

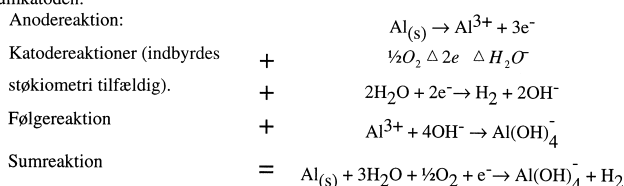
Aluminatbehandling af vand

Her kastes lys over nogle sparsomt beskrevne, hurtigt virkende effekter af aluminat som korrosionsinhibitor. Aluminats hurtige virkning over for lokaliserede korrosionsfænomener manifesterer sig ved pH mellem 9 og 9,5, men kommer til kort over for galvanisk aktivering

Af Asger Dahl, Nunc A/S, ada@nunc.dk

I en tidligere artikel [1] om vandbehandling i kølevandssystemer nævntes aluminat som en miljøvenlig korrosionsinhibitor, med andre tiltalende egenskaber end blot korrosionsbeskyttelse. Aluminat tilsættes vand ved at opløse aluminium ved elektrolyse. I modsætning til en anodisk opløsning, vil en katodisk polariseret aluminiumelektrode opløse aluminiums korrosionsprodukter ved reaktionen med vand som en anion. Det skyldes den pH-stigning, der er forårsaget af brintudviklingsreaktionen (potentialt kommer aldrig i nærheden af aluminiums ligevægts-potentiale, hvorfor oxidationen af aluminium ikke påvirkes nævneværdigt af det negative overpotential):

Aluminiumkatoden:



Inert anode:



Ifølge Guldager (markedsfører aluminat som korrosionsinhibitor) virker aluminaten ved, at en latent overmætning af det korrosionsbeskyttede vand får et beskyttelseslag af aluminiumoxid (-hydroxid) til at udfælde på overfladerne i det beskyttede system. Det dannede beskyttelseslag vil efter ca. 12 døgn tid [2] udøve en målbar katodisk inhibering af metallerne i det aluminatbehandlede system. Imidlertid er det ofte sådan, at sprøjttestbeværktøjer ikke har tid til at vente 12 døgn på at opnå en effektiv korrosionsbeskyttelse, idet de kan risikere at have væsentligt kortere driftsperioder. Da aluminat i mange henseender giver en attraktiv, billig og arbejds- såvel som miljømæssig forsvarlig vandbehandling, var det interessant at undersøge, om det gav en hurtig effekt. Det var småt med litteratur omkring aluminat som korrosionsinhibitor, men eksperimenter citeret i [3] syntes at godtgøre, at man kunne forvente en hurtig anodisk effekt af aluminat tillige med den langsommere katodiske effekt.

Eksperimenter i laboratoriet

Der blev tilrettelagt eksperimenter til at belyse effekten af aluminat over for lokaliserede anodiske korrosionsfænomener som spalte- og pittingkorrosion. Korrosionsfænomener der erfaringsmæssigt er problematiske i sprøjttestbeværktøjers kølekanaler i særdeleshed, og i andre vandsystemer i almindelighed. Der blev gennemført tre typer af eksperimenter: i iltet (O_2 -gennembobling) vand, i afiltet (N_2 -gennembobling) vand og i vand ventileret til atmosfærisk luft. Under alle eksperimenter var der 50°C , 0,34 mM NaCl i demineraliseret vand

samt arbejds elektroder monteret med en spalteskabende o-ring (3,0 mm x 1,0 mm) mellem elektroden og elektrodeholderen (PTFE). Sidstnævnte gav de lokaliserede korrosionsfænomener gode betingelser for at opstå og udvikle sig i den derved skabte spalte på 0,2 mm (justeredes under fastspænding). I alle eksperimenterne benyttedes en opstilling af forbundne, termostaterede korrosionsceller med cirkulerende vand. Det muliggjorde opløsning af aluminium i en celle og elektrokemiske målinger i de(n) andre (anden), ligesom arbejds elektroderne alle inden eksponering blev rundslebet med vådslibepapir, SiC korntæthed 120, for at simulere en »ru« overflade som efter bearbejdning.

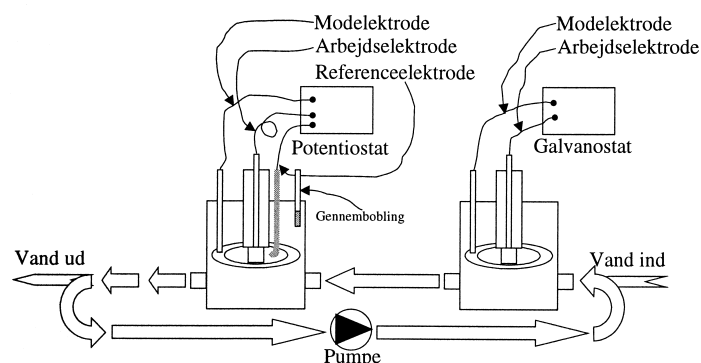
Der anvendtes cylindriske arbejds elektroder med dim som beskrevet.

Eksperimenter med O_2 -gennembobling

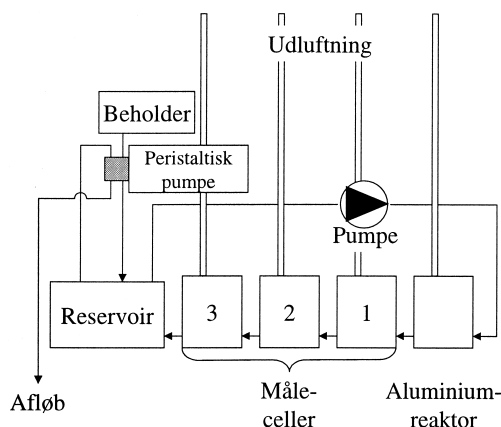
Gennem en periode på et døgn blev ikke-inhiberet vand sammenlignet med en aluminatinhiberet vand, hvad angik korrosionspotential og polarisationsmodstand for en arbejds elektrode af værktøjsstål (Orvar, W.-nr. 1.2344). O_2 -gennemboblingen skulle, sammen med pH-justering med NaOH til mellem 9 og 9,5 sikre et tilstrækkeligt potential til hurtig initiering og udvikling af lokaliserede (spalte-, pittingkorrosion eller begge dele) korrosionsfænomener på en i øvrigt passiv stål overflade.

Eksperimenter under N_2 -gennembobling

Her studeredes den anodiske strømtæthed over en potentiostatisk polariseret arbejds elektrode af værktøjsstål (Orvar, W.-nr. 1.2344), hvorfor katodisk strøm fra O_2 -reduktion kunne maskere de målte strømtætheder; derfor N_2 -gennembobling. For at skabe en passiv stål overflade blev pH justeret med NaOH til 9-9,5, så hovedsageligt bidraget fra den lokaliserede korrosion blev undersøgt.



Figur 1. Den anvendte opstilling under eksperimenterne med gennembobling. Termostat er ikke vist.



Figur 2. Den anvendte opstilling under eksperimenterne ventileret til fri luft. Termostat, øvrigt udstyr og elektroder er ikke vist.

$i_{\text{maks}}/\text{mAcm}^{-2}$	$E = -300 \text{ mV (SHE)}$	$E = -200 \text{ mV (SHE)}$
u. Al(OH)_4^-	55	126
m. Al(OH)_4^-	10	71

Tabel 1. Maksimale anodiske strømtætheder over værktøjsstål (Orvar, W.-nr. 1.2344) med og uden opløst aluminat.

Som følge af metalopløsningen (særligt i ikke-inhiberet vand) kunne der iagttages en stigning i ledningsevnen af det relativt beskedne vandvolumen. Derfor blev polarisationen afbrudt efter et stabilt strømtætniveau var opnået.

Eksperimenter ventileret til atmosfærisk luft

Som supplement til den spalteskabende o-ring mellem elektroden og elektrodeholderen blev der tilføjet en o-ring (9,0 mm $\times$ 2,0 mm) omkring den cylindriske del af elektroden. For begge stål blev der optaget polarisationskurver, målt potentialer for frit korroderende elektroder ligesom galvanisk aktivering over for en messingelektrode (CuZn37, W.-nr. 2.0321) blev undersøgt. Aluminatkoncentrationen i scen. 2 og 3 lå på hhv. 6 og 20 ($\pm$ 4) mgL^{-1} og i scen. 5 og 6 på 2,5 ($\pm$ 4) mgL^{-1} . Ledningsevnen lå i scen. 1 mellem 110 og 130 μScm^{-1} og i scen. 2 og 3 mellem 250 og 430 μScm^{-1} . I scen. 4-6 lå den mellem 60 og 100 μScm^{-1} . pH-værdien lå i scen. 1 og 3 mellem 9,0 og 9,5. I scen. 2 faldt den beklageligvis fra 9,2 til 8,2 efter 20 timers eksponering. I scen. 4-6 blev der ikke gjort noget for at styre pH, hvorfor den svingede fra 7,2 og 7,5 i scen. 4 over

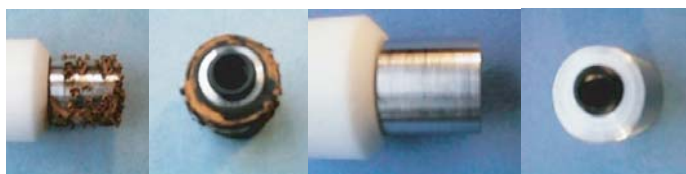
Eksperimenter ventileret til atmosfærisk luft

Disse eksperimenter udførtes under virkelighedstro forhold. Effekten af pH (og opløseligheden af Al(III)) såvel som af aluminatkoncentrationen på korrosionsegenskaberne af to forskellige stål (Orvar, W.-nr. 1.2344 & Asp 23, W.-nr. 1.3344) blev undersøgt. I disse eksperimenter introduceredes en peristaltisk pumpe, der kunne lade 100 mL/h af det cirkulerende vand udskiftes med friskt, ikke aluminatholdigt vand. Derved kunne en stationær aluminat-koncentration indstille sig inden eksperimenterne begyndte, og koncentrationen af aluminat reguleres mellem 0 og »mættet«.

Resultater

Eksperimenter under O_2 -gennembobling

Der var mærkbar forskel på den aluminatinhiberede og den ikke inhiberede elektrode. Både hvad angår synlig korrosion (figur 3), og hvad angår korrosionspotential samt polarisationsmodstand.



Figur 3. Værktøjsstål (Orvar W.-nr. 1.2344) eksponeret gennem et døgn i hhv. ikke-inhiberet (se to billeder til venstre) og aluminatbehandlet (de to billeder til højre) vand.

Efter eksponeringen i ikke-inhiberet vand blev der iagttaget et brat fald i korrosionspotential, ligesom polarisationsmodstanden faldt fra 1,1 til 0,6 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$, hvilket svarer til et typisk forløb efter initiering af lokaliseret korrosion. Herefter stabiliserede potential sig på et lavt niveau. Ved eksponering af samme stål i aluminatinhiberet vand, steg korrosionspotential et brat efter eksponeringens start for derefter at svinge ind på et stabilt niveau. Polarisationsmodstanden lå mellem 10 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ i starten og 9,5 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ mod afslutningen af eksponeringen, hvor der også sås et svagt stabilt fald i korrosionspotential. Om det skyldes begyndende udfældning af aluminium(hydr)oxid, (der hæmmer katodeprocessen), eller om det skyldes ustabil O_2 -gennembobling er ikke til at sige, men der var ingen synlige tegn på begyndende korrosion.

Eksperimenter med N_2 -gennembobling

Også her var der mærkbar forskel på ikke-inhiberet og aluminatinhiberet vand. De anodiske strømtætheder, det var muligt at trække ved en given polarisation, var væsentligt lavere i aluminatinhiberet vand end i ikke aluminatinhiberet.

pH	Scen. 1	Scen. 2	Scen. 3
Justeret til 9-9,5			
Fri $\approx 5,2-7,5$			
	Scen. 4	Scen. 5	Scen. 6

Tabel 2. Elektroder af værktøjsstål (Orvar, W.-nr. 1.2344) eksponeret gennem 3 døgn, frit korroderende.

	Scenario 2	Scenario 2
Orvar (W.-nr. 1.2344)		
Asp 23 (W.-nr. 1.3344)		

Tabel 3. Elektroder af værktøjsstål eksponeret gennem 3 døgn galvanisk forbundet til CuZn37 (W.-nr. 2.0321).

5,2 til 5,5 i scen. 5 til 5,2 og 7,0 i scen. 6 (der blev skiftet vand mellem hvert scen.).

Der var en knapt så dramatisk effekt af aluminattilsætningen i disse eksperimenter (korrosionsangrebet på værktøjsstålet Asp 23 (W.-nr. 1.3344) i scen. 2 kan skyldes pH-faldet beskrevet ovenfor). Det er især svært at se nogen effekt ved de lave pH-værdier.

Ved aluminatbehandlingen i det alkaliske vand ses en generel reduktion i strømtæthederne, der dog ikke synes at hænge sammen med aluminatkonsentrationen. I det svagt sure til neutrale vand kan man i bedste fald ikke se nogen positiv effekt af behandlingen og i værste fald ser det ud til, at den giver anledning til højere strømtætheder.

Diskussion

Der er næppe tvivl om, at aluminatbehandling af vand har en effekt over for lokaliserede korrosionsfænomener som spalte- og pittingkorrosion. Man mangler blot at afdække en plausibel kinetik bag denne effekt. Når den er afdækket kan man udnytte effekten optimalt, så man både får gavn af den langsigtede katodiske og den kortsigtede anodiske effekt af aluminatbehandling.

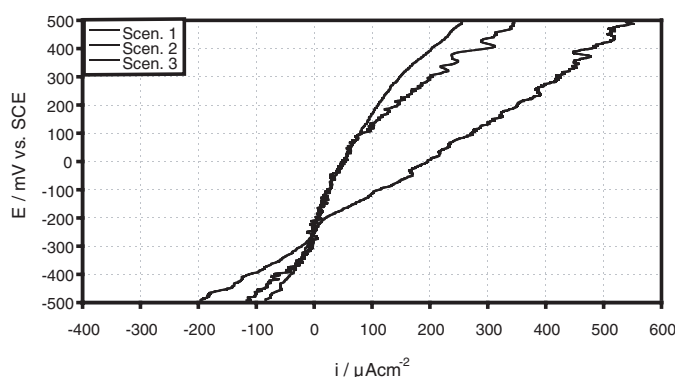
Der ser ud til at være en udfældning af beskyttelseslag, der er kraftig omkring og isoleret til lokalt korroderende områder (tabel 3). Et bud på den kinetik er, at der pga. den lokale surhed, forårsaget af metalopløsningen, udfældes aluminat. Den derved dannede koncentrationsgradient befordrer en transport af yderligere opløst aluminat hen mod det lokalt korroderende område. Det får således kun under særlige ugunstige forhold (galvanisk aktivering) mulighed for at udvikle sig til en aktivt

korroderende spalte eller pit. Det er konsistent med, at der, ved de eksperimenter der er udført ved lave pH-værdier, ikke er set nogen effekt af aluminattilsætningen. Det skyldes, at det er svært at skabe en effektiv udfældning af aluminat fra en så godt som aluminatfri opløsning, og at dannelsen af en koncentrationsgradient, der er så stor, at den kan transportere tilstrækkeligt aluminat hen mod det korroderende område umuliggøres. Af de polarisationskurver, der er optaget under eksperimenterne, hvor der blev ventileret til atmosfærisk luft ses en stigning i gennembrudspotentialerne ved aluminattilsætning. Der synes dog ikke at være sammenhæng mellem koncentration og gennembrudspotential. Det understøtter antagelsen om, at den hurtige effekt af aluminattilsætningen er målrettet lokaliserede korrosionsfænomener.

Driftserfaringer

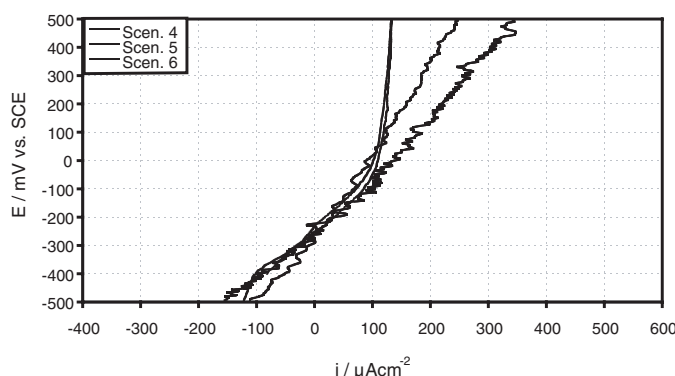
Mens der ikke har været de store faldgruber ved aluminatbehandling i laboratoriet, har der i proceskølevand vist sig i hvert fald en situation, der er direkte ødelæggende i forbindelse med aluminatbehandling - filmdannere af enhver art. Hvad enten det har været olieforurening af kølevandet, sæbe i vandet eller fejlagtig sammenblanding med ethylenglycol i frostsikrede systemer, har de alle givet sig udslag i, at vandet med et har fremstået mælket, at aluminiumopløsningen fra aluminiumkatoden er blevet hæmmet (konstateret som højere spændingsforskel i den galvanostatiske opløsning) og, at der i umiddelbar forlængelse af nævnte episoder er konstateret problemer med korrosion (og i tilfældet olieforurening i tilgift mikrobiologisk vækst).

Polarisationskurver for Orvar
(middelværdier af 10 målinger)



Figur 4. Polarisationskurver for værktøjsstålet Orvar (W.-nr. 1.2344) i scenarierne 1-3.

Polarisationskurver for Asp 23
(middelværdier af 10 målinger)



Figur 5. Polarisationskurver for værktøjsstålet Orvar (W.-nr. 1.2344) i scenarierne 4-6.

Konklusion

Ved effektiv udnyttelse af de hurtige effekter af aluminatbehandling må pH ikke blive for lavt, og der må ikke forekomme galvanisk aktivering af de beskyttede stål over for ædlere legeringer. Der kræves med andre ord passivitet af ståloverfladerne. Aluminaten hjælper med til at bevare denne passivitet. Erfaringerne viser, at en god vandhygiejne er nødvendig for at opnå gode resultater af vandbehandling med aluminat. Der er imidlertid ikke (jf. [3]) grund til at tro, at der eksisterer en kritisk koncentrationsgrænse, hvorunder inhiberingen vil accelerere korrosionshastigheden, som andre anodiske inhibitorer. Aluminaten bidrager ikke i sig selv til at skabe passivitet for stålene, men hæmmer blot nedbrydningen af passiviteten.

Der er i de gennemførte eksperimenter ikke basis for at konkludere, at aluminatens langsigtede effekter [2] ikke vil manifestere sig ved lavere pH.

Referencer

1. Dahl, Asger: Holistisk tilgang til kølevandsbehandling. Vandtillæg til Dansk Kemi 81(3), pp 24-26, 2000 Teknisk Forlag.
2. Andersen, Helle: Korrosionsbeskyttelse af vandrør ved elektrolyse. 18 points eksamensprojekt, 1995 ved afdeling for korrosion og overfladeteknik, Procesteknisk Institut, DTU.
3. Sriram Rajagopal og Desmond Tromans: The anodic Polarization Behavior of Carbon Steel in Hot Caustic Aluminate Solutions. Corrosion Science 25(2) pp 79-91, 1985 Pergamon Press Ltd.

ANTISTATISK UDSKYR

WALBOM er specialister i
produktion og levering af:



HALVLEDENDE LAMINATBORDPLADER

ANTISTATISKE KITLER

ANTISTATISK FODTØJ

ANTISTATISKE RULLEBORDE

ANTISTATISK EMBALLAGE

ANTISTATISKE HJUL

3M STATIC CONTROL OG SLIB

ANTISTATISK OG HALVLEDENDE
SPECIALINVENTAR UDFØRES

www.walbom.dk

walbom@walbom.dk

WALBOM A/S

AMAGER LANDEVEJ 246 2770 KASTRUP

TLF: 32 46 11 60

FAX: 32 46 18 40

**Vi følger ikke udviklingen
- vi leder den**



Mikrobiologisk sikkerhedskabinet CLASS II leveres
også med hæve/sænke bord

Goth Ventilation er Deres partner, når det gælder levering af:

- Down flow
- Udsugningskabinetter
- Rene rum
- Stinkskabe & punktsug
- Erstatningsluft & varmegenvinding
- Service & partikeltest



GOTH VENTILATION

Malervej 4 · 2630 Taastrup
Tlf.: 4399 1166 · Fax: 4371 1169
www.goth-ventilation.dk

