ g/dm}^3$  Fe(III)-Ion; (2): 6% HCl + 0,5% PB-5 + 0,5% Urotropin +  $5 \text{ g/dm}^3$  Fe(III)-Ion; (3): 6% HCl + 0,5% PB-5 + 0,5% Urotropin +  $10 \text{ g/dm}^3$  Fe(III)-Ion

Die Anwesenheit von  $10 \text{ g/dm}^3$  Fe(III)-Ionen in der Lösung ist bei höheren Temperaturen bedeutungsvoller.

Aus den Experimenten folgt, daß in Anwesenheit von NaF bei  $60^\circ\text{C}$  mit Beizlösungen deren Fe(III)-Ionenkonzentration weniger als  $10 \text{ g/dm}^3$  ist gearbeitet werden kann.

Unsere Resultate mit der Kohlenstoffstahlplatte ACu 34B faßt die Tab. 3 zusammen. (In den Kolumnen 3., 5. und 7. sind die salzsäurigen Lösungen von verschiedener Zusammensetzung in inhibitorfreiem Zustand, in den Kolumnen 4., 6. und 8 sind die entsprechenden Lösungen mit Inhibitor —  $2 \text{ g/dm}^3$  NIKEHIB — angegeben. Die Lösungen in der 5. und 6. Kolumne, enthielten noch  $3 \text{ g/dm}^3$  Fe(III)-Ion, die in der 7. und 8. Kolumne, enthielten



3 g/dm<sup>3</sup> Fe(III)-Ion und Natriumfluorid in 20%-igen stöchiometrischen Überschuß.

Die obigen Angaben sind auch in Abhängigkeit der Zeit in Abb. 3 dargestellt.

Die korrosionsschützende Wirkung des NIKEHIB's ist in der Anwesenheit von Fe(III)-Ionen wesentlich geringer als in der Abwesenheit der Eisen(III)-Ionen, diese korrosionsschützende Wirkung wird von den Fluorid-Ionen praktisch nicht mehr vermindert. (S. die Kurven 4. und 5. von oben in Abb. 3.)

In der Anwesenheit von Fe(III)-Ionen vermindert der Komplexbilder selbst geringmäÙig die Geschwindigkeit der Korrosion (s. die oberste und die dritte Kurve von oben in Abb. 3).

Tabelle 3

Massenverlust der Kohlenstoffstahlplatte in 6%-iger HCl Lösung, in jeden zwei Stunden gemessen in der Anwesenheit von verschiedenen Zugaben

t °C	Zeit [h]	6% HCl	6% HCl + + 2 g/dm <sup>3</sup> NIKEHIB	6% HCl + + 3 g/dm <sup>3</sup> Fe(III)-Ion	6% HCl + + 3 g/dm <sup>3</sup> Fe(III)- Ion + 2 g/dm <sup>3</sup> NIKEHIB	6% HCl + + 3 g/dm <sup>3</sup> Fe(III)- Ion + NaF in 20% Überschuß	6% HCl + + 3 g/dm <sup>3</sup> Fe(III)- Ion + NaF in 20% Überschuß + + 2 g/dm <sup>3</sup> NIKEHIB
30	0-2	9,90	1,47	26,50	14,10	24,26	11,70
	2-4	13,93	1,10	25,60	10,93	24,73	9,80
	4-6	16,17	1,10	20,36	8,20	19,53	7,53
40	0-2	34,63	2,17	56,70	18,40	37,77	12,47
	2-4	41,50	1,93	48,13	12,50	32,47	9,07
	4-6	43,43	2,87	42,37	8,26	26,77	7,47
50	0-2	79,26	4,80	104,43	24,80	70,73	21,00
	2-4	101,87	6,53	96,10	15,40	62,20	14,77
	4-6	102,53	9,47	93,70	9,70	63,90	10,13
60	0-2	157,46	11,00	181,63	33,77	112,13	23,63
	2-4	233,26	15,07	233,47	17,87	106,77	16,16
	4-6	242,16	14,10	254,10	11,07	106,30	10,17
70	0-2	514,43	25,77	540,57	49,40	277,13	43,10
	2-4	665,70	21,46	762,13	24,50	492,56	19,20
	4-6	684,53	16,40	539,06	17,33	182,16	12,60
80	0-2	1074,33	21,15	653,38	42,43	474,98	13,53
	2-4	762,96	14,15	282,25	20,15	266,28	14,18

## Zusammenfassung

Die Verfasser haben die Korrosion der Kohlenstoffstahlmustern „Stahl 3 (sowjetisches Erzeugnis)“ und „ACu 34B (ungarisches Erzeugnis)“ in 6%-iger Salzsäurelösung untersucht. Auf Grund der Experimente haben sie — mittels der Arrhenius-Gleichung — die virtuelle Aktivierungsenergie des Verlaufes und den Frequenzkoeffizienten bestimmt.

Auch die Korrosionwirkung der Fe(III)-Ionen ist untersucht worden. Die Anwesenheit der Fe(III)-Ionen erhöht die Geschwindigkeit der Korrosion des Stahles und schaltet praktisch die korrosionsschützende Wirkung der Inhibitoren aus.

Die Wirkung mancher Komplexbilder, wie Oxalsäure, Sulfosalicylsäure, Natriumtriphosphat und Natriumfluorid, ist in inhibitorhaltigen Lösungen — teils durch Stationärpotentialmessungen — gemessen worden. Die Komplexbilder vermindern die korrodierende Wirkung der Fe(III)-Ionen und verbessern die Schutzwirkung der Inhibitoren. Als wirksamstes bewährte sich das Natriumfluorid. Im Fall des Inhibitors NIKEHIB zeigt aber das Fluoridion in Fe(III)-Ionhaltiger Lösung keine solche günstige Wirkung.

Das Inhibitorgemisch PB-5 — Urotropin mit Natriumfluorid Komplexbilder gemeinsam angewandt erhöhte die Inhibitorwirkung beim Beizen in 6%-iger Salzsäure auch in der Anwesenheit von  $10 \text{ g/dm}^3$  Fe(III)-Ionen. Die Lebensdauer der Beizlösung ist etwa zwanzigfach erhöht worden.

## Literatur

1. BALEŠIN, S. A.: Utschonüe zapiski MGPI im. Lenina. Ingibitorü korrosii metallo. Vüp. 2., M. S. 3. (1962)
2. ROSENFELD, I. L.: Ingibitorü korrosii. Moskau, Himija, S. 196, 1977. Rozenfeld, I. L.: A korrózió inhibitorai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1981.
3. SETWIN, N. M.—RAKOWSKAJA, F. S.—USAŁOW, V. I.: Udalenie okalinü s poverhnosti metalla. Moskau, S.195, 1964.
4. ALTSÜBEJEW, A. I.—LEVIN, S. Z.: Ingibitorü korrosii metallo. Izd. Himija. Leningradskoje otdelenie. 1968.
5. BERGMAN, J. I.: Corrosion Inhibitors. The Macmillan Company, New York, Collier-Macmillan Limited, London 1963.
6. BÁCŠKAI, Gy.: Inhibitorok és alkalmazásuk. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1969.
7. PHILIPP, H. J.—RICHTER, K.—SEIDEL, M.: Organische Inhibitoren der Metallkorrosion, VEB Verlag Technik, Berlin 1967.
8. BOZŠONÉ KAPTAY V.: Korróziós Figyelő, 15, 124 (1975)
9. ROHŠTÄDTER E.—BALOGHNÉ CSÜCS, E.: Korróziós Figyelő, 18, 203 (1978)
10. BIERLING, E.: Korróziós Figyelő, 10, 91 (1970)

Dr. Vambola KALLAST	}	UdSSR, Tallinn, Politechnisches Institut
Dr. Ellen TALIMETS		Tallinn, Lehrstuhl für Anorganische Chemie
Dr. Klára SCHÄCHTER		Alkaloidchemische Forschungsgruppe der Akademie der Wissenschaften Ungarn
Dr. Nándor LOHONYAI		H-1521 Budapest