

Das Korrosionsverhalten des Aluminiums als Werkstoff in der chemischen Industrie

Von Dr. E. Z u r b r ü g g

Forschungslaboratorium der AIAG, Neuhausen

Einleitung

Bei der Werkstoffwahl im Apparate- und Behälterbau spielt die chemische Widerstandsfähigkeit des Baustoffes meistens die ausschlaggebende Rolle. Hängt doch von ihr sowohl die Reinheit und damit die Qualität des erzeugten Produktes als auch die Lebensdauer des Apparates und damit oft die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens für dieses Produkt ab. Aluminium hat sich in vielen Zweigen der chemischen Industrie seit Jahren bewährt. Neben seiner hohen Korrosionsbeständigkeit schätzt man hier auch seine leichte Verarbeitbarkeit (Verformbarkeit und Schweißbarkeit), sein kleines spezifisches Gewicht, seine hohe Wärmeleitfähigkeit, die Farblosigkeit seiner Salze sowie die mechanische Festigkeit besonders seiner Legierungen. Alle die chemischen Stoffe, für die Aluminium als Werkstoff erfahrungsmäßig verwendbar ist, können an dieser Stelle nicht aufgezählt werden. Ebenso unmöglich ist es, hier die Ergebnisse der zahlreichen durchgeführten Laboratoriumsversuche über das Verhalten des Aluminiums gegenüber bestimmten Chemikalien mitzuteilen. Es werden deshalb im folgenden nur allgemeine Gesichtspunkte über das chemische Verhalten des Aluminiums und seiner Legierungen erörtert.

Die natürliche Oxydhaut

Trotzdem Aluminium ein sehr reaktionsfähiges Metall ist — man beachte die hohe Bildungswärme

seines Oxydes ($2\text{Al} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 = 398\text{ kcal}$) sowie seine Stellung in der elektrolytischen Spannungsreihe — zeichnet es sich durch eine über Erwarten hohe chemische Widerstandsfähigkeit aus. Diese wertvolle Eigenschaft erklärt man sich durch eine sich bei Gegenwart von Sauerstoff oder auch sauerstoffhaltigen Stoffen (wie Wasser) in kürzester Zeit bildende, dichte, wasserunlösliche, $0,02\text{--}0,05\ \mu$ dichte Oxydhaut, die das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Durch sie wird das Aluminium auch passiviert, was zur Folge hat, daß Aluminium in neutralen und auch schwach sauren Elektrolyten sich als wesentlich edler erweist, als nach seinem Normalpotential zu erwarten wäre. In neutraler, durchlüfteter Kochsalzlösung z. B. ist Aluminium um ca. 300 mV edler als Zink und etwa gleich edel wie Kadmium. Dagegen bildet es im gleichen Elektrolyten im Element Al-Cr die Lösungselektrode, da Chrom ebenfalls durch die Ausbildung einer passivierenden Oxydschicht in der Spannungsreihe nach der edleren Seite hin verschoben wird.

Künstlich erzeugte Oxydschichten

Die Erkenntnis der hervorragenden Schutzwirkung der natürlichen Oxydhaut gab schon vor langem Anlaß zu Versuchen, diese Oxydhaut künstlich zu verstärken. Diese führten zu einem vollen Erfolg, und man verfügt heute über zahlreiche in die Praxis eingeführte Verfahren zur Erzeugung künstlicher Oxyd-

schichten auf Aluminium und Aluminium-Legierungen. Sie lassen sich in zwei Gruppen unterscheiden:

1. die chemischen Oxydationsverfahren,
2. die elektrolytischen oder anodischen Oxydationsverfahren.

Das bekannteste chemische Verfahren ist das MBV-Verfahren, bei welchem die Aluminiumoberfläche mit einer ca. 95° C warmen, wässrigen Lösung von 5 % Natriumkarbonat + 1,5 % Natriumchromat während ca. 10 Minuten behandelt wird (kleinere Gegenstände werden zur Behandlung in das heiße Oxydationsbad eingetaucht, innen zu oxydierende Behälter mit der MBV-Lösung gefüllt und Rohrleitungen mit der heißen Lösung durchpumpt). Der MBV-Überzug ist etwa 2 μ dick, hat graue bis graugrüne Farbe und besteht aus Aluminiumoxyd und Chromoxyd und deren Hydraten.

Bei der elektrolytischen Oxydation wird das Aluminium in einem geeigneten Elektrolyten unter Stromdurchgang oxydiert. Der für die Oxydation des Aluminiums erforderliche Sauerstoff wird beim Oxydationsvorgang in der elektrolytischen Zelle an der Anode frei und wandelt das Metall von der Oberfläche nach innen fortschreitend in Aluminiumoxyd um. Es kann sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom oxydiert werden. Bei dem am meisten angewandten GS-Verfahren arbeitet man mit Gleichstrom (G) und benützt verdünnte Schwefelsäure (S) als Elektrolyt. Unter normalen Oxydationsbedingungen (d. i. in 20prozentiger Schwefelsäure bei 20° C mit 1,5 A/dm² Stromdichte während 40 Minuten) erhält man eine Schichtdicke von etwa 15 μ .

Da die durch MBV-Behandlung und durch elektrolytische Oxydation erzeugten Schichten noch mehr oder weniger stark porös sind, erhalten sie erst nach Verschließen der Poren, z. B. durch Imprägnieren mit Wachs oder Kunstharz, ihr hohes Korrosionsschutzvermögen.

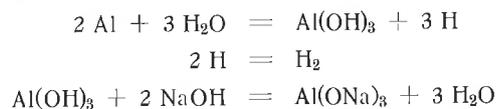
Korrosionsvorgänge

Für das Korrosionsverhalten von Aluminium und seinen Legierungen ist in erster Linie die Widerstandsfähigkeit der natürlichen (oder der künstlich verstärkten) Oxydhaut gegenüber den Angriffsmitteln maßgebend. Korrosion des Aluminiums tritt nur auf,

1. wenn die schützende Oxydschicht schneller abgelöst als wieder neu gebildet werden kann;
2. wenn die neu gebildete Schicht porös ist, oder
3. wenn die Oxydhaut von vornherein durchbrochen ist oder vom Korrosionsmittel durchbrochen werden kann.

Der erste Fall liegt bei der Einwirkung von starken Laugen, z. B. Natronlauge, vor. Diese vermögen die

natürliche Aluminiumoxydhaut und das sich neu bildende Oxyd unter Bildung von wasserlöslichem Aluminiumat zu lösen. Es spielen sich somit bei der Auflösung von Aluminium in Natronlauge folgende Vorgänge ab:



Den zweiten Fall haben wir bei der Einwirkung von wäbrigem Ammoniak auf Al. Hier entsteht eine festhaftende, aber poröse Deckschicht, die bis zur vollständigen Durchoxydation weiterwächst. Auch die Oxydationsvorgänge bei der künstlichen Verstärkung der Oxydhaut durch MBV-Behandlung und durch anodische Oxydation gehören hierher.

Der Angriff des Aluminiums durch Salzsäure ist ein Beispiel für den dritten Fall. Man muß sich vergegenwärtigen, daß handelsübliches Reinaluminium heterogene Einschlüsse von Eisenaluminid und Eisen-Silizium-Aluminid enthält, die, wo sie an der Oberfläche liegen, die Kontinuität des natürlichen Oxydfilmes unterbrechen. Die Salzsäure löst entweder die heterogenen Einschlüsse heraus, gelangt damit zum unbedeckten Aluminium und kann mit ihm in Reaktion treten, oder aber die relativ kleinen Chlorionen vermögen an der Grenzfläche zwischen Oxydhaut und dem säureunlöslichen Einschluß zum Aluminium vorzudringen und es unter Bildung von wasserunlöslichem Aluminiumchlorid zu lösen. Da die heterogenen Einschlüsse winzig klein, dafür aber äußerst zahlreich sind — es entfallen Hunderte auf 1 mm² —, so wirken sich diese unzähligen Lokalangriffe als gleichmäßige Oberflächenabtragung aus. Sind auch noch gröbere heterogene Einschlüsse in der Oberfläche, so geben sie, wenn sie edler als Aluminium sind und die Oberfläche mit einem Elektrolyt in Berührung kommt, Anlaß zu Lochfraß infolge Lokalelementbildung.

Einfluß der Verunreinigungen und Legierungsbestandteile

Aus vorstehendem leuchtet ein, daß die chemische Widerstandsfähigkeit des Aluminiums um so größer sein muß, je höher dessen Reinheitsgrad ist. Die höchste Korrosionsbeständigkeit besitzt Raffinal, d. i. elektrolytisch raffiniertes Aluminium von mindestens 99,99 % Reinheit. Die im handelsüblichen Reinaluminium vorhandenen Verunreinigungen können jedoch je nach dem einwirkenden Stoff einen sehr verschiedenen Einfluß auf das Korrosionsverhalten des Metalles haben. Während z. B. in verdünnter Salzsäure die Löslichkeit von Raffinal (99,99prozentigem Al) ungefähr tausendmal kleiner ist als die von 99,5prozentigem Aluminium, zeigen die beiden Metall-

sorten in ihrer Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure keinen ins Gewicht fallenden Unterschied.

Von den gebräuchlichen Legierungszusätzen bewirkt insbesondere das Kupfer eine starke Verminderung der Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums, wobei schon Cu-Gehalte unter 0,1 % einen wesentlichen Einfluß haben können. Ähnlich wie Kupfer wirken Nickel und Silber und in schwächerem Maße auch Eisen.

Silizium und Zink sind bis zu Gehalten von 1 % ziemlich indifferent. Hochzinkhaltige Al-Legierungen sind weniger korrosionsbeständig, dagegen besitzen siliziumreiche Al-Legierungen, wenn auch nicht die hohe chemische Widerstandsfähigkeit des Reinaluminiums, so doch noch recht gute Korrosionsbeständigkeit.

Die Aluminium-Magnesium-Legierungen sind gegen chloridhaltige Angriffsmittel (z. B. Meerwasser und Kühlsole) beständiger als Reinaluminium; auch die Löslichkeit in Alkalien wird durch einen Mg-Zusatz zum Aluminium herabgesetzt.

Ein Mangan Gehalt bis zu 1,5 % erhöht oft die Korrosionsbeständigkeit der Al-Legierungen, insbesondere wird auch durch einen Manganzusatz das Verhalten der Al-Mg-Legierungen in sauren Korrosionsmitteln etwas verbessert.

Aus diesen Feststellungen ergibt sich, daß für den chemischen Apparatebau neben Reinaluminium auch die Cu-freien Al-Legierungen Aluman, Peralumman, Anticorodal und Silafont empfohlen werden können.

Einfluß der Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung der Aluminiumlegierungen kann sich in sehr hohem Maße auf ihr Korrosionsverhalten auswirken, da von ihr der Verteilungszustand der Legierungszusätze im Metall abhängt. Durch Glühen dicht unterhalb der Solidustemperatur (je nach Legierung zwischen 450 und 550 °C) werden die Legierungsbestandteile im Aluminium größtenteils in feste Lösung und damit in eine homogene Verteilung gebracht. Schreckt man nach diesem Lösungsglühen auf Raumtemperatur ab, so bleibt der homogene Verteilungszustand, in welchem die Legierung ihre größte chemische Beständigkeit besitzt, erhalten. Bei den vergüteten (härtbaren) Al-Legierungen erhält man durch Lösungsglühen, Abschrecken und Auslagern bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur den Zustand höchster Festigkeit und nennt diese Wärmebehandlung «Vergüten». Glüht man bei 250—350 °C, so scheiden sich die gelösten Legierungsbestandteile aus dem Mischkristall aus und treten als heterogen verteilte Kristallite auf. Die durch das vorerwähnte Vergüten erzielte Verfestigung wird dadurch rückgängig gemacht, d. h. die Legierung wird weichgeglüht. Da die heterogenen Ausscheidungen nicht nur

im Metallinnern, sondern auch an der Oberfläche vorhanden sind, setzen sie aus dem schon erwähnten Grunde die Korrosionsfestigkeit des Metalles herab. Eine Erwärmung auf 100—200 °C führt bei vorher homogenisierten Cu-haltigen Al-Legierungen zu einer Ausscheidung von Kupferaluminid in den Korngrenzen, welche Anlaß zu interkristalliner Korrosion geben kann.

Inhibitoren

In zahlreichen Fällen ist es möglich, die Angriffswirkung von Säuren, Laugen oder Salzlösungen durch Zusatz geringer Mengen gewisser Stoffe zu diesen Lösungen zu verringern oder vollständig zu unterbinden. Solche angriffsverzögernde oder -verhindernde Schutzstoffe nennt man *Inhibitoren*. Am bekanntesten ist die Schutzwirkung von *Wasserglas* in alkalischen Lösungen. Durch Zusatz von etwa 0,5 % Wasserglas läßt sich die Löslichkeit von Aluminium in Alkalikarbonaten (Soda), Alkaliphosphaten, Alkalisulfit usw. aufheben. Größere Zusätze können auch den Angriff von Alkali-Laugen auf das Aluminium erheblich einschränken. Ähnlich wirken hier auch *Kolloide*, wie Pflanzen- oder Knochenleim, Gummi arabicum und Agar-Agar. Ein vielfach anzuwendender Schutzstoff ist *Natriumchromat*. Dieses ist wirksam in Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kochsalz und Chlorcalcium-Lösungen. *Organische Amine*, wie z. B. Triäthylamin, verhindern die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus feuchten Chlorkohlenwasserstoffen, wie Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff usw. Auch *Wasser* kann unter Umständen als Inhibitor wirken: Während vollkommen wasserfreie Alkohole und Fettsäuren bei Siedetemperatur mit Aluminium heftig reagieren, unterbleibt die der GRIGNARDSchen ähnliche Reaktion, wenn sie Spuren von Wasser enthalten.

Berührung mit Fremdmetallen

Dem schon erwähnten Umstand, daß sich das Aluminium in der elektrolytischen Spannungsreihe unter die unedelsten Metalle einreicht, muß beim Apparate- und Behälterbau für die chemische Industrie stets Rechnung getragen werden. Ein Zusammenbau von Aluminium und Aluminium-Legierungen mit edleren Schwermetallen ist in Fällen, wo Elektrolyte Zutritt haben, unzulässig, da dies unvermeidlich einen Korrosionsangriff des Leichtmetalls zur Folge hätte. Auch ist darauf zu achten, daß Al nicht mit Flüssigkeiten in Berührung kommt, die Ionen wesentlich edlerer Metalle, insbesondere von Kupfer, Nickel, Silber, Quecksilber und Blei, enthalten, da sich diese Metalle auf der unedleren Aluminiumoberfläche auszuscheiden (metallisch abscheiden) und dort Anlaß zu Korrosionsschäden durch Lokalelementbildung geben.