

Untersuchungsbericht 2/2020

Titel: Korrosionsprüfung von Phosphorsäureestern

Zielsetzung: Test der Wirkung von 3 überarbeiteten Produkten der Firma Schärer & Schläpfer hinsichtlich eines effektiven Korrosionsschutzes für niedrig legierten Stahl (100Cr6) bei 3 unterschiedlichen pH-Werten.

.....
Dr. Wolfgang Rauh

Ort / Datum München, 14. Juni 2020

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung

1.1. Geltende Normen

2. Materialien

2.1. Ansatz der Prüflösungen

2.2. Testwerkstoff

2.3. Vorbereitung der Probenkörper für den Tauchversuch

3. Korrosionsuntersuchungen

3.1. Tauchversuch zur Bestimmung der flächenbezogenen Massenverlustrate

3.1.1. Kurzbeschreibung des Verfahrens

3.1.2. Durchführung der Messung

3.1.3. Auswertung und Dokumentation

4. Auswertung

4.1. Probenpräparation

4.2. Untersuchung zum Einfluss der Dosierung auf die Lochbildung

4.3. Verhalten der Phosphorsäureester bei Standardbedingungen

4.3.1. Neoxalin DEC 42

4.3.2. Neoxalin LH 42

4.3.3. Neoxalin LH 42 spez

4.4. Verhalten der Phosphorsäureester bei Standardbedingungen

4.4.1. Neoxalin DEC 42

4.4.2. Neoxalin LH 42

4.4.3. Neoxalin LH 42 spez

5. Zusammenfassung

1 Einführung

Zur Bewertung der Korrosionsgefährdung von metallischen Werkstoffen gibt es eine Reihe verschiedenster Techniken, Verfahren und Normen. Sie lassen sich ganz grob in folgende Kategorien einteilen:

- A) Elektrochemische Verfahren wie die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven und Cyclovoltammogrammen und sowie Impedanzmessungen.
- B) Bestimmung des Massenverlustes von Werkstoffen im Tauchversuch als Funktion der Zeit mit Berechnung der flächenbezogenen Massenverlustrate.
- C) Untersuchungen von oberflächlichen Schutzschichten in Salznebelkammern.
- D) Schnelltest und Tüpfelversuche.

Jedes dieser Untersuchungsverfahren kann zu effektiven Bewertungen von Korrosionsvorgängen dienen. Alle diese Versuche benötigen jedoch ganz exakte Randbedingungen, denn die Korrosionsvorgängen können sich schon bei minimalen Veränderungen in den Versuchsbedingungen deutlich verändern.

Betrachtet man die geplante Anwendung von Phosphorsäureestern in wässrigen Medien sind folgende Randbedingungen wichtig und bei einer generellen Bewertung zu beachten:

1. Das zu schützende Metall
2. Der pH-Wert bei dem der Kontakt mit der wässrigen Lösung stattfindet
3. Die Temperatur während der Anwendung
4. Der Einfluss eventuell vorhandener korrosiver Ionen im Kontaktmedium und
5. Die wirtschaftlich sinnvolle Einsatzkonzentration der Korrosionsinhibitoren.

Das bei einer Voruntersuchung im November 2019 entwickelte Prüfverfahren für Tauchtests gestattet Variationen vom metallischen Werkstoff, dem pH-Wert, der Temperatur und Konzentrationsänderungen korrosiver Ionen und der Korrosionsinhibitoren.

Die vorliegende Untersuchung erfolgte nur als reine Tauchtests und erweitert die Ergebnisse der Voruntersuchung vom April 2020 um die Resultate der kundenfreundlich überarbeiteten Produkte mit identischen Bezeichnungen, jedoch stark unterschiedlichem Aussehen und der Konsistenz. Nachdem bei 2 Produkten im alkalischen Bereich kritischer Lochfraß auftrat (s.u.), war es notwendig zu unterscheiden, ob dieser Effekt auf das Produkt oder die Dosierung des Produktes zurückzuführen ist.

2 Materialien

2.1 Untersuchungslösung für die Prüfung

In den Voruntersuchungen vom November 2019 hatte sich gezeigt, dass eine Wasserqualität, die 25 ppm Chlorid, 50 ppm Sulfat und 20 ppm Nitrat bei einer Härte von 10° dH und einem Molverhältnis von Calcium zu Magnesium von 1,5 enthält, gut geeignet ist, um Unterschiede im Korrosionsverhalten beim Zusatz verschiedener Korrosionsinhibitoren erkennen zu können. Diese Lösung ist durch die Zugabe geringer Mengen von Natronlauge bzw. Zitronensäure auf die zu prüfenden pH-Werte einstellbar.

Die vorliegende Untersuchung ist bei **pH-Werten von 5, 7 und 10** durchgeführt worden.

2.2 Testwerkstoff

Für die vorliegende Untersuchung ist ein im industriellen Einsatz sehr häufig verwendeter hochfester niedriglegierter Stahlwerkstoff (100Cr6) benutzt worden.

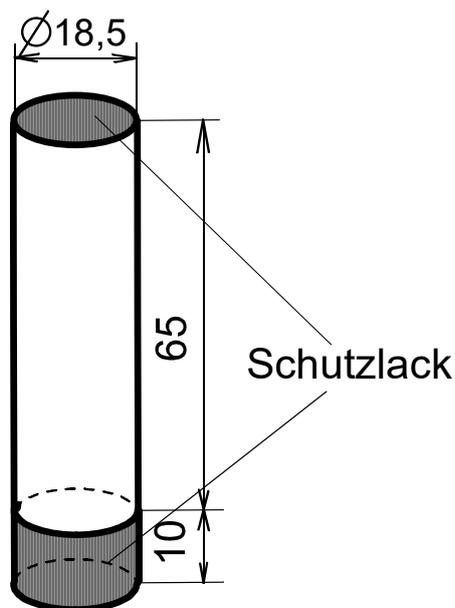


Abb. 1: Proben für Tauchversuche

Werkstoffspezifikation Stahl 100 Cr 6 GKZ

Niedriglegierter Kaltarbeitsstahl 100 Cr 6 GKZ (geglüht auf kugelförmige Carbide)
Werkstoff-Nr. 1.2067 nach DIN 17230 (ASTM A 295-70 - 52100)
Lieferzustand: Rundmaterial Ø 20 mm, nicht gehärtet.

2.3 Vorbereitung der Probenkörper für den Tauchversuch:

Die Tauchversuche sind zylindrische Proben $\varnothing 18,5 \pm 0,5 \times 65$ mm erfolgt, deren Zylindermantelfläche auf eine maximale Rauhtiefe von $1,5 \mu\text{m}$ geschliffen ist.

Probenvorbereitung nach dem Anschliff:

- Reinigung mit destilliertem Aceton 5 min im Ultraschallbad.
- Reinigung mit 2-Propanol p.A. 5 min im Ultraschallbad.
- Abspülen mit Deionat.
- Warmlufttrocknung.
- Bestimmung der Masse wird mit einer Genauigkeit von 0,1 mg
- Abgedecken der Stirnflächen und der Einspannlänge von 10 mm mit galvanotechnischem Schutzlack.

3 Korrosionsuntersuchungen

3.1 Tauchversuch zur Bestimmung der flächenbezogenen Massenverlustrate

3.1.1 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Zur Bestimmung der flächenbezogenen Massenverlustrate werden zylindrische Stahlproben aus 100 Cr 6 GKZ der jeweils untersuchten Lösung über einen Zeitraum von 7 Tagen ausgesetzt. Das vorgeschlagene Verfahren simuliert die Verwendung der Untersuchungslösung über einen Zeitraum von einer Woche, wobei während der ersten 5 Tage (Montag bis Freitag) jeweils ein Austausch der Lösung nach 24 Stunden Kontakt erfolgt, während in den letzten 2 Tagen (Wochenende) die Lösung unverändert auf die Metallprobe einwirkt. Gleichzeitig ist die Korrosionsmesszelle so konstruiert, dass Bereiche mit hoher Turbulenz, als einem ständigen Ersatz von verwendetem Korrosionsinhibitor, als auch Bereiche mit sehr geringer Turbulenz geprüft gezielt geprüft werden können. Das Tauchbad wird thermostatisiert, gerührt und mit Luft gesättigt (Abb.2).

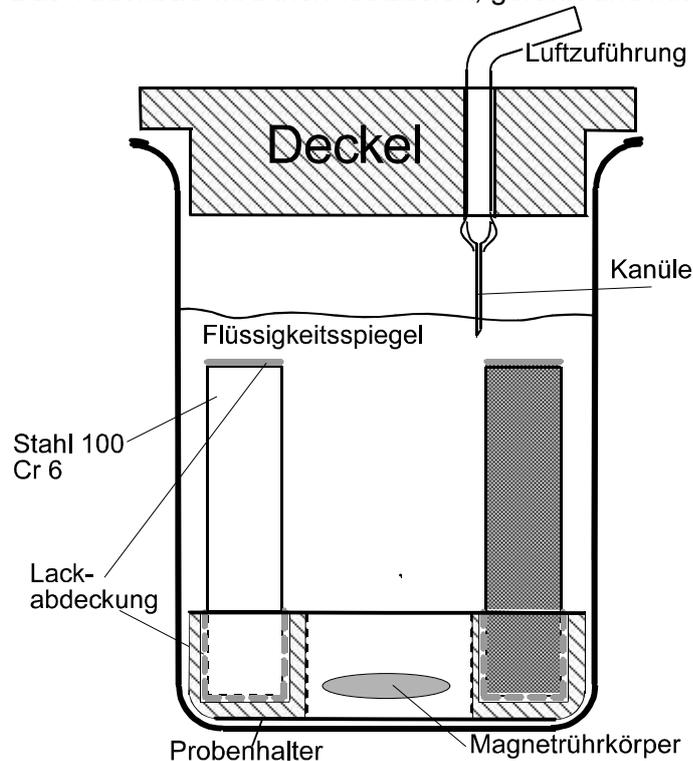


Abb. 2: Meßzelle für Tauchversuche

Die Messungen erfolgen bei $22\text{ °C} \pm 1\text{ K}$.

Bestimmt werden

- Die flächenbezogene Massenverlustrate in mg/cm^2 nach 7 Tagen.
- Die Art der auftretenden Korrosion.

Korrosionsuntersuchungen

3.1.2 Durchführung der Messungen

Die vorbereiteten Stahlproben (entfettet, vermessen, gewogen, lackiert) werden in den Probenhalter eingesetzt.

In jedes Becherglas werden 2 Proben jeweils einer Werkstoffsorte eingesetzt.

Die Bechergläser (800 ml, breite Form) werden mit Magnetrührkörpern versehen, mit 650 ml der Untersuchungslösung gefüllt und mit einem Kunststoffdeckel (Abb. 2) verschlossen.

Anschließend wird ein Luftschlauch mit aufgesetzter Kanüle so in den Deckel eingesetzt, daß die Kanüle 20 mm in die Lösung eintaucht; Luft und Magnetrührer werden eingeschaltet und das Luftvolumen auf 150 ml/Minute reguliert. Die Luft ist vor Einleitung in die Versuchseinrichtung in einer Waschflasche mit Fritteneinsatz zu befeuchten. Die Rührgeschwindigkeit beträgt 300 U/min, die Temperatur 22 °C.

Die zu untersuchende Lösung wird während der ersten 5 Tage nach jeweils 24 h gewechselt. Bei den Tagen 6 und 7 erfolgt kein Austausch der Lösung.

Nach Ablauf von 7 Tagen werden die Proben entnommen, durch Bürsten mit einer Bürste mit Kunststoffborsten von lose anhaftenden Korrosionsprodukten befreit, der Schutzlack entfernt, die Probe mit Deionat und 2-Propanol gespült, im Warmluftstrom getrocknet und der Massenverlust Δm durch Wägung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg bestimmt.

Durch Untersuchung der Probenoberfläche mit dem Mikroskop wird die Art des korrosiven Angriffs festgestellt.

3.1.3 Auswertung und Dokumentation

- Angabe der flächenbezogenen Massenverlustraten in mg/cm^2 nach 7 Tagen
- Beschreibung der Art des korrosiven Angriffs (z.B. Lochkorrosion, Muldenkorrosion, flächige Korrosion)

Die Probenkörper sind nach Abschluß der Untersuchungen trocken aufzubewahren. Die Originalprotokolle der Tauchversuche und die Originaldaten der elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen sind aufzubewahren.

4 Auswertung

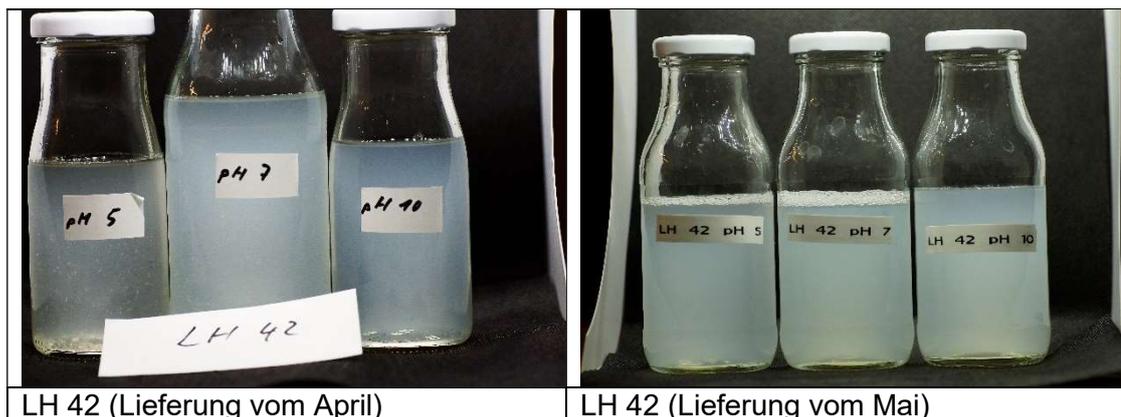
4.1 Probenpräparation

Als Ergebnis der Vorversuche im November 2019 ist die folgende Vorgehensweise bei der Probenpräparation gewählt worden:

1 ml der zu untersuchenden Substanz wird in 9 ml Butyldiglykol gelöst. Dabei gab es bei allen Produkten keine Löseprobleme. Diese vorgelöste Probe wird vollständig in 2,5 Liter des in Kap. 2.1 beschriebenen Prüfwassers eingebracht. Diese Einbringung führt bei Produkten mit eingeschränkter Wasserlöslichkeit zu einer Dispergierung bzw. zur Lösung bis zur maximal möglichen Konzentration im Wasser.

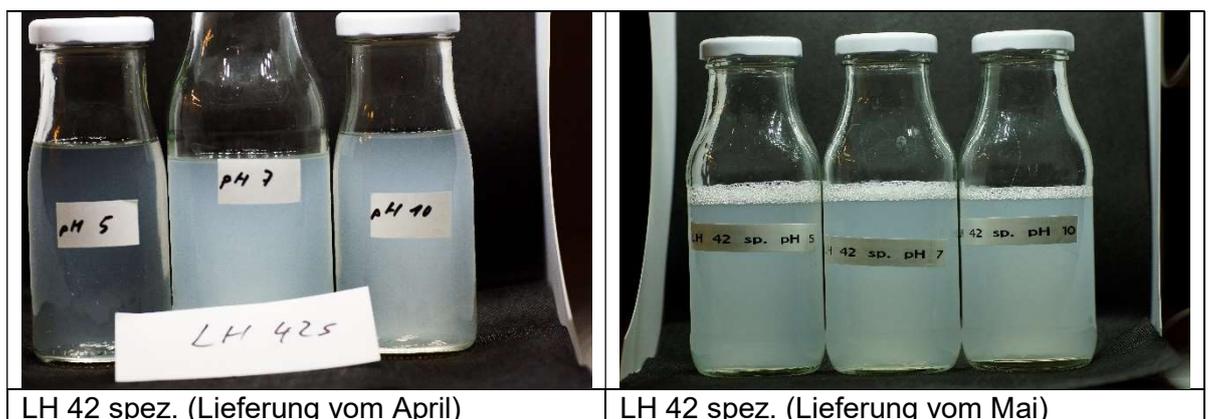
Die niedrige Konzentration der Phosphorsäureester von 0,025% erlaubte eine gute Unterscheidung in der Inhibierungswirkung und führte parallel dazu nur zur geringen Schaumbildung während des beüfteten Tauchversuchs.

Bei den vorliegenden Versuchen zeigten sich z.T. deutliche Eintrübungen der Untersuchungslösungen. Um eine erhöhte Sicherheit zu bekommen, dass tatsächlich die jeweiligen Phosphorsäureester in Lösung waren, ist bei pH-10 eine Vorlösung mit der 10-fachen Menge an Butyldiglykol erfolgt.



LH 42 (Lieferung vom April)

LH 42 (Lieferung vom Mai)



LH 42 spez. (Lieferung vom April)

LH 42 spez. (Lieferung vom Mai)

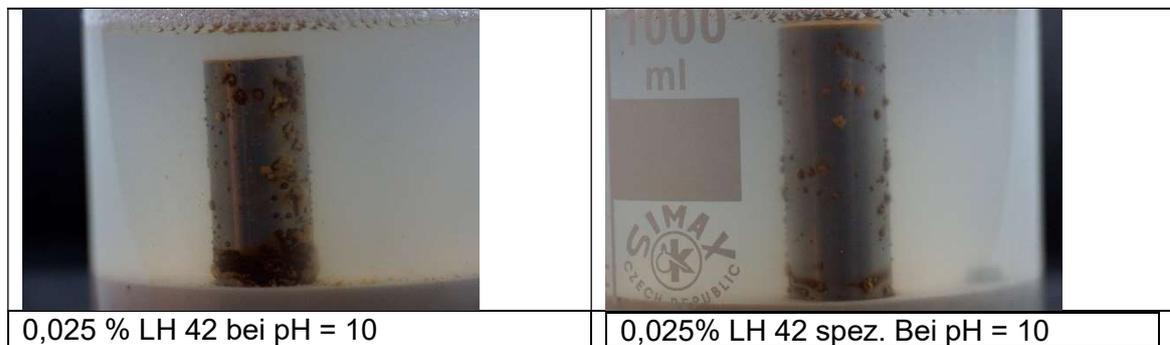


Das Löseverhalten der Produkte war besonders bei pH = 10 kritisch. Ohne die beschriebene deutlich erhöhte Menge an Lösevermittler (Butyldiglykol) war es nicht möglich selbst die sehr geringe Menge von 0,025% der Phosphorsäureester in Lösung zu bringen. Wie die obigen Bilder zeigen bleiben auch dann die Lösungen noch milchig. Dieses Verhalten zeigten beide Lieferungen, wobei die Lieferung vom Mai eher noch deutlicher zu diesem Effekt führte.

Auffällig war die geringere Schaumneigung beim Produkt LH 42 im Vergleich zu beiden anderen Produkten.

Korrosionsuntersuchungen**4.2 Untersuchung zum Einfluss der Dosierung auf die Lochbildung**

Bei den Prüflösungen mit LH 42 bzw. LH 42 spez. die auf den pH-Wert 10 eingestellt waren, zeigte sich bei der Untersuchung vom April bereits nach einem Tag eine Tendenz zum Lochfraß, die sich im Lauf des Untersuchungszeitraums massiv verstärkte.

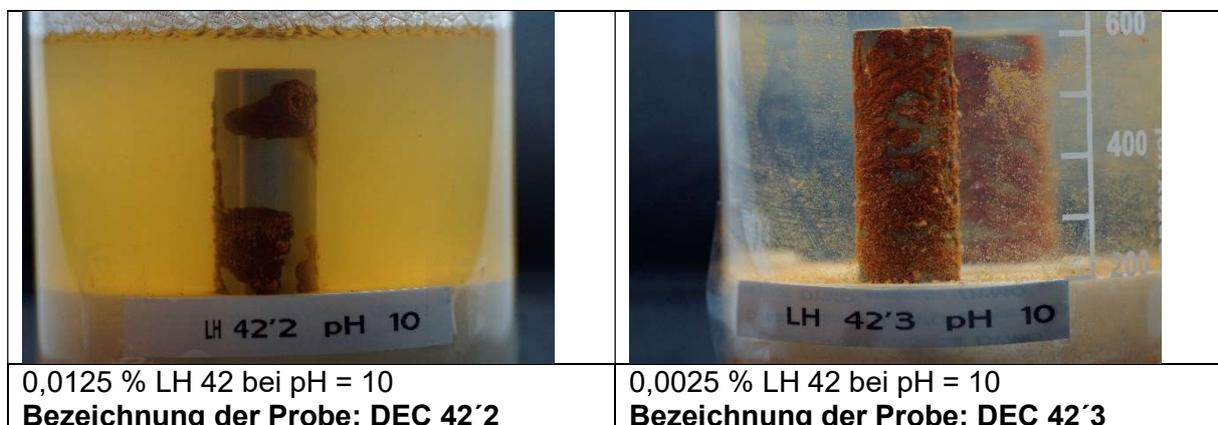
**Bilder aus dem Prüfbericht vom April**

Nachdem im Prüfbericht vom April darauf hingewiesen worden ist, dass dieser Effekt möglicherweise bei veränderten Inhibitorkonzentrationen verschwindet, ist dies im Rahmen der vorliegenden Untersuchung detailliert geprüft worden. Auf Grund der schlechten Löslichkeit und der hohen Wahrscheinlichkeit des Auftretens dieses Effektes bei einer Überdosierung des Korrosionsinhibitors sind dabei folgende Lösungen mit geringeren Konzentrationen bei pH=10 verwendet worden:

1. Halbierte Konzentration, d.h. 0,0125 %
2. Verringerung auf 10% der Ausgangskonzentration, d.h. 0,0025%.

Auch bei diesen Geringen Konzentrationen ist durch eine erhöhte Zugabe von Butyldiglykol die Löslichkeit erhöht worden.

Das Verhalten der Tauchproben war bei den niedrigen Konzentrationen erwartungsgemäß sehr unterschiedlich und deutete bei den Produkten LH 42 und LH 42 spez. auf eine höhere Korrosivität hin. Ein eventuell möglicher Rückgang des Lochfraßes konnte nicht festgestellt werden.



Korrosionsuntersuchungen

	
0,0125 % LH 42 bei pH = 10 Bezeichnung der Probe: LH 42'2	0,0025 % LH 42 bei pH = 10 Bezeichnung der Probe: LH 42'3

Bei dem Produkt LH 42 spez. setzte Die flächige Korrosion im Vergleich zum LH 42 etwas verzögert ein, führte aber beim Endergebnis beim Vergleich mit dem Produkt LH 42 zu Differenzen im Fehlerbereich.

Das Produkt DEC 42 unterschied sich deutlich von beiden Produkten LH 42 und LH 42 spez. Hier war ein signifikanter Schutz noch bei halbiertes Konzentration im Vergleich zur Standardkonzentration feststellbar.

	
0,0125 % DEC 42 bei pH = 10 Bezeichnung der Probe: DEC 42'2	0,0025 % DEC 42 bei pH = 10 Bezeichnung der Probe: DEC 42'3

Fazit:

Die bei den Untersuchungen mit der Standardkonzentration im April festgestellte Lochbildung ist nicht durch lokale Konzentrationsgradienten der jeweiligen Korrosionsinhibitoren induziert. Sie ist auf mangelnden Schutz zurückzuführen. Der Korrosionsschutz durch das Produkt DEC 42 ist bereits bei niedrigeren Konzentrationen als bei den Produkten LH 42 und LH 42 spez. wirksam.

Korrosionsuntersuchungen

4.3 Verhalten der Phosphorsäureester bei Standardbedingungen

4.3.1 Neoxalin DEC 42

Testresultat	Massenabtragsrate (mg/cm ²) April	Massenabtragsrate (mg/cm ²) Juni	Probenoberfläche
DEC 42 pH 5	0,5	0,06	Helle glänzende Oberfläche, ganz minimaler Angriff an einer Stelle mit geringer Turbulenz
DEC 42 pH 7* (*Resultat vom Nov. 2019)	0	0,31	Helle glänzende Oberfläche, minimaler Angriff an einer Stelle mit geringer Turbulenz
DEC 42 pH 10	0,03	0,25	Helle glänzende Oberfläche, Angriff an einer Stelle mit geringer Turbulenz

4.3.2 Neoxalin LH 42

Testresultat	Massenabtragsrate (mg/cm ²) April	Massenabtragsrate (mg/cm ²) Juni	Probenoberfläche
LH 42 pH 5	0,1	0,00	Mattierte Oberfläche des Stahls, Angriff an einer Stelle mit geringer Turbulenz, Muldenkorrosion, Lochfraß
LH 42 pH 7	0,2	0,16	Helle glänzende Oberfläche, minimaler Angriff an einer Stelle mit geringer Turbulenz
LH 42 pH 10	0,1	0,9	Helle glänzende Oberfläche, Tendenz zum Lochfraß

4.3.3 Neoxalin LH 42 spez

Testresultat	Massenabtragsrate (mg/cm ²) April	Massenabtragsrate (mg/cm ²) Juni	Probenoberfläche
LH 42 spez pH 5	0,53	0,25	mattierte Oberfläche, Lochfraß
LH 42 spez pH 7	0	0,34	Helle glänzende Oberfläche, 2 minimale Stellen mit Lochfraß
LH 42 spez 10	0,06	0,81	Helle glänzende Oberfläche, merkliche Tendenz zum Lochfraß

4.4 Verhalten der Phosphorsäureester bei reduzierten Konzentrationen

4.4.1 Neoxalin DEC 42

Testresultat	Massenabtragsrate (mg/cm ²) Juni	Probenoberfläche
0,0125 % DEC 42 pH 10	0,34	Helle glänzende Oberfläche, ganz minimaler Angriff an einer Stelle mit geringer Turbulenz
0,0025 % DEC 42 pH 10	2,46	Flächiger Angriff

4.4.2 Neoxalin LH 42

Testresultat	Massenabtragsrate (mg/cm ²) Juni	Probenoberfläche
0,0125 % LH 42 pH 10	0,15	Muldenkorrosion, Lochfraß
0,0025% LH 42 pH 10	2,81	massiver Angriff, Muldenkorrosion, Lochfraß

4.4.3 Neoxalin LH 42 spez

Testresultat	Massenabtragsrate (mg/cm ²) Juni	Probenoberfläche
0,0125% LH 42 spez pH 10	1,75	Flächiger Angriff, Lochfraß
0,0025 % LH 42 spez pH10	1,75	Flächiger Angriff, Lochfraß

5 Zusammenfassung

Mit dem im November 2019 entwickelten Musterverfahren ist der Einfluss vom pH-Wert beim Einsatz verschiedener (im Vergleich zur Untersuchung vom April 2020) optimierter Phosphorsäureester der Fa. Schäfer und Schläpfer als Korrosionsinhibitor mit einem sehr häufig in der Industrie verwendeten niedriglegierten Werkzeugstahl (100Cr6) untersucht worden.

Alle geprüften Produkte führten bereits bei äußerst niedrigen Konzentrationen zu einem sehr geringen Massenabtrag beim Stahl 100 Cr 6 GKZ.

Besonders wirksam ist das Produkt DEC 42, das sogar noch bei einer deutlich niedrigeren Konzentration eine sehr wirksame Schutzwirkung hat.

Die Ergebnisse mit den überarbeiteten Produkten sind bei den pH-Werten 5 und 7 im Fehlerbereich zu den im April geprüften Chargen.

In den Prüflösungen bei pH=10 ist ein geringfügig höherer Massenabtrag feststellbar. Es ist allerdings bei diesem pH-Wert nicht eindeutig erkennbar, ob die Differenz durch das kritische Löseverhalten oder das Produkt selbst entsteht.

Bei der Untersuchung vom Produkt Neoxalin LH 42 ist eine verringerte Schaumbildung aufgefallen. Es wird empfohlen die Schaumbildung von allen Produkten einmal exakt zu messen. Sie ist bei engen Anwendungen nicht erwünscht. Eine geringe Schaumneigung ist somit durchaus ein nicht unwichtiges Kundenargument.

Die Löslichkeit der überarbeiteten Produkte in Wasser war kritisch und mit den Proben aus dem April vergleichbar, beim DEC 42 etwas höher. Ohne einen Zusatz von einem geeigneten Lösevermittler wird es kaum möglich sein, sie in zu schützende Lösungen einzubringen.

Die Stahlproben nach dem Tauchversuch liegen dem Bericht bei.

Die zur Erweiterung der Ergebnisse gewünschte Prüfung der Wirkung der Produkte auf Aluminium und Messing ist in der Vorbereitung. Es hat sich gezeigt, dass die bisherigen Prüfbedingungen nicht für Aluminium und Messing unverändert anwendbar sind. Die für die Anpassung notwendigen Voruntersuchungen laufen noch.