

## BEITRAG ZUR KINETIK DER KORROSION VON EISEN IN KONZENTRIERTER SCHWEFELSÄURE

B. EREMIÁŠ und M. PRAŽÁK

*Staatliches Forschungsinstitut für Materialschutz,  
G. V. Akimov, 170 04 Prag 7*

Eingegangen am 18. Februar 1974

Mit Hilfe des Polarisationswiderstandes wurde der Einfluß der Bewegung, Temperatur und Elektrolytenkonzentration auf die Kinetik der Korrosion von Eisen in konzentrierter Schwefelsäure (71–96%) untersucht. Wie sich zeigte, ist der Strömungseinfluß auf die Korrosion von Eisen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von den Größen, die die Löslichkeit der Sulfatschicht beeinflussen, d.i. von der Konzentration und Temperatur der Säure (25–65°C) abhängig. Im Bereich der Konzentrationen und Temperaturen, bei denen die Löslichkeit der Sulfatschicht am niedrigsten ist, ist dieser Einfluß am größten, u.zw. in 71% iger und 96% iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 25°C.

Für die Schwefelsäure existiert eine Reihe von Angaben hinsichtlich der Korrosionswiderstandsfähigkeit verschiedener Materialien in wäßrigen Lösungen<sup>1</sup>. Ebenso ist bekannt, daß in konzentrierten Lösungen dieser Säure einige Metalle die sogenannte Salzpassivität zeigen, die in diesem Fall durch die niedrige Sulfatlöslichkeit solcher Metalle in konzentrierten Schwefelsäurelösungen bedingt ist. Namentlich die Eisenpassivität in konzentrierter Schwefelsäure wurde von zahlreichen Autoren<sup>2–4</sup> untersucht. In konzentrierten, 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übersteigenden Lösungen im mittleren Temperaturbereich wird als Leitvorgang bei der Reaktion des Eisens mit Schwefelsäure der Transport des Reaktionsproduktes, nämlich des  $\text{Fe}^{2+}$  von der gesättigten Lösungsschicht bei der Metalloberfläche und die Geschwindigkeit dieses Vorgangs als abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und von dem bei der Löslichkeit der Sulfatschicht entstehenden Produkt angeführt. Neben der Bewegungsgeschwindigkeit des Elektrolyten steht also das Anwachsen der Korrosionsgeschwindigkeit mit dem Anwachsen der Löslichkeit des Korrosionsproduktes in Zusammenhang, wobei sich neben der erhöhten Temperatur auch der Einfluß der Säurekonzentration geltend machen kann. Wie von Toušek und Pražák<sup>4</sup> gezeigt wurde, ändert sich mit der Änderung der Sulfatschichtzusammensetzung in der Schwefelsäure von verschiedener Konzentration und der damit zusammenhängenden Änderung ihrer Löslichkeit die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen in konzentrierter Schwefelsäure. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß im Konzentrationsbereich von 79–92% die Korrosionsgeschwindigkeit ein Maximum aufweist, während sie außerhalb dieses Bereichs durchwegs in Richtung zu den niedrigeren Konzentrationen nur bis zur Konzentration von 76% absinkt. Wie außerdem bekannt ist, sinkt die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen in konzentrierter Schwefelsäure nicht nur bei Verringerung der Löslichkeit der Sulfatschicht, bzw. der  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration in der Schicht der gesättigten Lösung bei der Metalloberfläche  $C_{\text{ges}}$ , sondern auch bei Erhöhung des Gehaltes an gelösten Korrosionsprodukten, bzw. der  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentration  $C$  im Innern der Lösung<sup>5</sup>. Durch den Unterschied von  $C_{\text{ges}}$  –  $C$  wird die Triebkraft der Diffusionsvorgänge charakterisiert, die an der Phasengrenzfläche Metall – Elektrolyt, d.i. der beim Abstoßen der gelösten Korrosionsprodukte vor sich gehenden Prozesse verlaufen.

Mit Rücksicht darauf, daß der Einfluß der Transportvorgänge in Zusammenhang mit allen übrigen, oben erwähnten, das Korrosionsverhalten des Eisens in konz.  $H_2SO_4$  beeinflussenden Faktoren nicht systematisch untersucht wurde, wurde von uns in der vorliegenden Arbeit der Versuch unternommen, das Ausmaß des Geltungsbereichs der Transportvorgänge in diesem System zu bewerten. Bei der Untersuchung des Strömungseinflusses auf die Korrosion kam eine Rotationselektrode zur Anwendung<sup>6,7</sup>, zur Untersuchung der Kohlenstoffstahlkorrosion in konzentrierter Schwefelsäure dienten die technischen Messungen des Polarisationswiderstandes  $R_p$  mit Hilfe der Wechselmethode<sup>8</sup>.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Messungen wurden mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode, deren Umdrehungsgeschwindigkeit mit einer Präzision von 1% elektronisch kontrolliert wurde, durchgeführt. Die Kohlenstoffstahlelektroden (0,11% C, 0,045% P, 0,045% S) zeigten die Form von Walzen mit einem Durchmesser von 6 mm, die mit einem Teflonrohr mit einer Wandstärke von 1 mm isoliert waren. Die Scheibenfläche betrug  $0,282 \text{ cm}^2$ . Die Scheibenoberfläche wurde vor jeder Messung mit feinem Schmirgelpapier (Nr. 400) unter Rotationsbewegung abgerieben und nach Entfetten in ein  $HCl-HNO_3$ -Gemisch (sog. Krupp-Reagens) getaucht. Die hydrodynamischen Bedingungen wurden nicht näher untersucht, da abgesehen von den Messungen im Ruhezustand zu den Messungen nur eine Rotationsgeschwindigkeit von 1000 Umdr./min herangezogen wurde. Die entsprechenden Werte der Reynoldsschen Zahlen für die untersuchten Korrosionssysteme unter Strömungsbedingungen sind in Tabelle I angeführt. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, weist die Strömung unter den gegebenen Bedingungen laminaren Charakter auf. Die Korrosionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffstahls wurde durch Messen des Polarisationswiderstandes  $R_p$  mit Hilfe des im Handel eingeführten Apparats „Polatron“ (Staatliches Forschungsinstitut für Materialschutz, G. V. Akimov, Prag) bestimmt. Der Apparat arbeitet nach dem Prinzip der galvanostatischen Wechselformierung mit rechteckigen Impulsen bei einer Frequenz von 0,25 Hz. Die festgestellten, auf eine Fläche von  $1 \text{ cm}^2$  umgerechneten  $R_p$ -Werte wurden auf die Korrosionsgeschwindigkeit  $K$  (in  $\text{g/m}^2\text{h}$ ) mit Hilfe der schon früher festgestellten<sup>8</sup> Beziehung

$$\log K = 2,73 - 1,07 \log R_p \quad (I)$$

TABELLE I

Werte der Reynoldsschen Zahl  $Re = \omega r^2 / \gamma$  für die gemessenen Systeme (Korrosionsmittel 71–96%iges  $H_2SO_4$ , Rotationsgeschwindigkeit 1000 Umdr./min)

$T, ^\circ\text{C}$	Reynoldssche Zahl	$T, ^\circ\text{C}$	Reynoldssche Zahl
25	169,5–88	55	291–185
35	198–119	65	359–239
45	276–167,2		

übergeführt, die mit der für Eisen in verdünnten Säuren und sauren Lösungen mit  $\text{pH} < 3$  ermittelten Abhängigkeit in Übereinstimmung steht<sup>9</sup>.

Die für die Messungen verwendeten 71–96% ige n Lösungen wurden aus redestilliertem Wasser und analysenreinen Chemikalien hergestellt. Die Messungen wurden bei der Temperatur von 25, 35, 45, 55 und 65°C unter Luftzutritt im thermostatisierten Gefäß mit einem Inhalt von 300 ml Elektrolyten durchgeführt, wobei das Gefäß mit einem, mit einer Öffnung für die Elektroden versehenen Polyäthylendeckel bedeckt war. Die Versuchsdauer wurde so gewählt, daß sie der Korrosionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional war. Das Verhältnis der einzelnen Korrosionsgeschwindigkeiten und damit auch der Probedauer bei verschiedenen Säurekonzentrationen und -temperaturen kann nämlich annähernd aus der Abhängigkeit der  $\text{FeSO}_4$ -Löslichkeit von der Säurekonzentration bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden<sup>10</sup>. Als kürzeste Probedauer wurden von uns 0,5 Stunden (für 86% ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 65°C), als längste 8 Stunden (für 96% ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 25°C) gewählt.

Zum Vergleich des Strömungseinflusses unter Rotieren auf die Abhängigkeit  $K_{\text{Fe}}-C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  bei Temperaturen von 25, 35, 45, 55 und 65°C wurden die Messungen einerseits durch Ablesen der Versuchsdauer unter Rotationsbedingungen (1000 Umdr./min) andererseits durch Ablesen der  $R_p$ -Wertes nach einer weiteren gleichlangen Zeit unter Bedingungen der Rotationsabschaltung durchgeführt. Dieses Verfahren wurde zwecks Näherung der gemessenen Werte an den stabilisierten Zustand gewählt.

Mit Rücksicht auf die Eigenschaften des untersuchten Systems kann während so kurzfristiger Proben eine vollkommene Erreichung der stationären Korrosionsgeschwindigkeit nicht erwartet werden jedoch länger dauernde von einem Anhäufen der Korrosionsprodukte in der Lösung begleitete Messungen sind vom Gesichtspunkt der Beeinflussung der Korrosionsgeschwindigkeit nicht wünschenswert.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie aus Abb. 1a, b ersichtlich ist, bleibt der Charakter der Abhängigkeit  $K_{\text{Fe}}-C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  auch unter Strömungsbedingungen gewahrt, wodurch der unveränderte Mechanismus des Korrosionsvorgangs bestätigt wird. Außerdem ergibt sich daraus, daß der Beschleunigungsgrad des Eisenfraßes durch die Strömung des Korrosionsmediums von seiner Konzentration und Temperatur abhängig ist. Diese Erscheinung hängt offensichtlich mit den Geschwindigkeitsänderungen des die entsprechende Korrosionsreaktion leitenden Vorgangs zusammen. Mit Rücksicht auf den ähnlichen Charakter der Abhängigkeit  $K_{\text{Fe}}-C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  beim Strömen sowie im Ruhezustand kann vorausgesetzt werden, daß selbst bei sehr hohen Korrosionsgeschwindigkeiten unter Strömungsbedingungen die Korrosion in Gegenwart einer Salz- (Sulfat-) passivschicht verläuft. Diese Schicht kann im wesentlichen als  $\text{FeSO}_4$  mit verschiedener Hydratationsstufe in Abhängigkeit von  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  charakterisiert und ihre von der Zusammensetzung abhängige Löslichkeit als für die Geschwindigkeit der Korrosion entscheidend angesehen werden.

Im Bereich des Maximums der Korrosionsgeschwindigkeit ist in 86% iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der Strömungseinfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit geringer als in 71% iger oder 96% iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wodurch auf die Verminderung der Beteiligung der Transportvorgänge an der Reaktionsführung hingedeutet wird. Dies ist mit Rücksicht auf den

Umstand verständlich, daß durch das Löslichkeitsanwachsen der Sulfatschicht in der Säure von dieser Konzentration gegenüber ihrer Löslichkeit in 71%iger und 96%iger  $H_2SO_4$  ein solches Anwachsen der Abstoßungsgeschwindigkeit des Reaktionsproduktes verursacht wird und daß sich an der Senkung der Korrosionsgeschwindigkeit bereits mehr die eigentliche anodische Elektrodenreaktion der Eisenionisierung beteiligen kann und sich der Anteil der Transportvorgänge an der Reaktionsführung verringert. Analog kann auch der geringere Strömungseinfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen ( $45-65^\circ C$ ) erklärt werden, wo zufolge der höheren Löslichkeit des Reaktionsproduktes wiederum seine schnellere Abstoßung und damit eine geringere Beteiligung der Transportvorgänge an der Reaktionsführung ermöglicht wird. Dies wird auch in Abb. 2 bestätigt, in der die Werte aus Abb. 1a, b in den der Arrhenius-Gleichung entsprechenden Koordinaten angeführt sind. Die aus diesen Geraden abgelesene scheinbare Aktivierungsenergie ist mit Rücksicht auf den überwiegenden Diffusionscharakter der die Korrosion bei unter  $40^\circ C$  liegenden Temperaturen leitenden Vorgänge tatsächlich niedriger als bei höheren Temperaturen ( $2,7$  bis  $5,6$  kcal/mol gegenüber  $3,1-6,9$  kcal/mol), wo sich die Diffusionsvorgänge weniger geltend machen und wo sich der Anteil der Elektrodenreaktion mit der vorausgesetzten höheren Aktivierungsenergie an der Lenkung des Vorgangs erhöht. Die höheren Werte der scheinbaren Aktivierungsenergie für die unbeweglichen Lösungen ( $10,2-13,3$  kcal/mol bei unter  $10^\circ C$  liegenden Temperaturen und  $11,2$  bis  $13,9$  kcal/mol bei unter  $40^\circ C$  liegenden Temperaturen) kann mit der ungenügenden

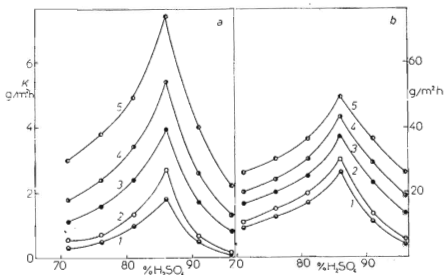


ABB. 1

Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffstahls von der  $H_2SO_4$ -Konzentration

a) Im Ruhezustand für verschiedene Temperaturen: 1 25, 2 35, 3 45, 4 55, 5  $65^\circ C$ ; b) bei der Rotation 1000 Umdr./min für verschiedene Temperaturen. Temperaturaufzeichnungen, siehe Abb. 1a.

Näherung der im Ruhezustand gemessenen Werte an den stabilisierten Zustand des untersuchten Systems erklärt werden. Wie aus Abb. 2 desweiteren ersichtlich ist, zeigt die Korrosionsgeschwindigkeit im Bereich der höheren Temperaturen (45 bis 65°C) sowohl im Ruhezustand als auch in Bewegung eine etwas andere Abhängigkeit von der Temperatur. Wie in Übereinstimmung mit den Angaben<sup>4</sup> für 96%ige  $H_2SO_4$  bestätigt wurde, ist das Anwachsen der Korrosionsgeschwindigkeit mit der Temperatur für unter 40°C liegende Temperaturen niedriger als für über 40°C liegende, u.zw. auch für die übrigen Konzentrationen. Diese Beobachtung hängt, wie bereits von Toušek und Pražák für 96%iges  $H_2SO_4$  gezeigt wurde, wiederum mit der  $FeSO_4$ -Löslichkeit in konzentriertem  $H_2SO_4$  zusammen. Ähnlich läßt sich die sprunghafte Änderung der Korrosionsgeschwindigkeit mit der Temperatur erklären.

Wie sämtliche erwähnten Ergebnisse zeigen, beteiligen sich an der Transportlenkung der Reaktion lediglich  $Fe^{2+}$ -Ionen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Novakovskij und Mitarbeitern<sup>11,12</sup>, von denen festgestellt wurde, daß von Eisen in konzentrierten Schwefelsäurelösungen die Korrosion in Zusammenhang mit Anhäufung von  $FeSO_4$  bei der Korrosion im geschlossenen System unterdrückt wird. Es kann also vorausgesetzt werden, daß gerade die Bildung und der Transport dieses Salzes im gelösten Zustand sich an der Lenkung der Korrosionsgeschwindigkeit beteiligen. Bei dieser Vorstellung wird allerdings damit gerechnet, daß dieses Salz bei höheren Temperaturen ein anderes Löslichkeitsprodukt und auch eine andere Löslichkeitsabhängigkeit von  $C_{H_2SO_4}$  aufweist. Insofern es sich um den Einfluß des

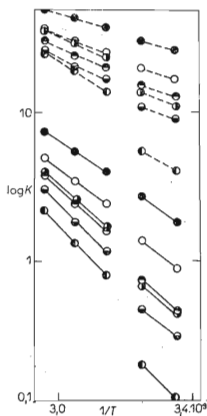


ABB. 2

Temperaturabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von Kohlenstoffstahl im Ruhezustand (voll ausgezogene Linien) und bei der Rotation 1000 Umdr./min (Strichpunktlinien) für  $H_2SO_4$ -Lösungen von verschiedener Konzentration

(○ 71, ● 76, ○ 81, ● 86, ○ 91, ● 96%).

FeSO<sub>4</sub> bzw. Fe<sup>2+</sup> Gehaltes handelt, kann die Erhöhung seines Gehaltes in konzentrierten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen zur Änderung des Leitvorgangs führen. Wie von Novakovskij und Levin<sup>11</sup> gezeigt wurde, ist in konzentrierten, mit FeSO<sub>4</sub> gesättigten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen der Strömungseinfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit geringfügig, wodurch auf eine geringe Beteiligung der Transportvorgänge auf die Reaktionslenkung hingedeutet wird. Dies ist begreiflich, da der bereits erwähnte Unterschied der Fe<sup>2+</sup>-Konzentrationen bei der Metalloberfläche und im Innern der Lösung (Triebkraft des Diffusionsvorgangs) den Nullwert aufweist. Unter diesen Bedingungen ist als Leitvorgang wahrscheinlich die chemische Reaktion zwischen der passiven Schicht und der aggressiven Lösungskomponente anzusehen. Will man daher im angeführten System das Geltungsausmaß der Transportvorgänge in Abhängigkeit von der Löslichkeitsänderung der Sulfatschicht mit der Säurekonzentration und der Temperatur untersuchen, muß mit Lösungen von niedrigem und ungefähr gleichem Gehalt an Fe<sup>2+</sup>-Ionen gearbeitet werden. Dieses Erfordernis wurde von uns erfüllt, und zwar auf Grund der Werte der im Verlauf der Korrosionsversuche entstandenen Fe<sup>2+</sup>-Ionenkonzentrationen, wobei diese Werte für die Messungen mit der kürzesten und längsten Versuchsdauer aus den durch Integration der Zeitabläufe  $R_p$  bei diesen Messungen ermittelten Gewichtsabnahmen berechnet wurden. Die entsprechenden

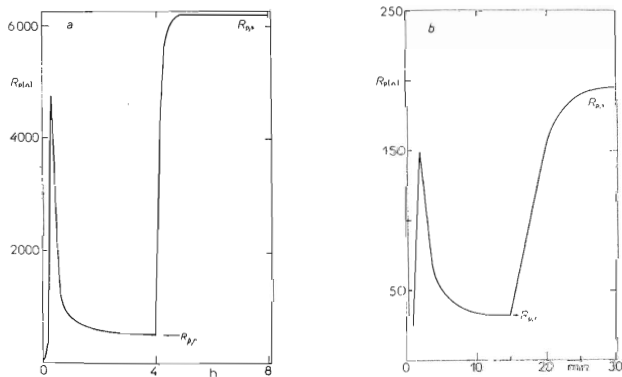


ABB. 3

Zeitablauf  $R_p$  am Kohlenstoffstahl in 96% igem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei der Temperatur von 25°C bei der Rotation 1000 Umdr./min (bis zum Wert  $R_{p,r}$ ) und nach ihrem Abschalten

a) 96%iges H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25°C, b) 86%iges H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 65°C.

TABELLE II

Werte der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionenkonzentration, die dem augenblicklichen Zeitpunkt entspricht, in dem die  $R_p$ -Werte abgelesen werden, welche zum Unterscheiden der Korrosionsgeschwindigkeit während des Strömens und im Ruhezustand verwendet wurden (berechnet aus Abb. 3a,b)

Korrosionsmittel	$C_{\text{Fe}^{2+}}$ , g/ml entstanden während der Rotation	$C_{\text{Fe}^{2+}}$ , g/ml entstanden im Verlauf der Gesamtmessung
86% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 65°C	$8 \cdot 10^{-7}$	$10,47 \cdot 10^{-7}$
96% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 25°C	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$10,115 \cdot 10^{-7}$

Zeitabläufe  $R_p$  sind für diese zwei Messungen in Abb. 3a,b angeführt, in denen auch die bei der Rotation und im Ruhezustand ( $R_{p,r}$  und  $R_{p,s}$ ) abgelesenen und zur Feststellung der Unterscheidung des Korrosionsgeschwindigkeitsgrades unter der Bedingung der Strömung und des Ruhezustands verwendeten  $R_p$ -Werte kenntlich gemacht sind. Die für diese  $R_p$ -Werte berechneten  $C_{\text{Fe}^{2+}}$ -Werte sind in Tabelle II angeführt. Wie sich aus Tabelle II ergibt, wurde der Einfluß des  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ -Wertes und der Temperatur tatsächlich bei niedrigem und praktisch gleichem  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionengehalt untersucht. Diesen Bedingungen entspricht auch der experimentell ermittelte, sehr hohe Grad der Unterscheidung der Korrosionsgeschwindigkeit. In Abb. 4 ist das Verhältnis der Korrosionsgeschwindigkeit bei der Strömung (1000 Umdr./min) und im Ruhezustand  $K_r/K_s$  in Abhängigkeit von  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  bei Temperaturen von 25, 35, 45, 55 und 65°C ausgedrückt. Dieses Verhältnis erreicht Werte bis 33 : 1. Die Ursache ist im Versuchsverlauf zu erblicken. Die zuerst beim Strömen und dann im

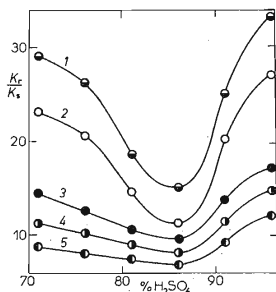


ABB. 4

Verhältnis der Korrosionsbeschleunigung von Kohlenstoffstahl bei der Strömung  $K_r/K_s$  in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen

Temperaturaufzeichnung in Abb. 1.

Ruhezustand durchgeführten Messungen ermöglichen verhältnismäßig schnell einen beinahe stationären Zustand zu erreichen. Auf diese Tatsache deutet auch der Zeitablauf  $R_p$  im Messungsverlauf hin (Abb. 3 und 3a,b). Gleichzeitig muß in Betracht gezogen werden, daß die Bedingungen für die Kristallisation und die Bildung eines zusammenhängenden Überzugs der Sulfatschicht an der Rotationselektrode schlechter sind als in den früher bei der Untersuchung des Strömungseinflusses in diesem System verwendeten Zirkulationsapparaturen. Wie aus Abb. 4 geschlossen werden kann, sind vom Gesichtspunkt der Korrosionsbeschleunigung bei der Strömung von den untersuchten Lösungen die mit 96% und 71%  $H_2SO_4$  bei der Temperatur von 25°C, also die Lösungen mit den niedrigsten Löslichkeiten der Sulfatschicht, am gefährlichsten. Dies steht in Übereinstimmung mit dem vorausgesetzten Mechanismus der Korrosion von Eisen in konzentrierter Schwefelsäure.

## LITERATUR

1. Fontana M. G., Greene N. D.: *Corrosion Engineering*. Mc-Graw Hill, New York 1967.
2. Hines J. G., Williamson R. C.: *Corrosion Sci.* 4, 201, 245 (1964).
3. Fisher O., Brady J. F.: *Corrosion* 19, 37 (1963).
4. Toušek J., Pražák M.: diese Zeitschrift 31, 1429 (1966).
5. Novakovskij V. M.: *Ž. Prikl. Chim.* 25, 325 (1952).
6. Levich V. G.: *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall, New York 1962.
7. Riddiford A. C.: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 4. Interscience, New York 1966.
8. Eremliaš B., Pražák M.: *Corrosion Sci.* 13, 907 (1973).
9. Pražák M., Eremliaš B., Kárníková E.: Výzkumná zpráva SVÚM 65/1968.
10. Seidell A., Linke W. F.: *Solubilities Inorganic and Metall-Organic Compounds*. Van Nostrand, New York 1958.
11. Novakovskij V. M., Levin A. I.: *Dokl. Akad. Nauk UdSSR* 94, 1113 (1954).
12. Novakovskij V. M.: *Chim. Promyšlennost* 4, 59 (1960).

Übersetzt von K. Grundfest.