

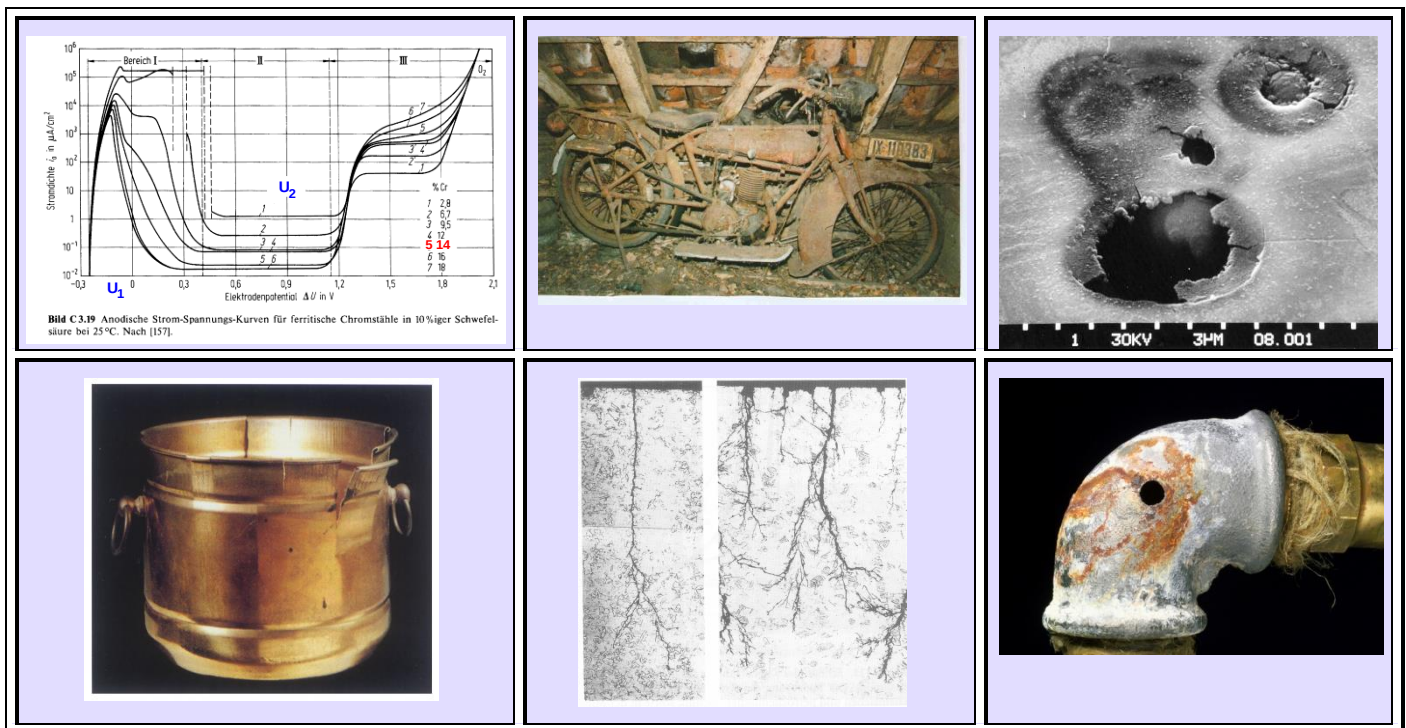
Prof. Dr.-Ing. H.G. Heinrich

Arbeitsblätter zur Vortragsreihe "Einführung in die Korrosion und den Korrosionsschutz der Metalle"

Die Arbeitsblätter sind bestimmt als vortragsbegleitende Unterlagen. Aufgrund der eingeschränkten Zeit ist dieses Dokument gegenüber dem Originalskript erheblich gekürzt. Das Skript für diese Vortragsreihe finden es auf www.musicprof.de.

Das Originalskript erhalten Sie unter <https://hps.hs-regensburg.de/heh39273/kor.php>

Als Passwörter brauchen Sie dazu: **fhr**, **ab**. Auf diesem Portal erhalten Sie auch ergänzende Fachaufsätze zu den Themen „Korrosion und Oberflächentechnik“, „Werkstoffkunde“, „Spanlose Fertigung“ sowie einige Praktikaskripte.



Der Ausdruck des Skriptes auf DIN-A4-Größe und in Farbe ist empfehlenswert !

SS 2019

Inhalt der Korrosions-VL

Wie entsteht die Korrosion der Metalle ?

Elektrochemische Korrosionsarten

Korrosionsprüfungen

Korrosionsschutz

0) Was ist Korrosion?

Warum ist die Korrosion (Teil der WT) der Metalle gerade im MB so wichtig ?

→ 80 Mrd. €, 60-70 % aller Schadensfälle...

1) Arten der Korrosion der Metalle:

- a) HT-Korrosion (chemisch.); wird aus Zeitgründen nicht behandelt;
- b) normal -T-Korrosion (elektrochemisch)

1a) Voraussetzungen für die Korrosion der Metalle → Korrosionssystem:

Immer ein System: Elektrolyt [Wasser (pH-Wert...) + Salz] + Metall

warum elektrochemische Korrosion bei Metallen?

Aufbau der Metalle → Metallbindung (Vor- und Nachteile)

thermodynamische Ursachen der Korrosion

Korrosionsmedien

2) Elektrochemische Reaktionen im Gleichgewicht

chem. + el. chem. Potenzial → Phasengrenze → Galvani-U (nicht messbar, nur im el.chem. Gleichgewicht (GG))

3) Faraday-Gesetz mit Rechenbeispiel

Nernstsches Gesetz (mit Übungsaufgaben in der VL) → U-Reihe der Elemente → BE

4) Elektrochemische Reaktionen im Un-Gleichgewicht

→ Anode / Kathode (Oxidation/Reduktion)

4.1 Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer

4.2 Stromdichte-Spannungs-Kurven (i-U-Kurven) nach 4.1

4.3 Elektroden-Hemmungen/Grenzstromdichte

5) Die i-U-Kurve

5.0 Kathodische Teilreaktionen bei der Korrosion der Metalle

5.1 Säurekorrosion

5.2 Sauerstoffkorrosion → Sauerstoffdiffusions-Grenzstromdichte

5.3 Die anodische Metallauflösung

5.4 Die aktive Metallauflösung

5.5 Die passive Metallauflösung → **Passivität**

5.5.1 Der Einfluss der Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten nichtrostender Stähle (auf die Passivität)

5.6 Das 1. Faraday-Gesetz → Rechenbeispiel zur Passivität
(Abtragsgeschwindigkeit (w), Massenverlustrate(v))

5.7 Kurzzusammenfassung: Grundlagen der Korrosion

6) Arten (Erscheinungsformen) der elektrochemischen Korrosion (evtl. stichpunktartig)

6.1 Gleichmäßige Korrosion: Rostbildung (Der Evans-Tropfen)

6.2 Lokale Korrosion

6.2.1 Spalt- Korrosion

- 6.2.2 Lochfraß-Korrosion
- 6.2.3 Interkristalline Korrosion (IK)
- 6.2.4 Kontaktkorrosion
- 6.2.4.1 selektive Korrosion
- 6.2.5 Korrosion durch Mikroorganismen (MIC)

7) Korrosionsformen mit gleichzeitigem mechan. und elektrochem. Angriff

- 7.1 Spannungsriß-Korrosion
- 7.2 Schwingungsriß-Korrosion
- 7.3 Wasserstoffversprödung
- 7.4 Reib-Korrosion (Passungsrost)
- 7.4 Korrosion in strömenden Flüssigkeiten: Erosions- und Kavitations-Korrosion
- 7.5.1 Erosionskorrosion
- 7.5.2 Kavitationskorrosion

8. Korrosionsbeständige (Rostfreie)Stähle

- 8.1 Übersicht , Alloy Tree (Video) → evtl. WT-Song
- 8.2 Einteilung der nichtrostenden Stähle nach dem Gefügeaufbau
 - 8.2.1 Ferritische Stähle
 - 8.2.2 martensitische und ausscheidungshärtende Stähle
 - 8.2.3 Austenitische Stähle
 - 8.2.4 Duplex Stähle

9. Korrosionsprüfungen

- 9.1 elektrochemische Korrosionsprüfungen (mit Potenziostat und 3-Elektrodenzelle)
 - 9.1.1 Korrosionsprüfungen auf Lochfraß
 - 9.1.2 Elektrochemische potentiodynamische Reaktivierung (EPR)
- 9.2 chemische Korrosionsprüfungen
 - 9.2.1 Prüfungen auf SpRK
 - 9.2.2 Prüfungen auf IK
- 9.3 Klimakammern (+ Kurz-Zusammenfassung der Korrosionsprüfungen)

10. Korrosionsschutz

- 10.1 Aktiver Korrosionsschutz
 - 10.1.1 Elektrochemischer Korrosionsschutz
 - 10.1.1.1 anodischer Korrosionsschutz
 - 10.1.1.2 kathodischer Korrosionsschutz
 - 10.1.2 Korrosionsschutz durch Inhibitoren, Rostprimer
- 10.2 Passiver Korrosionsschutz
 - 10.2.1 Allgemeines: Korrosionsschutz bei Planung und Konstruktion

Evtl. VL-Vorführungen, Beispielhafte Schadensfälle (GfKorr-CD)

Eine Auswahl aktueller Veröffentlichungen finden Sie unter <http://gfkorr.de/Literatur+und+Medien/.html>

Eine Vielzahl von Informationen zum Thema Korrosion finden Sie unter <http://corrosion-doctors.org/index.htm>

Ein kleine Auswahl von Aufsätzen finden Sie auch auf meiner [homepage](#)

1.1 Was bedeutet "Korrosion der Metalle"

Korrosion: mögliche Definitionen:

DIN 50900: Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann.

Theoretisch ist die Korrosion in wässrigen Lösungen = angewandte Elektrochemie = Wissenschaft von den Vorgängen an der Phasengrenze fest/flüssig, d.h. zwischen einem e⁻-Leiter (dem Metall) und einem Ionenleiter (dem **Elektrolyten**).

Die Elektrochemie befasst sich mit den Beziehungen zwischen elektrischer und chemischer Energie.)

Häufige Folge dieser Beeinträchtigungen sind die an Konstruktionen auftretenden Korrosionsschäden, die in den Industrieländern Kosten in Höhe von ca. 4 % des Bruttosozialproduktes verursachen; d.h. allein in der Bundesrepublik ca.

80 Milliarden Euro jährlich !

Bei Anwendung der vorhandenen Kenntnisse könnten ca. 30 – 40 % dieses Betrages eingespart werden.

Es gibt 2 Arten der Korrosion der Metalle:

1. Chemische Korrosion (im Wesentlichen Hochtemperaturkorrosion infolge Oxidation)
2. Elektrochemische Korrosion

Aus Zeitgründen behandel ich in den 4 Vorlesungen nur die elektrochemische Korrosion von Metallen in wässrigen Lösungen (Elektrolyten). Diese verursacht mengenmäßig die mit Abstand größten Korrosionsschäden, s. auch den Aufsatz: „[Korrosion \(allgemein\)](#)“ auf meiner homepage unter „Aufsätze“.



Abb. 1:
Erscheinungsbilder einiger
Korrosionsarten, Näheres s.
VL.

1. Ursache der Korrosion:

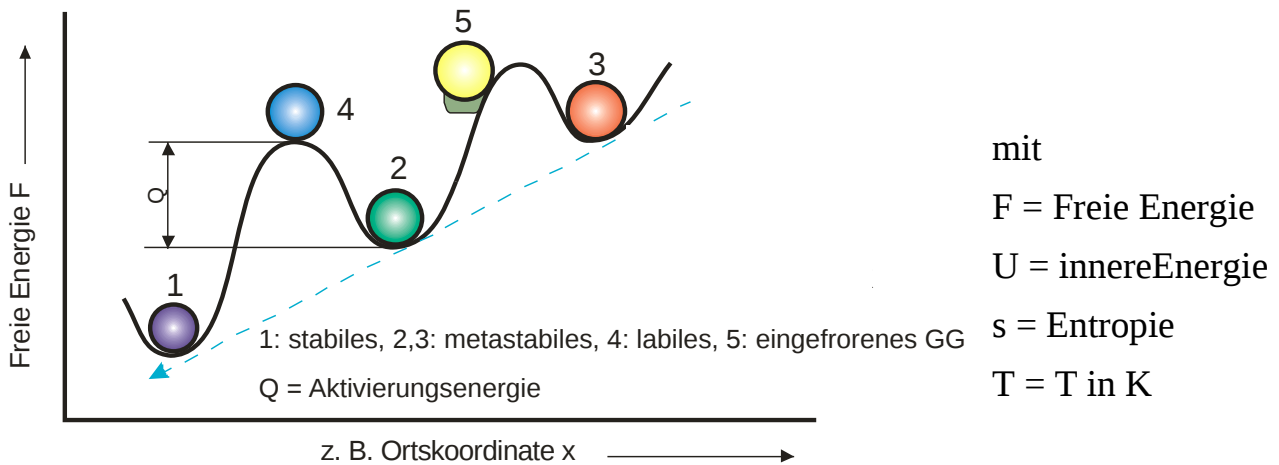


Abb. 2: mögliche E-Zustände → Ursache der Korrosion (→ Thermodynamik)

Ursache der Korrosion ist das Bestehen des Werkstoffes in einen stabilen (niedrigeren) Energiezustand, d.h.

⇒ Korrosion ist **nicht** vollständig vermeidbar, jedoch verzögerbar ⇒ Kinetik ⇒ Korrosionsschutz, s.u.

2.1 Korrosionsmedien

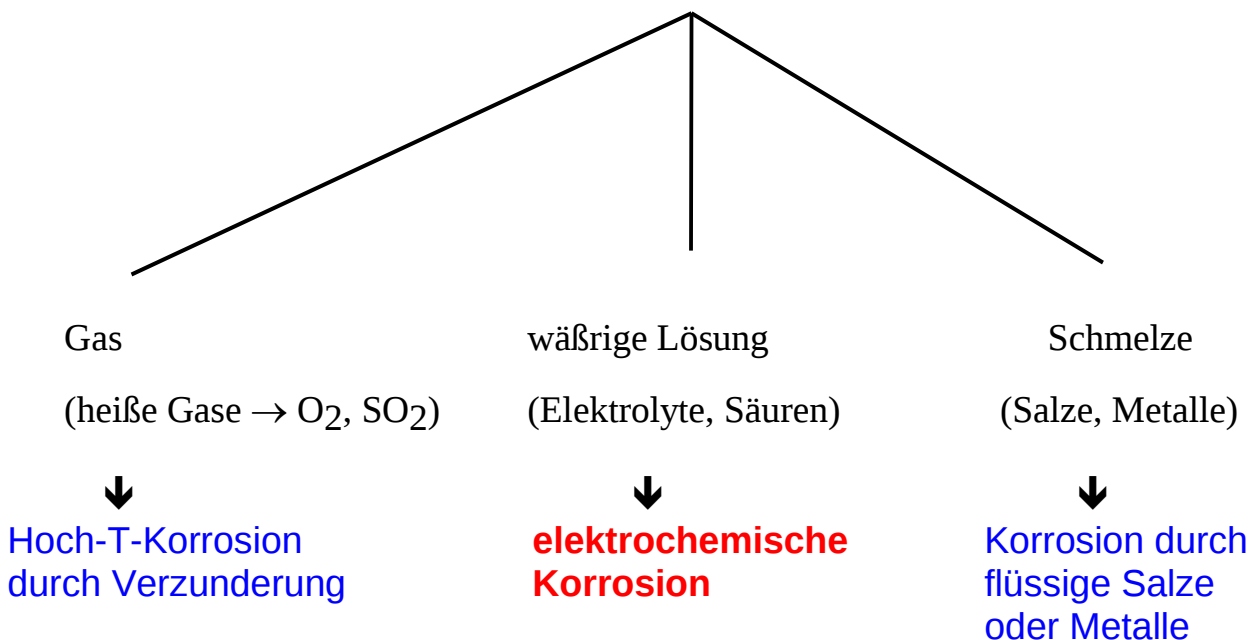


Abb. 3: Korrosionsmedien

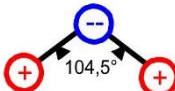
Das Korrosionssystem

Damit elektrochemische Korrosion auftreten kann, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- **Werkstoff** = **Metall**, eingetaucht in
- **Lösung** (meist wässrig) in der i.A. ein **Salz** gelöst ist = **Elektrolyt**

Im Folgenden wird deshalb auf die einzelnen Bestandteile eines Korrosionssystems und anschließend auf deren Zusammenwirken eingegangen.

Zusatz-Infos:

Das Wassermolekül ist polar aufgebaut:  H_2O

Der pH-Wert → Säuregrad einer Lösung, Def.:

$$\text{pH} = -\log \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)}{\frac{1 \text{ Mol}}{\text{l}}}$$

wenn $T = 22^\circ\text{C}$,
(gilt für alle wässrigen Lösungen mit $c < 1 \text{ mol/lit}$)

⇒ Der pH-Wert von reinem Wasser ist +7. Diesen Säuregrad bezeichnet man als neutral.

pH = 7 ⇒ neutrale Lösung

pH < 7 ⇒ saure Lösung

pH > 7 ⇒ basische (alkalische) Lösung

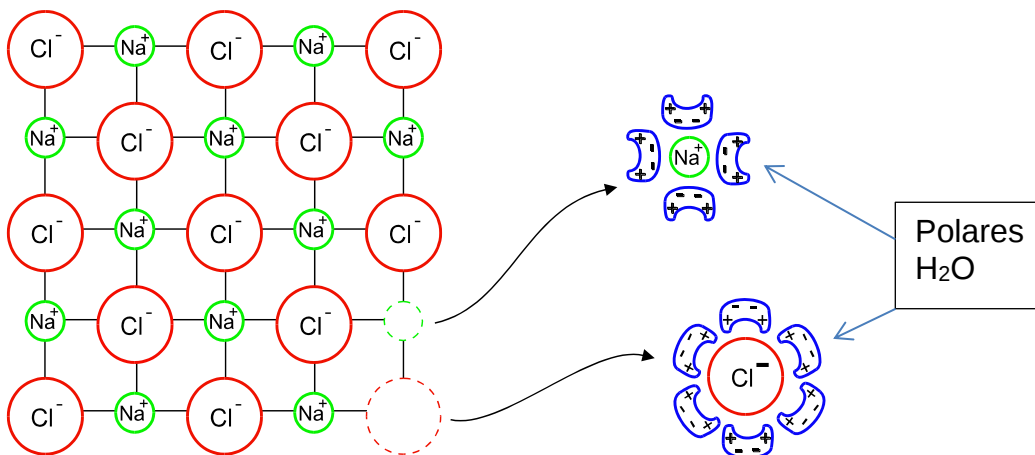
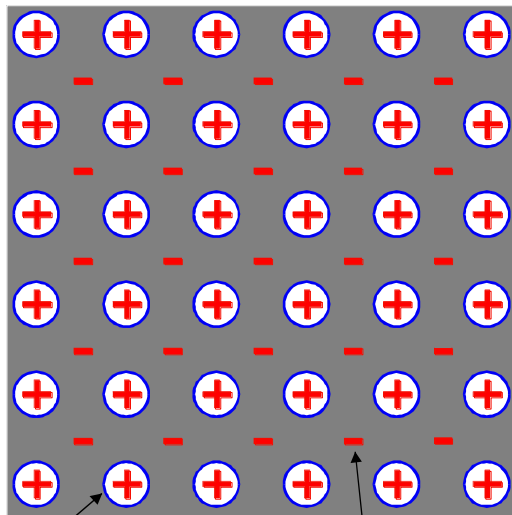


Abb. 4: Gitter eines Salzes und Solvation der Ionen bei der Dissoziation

Das Wasser löst aufgrund seiner Polarität Salze (Ionenbindung) → Dissoziation (aus dem Salz entstehen Ionen) / Solvation das Resultat ist ein → Elektrolyt, d.h eine elektrisch leitende Flüssigkeit.

⇒ in einer gesättigten Salzlösung liegt ein Teil der Verbindung ungelöst vor.

4.1.3.2 Aufbau der Metalle (Metallbindung)



Atomrümpfe
(Kationen) Elektronen"Gas"

Abb. 5: Metallbindung, schematisch

Die **Metallbindung** mit ihren „freien“ Elektronen ist eine Ursache für die Leitfähigkeit, die Umformbarkeit und den metallischen Glanz der Metalle aber auch **die Ursache für die Anfälligkeit für die elektrochemische Korrosion**

Grundbegriffe:

Als **Elektrolyt** wird eine elektrisch leitfähige (meist wässrige) Lösung bezeichnet

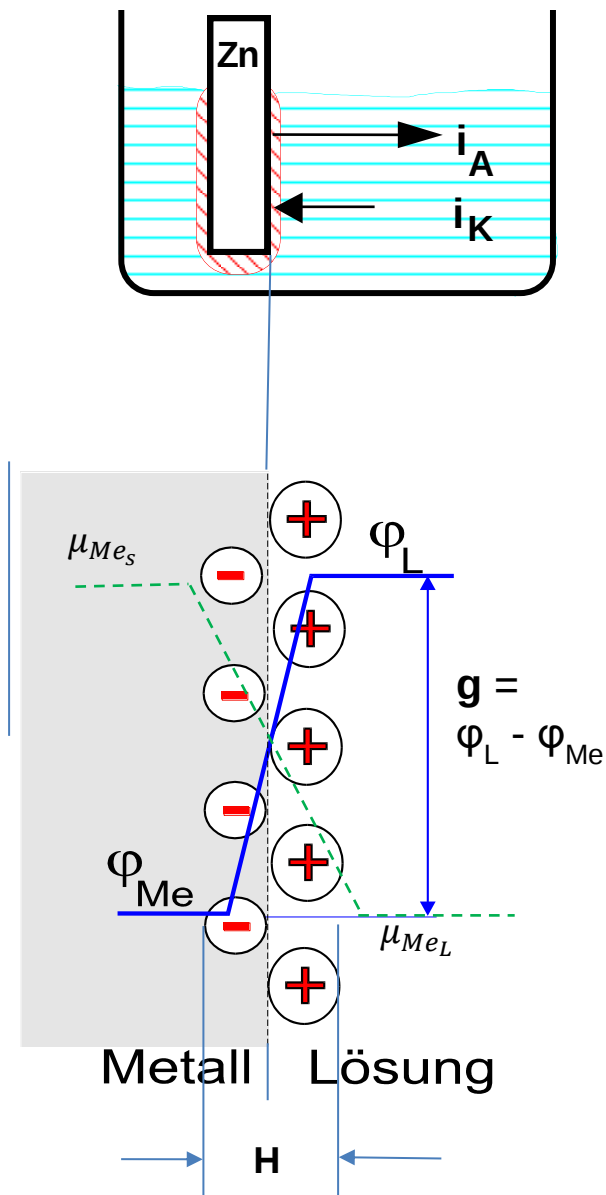
Die Leitfähigkeit beruht auf Ionenleitung. Die Ionen stammen i.A. von dissoziierten Salzen, können aber auch dissoziierte Säuren sein.

- ❑ Bei **elektrochemischer Korrosion** besteht ein Korrosionssystem **immer** aus einem oder mehreren Metallen und einem Elektrolyten.
- ❑ Die el. chem. Korrosion ist immer verbunden mit der Bildung von **galvanischen Elementen** (s.u.), die aus Metallen und Elektrolyten zusammengesetzt sind. Die entscheidenden Vorgänge spielen sich an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt ab. Diese wird deshalb im Folgenden näher betrachtet.

➔ Frage: was passiert, wenn ein Metall in einen Elektrolyten eintaucht ?

4.2 Elektrochemische Grundlagen

4.2.1 Phasengrenze Metall/Elektrolyt: Entstehung der elektrischen Doppelschicht



wenn $\mu_{Me^{z+},Me} > \mu_{Me^{z+},L}$

→ Metallionen⁺ gehen in Lösung
($Me \rightarrow Me^{z+} + z e^-$)



Aufladung der Elektrolytseite der
Phasengrenze (PG)



Indizierung einer Ladung auf der Me-
tallseite der PG



Ladungstrennung



⇒ Entstehung eines Potentialsprunges
an der PG (g = Galvanispannung)
→ g ist nicht direkt meßbar !

Chemisches Potenzial.:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad [J/mol]$$

Elektrochemisches Potenzial

$$\mu^* = \mu + zF\varphi$$

$$[z \cdot F \cdot \Delta\varphi] = [\mu^*] = [Ws/mol = J/mol]$$

Abb. 6: Entstehung der elektrolytischen (Helmholtzschen-) Doppelschicht und der **Galvanispannung g** an der Phasengrenze fest/flüssig

4.3.2 Das 1. Faradaysche Gesetz

Ermöglicht die Berechnung von Massenverlust- und Abtragsrate. Vereinfachte Definition:

„Bei einer elektrochemischen Reaktion sind Masse und Ladungsmenge einander proportional“

→ Ableitung über die Einheiten:

$$\Delta Q \sim \Delta n \quad (1)$$

$$I \cdot t \sim \frac{\Delta m}{M} \rightarrow [A \cdot s] \sim \left[\frac{g \cdot mol}{g} \right] = [mol]$$

$$I \cdot t = (z) \cdot F \cdot \frac{\Delta m}{M} \rightarrow [A \cdot s] = \left[\frac{A \cdot s}{mol} \right] \cdot mol \rightarrow F = \left[\frac{A \cdot s}{mol} \right]$$

$$\Delta Q \sim \Delta n$$

$$I \cdot t = z \cdot F \cdot \frac{\Delta m}{M} \quad (1)$$

$$\Delta m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

Δn :	Molmasse	$= \Delta m / M$	$=$	$[g/g/mol]$
Q :	Ladungsmenge	$= I \cdot t$	$[As]$	$[C]$
I :	Stromstärke			$[A]$
t :	Zeit			$[s]$
m :	Masse (aufgelöst / abgeschieden)			$[g]$
z :	Anzahl der pro umgesetztes Teilchen übergehenden Elektronen (Wertigkeit der Ionen)			$[1]$
F :	Faradaykonstante			$[As/mol]$

$F = ?$: → Anzahl der e^- um 1 Mol einer 1-wertigen Ionensorte zu entladen:

$$F = e^0 \cdot N_L = 1,6021 \cdot 10^{-19} C \cdot 6,0225 \cdot 10^{23} mol^{-1} = 96486 \frac{As}{mol}$$

Anwendung von Gleichung (1) für die galvanische Abscheidung von Metallen:

Definition der Stromdichte i: $i = \frac{I}{A} \quad (2)$

I : Stromstärke in mA

A : geometrische Elektrodenoberfläche in cm^2

Aufgabe:

Berechne die Dicke einer galvanisch abgeschiedenen Ni-Schicht auf einer kreisrunden Elektrode mit einem Durchmesser von 5 cm wenn die Stromstärke $I = 2\text{ A}$ und die Dauer der Abscheidung 2 h beträgt. Eventuelle Nebenreaktionen sind zu vernachlässigen.

geg.: $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g/mol}$, $\rho_{\text{Ni}} = 8,88 \text{ g/cm}^3$, $z = 2$, $I = 2\text{ A}$, $t = 2\text{ h}$, $\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$

Lösung:

$$\Delta m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \rightarrow \text{Tafel}$$

$$\Delta m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{58,7 \text{ g} \cdot 2 \text{ A} \cdot 7200 \text{ s}}{\text{mol} \cdot 2 \cdot 96486 \text{ A s}} \approx \underline{\underline{4,38 \text{ g}}}$$

$$A = d^2 \cdot \frac{\pi}{4} = 25 \text{ cm}^2 \cdot \frac{\pi}{4} = 19,635 \text{ cm}^2$$

$$V = A \cdot h \rightarrow h = \frac{V}{A} = \frac{m}{\rho \cdot A} = \frac{4,38 \text{ g} \cdot \text{cm}^3}{8,88 \text{ g} \cdot 19,635 \text{ cm}^2} \quad (\rho = m / V)$$

$$\underline{\underline{h = 0,25 \text{ mm}}}$$

Die Dicke der Schicht beträgt **$h = 0,25 \text{ mm}$**

Warum diese Aufgabe? Sie entspricht der Ermittlung des Korrosionsabtrages bei gleichmäßiger Korrosion, s.u.

4.3 Elektrochemische Reaktionen im Gleichgewicht

4.3.1 Die Nernstsche Gleichung (ermöglicht die Berechnung von Elektroden- spannungen im GG)

Durch thermodynamische Betrachtungen kann für den GG-Fall, d.h. wenn das elektrochemische Potenzial im Metall gleich dem im Elektrolyten ist (s. Abb.), die Nernstsche Gleichung hergeleitet werden →

$$\mu_{Me^{z+},1}^* = \mu_{Me^{z+},2}^*$$

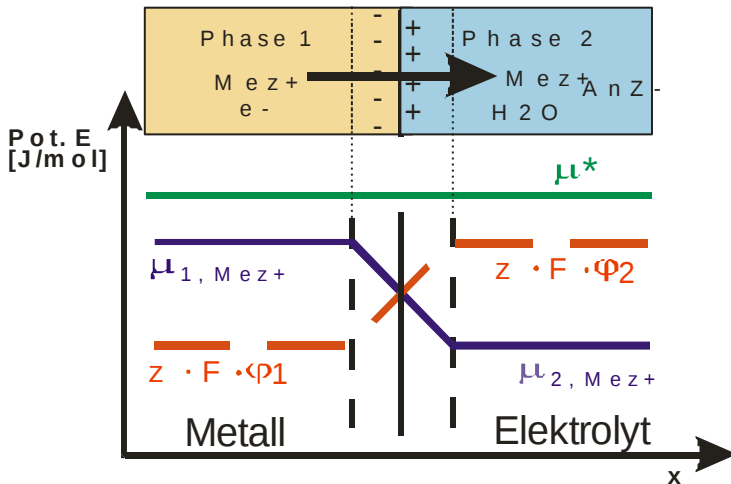


Abb. 7:
Aufbau einer Potentialdifferenz
(Galvani-Spannung) an der Phasengrenze Metall / Elektrolyt.
Verlauf des el.chem. Potentials
im GG

Für die betrachtete Metallionen-Elektrode (Halbzelle) ergibt sich:

$$U_H = U_H^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Me^{z+}}$$

U_H : Gleichgewichts – Potenzial in mV
 U_H^0 : Standard-Gleichgewichts- (Normal-) Pot. in mV
 $a_{Me^{z+}}$: Aktivität der Metallionen im Elektrol. in mol/l
 R : Allgemeine Gaskonstante = 8,314 J/mol K
 T : in K

Allgemein lautet die **Nernstsche Gleichung**

$$U_{H_{Red/Ox}} = U_{H_{Red/Ox}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Diese Gleichung ermöglicht die Berechnung des GG-Potentials der Halbzelle in Abhängigkeit von der Aktivität (Konzentration) der Metallionen in der Lösung (dem Elektrolyten). Ist $a_{Me^{z+}}$ in der Lösung = 1, stellt sich das Standard-GG-Potenzial (Normalpotenzial) U_H^0 ein. Dieses kann aus Tabellen (Spannungsreihe der Elemente) entnommen oder aus thermodynamischen Daten berechnet werden:

$$U_H^0 = \frac{\Delta G_B^0}{z \cdot F} \quad (4) \quad \text{mit } \Delta G_B^0 = \text{Standard-Bildungsenthalpie in J/mol (kcal/mol) [tabel-} \\ \text{liert].}$$

Obige Betrachtungen gelten nur für das thermodynamische GG, **berücksichtigen also keine kinetischen Effekte** (⇒ s.u.)!

Das NormalPotential U_H^0 stellt ein Maß für die reduzierende bzw. oxidierende Wirkung eines Redoxsystems (z. B. Metall/Metallkation) dar! ($\Rightarrow$ Spannungsreihe der Elemente, Kontaktkorrosion). Es kann positiv oder negativ sein. **Bezugspunkt ist dabei die per Definition gleich Null gesetzte Spannung der H-Elektrode, s. Abb. 8 $\rightarrow$**

$$U_{H(H_2/H^+)}^0 = 0 \text{ V}$$

Ist das Potenzial eines Metalls geringer als das der Wasserstoffelektrode, bezeichnet man das Metall als unedel und umgekehrt. Anwendung: $\rightarrow$ Kontaktkorrosion

Ordnet man die Metalle nach ihren Normalpotentialen, so erhält man die “**Spannungsreihe der Elemente**”, s.u.

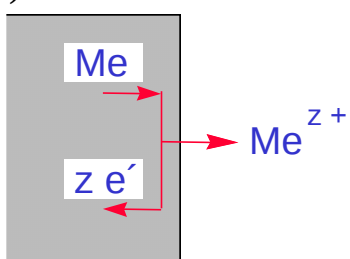
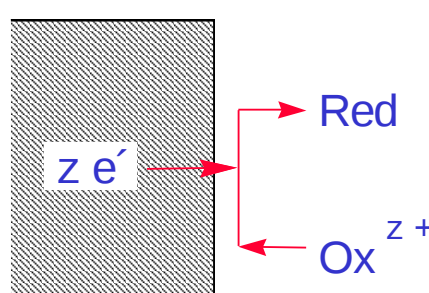
Die Galvanispannung und somit das Normalpotential und das Gleichgewichts-Potenzial einer Halbzelle sind grundsätzlich nicht direkt messbar, da bei der Messung eine 2. PG und damit eine weitere Galvani-Spannung an der Messelektrode entsteht.

- $\Rightarrow$ Halbzelle (HZ) $\Rightarrow$ (1 Metall in 1 Elektrolyt) = halbe galvanische Zelle
- $\Rightarrow$ Elektrochemische Korrosionselemente (wie Batterien und Akkus) sind immer galvanische Zellen (2 Halbzellen)!

Das nicht messbare NormalPotential der NHE wurde willkürlich zu 0 V definiert und stellt den Nullpunkt der Spannungsreihe der Elemente und den Übergang von Edel- zu Unedelmetallen dar!

Obige Betrachtungen gelten nur für das thermodynamische GG, berücksichtigen also keine kinetischen Effekte ($\Rightarrow$ s.u.)!

Elektroden 1. Art (sind die beiden Elektrodenarten, die bei der Korrosion von Wichtigkeit sind)

A) Metallionen-Elektroden 	Allg.: $Me \rightleftharpoons Me^{z+} + z e^-$ Beispiel: $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$ $\Rightarrow$ Ionen treten durch die Phasengrenze $\Rightarrow$ anodische Reaktion bei der Korrosion (Metallauflösung)
B) RedOx-Elektroden 	Allg.: $Ox^{z+} + z e^- \rightleftharpoons Red$ Beispiel: $H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$ $\Rightarrow$ Elektronen treten durch die Phasengrenze (inertes Metall) $\Rightarrow$ kathodische Reaktion bei der Korrosion

Elektroden 1. Art sind Halbzellen. Um eine Spannung messen zu können, muss man sie zur vollständigen (galvanischen) Zelle ergänzen ($\Rightarrow$ s.u.)

Notwendige Gleichungen:

Die Nernstschen Gleichung erlaubt die Berechnung von elektrischen Potentialen im GG.

Die Faraday-Gleichung (s.o.) erlaubt die Berechnung von Massenverlusten und Abtragsgeschwindigkeit (bei gleichmäßiger Korrosion).

1) Berechnung von U^0

(Normal-Potenzial oder Standard-GG-Potenzial oder Standard-Zellspannung)

$$U^0 = \frac{\Delta G_R^0}{z \cdot F} \quad (\Delta G_R^0 = \text{freie Standard-Reaktions-Enthalpie})$$

$$\Delta G_R^0 = \sum_1^i \nu_i \cdot \Delta G_{B,i}^0 \quad \left| \quad \begin{array}{l} \Delta G_B^0 = \text{freie Standard-Bildungs-Enthalpie} \\ \nu_i = \text{stöchiometrischer Faktor} \end{array} \right.$$

Einheitengleichung zur Berechnung von U^0 :

$$U^0 = \frac{\Delta G_B^0}{z \cdot F} \quad \text{mit } \Delta G_B^0 \text{ in kcal/mol, } F \text{ in As/mol, } z \text{ in 1}$$

$$F = 96486 \frac{\text{As}}{\text{mol}} = 96486 \frac{\text{As} \cdot \text{V}}{\text{mol} \cdot \text{V}} = 96486 \frac{\text{Ws}}{\text{mol} \cdot \text{V}} = 96486 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{V}}$$

$$(1 \text{ J} = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ kcal})$$

$$F = \frac{96490 \cdot 2,389 \cdot 10^{-4} \text{ kcal}}{\text{mol} \cdot \text{V}} = 23,05 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{V}}$$

$$U^0 = \frac{\Delta G_B^0}{z \cdot F} = \frac{\Delta G_B^0 [\text{kcal/mol}]}{z \cdot 23,05 [\text{kcal/mol} \cdot \text{V}]} = \frac{\Delta G_B^0}{z \cdot 23,05} [\text{V}]$$

2) Berechnung des Therms $\frac{R \cdot T}{z \cdot F}$

$$\frac{R \cdot T}{z \cdot F} = \frac{8,314 \text{ J} \cdot 298 \text{ K} \cdot \text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{K} \cdot 96486 \text{ As}} = \frac{0,02568}{z} \text{ V} \quad (1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ Ws} = 1 \text{ VAs})$$

$$\ln x / \log x = 2,303 \Rightarrow \ln x = 2,303 \cdot \log x \Rightarrow \frac{R \cdot T}{z \cdot F} = \frac{0,059}{z} \text{ V}$$

Übungen zur Nernstschen Gleichung

gesucht:

4.3.1.1 Potenzial der NHE (Beispiel für **Säurekorrosion**, Elektrode ?)

4.3.1.2 Potenzial der Sauerstoffelektrode (Beispiel für **Sauerstoffkorrosion**, Elektrode ?)

4.3.1.3 Potenzial der Cu-Halbzelle (Elektrode ?)

4.3.1.4 Potenzial der Silberchloridelektrode (Beispiel für **Bezugs-Elektrode**, Elektrode ?)

4.3.1.5 Spannung (EMK) des Daniell-Elementes (**Korrosionselement**, **Batterie**, Elektrode ?)

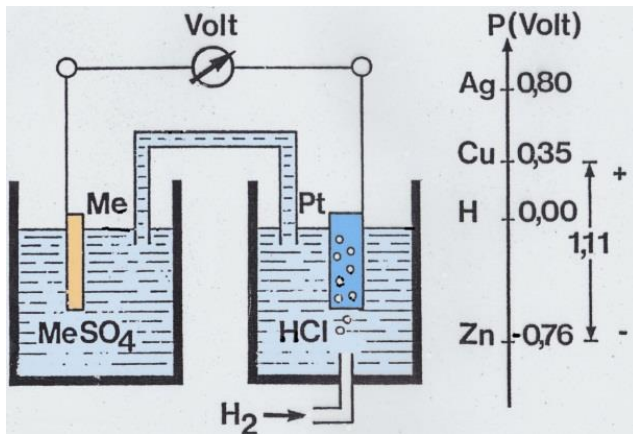


Abb. 8:

Potenzialmessung gegen eine Wasserstoffelektrode → **messtechnische Bestimmung des Elektrodenpotenzials U^0**

1) **Potenzial der NHE:** GG-Reaktion: $H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$

$$U_{H_2/H^+} = U_{H_2/H^+}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a[ox]}{a[red]} \quad / \quad F = 96486 \text{ As/mol}, \quad R = 8,3 \text{ J/molK}$$

$$\Rightarrow U_{H_2/H^+} = U_{H_2/H^+}^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

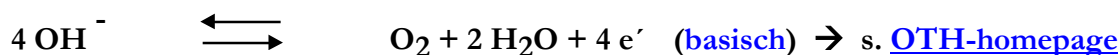
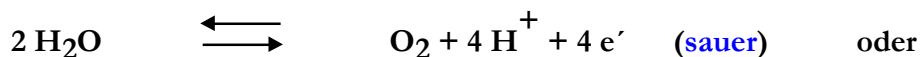
$$U_{H_2/H^+} = U_{H_2/H^+}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{a^2 H^+ / 1(\text{mol/l})^2}{p_{H_2} / 1\text{bar}}$$

$$U_{H_2/H^+}^0 = 0 \text{ V (Def.)} \quad \Rightarrow \quad U_{H_2/H^+} = 0,059 \text{ V} \cdot \log a_{H^+}$$

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \approx -\log a_{H^+}$$

$$\Rightarrow U_{H_2/H^+} = -0,059 \cdot pH \text{ in V} \quad \Rightarrow \text{Aussage?}$$

2) Potenzial der Sauerstoff-Elektrode $\Rightarrow$ **O₂-Korrosion !**



Für den "sauren" Fall gilt nach Nernts

$$U_{\text{O}_2} = U_{\text{O}_2}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \cdot a_{\text{H}^+}^4$$

$$U_{\text{O}_2}^0 = 1,2297 \text{ V} \approx 1,23 \text{ V}$$

$$U_{\text{O}_2}^0 = 1,23 \text{ V} + \frac{0,059}{4} \text{ V} \cdot \left(\log \frac{p_{\text{O}_2} \cdot a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) \quad / \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$U_{\text{O}_2} = 1,23 \text{ V} + \left(\frac{0,059}{4} \cdot \log p_{\text{O}_2} \right) + \left(\frac{0,059}{4} \cdot \log a_{\text{H}^+}^4 \right)$$

mit $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ und $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ folgt (Standart-p und -Konz. !)

$U_{\text{O}_2} = 1,23 \text{ V} - 0,059 \text{ pH}$

 $\Rightarrow$ Aussage bzgl. der Korrosion?, Luft ?

Diese Lösung sagt ebenfalls aus, dass mit einer einzelnen Brennstoffzelle maximal 1,23 V Spannung erzeugt werden kann. Deshalb sind z.B. bei Elektroautoantrieben „Stacks“ nötig, d.h. viele Zellen müssen übereinander gestapelt werden.

3) Potenzial der Cu-Halbzelle: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2 \text{e}^-$

$$U_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}} = U_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}}^0 \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{\text{Cu}^{++}}$$

normal-Potenzial: $U^0 = \frac{\Delta G_B^0}{z \cdot F}$

$\Delta G_{B, \text{Cu}^{++}}^0$ aus Tabelle = + 15,53 kcal/mol

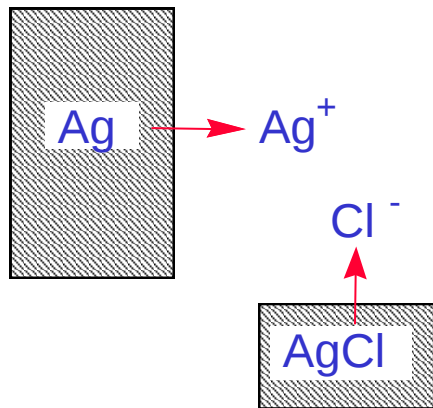
$$U_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}}^0 = \frac{15,53}{2 \cdot 23,05} \text{ V} = \underline{\underline{0,337 \text{ V}}} \quad \Rightarrow \text{U-Reihe der Elemente}$$

$$U_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}} = U_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{\text{Cu}^{++}} = 0,337 \text{ V} + \frac{0,059}{2} \text{ V} \cdot \log a_{\text{Cu}^{++}}$$

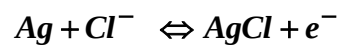
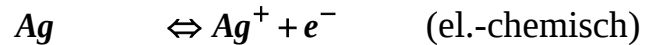
Die Lösung zeigt das Standartpotenzial der Cu-Elektrode und dessen Abhängigkeit von der Konzentration der Cu⁺⁺-Ionen im Elektrolyten $\rightarrow$ Analyse.

Elektroden 2. Art

Abb. 9: Silberchlorid-Elektrode



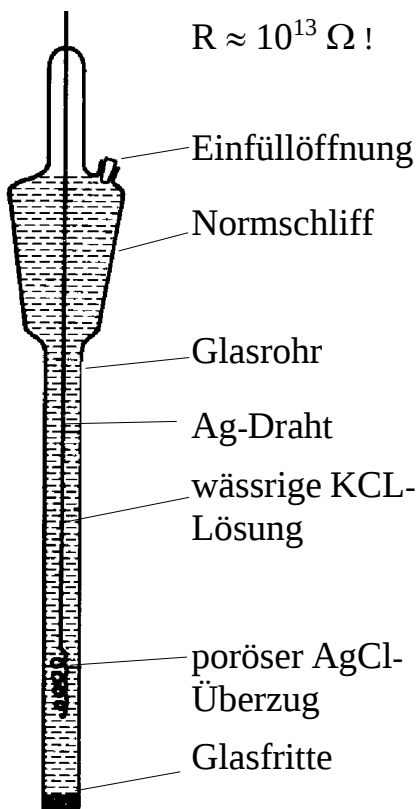
Beispiel:



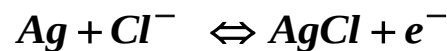
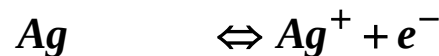
⇒ Referenzelektroden bei elektrochemischen Messungen

sind Metallionen-Elektroden, bei denen die potentialbestimmende Metallionenaktivität ($a_{\text{Me}^{z+}} \Rightarrow$ Nernst) der Lösungsphase im Gleichgewicht mit einer 2. festen Phase (schwerlösliches Salz) steht.

Aufgabe: Berechne die Spannung der Silberchlorid-Elektrode (Bezugselektrode)



$R \approx 10^{13} \Omega$!



$$U_{GG} = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} =$$

$$U^0 = \frac{\Delta G_B^{\text{ox}} - \Delta G_B^{\text{red}}}{z \cdot F} = \frac{\Delta G_{B \text{ AgCl}} - \Delta G_{B \text{ Cl}^-}}{F}$$

$$U^0 = \frac{-26,224 + 31,35}{23,05} = 0,222 \text{ [V}_H\text{]}$$

Wendet man die Nerstsche Gleichung auf diese RedOx-Reaktion an, erhält man 0,222 V_H

Abb. 10: Aufbau einer Bezugselektrode

Weitere Bezugselektroden: Kalomelektrode (HgCl), Bleisulfatelektrode, Quecksilbersulfatelektrode ($\text{Hg}_2\text{SO}_4 \rightarrow 616 \text{ mV}$) etc.

4.3.1.4.1 Die Spannungsreihe der Elemente

Elektrochemische Spannungsreihe

[In 1-molarer Lösung der Metallionen]

$U^0 [V_{SHE}]$			
K^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	K	- 2,92
Ca^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Ca	- 2,87
Na^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	Na	- 2,71
Mg^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Mg	- 2,34
Al^{3+}	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	Al	- 1,67
Zn^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Zn	- 0,76
Cr^{3+}	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	Cr	- 0,71
Fe^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Fe	- 0,44
Cd^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Cd	- 0,40
Ni^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Ni	- 0,25
Sn^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Sn	- 0,14
Pb^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Pb	- 0,13
$2 H^+$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	H_2	$\pm 0,00$
Cu^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Cu	+ 0,34
Ag^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	Ag	+ 0,80
Hg^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Hg	+ 0,85
Pt^{++}	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	Pt	+ 1,2
Au^+	$+ e^- \rightleftharpoons$	Au	+ 1,68

Galvanische Spannungsreihe

[In Meerwasser (O_2 -gesättigt)]

$U_R [V_{SHE}]$	
Magnesium	- 1,32
ZnAl4	- 0,94
Zink	- 0,78
AlMgSi	- 0,78
Al 99,5	- 0,67
St 37	- 0,40
GG-22	- 0,35
CrNi 18 8 (aktiv)	$\approx$ - 0,30
L Sn 60 (Zinnlot)	- 0,28
Pb 99,9	- 0,26
Silberlot 4404	- 0,02
Ms 63	- 0,07
Cu	+ 0,10
Monell	+ 0,12
Cupronickel 70 - 30	+ 0,34
Ni 99,6	+ 0,46
CrNi-Stahl (passiv)	$\approx$ + 0,40

Die angegebenen U-Werte können in einer galvanischen Zelle gegen die NHE = SHE als 2. Halbzelle gemessen werden. Die elektrochemische Spannungsreihe kann auch mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berechnet werden, s.o.

Zusammenfassung der Begriffe:

Anode: e^- entfernen sich (im Metall) von der Phasengrenze Metall / Elektrolyt

Kathode: e^- nähern sich (im Metall) der Phasengrenze Metall / Elektrolyt

Oxidation: e^- Abgabe, O_2 -Aufnahme

Reduktion: e^- Aufnahme, O_2 -Abgabe

Elektrode:	Anode	Kathode
Reaktion:	Oxidation	Reduktion
Galvanische Zelle:	Minus-Pol	Plus-Pol
Elektrolysezelle:	Plus-Pol	Minus-Pol

Das **Oxidationsmittel** wird reduziert, d.h. nimmt e^- auf (Metallionenabscheidung)

Das **Reduktionsmittel** wird oxidiert, d.h. gibt e^- ab (Metallauflösung $\rightarrow$ Ionen)

Beispiel: $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2 e^-$

Oxidationsmittel ? =

Reduktionsmittel ? =

$\Rightarrow$ Bei den berechneten Potenzialen (Nernst) ist o.g. Reaktion im thermodynamischen GG !

Bei höheren Potenzialen läuft sie von links nach rechts (**Oxidation**)

Bei niedrigeren Potenzialen läuft sie von rechts nach links (Reduktion)

(s. auch i-U-Kurven: Metallauflösung, Metallabscheidung $\rightarrow$ s.u.)

Die Galvanispannung und somit das Normal-Potenzial und das Gleichgewichtspotenzial einer Halbzelle sind grundsätzlich nicht direkt meßbar, da bei der Messung eine 2. PG und damit eine weitere Galvani-Spannung an der Meßelektrode entsteht $\rightarrow \Delta U$ (Bezugselektrode)

$\Rightarrow$ 2 Halbzellen $\Rightarrow$ galvanische Zelle / Elektrolysezelle

$\Rightarrow$ Elektrochemische Korrosionselemente sind **immer** galvanische Zellen, die sich nicht im GG befinden! (aber auf dem Weg dorthin)

$\Rightarrow$ Die Beschreibung der Kinetik (des Ablaufs) einer Korrosionsreaktion ist deshalb nicht mit Hilfe der Nernstschen Gleichung möglich

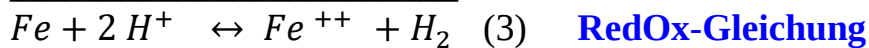
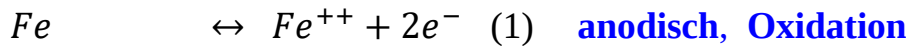
Eine Annäherung für den Fall, daß nur die Durchtrittsreaktion der Metall-Ionen durch die Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend ist, bietet die Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer $\rightarrow$ nächstes Kapitel.

Zusammenfassung „Bis hierher:“

Betrachtung des Systems Metall/Elektrolyt (Halbzelle) sowie galvanische Zelle mit Hilfe der Nernstschen Gln., d.h. im thermodynamischen GG.

Jetzt:

Übergang vom GG zur eigentlichen Korrosion (im Un-GG, aber auf dem Weg zum GG) → Erläuterung des Korrosionsvorganges am Beispiel der Säurekorrosion des Fe:



Beim Korrosionsvorgang:

Fe gibt e^- ab, wird also oxidiert, ist demnach das **Reduktionsmittel**

H^+ nimmt e^- auf, wird also reduziert, ist demnach das **Oxidationsmittel**

Fände nur die Reaktion (1) statt, käme es nach kurzer Zeit zur Einstellung des th.-dyn. GG. $\mu_{\text{Fe}^{++}\text{Me}}$ wäre zwar $> \mu_{\text{Fe}^{++}\text{Lösung}}$, der dadurch hervorgerufene Auflösungsprozess würde aber durch den Aufbau der Potenzialdifferenz (Ladungstrennung → **Galvani-Spannung**) zum Stillstand gebracht → konstantes elektrochemisches Potenzial $\mu^* = \mu + zF\varphi$

Ist jedoch eine Reduktionsreaktion an der PG Metall/Elektrolyt möglich, deren Potenzial edler ist als das der **Metallionenelektrode** (s.o.), werden die in Gleichung (1) erzeugten e^- verbraucht. (Die negativen e^- wandern (im Metall) zu den positiven H^+ -Ionen an der PG Metall/Elektrolyt → H_2 -Entwicklung → **RedOx-Elektrode**).

Dadurch kann die der Auflösung entgegenwirkende Potentialdifferenz nicht aufgebaut werden. Wegen $\mu_{\text{Fe}^{++}\text{Me}} > \mu_{\text{Fe}^{++}\text{Lösung}}$ gehen jedoch immer mehr Fe^{++} -Ionen in

Lösung und versuchen, solange noch H^+ -Ionen in der Lösung vorhanden sind, vergeblich das GG einzustellen

⇒ **Korrosion**

U_{GG} der Reaktionen (1) und (2) können mit Hilfe der **Nernstschen Gleichung** (s.o.) berechnet werden.

Im Folgenden:

Beim Korrosionsvorgang stellt sich der thermo-dyn. GG-Zustand nicht ein; d.h. Fe geht solange in Lösung wie noch H^+ -Ionen vorhanden sind (Hemmungen / Folgereaktionen (s.u.) vernachlässigt). Dabei ist die Geschwindigkeit des Auflösungsprozesses abhängig von der sich einstellenden Spannung ⇒ $i = f(U)$. Diesen Zusammenhang gibt die **i-U-Kurve** (die Stromdichte-Potenzial-Kurve oder auch die Kennlinie des Korrosionssystems) wider. Sie berücksichtigt im Gegensatz zur Nernstschen Gleichung die Kinetik der Korrosionsreaktion und kann, z.B. mit Hilfe eines **Potenziostaten**, s.u., im Labor gemessen werden.

Für den Fall, dass nur die Durchtrittsreaktion der Metallionen durch die Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend ist, wird die i-U-Kurve durch die **Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer** beschrieben. Daraus geht hervor, dass, im Gegensatz zur E-Technik der Zusammenhang zwischen U und I (i) nicht linear (E-Technik: $I = \sim \cdot U$) sondern exponentiell (Elektrochemie: $i \sim e^U$) ist, s. ab nächste Seite.

5. Elektrochemische Reaktionen im Un-Gleichgewicht

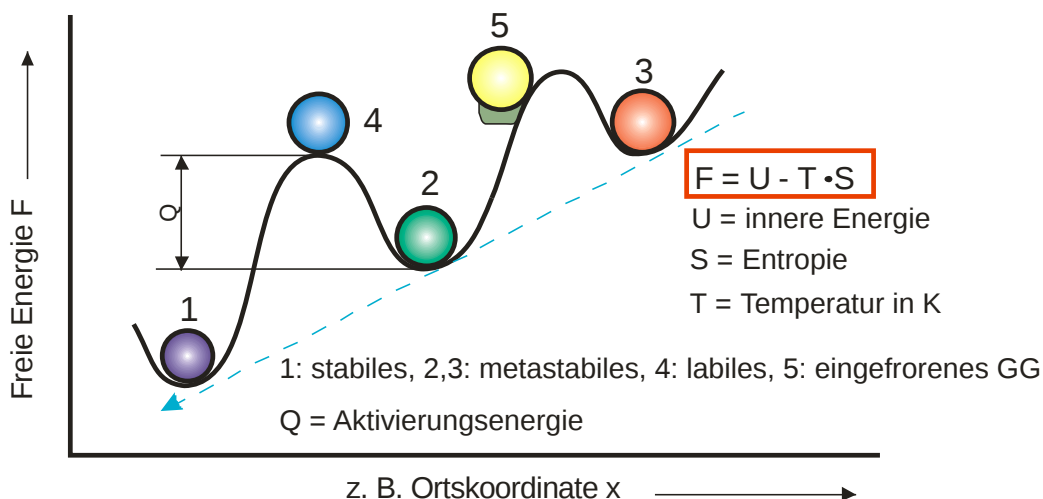


Abb. 11: Energiezustände

In der (unbelebten) Natur streben alle Vorgänge in Richtung Gleichgewicht, d.h. in Richtung niedriger Energie.

Dies gilt auch für die Korrosion der Metalle, bei der die Metallionen (Metallbindung !) den niedrigst möglichen Energiezustand anstreben.

Eine Komplikation dabei ist, dass die Metallionen die Phasengrenze fest/flüssig überwinden müssen, so dass der Übergang der Metallionen in den Elektrolyten eine entsprechende Aktivierungs-E benötigt, s. Abb. 12.

5.1 Die Gln. von Butler, Erdey-Gruz und Volmer*

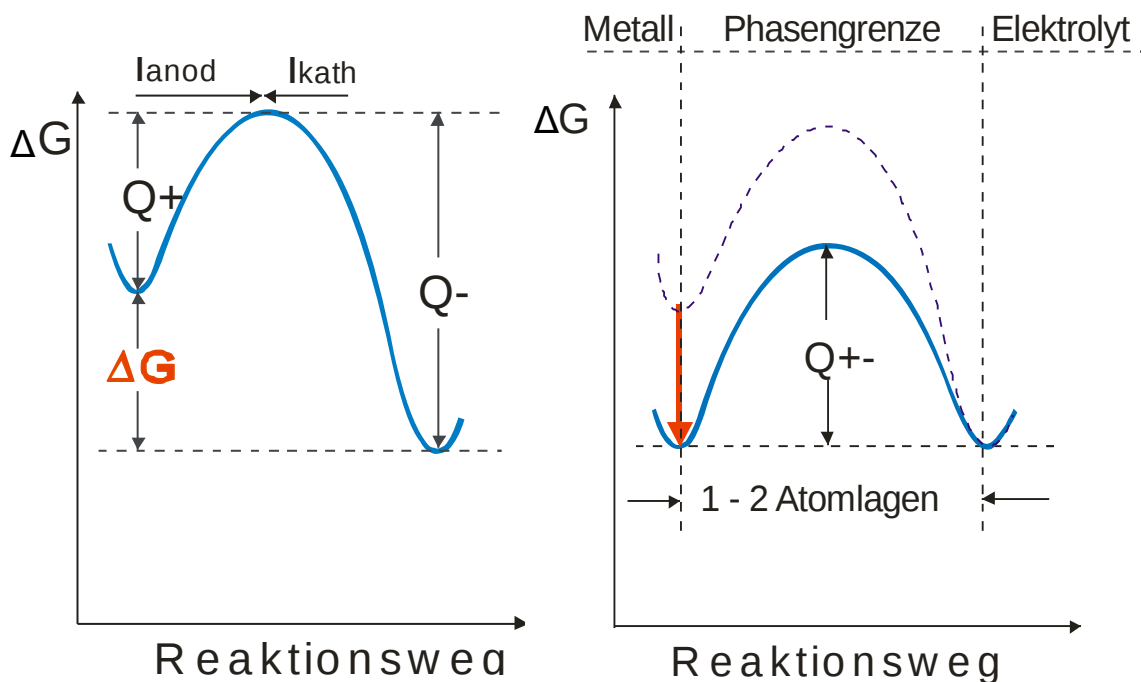


Abb. 12: Energieverlauf an der Phasengrenze fest/flüssig (links Un.GG, rechts GG)

Aufgrund der Verhältnisse an der PG (s. Abb.) zeigen elektrochemische Reaktionen eine exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Stromdichte) von der Elektrodenspannung.

Im Gleichgewicht: $i^+ = i^- = i_0 = \text{konst} \cdot e^{-\frac{Q^{+-}}{R \cdot T}}$

i_0 = Austausch-i ($i_0 \uparrow \rightarrow t_{GG} \downarrow$)
 i_0 = Mass für Durchtrittshemmung

Die Kennlinie (Stromdichte-Spannungs-Kurve) setzt sich aus einer anodischen und einer kathodischen Teil-Stromdichte-Spannungs-Kurve zusammen. Für ein reines Metall gilt, wenn die Durchtrittshemmung geschwindigkeitsbestimmend ist:

$$i = K \cdot \underset{\leftarrow}{k} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot U}{R \cdot T}} - \underset{\rightarrow}{k} \cdot c_0 \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot U}{R \cdot T}}$$

$$i = i_a - i_k$$

oder

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \frac{c_0}{c_\infty} \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right)$$

mit $i_0 = k \cdot K^{1-\alpha} \cdot c_\infty^\alpha$ und $\eta = U - U_{GG}$,

Es bedeuten: $K = \text{GG-Konstante} = \frac{k^+}{k^-}$,

c_0 = Konz. der Metallionen bei $x = 0$ (PG)

c_∞ = Konz. der Metallionen im Bulk-Elektrolyten

$\underset{\leftarrow}{k}, \underset{\rightarrow}{k}$ = v-Koeffizient (Hin und Rückreaktion) $\Rightarrow i_0$

α = Durchtrittsfaktor $0 < \alpha < 1$, η = Überspannung

i_0 = Austauschstromdichte (Steigung bei $i = 0 \Rightarrow$ Tafel-Geraden)

R, F, T = wie üblich

➔ Unter Berücksichtigung der Kinetik ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung, die Kennlinie des Systems, die **Stromdichte-Spannungs-Kurve**.

Berechnete Stromdichte-Spannungs-Kurven nach der Gleichung von Butler, Erdey-Gruz u. Volmer (Halbzelle)

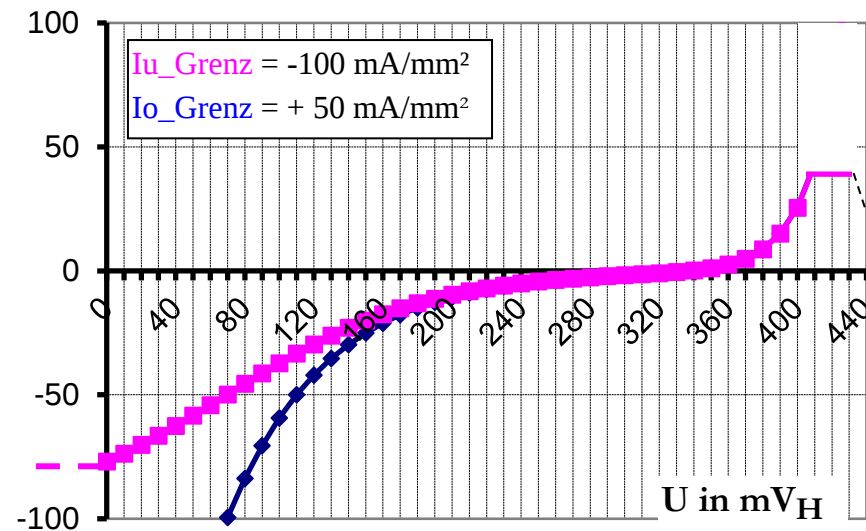
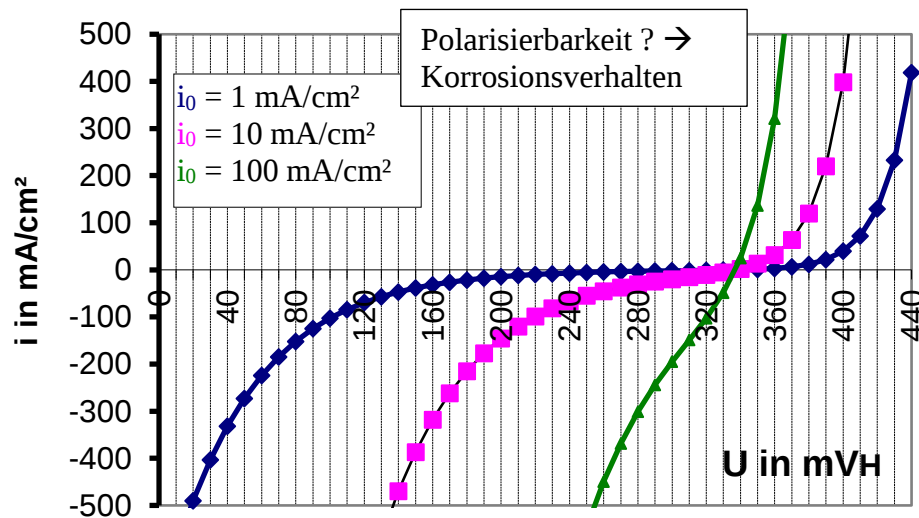
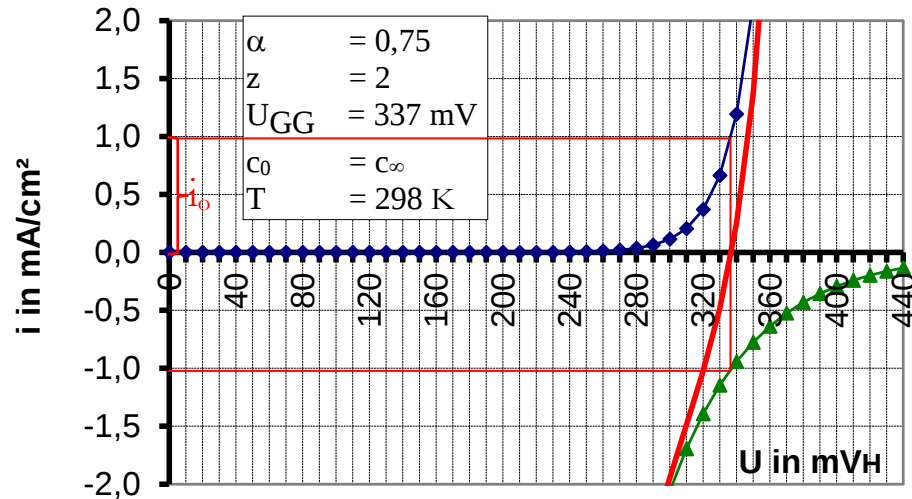


Abb. 13: Halbzelle: Anodische und kathodische Stromdichten sowie die Gesamtstromdichte in Abhängigkeit der Überspannung

5.2 Stromdichte-Spannungs-Kurven

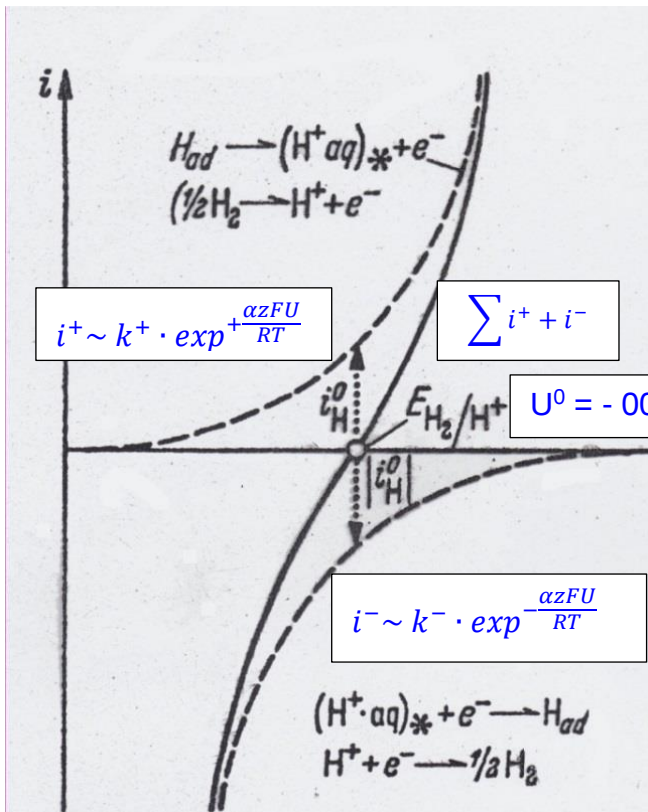
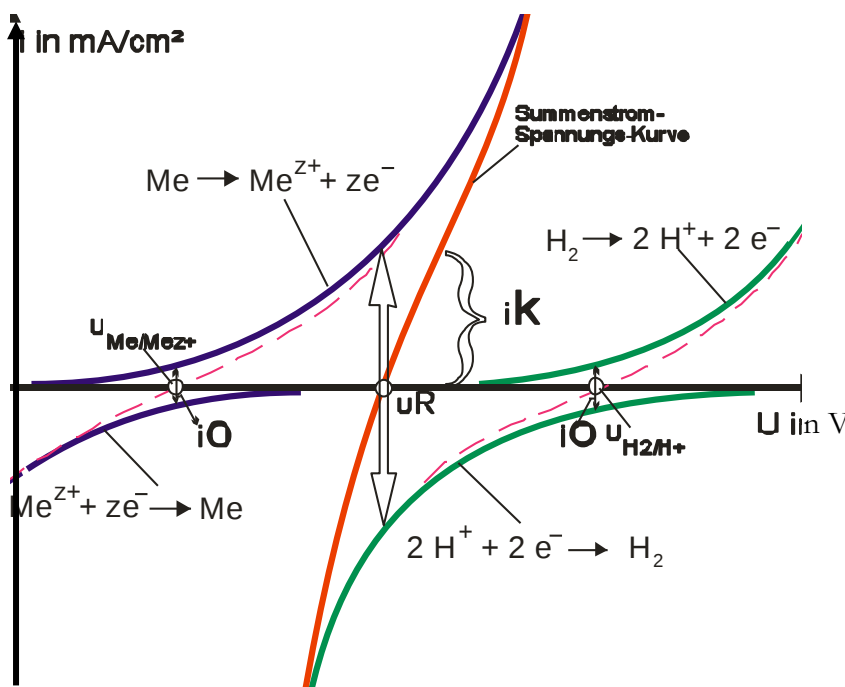


Abb. 14: i-U-Kurve einer Halbzelle

Überlagerung der anodischen Teilstrom-Spannungskurve der Wasserstoffionisation und der kathodischen Teilstrom-Spannungskurve der Wasserstoffabscheidung in der Umgebung des Gleichgewichts-Elektrodenpotenzials U_{H_2/H^+} einer Wasserstoffelektrode

5.2.1 Die aktive Metallauflösung unter H_2 -Entwicklung (Säurekorrosion)

Die aktive anodische Metallauflösung zeigt entsprechend der Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer eine exponentielle Abhängigkeit von der Elektrodenspannung.



Ohmsches Gesetz:

$I \sim U \Rightarrow$ in Metallen

Gln. von B., E-G. und V.:

$I \sim e^U \Rightarrow$ in Elektro-Chemie

Abb. 15:

Vollständiges Stromdichte-Spannungs-Diagramm einer unter H_2 -Entwicklung gleichmäßig korrozierenden Metallelektrode (unedles Metall, schematisch)

Begriffe:

Summen-i-U-Kurve, anodische / kathodische Teil-i-U-Kurve, Austauschstromdichte, Korrosionsstromdichte, Ruhepotential, GG-Potential...

5.2.2 pH-Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit (Säurekorrosion)

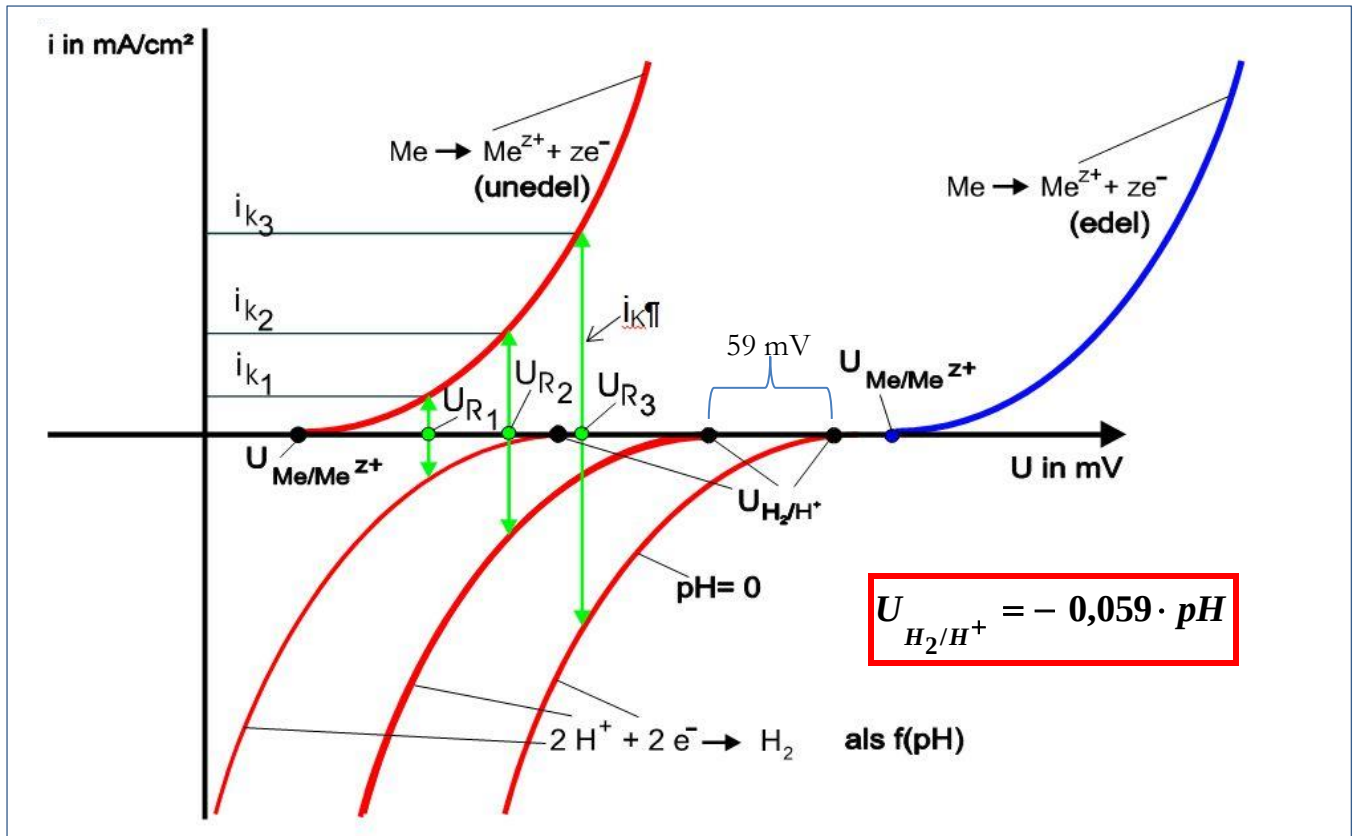


Abb. 16: Die aktive Metallauflösung unter Wasserstoffentwicklung als $f(\text{pH}) \Rightarrow U_R, i_k$ als $f(\text{pH})$

Das Diagramm gilt für:

- gleichmäßig korrodierende Metallelektrode
- anodische Teilreaktion ist $\neq f(\text{pH})$
- nicht oxidierende Säuren

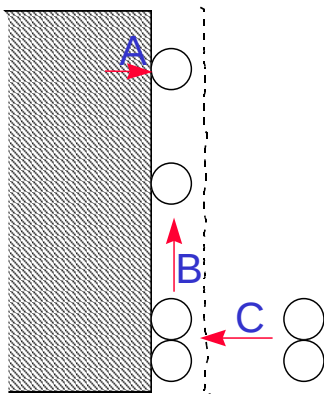
Wie verhält sich ein Edelmetall ?

5.3 Elektrodenhemmungen/Grenzstromdichte

Die bisher besprochenen i-U-Kurven haben einen (idealen) e-funktionsförmigen Verlauf, da der Durchtritt der Ionen durch die PG der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist (Gln. von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer). Jede Korrosionsreaktion besteht jedoch aus 3 Teilschritten, die alle für die Korrosionsreaktion v-bestimmend sein können, so dass i-U-Kurven unterschiedlich aussehen können.

1. Antransport der angreifenden Agenzien
2. Reaktion an der PG
3. Abtransport der Korrosionsprodukte / Bildung von Deckschichten

⇒ 1.-3. bewirken Abweichungen vom th.-dyn. GG bei Stromfluß ⇒ **„Überspannung“**



man unterscheidet: A) und B)

B) und C)

A) und B) ⇒ Phasengrenzhemmung

B) und C) ⇒ Konzentrationshemmung

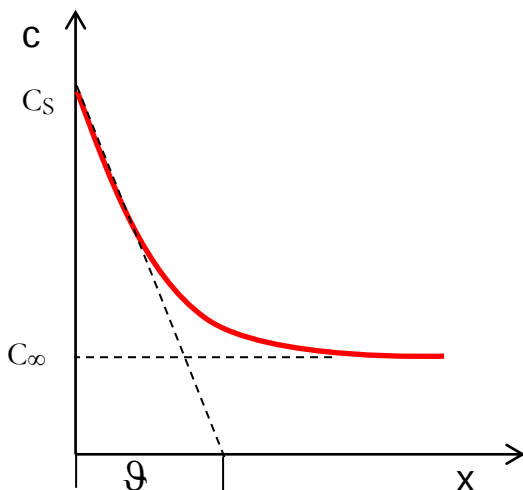
Abb. 17: Elektrodenhemmungen

Beispiele:

- 1) Austauschstromdichte (Durchtrittshemmung)
- 2) kathodische Diffusions-Grenz-i (s. O₂-Elektrode)
- 3) anodische Grenz-i durch Ausfall einer Salzschrift (s.u.)

zu 3): Die Teilchenflußdichte (j) an der Phasengrenze ist der Stromdichte der e' (i) proportional. Es gilt nach Faraday: $i = z \cdot F \cdot j$. Wenn die Teilchenbewegung in der Diffusionsschicht nur durch Diffusion erfolgt, gilt das 1. Ficksche Gesetz: $j = -D \cdot dc/dx$. Die Kombination der beiden Gleichungen ergibt:

$i = -z \cdot F \cdot D \cdot dc/dx$ Damit ist i proportional zum Konzentrationsgradienten bei $x = 0$, d.h. an der Probenoberfläche, s. Abb.



$$\text{Grenz-}i = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot (C_S - C_\infty)}{\delta}$$

Konvektion ?

j = Stoffflußdichte

$$j = \frac{dm_A}{dt} = -D \cdot \frac{dc_A}{dx} \cdot s$$

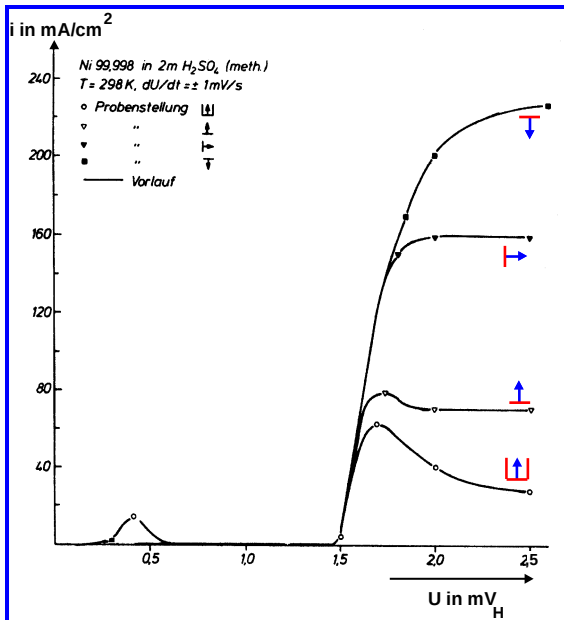


Abb. 18:

i-U-Kurve von Ni in meth. H_2SO_4 in Abhängigkeit von der Probenstellung (anodische Diffusionsgrenzstromdicht)

6. Die Korrosion der Metalle

6.1 Häufigste kathodische Teilreaktionen bei der Korrosion der Metalle

Für den Elektronenverbrauch bei der elektrochemischen Korrosion sind hauptsächlich nur 2 kathodische Teilreaktionen verantwortlich:

6.1.1. Die Wasserstoffelektrode $\Rightarrow$ Säurekorrosion

Unter einer Wasserstoffelektrode versteht man ein Platinblech, das in eine wässrige Lösung mit $pH = 0$ eintaucht und mit Wasserstoffgas umspült wird, das unter einem Druck von 1 bar steht. Die Gleichung für das elektrochemische Gleichgewicht lautet (s. auch oben unter Nernstscher Gleichung):

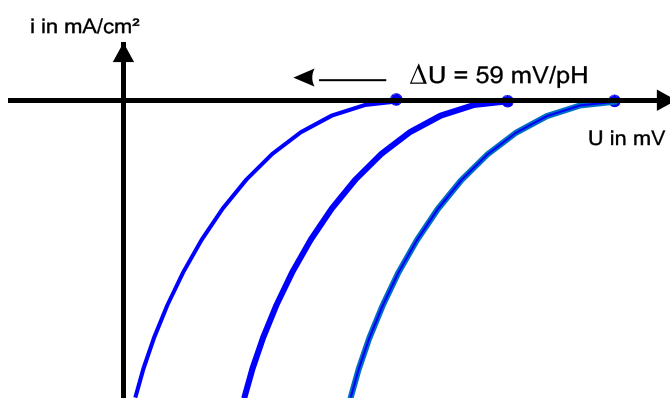


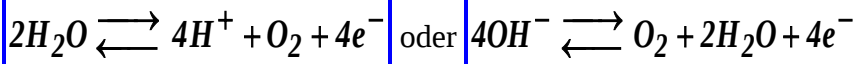
Abb. 19:

Kathodische Teil-Stromdichte-Spannungs-Kurve der Wasserstoffelektrode (schematisch)

6.1.2 Sauerstoffkorrosion $\Rightarrow$ die Sauerstoffelektrode

Unter einer Sauerstoffelektrode versteht man ein Platinblech, das in eine wässrige Lösung mit $pH = 0$ eintaucht und mit Sauerstoffgas umspült wird, das unter einem Druck von 1 bar steht.

Die Gleichung für das elektrochemische Gleichgewicht lautet (s. auch oben unter Nernstsche Gln):



$$U_{\text{GG}} = 1,23 V_{\text{NHE}} - 0,0592 V_{\text{NHE}} \cdot \text{pH} \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = 0 \quad \Rightarrow \quad U_{\text{GG}} = 1,23 \text{ V}$$

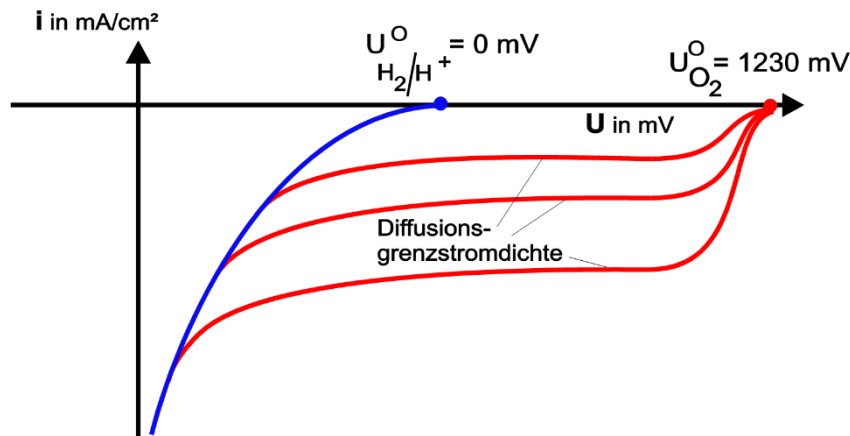


Abb. 20:
Kathodische Teil-Strom-
dichte-Spannungs-Kurve
der Sauerstoffelektrode
(schematisch für pH = 0)

6.2 Die anodische Metallauflösung

6.2.1. Die aktive Metallauflösung (ungehemmt):

Die aktive anodische Metallauflösung zeigt entsprechend der Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer eine exponentielle Abhängigkeit von der Stromdichte.

Ohmsches Gesetz: $I \sim U$ $\Rightarrow$ in Metallen

Gln. von B., E-G. und V.: $I \sim e^U$ $\Rightarrow$ in Elektro-Chemie

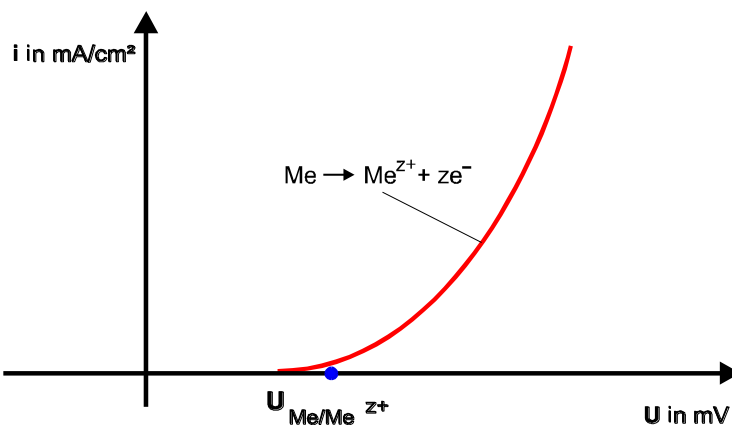
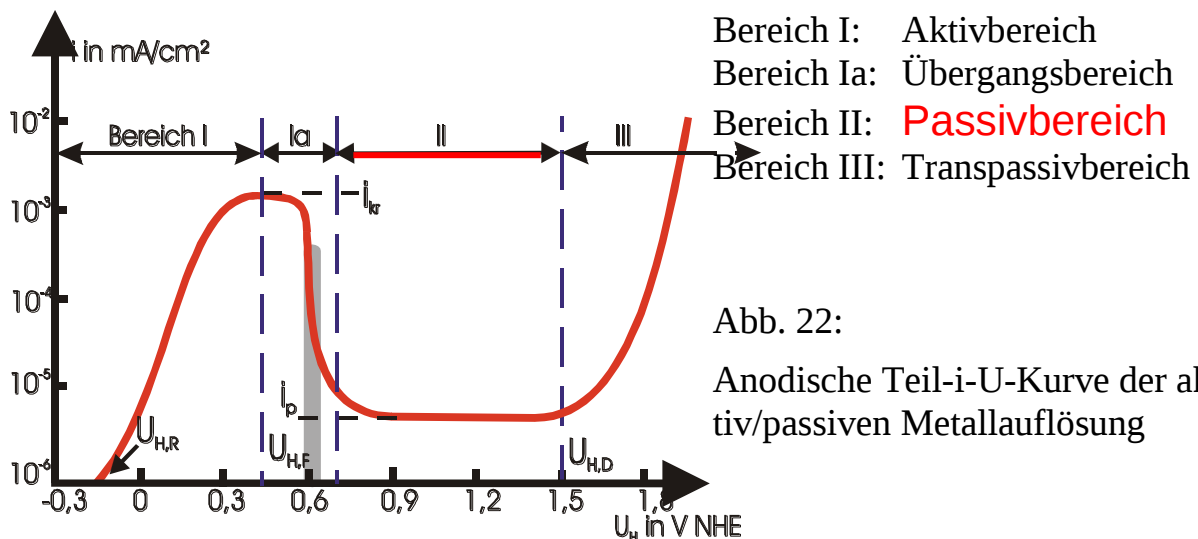


Abb. 21: Anodische Teil-Stromdichte-Spannungs-Kurve der aktiven Metallauflösung

6.2.2. Die aktiv/passive Metallauflösung (gehemmt): $\rightarrow$ Passivität

Die aktive/passiven anodische Metallauflösung zeigt zunächst die gleiche Charakteristik wie die rein aktive. Durch Sekundärreaktionen kippt das Verhalten bei einer bestimmten Spannung und es kommt zur **Passivierung** $\rightarrow$ Grundlage für die Korrosionsbeständigkeit bestimmter Stähle und anderer (unedler) Werkstoffe !!!



i_{kr} : kritische anodische Stromdichte in mA/cm^2

i_p : Passivstromdichte in mA/cm^2

$U_{H,R}$: Ruhepotenzial in V_{NHE}

$U_{H,F}$: Flade-Potenzial in V_{NHE}

$U_{H,D}$: Durchbruchpotenzial in V_{NHE}

Die Stromdichte-Spannungs-Kurve (Passivität)

Je nach Ausbildung der i-U-Kurven kann es zu verschiedenen Arten der Passivität kommen, s. Abb. 23

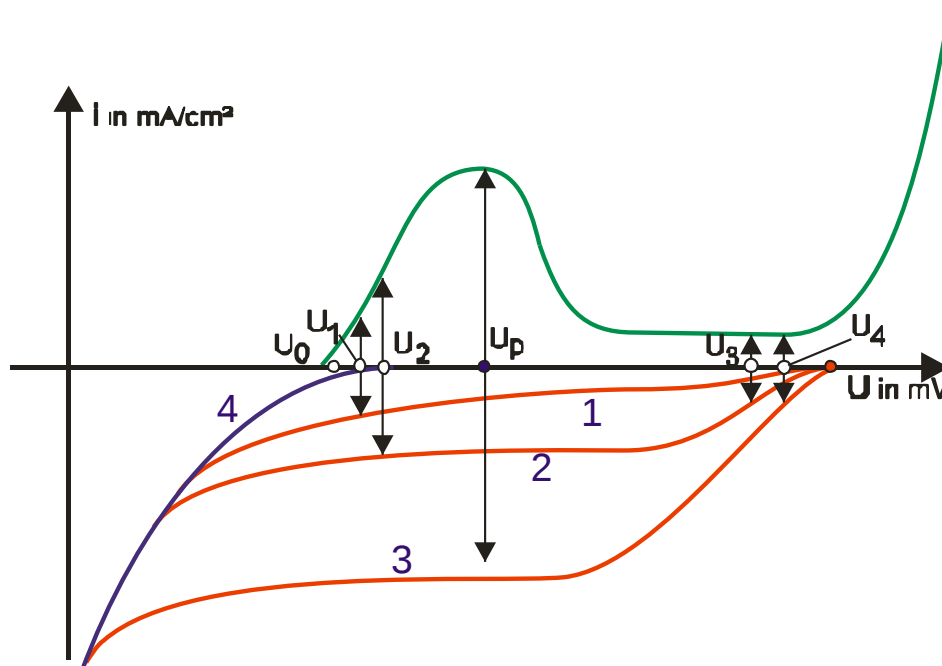


Abb. 23: Abhängigkeit des Korrosionspotentials von der kathodischen Teilreaktion ($U_1 - U_4$: Ruhepotentiale bei unterschiedlichen kathodischen Teil-i-U-Kurven)

- | | |
|---|--|
| 1 $\Rightarrow$ keine Passivität | $\Rightarrow U_0, U_1 \rightarrow \% \text{HNO}_3 \downarrow$ |
| 2 $\Rightarrow$ labile Passivität (passivitätserhaltend) | $\Rightarrow U_2, U_3 \rightarrow \% \text{HNO}_3 \leftrightarrow$ |
| 3 $\Rightarrow$ stabile Passivität (passivitätserzeugend) | $\Rightarrow U_4 \rightarrow \% \text{HNO}_3 \uparrow$ |

6.2.2.1 Der Einfluß von pH-Wert und Legierungselementen auf das Korrosionsverhalten nichtrostender Stähle

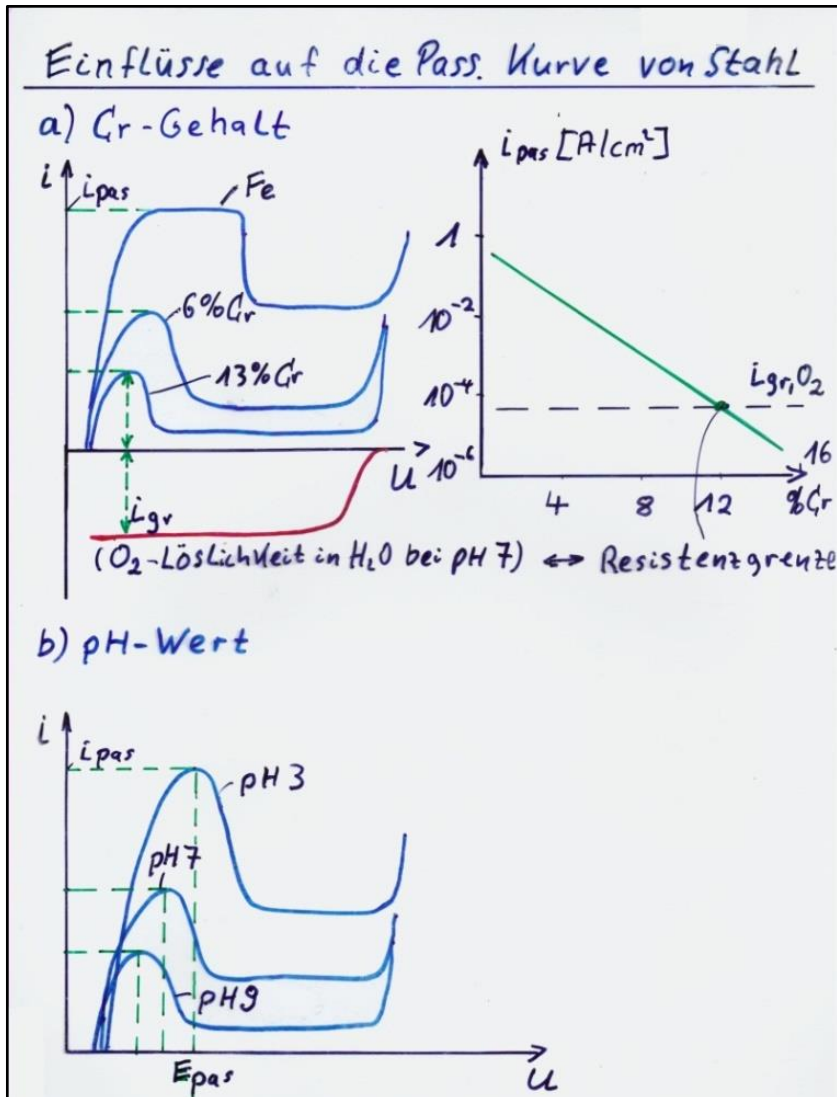
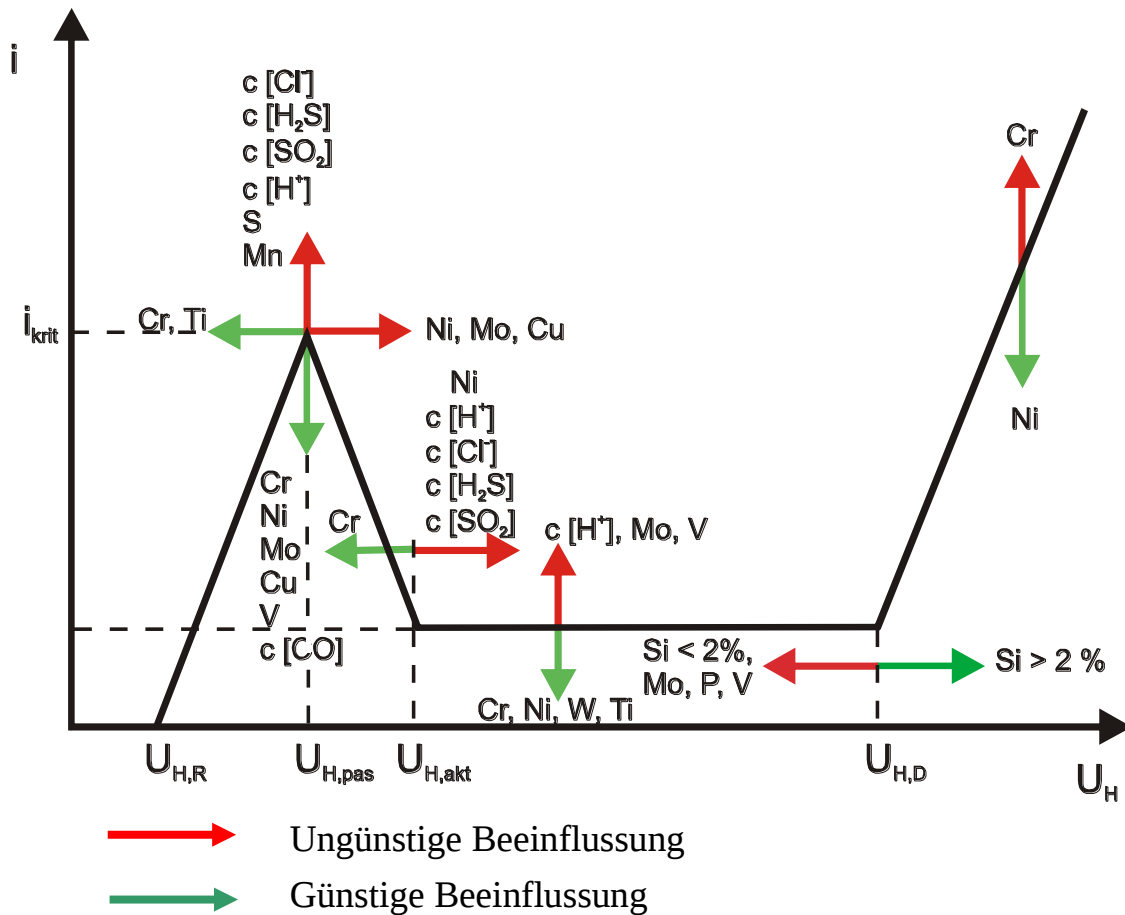


Abb.: 24

Einflussgrößen auf die Passivbereiche

$i_{\text{pass}} \uparrow$	$\rightarrow f(\text{pH} \downarrow)$
$\% \text{Cr} \uparrow, \text{pH} \uparrow$	$\rightarrow i_{\text{pass}} \downarrow$
	$\rightarrow U_{\text{pass}} \downarrow$
	$\rightarrow \text{Passivbereich} \uparrow$



$U_{H, R}$: Ruhepotenzial bei Aktivkorrosion

$U_{H, pas}$: Passivierungspotential: Passivität, wenn $U_{H,R} > U_{H,pas}$

$U_{H, akt}$: Aktivierungspotential: Passiver Stahl wird durch Änderung der Korrosionsbedingungen (Mediumskonzentration, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit) aktiv, wenn $U_{H,R} < U_{H,akt}$

$U_{H, D}$: Durchbruchspotential: Übergang zur Transpassivität

Abb.: 25

Einfluß der Legierungselemente und des Angriffsmittels auf das Korrosionsverhalten von nichtrostenden Stählen bzw. Stahlgüssen (schematisch).

6.2.2.2 Übung zur Passivität: Berechnung genormter Korrosionsgrößen:

Berechne Massenverlustrate und Abtragsgeschwindigkeit eines passivierbaren ferritischen Stahles

a) im Aktivbereich = Bereich I b) im Passivbereich = Bereich II

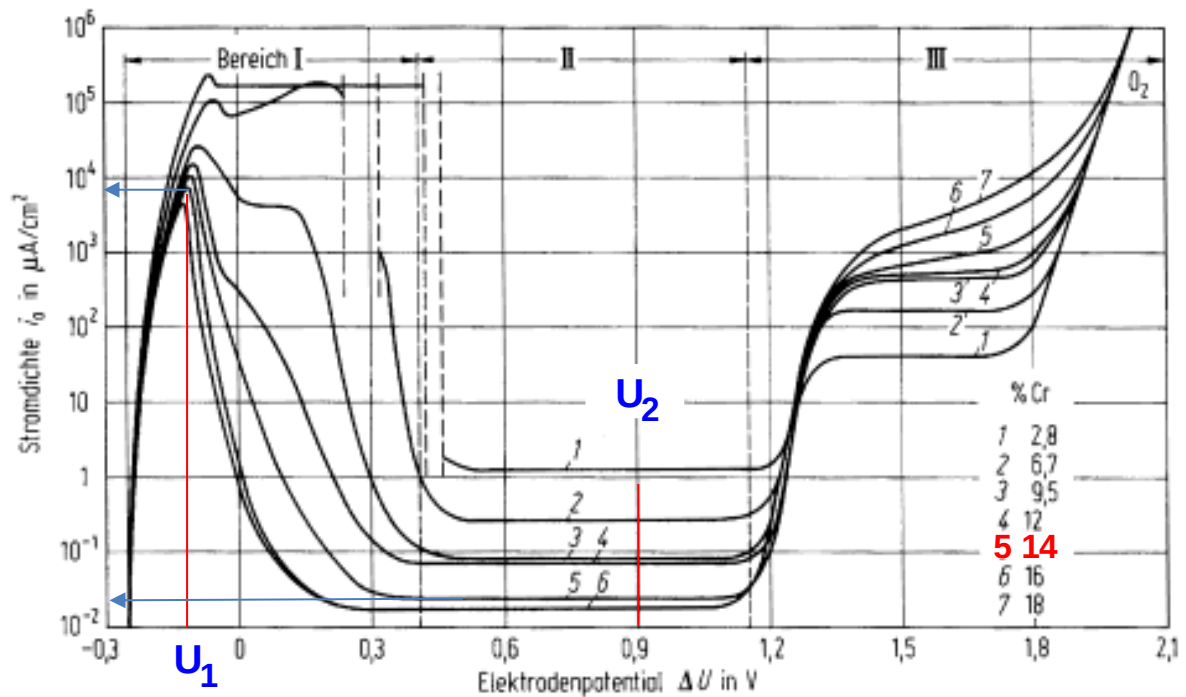
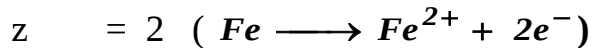


Abb. 26: anodische Strom-Spannungs-Kurven für ferritische Chromstähle in 10%iger Schwefelsäure bei 25°C. Nach [157].

Gegeben: obige i-U-Kurven von ferritischen Chromstählen

$$\rho_{\text{Fe}} = 7,8 \text{ g/cm}^3,$$

$$M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g/mol},$$



v, w genormt
in DIN 50905

Gesucht: -- Zeit bis 1mm Abtrag erfolgt ist

-- Abtragsgeschwindigkeit (Dickenverlust pro Jahr) = **w [mm/a]**

-- Massenverlustrate (pro m² und Tag) = **v [g/m² d]**

(a) bei $U_1 = -0,1\text{V}$ und **(b)** $U_2 = +0,9\text{V}$ für einen ferritischen Cr-Stahl mit 14% Cr

nach Faraday gilt:
$$\Delta m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

Daraus können folgende in der DIN 50905 vorgegebene Gleichungen abgeleitet werden:

$$v = \frac{M \cdot 86400}{z \cdot F} \cdot i_{\text{korr}} \text{ in g/m}^2 \text{ d} \quad / \text{beachte: } i_{\text{korr}} \text{ in A/m}^2$$

$$w = \frac{v}{\rho} \text{ in mm/a}$$

Beispielrechnung s. nächste Seite

Berechnung mit vorgegebener Gln. aus DIN 50905 → (beachte die Einheiten!)

(a1)
$$v_1 = \frac{M \cdot 86400}{z \cdot F} \cdot i_{\text{korr}} \quad \text{mit } i_{\text{korr}} \text{ in A/m}^2$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ A} &= 10^6 \mu\text{A} \\ i_1 &= 10^4 \mu\text{A/cm}^2 \\ &= 10^4 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2 \\ &= 10^4 \cdot 10^{-6} \text{ A}/10^{-4} \text{ m}^2 \end{aligned}$$

$$v_1 = \frac{55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 86400 \frac{\text{s}}{\text{d}}}{2 \cdot 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}} \cdot \frac{10^{-2} \text{ A}}{10^{-4} \text{ m}^2} = 2500,6 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

Die durch Korrosion verursachte Massenverlustrate beträgt bei U_1

$v = 2505,6 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$

(a2)
$$w_1 = \frac{v}{\rho} = \frac{2505,6 \text{ g} \cdot \text{m}^3 10^{-6}}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 7,8 \text{ g}} = 0,32 \frac{\text{mm}}{\text{d}} = 117 \frac{\text{mm}}{\text{a}} \rightarrow \boxed{\text{ca. } 3,1 \text{ t/mm}}$$

Die durch Korrosion verursachte Abtragsgeschwindigkeit beträgt bei U_1

$w = 117 \text{ mm/Jahr}$.

Lösung: (b)

Dieselben Gleichungen wie oben, jedoch:

Im Passivbereich der i-U-Kurve $\Rightarrow i_{\text{korr}} = i_p \approx 2 \cdot 10^{-2} \mu\text{A/cm}^2$

$$\frac{i_{\text{passiv}}}{i_{\text{aktiv}}} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \mu\text{A/cm}^2}{10^4 \mu\text{A/cm}^2} = 2 \cdot 10^{-6} = \frac{1}{500000}$$

(b1) $\Rightarrow v = 2505,6 \text{ g/m}^2 \text{d} \cdot 2 \cdot 10^{-6} = \underline{\underline{0,00505 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}}}$ bei U_1

(b2) $\Rightarrow w = 117 \text{ mm/Jahr} \cdot 2 \cdot 10^{-6} = \underline{\underline{0,000234 \text{ mm/Jahr}}}$ bei U_2

das entspricht 4273,5 a/mm

$\Rightarrow$ Massenverlustrate und Abtragsgeschwindigkeit sind $1/2 \cdot 10^6$ -fach, d.h. 500.000fach ! niedriger, d.h. technisch vernachlässigbar !

5.3 Kurzfassung der Grundlagen Korrosion(1)

- ❑ Durch Korrosion entstehen jährlich Schäden in Höhe von ca. 4 % des Bruttoinlandsproduktes (in BRD ca. 80 Milliarden €/a) !
- ❑ Ursache für die Korrosion ist das Bestreben des Werkstoffs den thermodynamischen GG-Zustand zu erreichen $\Rightarrow$ Korrosion ist nicht vollständig vermeidbar.
- ❑ Voraussetzung für elektrochemische Korrosion eines Metalls ist das Vorhandensein einer galvanischen Zelle mit Anode (korrodierendes Metall; Oxidation) und Kathode (Reduktion, i.A. O_2 oder H^+).
- ❑ Elektrochemische Korrosion eines Metalls ist nur möglich bei Vorhandensein eines Elektrolyten (Wasser, Salz, Säure) $\Rightarrow$, pH-Wert, Leitfähigkeit, PG Metall/Elektrolyt $\rightarrow$ Galvani-U.
- ❑ Das 1. Faradaysche Gesetz erlaubt die Bestimmung von Korrosionsraten (bei gleichmäßiger Flächenkorrosion).
- ❑ Das Nernstsche Gesetz ermöglicht die Berechnung von GG-Potentialen von Halbzellen ($\Rightarrow$ U-Reihe der Elemente) und Galvanischen Zellen.
- ❑ Die Gleichung von Butler und Volmer gibt für den Fall, dass der Ladungsdurchtritt (Me^{z+}) durch die Phasengrenze Metall/Elektrolyt v-bestimmend ist den Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung wieder $\Rightarrow$ **i-U-Kurve** ($i \sim e^U$).
- ❑ Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode stellen die primären Oxidationsmittel bei der Korrosion der Metalle dar $\Rightarrow$ kathodische Teil-i-U-Kurven.
- ❑ Sekundärvorgänge (Elektrodenhemmungen) bestimmen die realen i-U-Kurven $\Rightarrow$ Deckschichten, Diffusionsgrenz-i (O_2).
- ❑ Passivierbare Metalle zeigen negative Kennlinien in ihren i-U-Kurven $\Rightarrow$ aktiv, **passiv**, transpassiv.
- ❑ Das Passivverhalten der Stähle hängt stark von den Legierungsbestandteilen, primär vom **Cr**-Gehalt, ab (Resistenzgrenze).
- ❑ Das Phänomen der Passivität ermöglichte die Entwicklung der ferritischen und austenitischen korrosionsbeständigen Stähle $\rightarrow$ s.u.

6.4 Erscheinungsformen der Korrosion

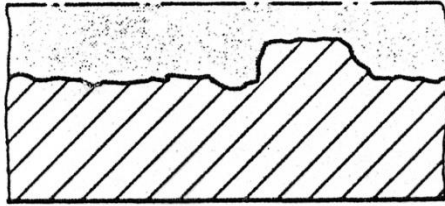


Abb. 24:

A) Gleichmäßige (und muldenförmige) **Korrosion**

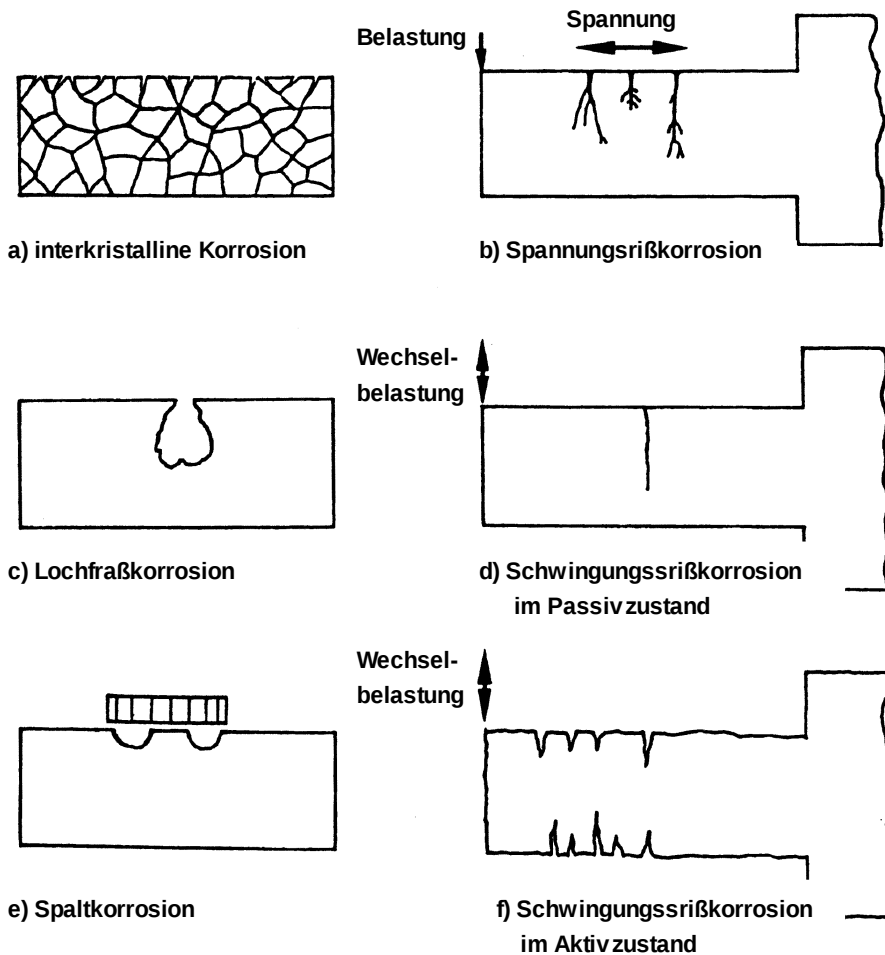


Abb. 25:

B) örtliche Korrosion typische Erscheinungsformen bei nichtrostenden Stählen (schematisch)

Erscheinungsformen:

- ☐ Spaltkorrosion (-)
- ☐ Lochkorrosion (Lfr)
- ☐ interkristalline Korrosion (IK)
- ☐ Spannungsrisskorrosion (SprK)
- ☐ Schwingungsrisskorrosion (SchwrK)
- ☐ Kontaktkorrosion, selektive Korrosion

Normen (Auswahl):

- DIN EN 12502 T4
- DIN 50918
- DIN 50914, SEP1877
- DIN 50922, DIN 50915
- ISO 11782
- DIN 50919

6.4.1 Gleichmäßige Korrosion

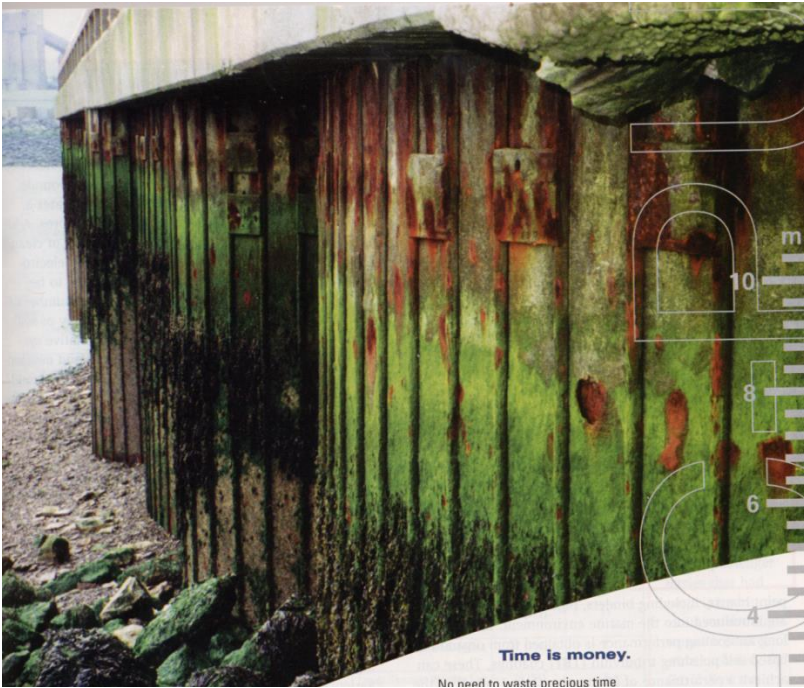


Abb. 26:

Spundwand in Boulogne-sur-Mer (Frankreich), Korrosion + Bewuchs
12000 m², 10m Gezeitenhöhe (⇒ trocken / nass), kathodischer Schutz (s.u.) vorgesehen

Allgemeiner, flächiger Korrosionsabtrag:

Wenn keine Passivfilm- oder Deckschichtbildung vorhanden ist, unterliegt der Werkstoff einem korrosiven Angriff, der sich auf die gesamte, mediumbenetzte Oberfläche auswirkt. Der Korrosionsabtrag wird durch die Messung des Massenverlustes nach dem Auslagern von Proben in einem Korrosionsmedium bestimmt. Hier sind die flächenbezogene Massenverlustrate v in g/m²·d und die integrale Abtragungsgeschwindigkeit w in mm/a (s.o.) für den Werkstoffeinsatz aussagekräftig.

Ein Werkstoff gilt als einsetzbar, wenn $w \leq 0,1 \text{ mm/a}$

Beispiel: Rosten:



Abb. 27: Gleichmäßige Flächenkorrosion an einer Preßluft-Tauchflasche
→ **Rostbildung**

Das Prinzip der Rostbildung kann in einem Experiment während der Vorlesung veranschaulicht werden → Evans-Tropfen, s.VL.

6.4.1.1. Korrosion unter einem Salzwassertropfen (Evans-Tropfen)

Versuchsvorbereitung:

Es werden in einem Erlenmeyerkolben 3 g Natriumchlorid und 2 ml 1%ige-Phenolphthaleinlösung mit 100 ml Wasser und einigen Körnchen Kaliumhexacyanoferrat versetzt.

Bemerkung: Bei manchen Wasserqualitäten kann es nötig werden, dieser Lösung über wenige Minuten Sauerstoff mittels Druckluft über einen Schlauch zuzuführen, um einen einwandfreien Versuchsverlauf zu gewährleisten.

Versuchsdurchführung:

Das Eisenblech (Baustahl) wird mit Schmirgelpapier gereinigt und ein Tropfen der vorstehenden Lösung aufgebracht. Mit dem Mikroskop werden die Veränderungen auf der Metalloberfläche beobachtet.

Versuchslaufzeit: ca. 20 - 30 Minuten

Beobachtungen:

Die blanke Oberfläche des Eisenbleches verändert sich. Es zeigen sich blaue und rote Bereiche in der Lösung sowie eine rostbraune Zone im Inneren des Tropfens.

Deutung:

Die im und unter dem Tropfen ablaufenden Teilreaktionen der Eisenkorrosion sind in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

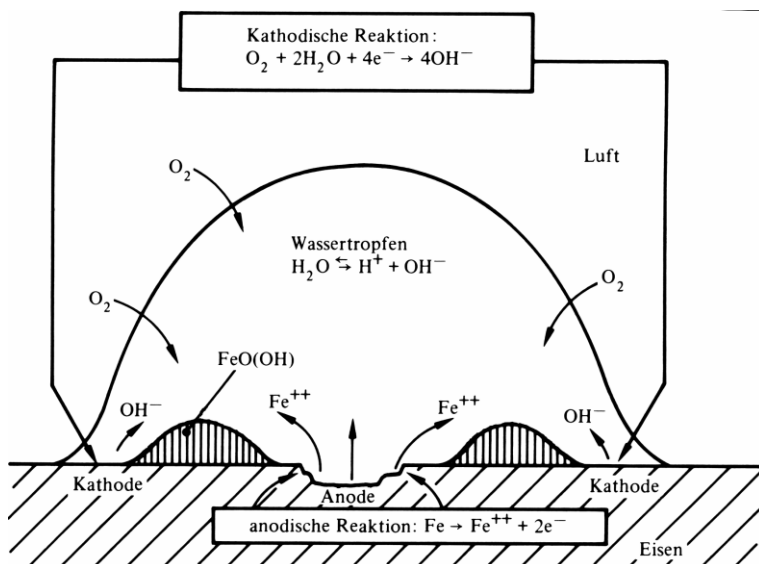


Abb. 28:

„Evans-Tropfen“ → Prinzip der Rostbildung

Im Zentrum des Tropfens läuft überwiegend die anodische Auflösung des Eisens nach



In Lösung reagieren die Fe^{2+} -Ionen mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Ionen $K_3[Fe(CN)_6]$ zu der blauen Verbindung „Turnbulls-Blau“ $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Die freiwerdenden Elektronen fließen durch das Metall zum Tropfenrand, wo besonders im Bereich der Dreiphasengrenze Luft/Tropfen/Eisen die Sauerstoffreduktion nach



Die Anhebung des pH-Wertes führt dort zur Rotfärbung des Phenolphthaleins.

In der Folgereaktion werden nach



die 2-wertigen zu 3-wertigen Eisenionen oxidiert, die dann nach



rotbraun gefärbtes Eisenoxidhydroxid bilden. Dieses wird als „**Rost**“ bezeichnet.

Ergebnis: In der Mitte des Tropfens bildet sich eine Mulde. Um diese herum wächst ein rostbrauner Ring aus Rost. In der Mitte des Tropfens fällt der pH-Wert, am Rande steigt er.

Dies ist ein Beispiel für die Korrosion freier Oberflächen. Wasser, das gleichzeitig auch den Sauerstofflieferanten darstellt, dient hier als Elektrolyt.

Das Rosten ist ein typischer Fall von „Belüftungselementen“ wie auch die Spaltkorrosion (s.u.) ab. Bei letzterer kommt verschärfend noch die Hydrolyse hinzu, s.u.

6.4.1.2 Atmosphärische Korrosion

Die atmosphärische Korrosion führt in der Regel zu einer ebenmäßigen Korrosion. Sie ist stark vom Werkstoff und von der Qualität der umgebenden Luft abhängig. Daher unterscheidet man zwischen Land-, Stadt-, Industrie- und Seeluft. Besonders starken Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeiten haben folgende Faktoren:

Legierungsbestandteile, Luftfeuchtigkeit, Staub und Ruß, Chloride etc.

Rostentfernung

Die Entfernung von Rost ist chemisch oder mechanisch möglich. Der Vorteil der chemischen Verfahren liegt im geringeren Arbeitsaufwand, der Nachteil in höheren Investitionen und der Unverträglichkeit einiger Werkstoffe (z.B. Aluminium). Auch ist bei hochkritischen Bauteilen die Gefahr der Wasserstoffversprödung, s.u, nicht zu unterschätzen.

Mechanische Verfahren:

Bürsten, Schleifen (manuell oder maschinell), Strahlen, Flammstrahlen

Chemische Verfahren:

Beizen mit inhibierten Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Mischsäuren), ggf. auch Entrosten mit stark alkalischen Mitteln. Die oben genannten Beispiele gelten für Eisenwerkstoffe, analoge Verfahren gibt es aber auch für alle anderen Metalle. Dabei ist allerdings eine andere Auswahl der Säure bzw. des Schleifmittels nötig. So kann Aluminium in Natronlauge oder Phosphorsäure gebeizt werden, während bestimmte Aluminiumlegierungen Fluoride (Flußsäure, HF) benötigen. Bei Kupfer wird in der Regel Salpetersäure eingesetzt, auch wenn es inzwischen HNO₃-freie Verfahren gibt. Sämtliche Mittel zur Rostentfernung sind z.B. bei der Firma SurTec erhältlich.

Aber Vorsicht:

Beachte: Beizen schwächte Schweißnähte im Kraftwerk (VDI nachrichten, Duisburg, 13. 8. 2010)

Kesselausfall im Kohlekraftwerk - das bedeutet Anlagenausfall mit immensen Folgekosten. Im (neuen) Steinkohlekraftwerk Duisburg-Walsum gab es unerwartete Probleme schon beim Probelauf. Ein hochbelastbarer Spezialstahl zeigte Schwächen im Schweißnahtbereich der Kesselrohre. Die Ursache für die Mängel liegt beim Beizen des Stahles, sagen die Experten.

5.4.2 Lokale Korrosion

Lokale Korrosion ist gefährlicher als gleichmäßige Korrosion, da bei sehr geringen Abtragsraten große Schäden auftreten können, s. Graphik

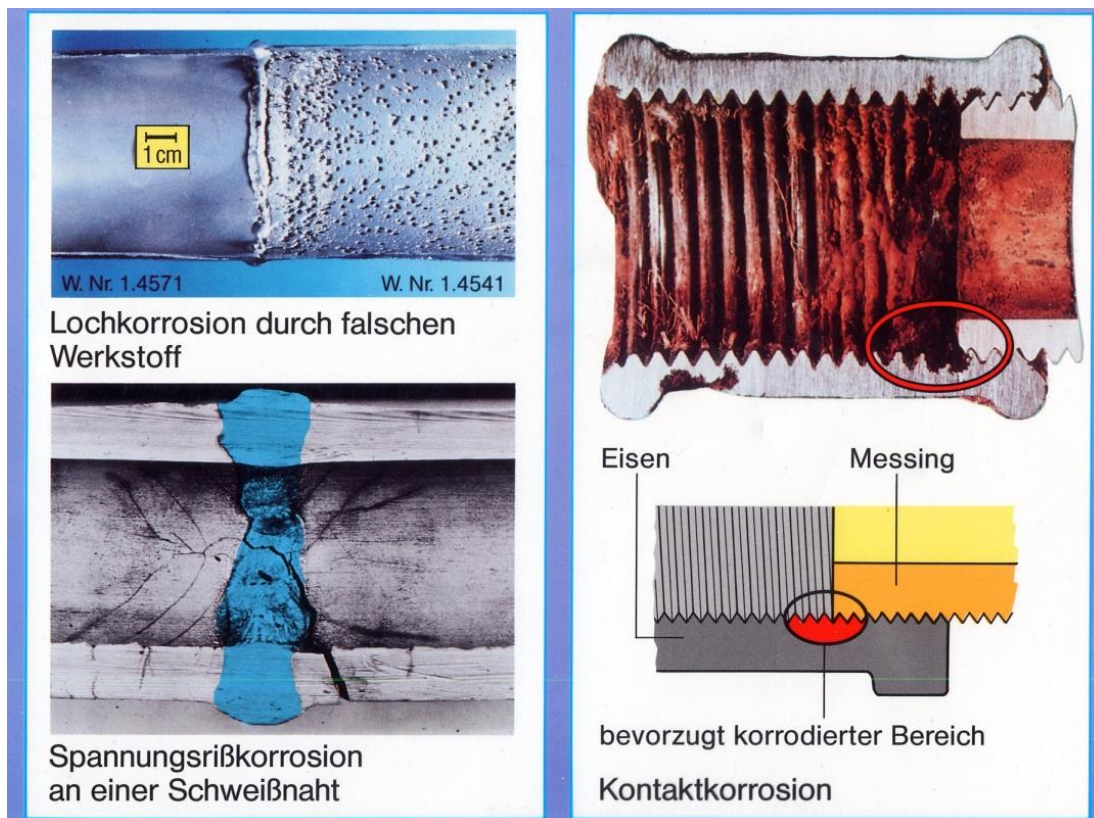


Abb. 29: Verschiedene Arten der lokalen Korrosion

Arten der lokalen Korrosion (Auswahl):

Spaltkorrosion, Lochfraß, interkristalline Korrosion, Spannungsrißkorrosion

5.4.2.1 Spaltkorrosion: Belüftungs- / Konzentrationselement:

Spaltkorrosion ist ein örtlich verstärkter Abtrag in Spalten. Dies können konstruktive Spalten sein, aber auch Spalte in Flanschverbindungen, Verschraubungen, unter Ablagerungen etc. Die Korrosion beginnt am Spaltgrund.

Ursache ist ein elektrochemisches Element, das im Spalt aufgrund unterschiedlicher Konzentration von O_2 im Elektrolyten entsteht (**Belüftungselement**). Dabei wird primär der Spaltgrund (die Anode) und sekundär die gesamte Spaltoberfläche korrodiert. Von außen ist oft keine Korrosion erkennbar !

Für Stahl: Im Spalt (Lokalanode) geht Eisen in Lösung, die Elektrolytlösung im Spalt wird durch Hydrolyse (s. Abb. 33) der Korrosionsprodukte sauer. Die bei der Eisenauflösung frei werdenden Elektronen werden von dem gelösten Sauerstoff unter Bildung von Hydroxyl-Ionen an den kathodischen Stellen außerhalb des Spaltes aufgenommen.

Die folgende Abb. zeigt die Ursache anhand von i-U-Kurven.

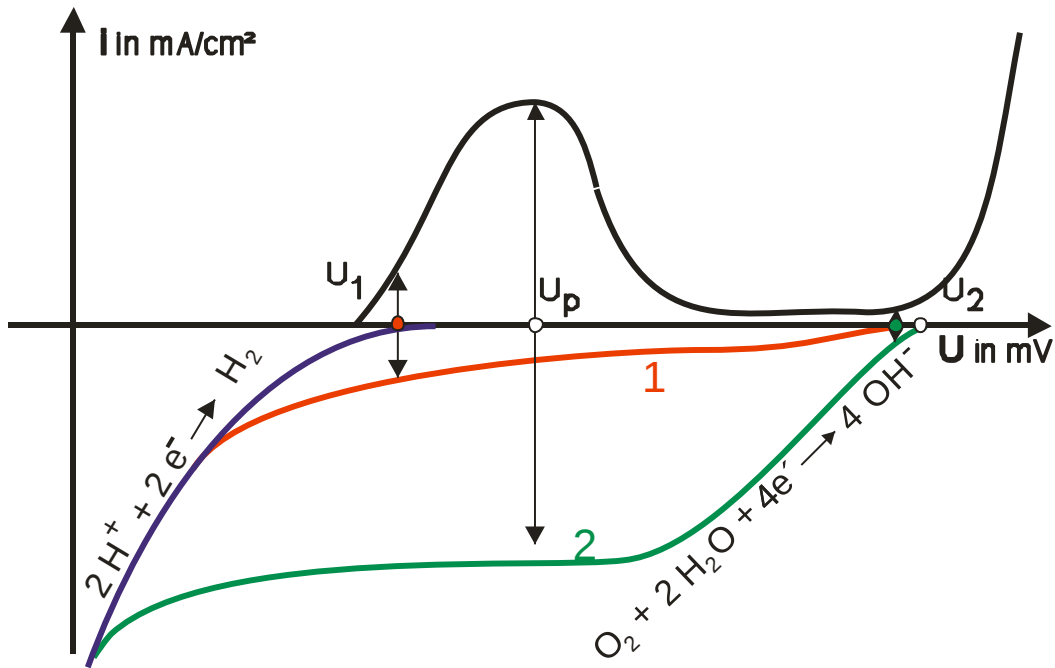


Abb. 30: Belüftungselement in i-U-Kurvendarstellung

1 geringes O₂-Angebot (hinten im Spalt) ⇒ aktive Metallauflösung (Anode)

2 hohes O₂-Angebot (vorn im Spalt) ⇒ Passivität (Kathode)

Auftreten bei:

Konstruktiven Spalten, Flanschen, Dichtungen, Stoffablagerungen

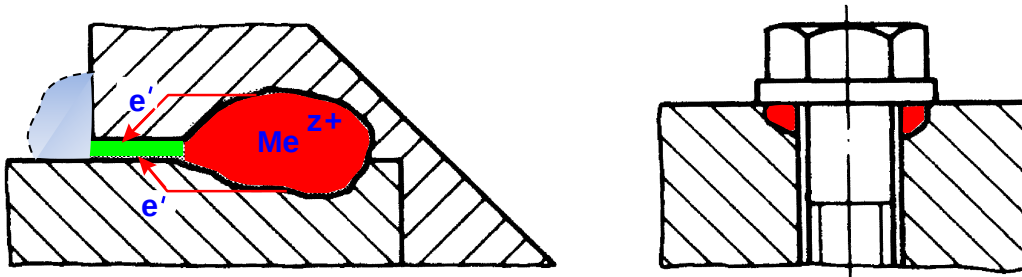


Abb. 31: Beispiele für Spaltkorrosion

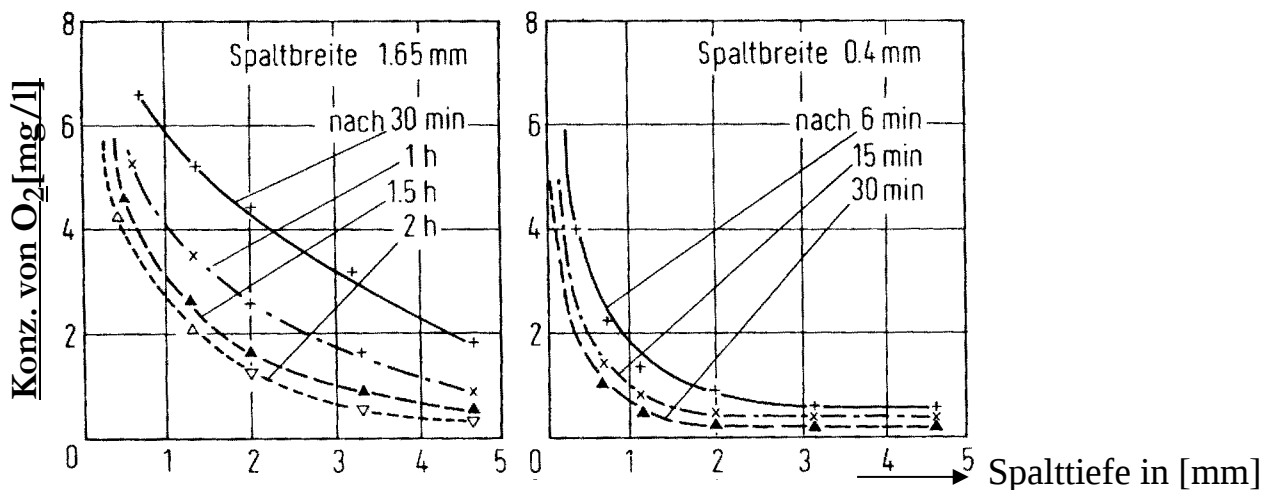


Abb. 32: Abhängigkeit der O₂-Verarmung als f(Spaltbreite + - tiefe) und der Zeit

Bei der Spaltkorrosion kann neben dem Belüftungs-Element (s.o.) eine zusätzliche Hydrolyse-Reaktion korrosionsverschärfend wirken, s. Abb. $\Rightarrow$ Lochfraß

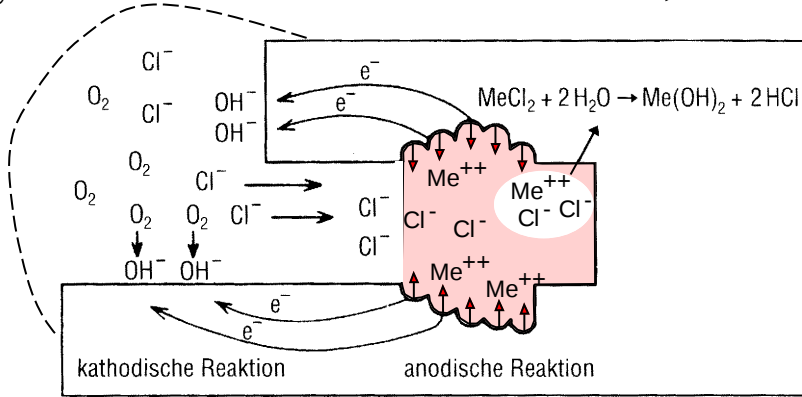
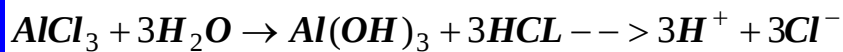


Abb. 33: Hydrolyse im Spaltgrund (schematisch)

Es kommt zur Ansäuerung des Elektrolyten im Spalt (Loch), z.B. nach



$\Rightarrow$ nichtrostende Stähle, Al-Legierungen...

Schadensfälle durch Spaltkorrosion:

An ungünstig gestalteten Schweißnähten, wie Kehl- und V-Nähten, von Verbindungsschweißungen nichtrostender Stähle wird häufig Spaltkorrosion beobachtet, wenn Wurzelfehler vorliegen und die Nahtwurzel mit korrosiven Medien in Berührung kommt. Spaltkorrosion ist ebenfalls häufig an Flanschen zwischen Dichtung und Flanschoberfläche sowie an konstruktiv bedingten Spalten mit geeigneter Spaltgeometrie zu beobachten (Rohreinschweißungen, nicht durchgeschweißte Stegbleche etc.). Außerdem wird sie an Dichtflächen zwischen bewegten Teilen, bevorzugt allerdings beim Stillstand der Maschine, beobachtet.

Unter Ablagerungen an z. B. Wärmetauscherrohren oder in schlecht durchströmten Apparateteilen sind Spaltkorrosion ähnliche Erscheinungen möglich.

Beispiele:



Abb.: Spaltkorrosion an der Pressverbindung von Rohren aus nichtrostendem Stahl. Ein typisches Kennzeichen ist der flächige, wie geätzt wirkende Werkstoffabtrag im Spaltbereich.

Vermeidung von Spaltkorrosion:

Spaltgeometrie (Breite > 1mm), Ablagerungen vermeiden, Werkstoffwahl, Werkstoffpaarung (auch Kunststoff!) sowie $Cr \uparrow$ und $Mo \uparrow$ (wie Lfr., s.u.)

5.4.2.2 Lochkorrosion (Lochfraß, Lfr)

Lfr tritt primär an passivierbaren Werkstoffen (hochlegierte Stähle, Al- und Ti-Leg.) in salzhaltigen, neutralen und sauren Medien auf. Dabei kommt es zur punktuellen Zerstörung der Passivschicht durch Adsorption von Anionen, meist Cl^- . An Schwachstellen der Passivschicht bilden sich Löcher, die in die Tiefe wachsen, s. auch [hier](#). Ähnlich wie bei der Spaltkorrosion bildet sich im Lochinneren ein anders zusammengesetzter Elektrolyt ($\rightarrow$ Konzentrationselement). Es gibt verschiedene Erscheinungsformen der Lfr-Korrosion, s. nächste Abbildungen.

Lochkorrosion (Lochmorphologie)

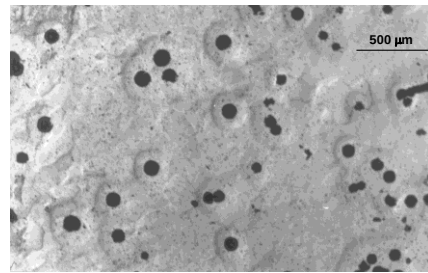


Abb. 34: Al 99,99: elektropolierte Oberfläche $\rightarrow$ Lochbildung (Lfr)
links Ausgangsoberfläche (elektropoliert, s.u.); rechts Lfr durch Cl^- Ionen (LIM)
Die nächsten Bilder zeigen REM-Aufnahmen von Rein-Al-Proben.

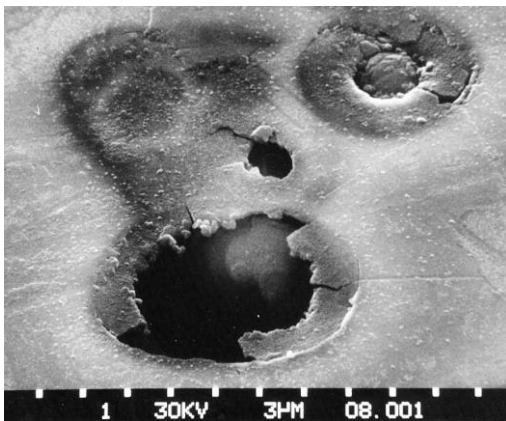
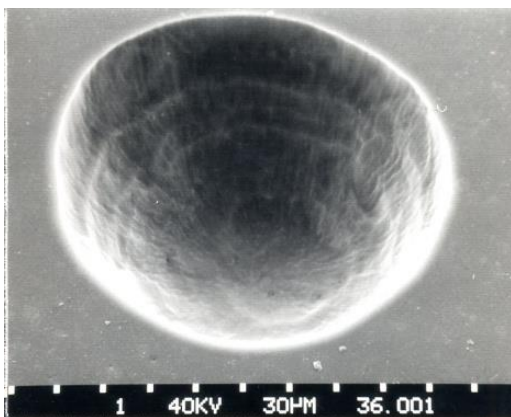


Abb. 35

a) 0,1 n NaCl

$$i = 0,8 \text{ mA/cm}^2 \text{ (galv.stat., s.u.)}$$

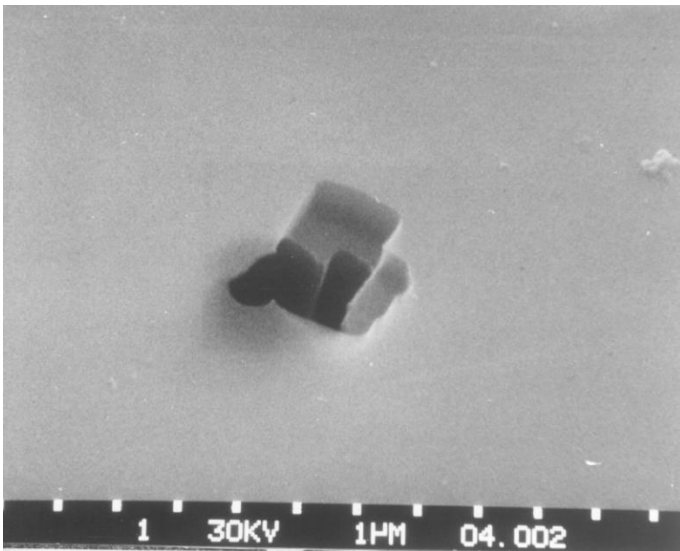
$$T = 323 \text{ K}$$



b) 0,1 n $\text{Na}(\text{NO}_3)$

$$dU/dt = 2 \text{ V/h (pot.dyn., s.u.)}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

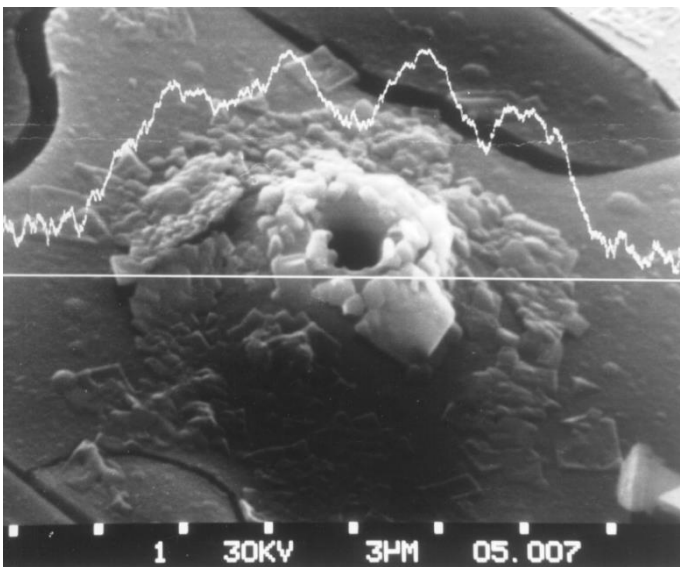


c)

0,03 n NaCl

$i = 0,8 \text{ mA/cm}^2$

$T = 298 \text{ K}$



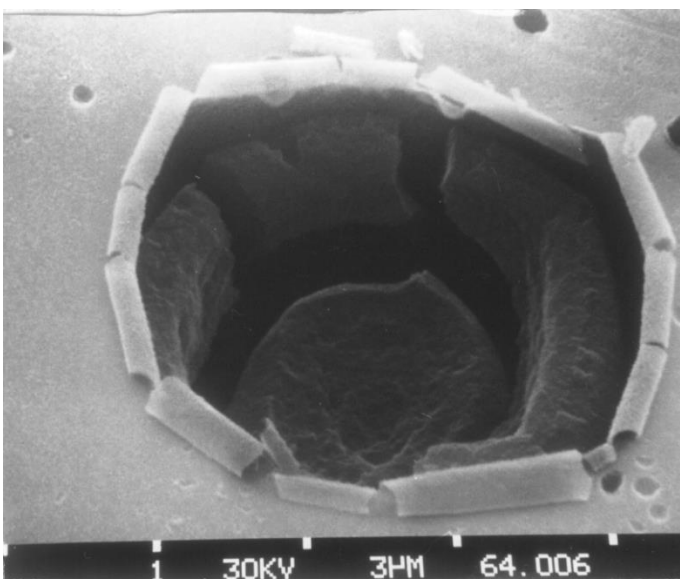
d) verdeckter Lfr

0,1 n NaCl

$i = 0,8 \text{ mA/cm}^2$

$T = 343 \text{ K}$

Linescan auf Cl eingestellt



e)

1m Na(NO₃)

$U = 1740 \text{ mVH}$

$T = 298 \text{ K}$

$t = 1050 \text{ s}$

Lochinnenfläche, Salzdeckschicht,
Potentialabfall....

Lfr-Korrosion: möglicher Mechanismus

Ein Lochkorrosionsangriff an passiven Werkstoffen wird eingeleitet durch eine Wechselwirkung zwischen den Chloridionen und der Passivschicht. Über die Art dieser Wechselwirkung bestehen verschiedene Vorstellungen. Es kommt letztlich zu einer punktuellen Perforation der Passivschicht mit der Folge, dass an diesem Lochkorrosionskeim eine Metallauflösung einsetzt.

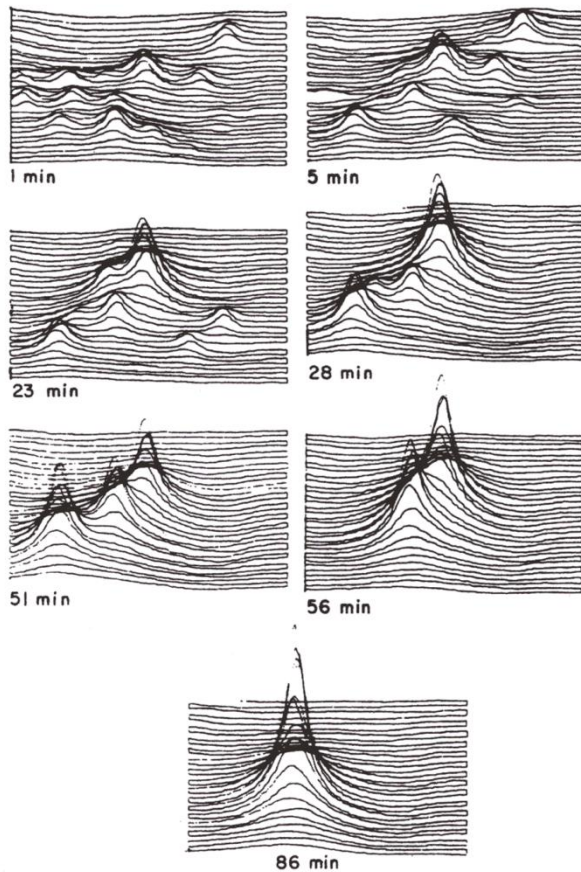
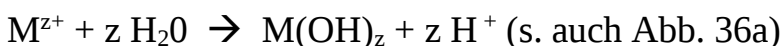


Abb. 36:

Stromdichteverteilung auf einer Probe des Werkstoffs 1.4301 (X5 CrNi 18 10, V2A) in FeCl_3 -Lösung als Indikator für Repassivierung bzw. Wachstum von Lochkorrosionskeimen

Der Lochkorrosionskeim kann spontan repassivieren oder zu einer Lochfraßstelle weiterwachsen (s. Abb. 36). Im letzteren Fall führt die lokale Metallauflösung zunächst zur Ausbildung einer Materialvertiefung, in der sich die in Lösung gegangenen Metallionen anreichern und in die zur Wahrung der Ladungsneutralität negative Ionen wandern, vornehmlich Chloridionen. Es bildet sich ein Lokalelektrolyt mit hohen Konzentrationen an Metall- und Chloridionen sowie einen durch Hydrolyse der Metallionen nach



sehr niedriger pH-Wert. Dieser aggressive Lokalelektrolyt verhindert eine Repassivierung; mit Erreichen der Sättigung an Metall- und Chloridionen bedeckt sich vielmehr der Lochgrund schließlich mit einem Salzfilm (s. Kap. „Hemmungen“). Die kathodische Gegenreaktion zur anodischen Metallauflösung läuft außerhalb der Lochfraßstelle ab. Häufig ist es die Reduktion von Sauerstoff auf der übrigen passiven Metalloberfläche.

Der Mechanismus der Lochkorrosion ist damit gekennzeichnet durch die Ausbildung eines Korrosionselementes mit dem Lochinneren als Anode, ähnlich wie bei der Spaltkorrosion, s. o.

Ausgangspunkt kann auch ein Belüftungselement (s.o.) sein, z.B. unter einer Ablagerung.

Dieses Element reproduziert wesentliche Bedingungen, die für seine Stabilität erforderlich sind, wie etwa den sauren, chloridionenreichen Lokalelektrolyten im Lochinneren, s. Abb. 36a:

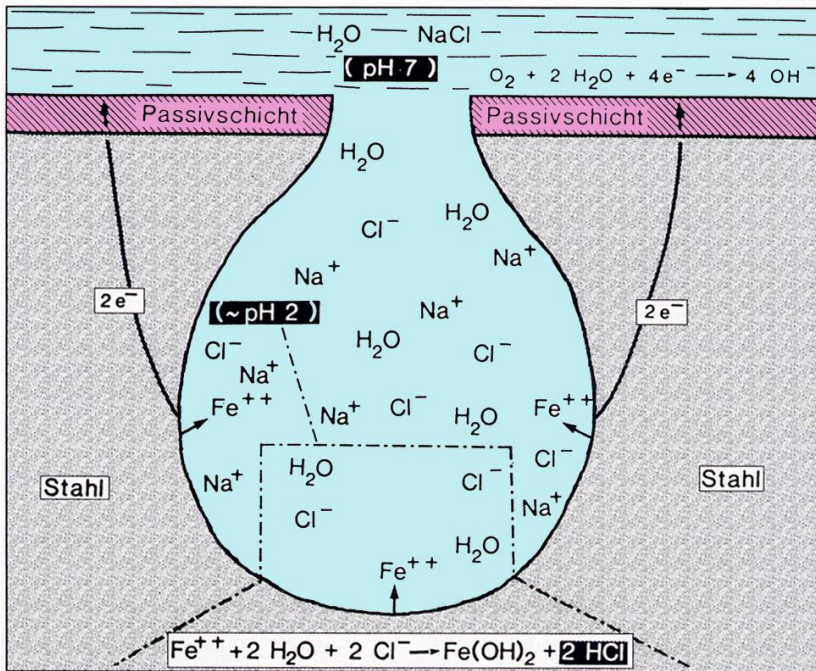


Abb. 36a:

Korrosionselementbildung bei der Lochfraßkorrosion. Absenkung des pH-Wertes im Anodenraum durch Hydrolyse (Ähnlich wie bei der Spaltkorrosion)

Wenn das Korrosionsmedium nicht selber extrem hohe Chloridionenanteile aufweist, ist die Chloridionenkonzentration im Lochinneren höher als in dem äußeren Korrosionsmedium. Der Aufbau und die Aufrechterhaltung dieses Konzentrationsgradienten ist nur möglich durch ein Potentialgefälle in gleicher Richtung, welches eine Chloridionenmigration entgegen dem Konzentrationsgradienten ermöglicht. Sinkt das äußere Potential unter einen kritischen Wert, kann die hohe Chloridionenkonzentration im Lochinneren nicht aufrechterhalten werden, und das Korrosionselement bricht zusammen → Repassivierung. Dieser Sachverhalt ist ein wesentlicher Grund für die entscheidende Bedeutung, die das Potential für das Auftreten von Lochkorrosion an nichtrostenden Stählen besitzt.

Der bereits erwähnte Einfluss des Potentials auf das Auftreten von Lochkorrosion lässt sich anhand der Stromdichte-Potential-Kurve eines nichtrostenden Stahls in einer Natriumchlorid-Lösung veranschaulichen.

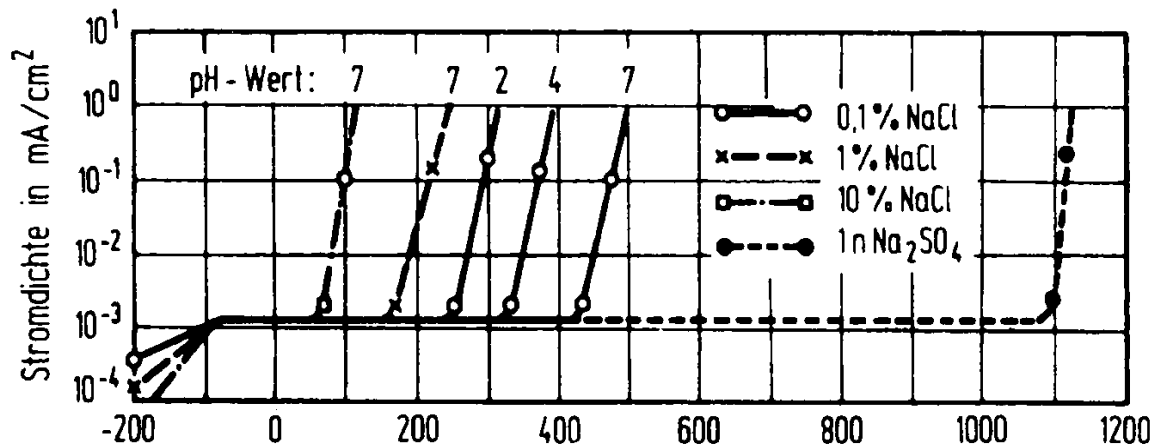


Abb. 37:

i-U-Kurven von 1.4541 in NaCl-Lösungen bei $T = 25\text{ °C}$

Ausgehend von niedrigen Potentialen wird zunächst ein Potentialbereich durchlaufen, in dem noch keine Lochkorrosion auftritt und nur die konstant niedrige Passivstromdichte verzeichnet wird. Hieran anschließen kann sich ein Potentialbereich, in dem Stromspitzen auftreten, die immer wieder auf den Wert des Passivstroms abfallen. Sie sind auf spontan wieder repassivierende Lochkorrosion zurückzuführen. Mit weiter steigendem Potential tritt stabile Lochkorrosion auf, die sich in einem starken Stromanstieg zu erkennen gibt. Sie lässt sich durch Absenken des Potentials wieder repassivieren, allerdings muss hierfür das Potential, bei dessen Überschreiten stabile Lochkorrosion eintritt, oft weit unterschritten werden. Für das Auftreten von Lochkorrosion lassen sich somit verschiedene kritische Potentiale unterscheiden:

- kritisches Potential für spontan repassivierende Lochkorrosion
- kritisches Potential für stabile Lochkorrosion
- kritisches Potential für die Repassivierung von stabiler Lochkorrosion

→ s. nächste Abb.

Lfr-Korrosion: Untersuchungsverfahren:

In der i-U-Kurve ist die Lochbildung durch einen steilen Anstieg der i im Passivbereich gekennzeichnet, s. Abb. 37a:

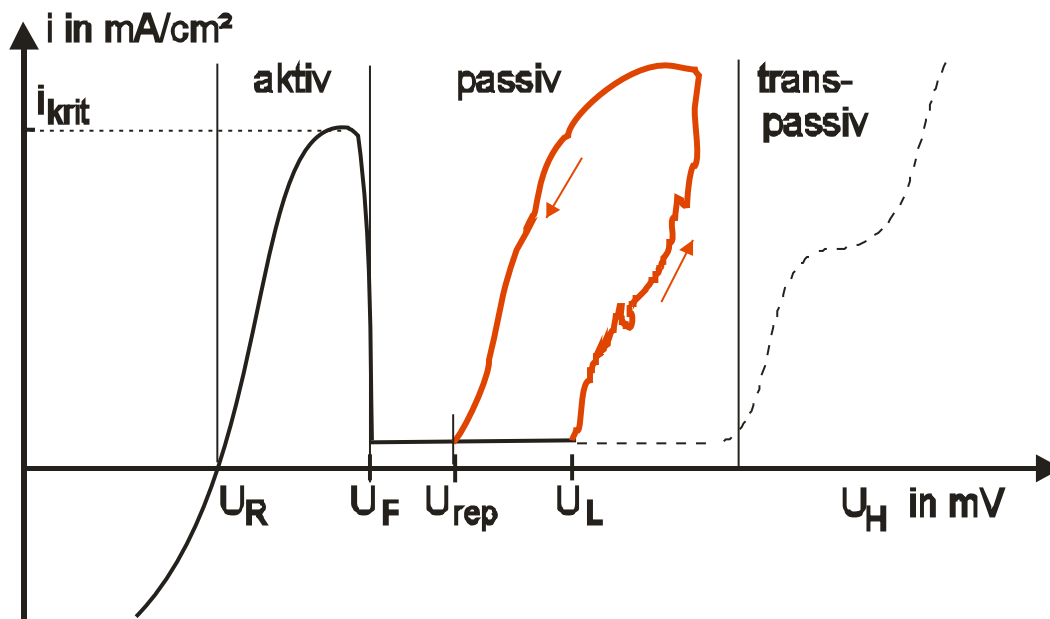


Abb. 37a

U_{Rep} : kritisches Lfrpotential = Schutzpotenzial (Repassivierung)

U_L : Lochkeimbildungspotenzial

U_F : Fladepotential (Passivierungspotenzial)

Man erhält eine Aussage über die Anfälligkeit eines Werkstoffes gegen Lochfraß durch Potenzialvergleich:

$U \geq U_L$	stabiler Lochfraß
$U < U_{Rep}$	kein Lochfraß
$U_{Rep} < U < U_L$	instabiler Lochfraß

Stabiler Lochfraß: Entstandene Löcher wachsen ständig weiter

Instabiler Lochfraß: Löcher können weiterwachsen oder ausheilen (repassivieren)

Bei hohen Konzentrationen an Chlorid- und Sulfidionen sowie bei hoher Temperatur kann sich das Lochfraßpotential in den Bereich der aktiven Korrosion verschieben.

Lfr-Korrosion → Einflussgrößen (in Pfeilrichtung negativ):

Elektrolyt, Leg.-Bestandteile, $T \uparrow$, Konvektion $\downarrow$, Oberflächenzustand $\downarrow$, pH-Wert $\downarrow$, Oxidationsmittel $\downarrow$

Als Maß für die zu erwartende Lfr-Beständigkeit eines Stahles kann folgende Wirksumme W angenommen werden:

$$W = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + X \cdot \%N$$

X: 0 - 30 = f(Stahl)

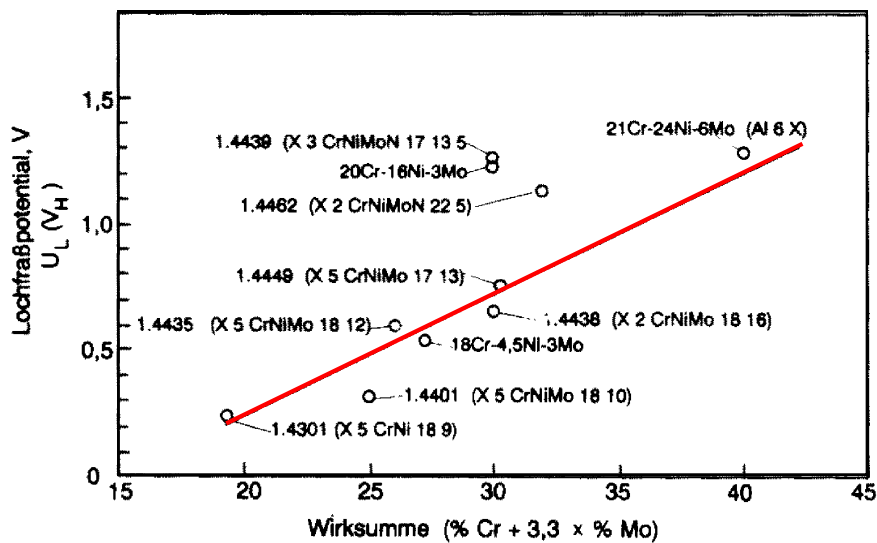


Abb. 38:

Lochfraßpotential =
f(Wirksumme) für
Stähle in 1m NaCl

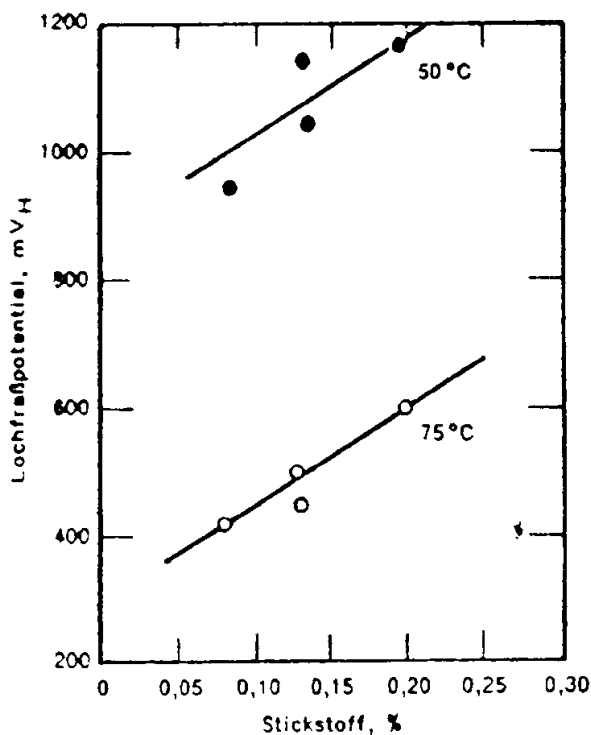


Abb. 39:

Einfluss von N auf die Lfr-Beständigkeit des
Werkstoffes 1.4539 bei ΔT

[X1NiCrMoCu(N)25-20-5]

Bei Stählen hängt die Lfr-Beständigkeit primär vom Gehalt an Cr und Mo ab, s. Abb.

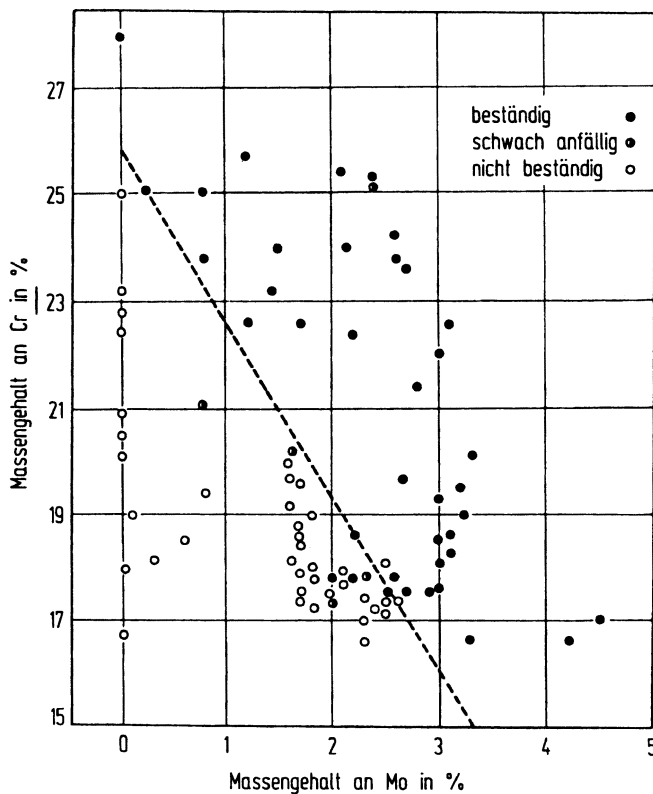


Abb. 40:

Einfluss von Cr und Mo auf die Lfr-Beständigkeit vollaustenitischer Stähle in künstlichem Meerwasser mit 1%iger $K_3[Fe(CN)_6]$ bei $T = 20^\circ C$

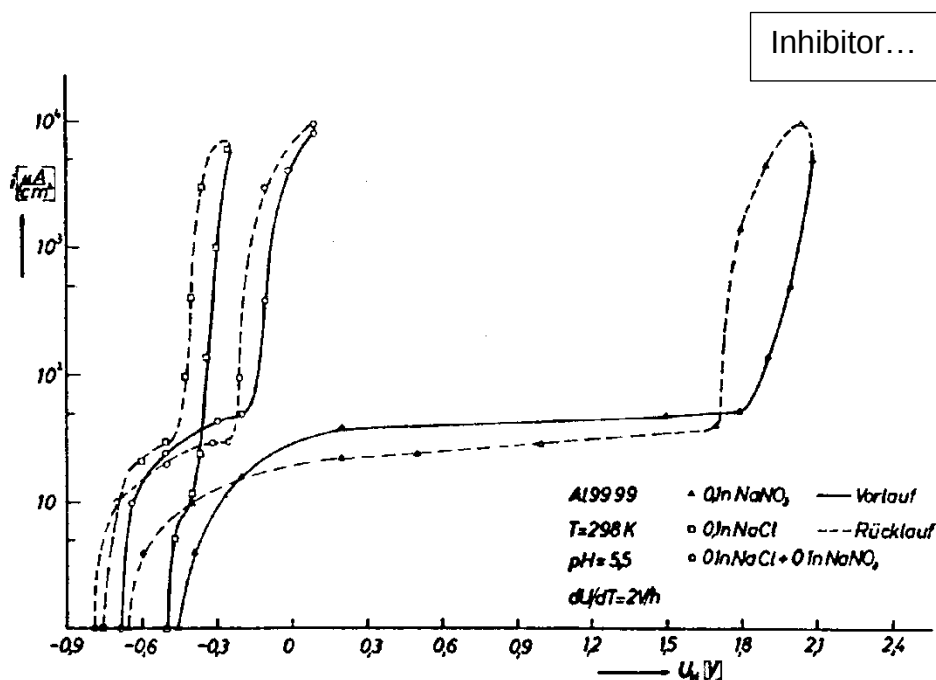


Abb. 41:

i-U-Kurve von Rein-Al in Cl^- -u./o. NO_3^- -haltigen Elektrolyten → Einfluss der Elektrolytbestandteile (eines Inhibitors)

Häufige Schäden und deren Ursachen

An passiven Werkstoffen sind Schäden stets auf das Überschreiten des Lochfraßpotentials im konkret vorliegenden Angriffsmittel zurückzuführen. Gründe hierfür liegen vielfach in einer ungenügenden Beständigkeit des Werkstoffs. Besonders häufig sind mangelhafte Konstruktionen (Bildung von Toträumen mit stagnierenden Bedingungen) so-

wie Fertigungsfehler, insbesondere fehlerhafte Schweißungen, mangelhafte Schutzgasführung und unterlassenes Beizen zum Zwecke der Entfernung von Oxidfilmen oder Zunderschichten.

Lfr-Korrosion: Schadensfälle

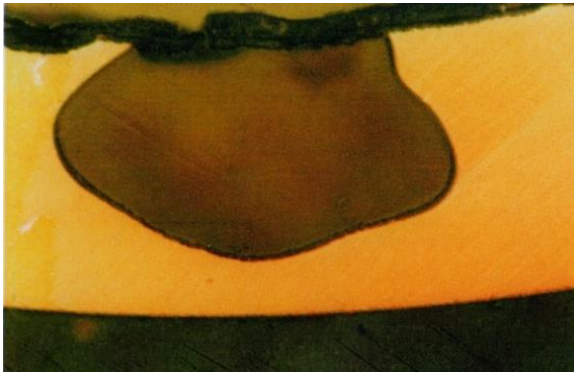


Abb. 42:

Lfr-Korrosion (Typ I) an einem Cu-Rohr einer Hausinstallation (Trinkwasser)

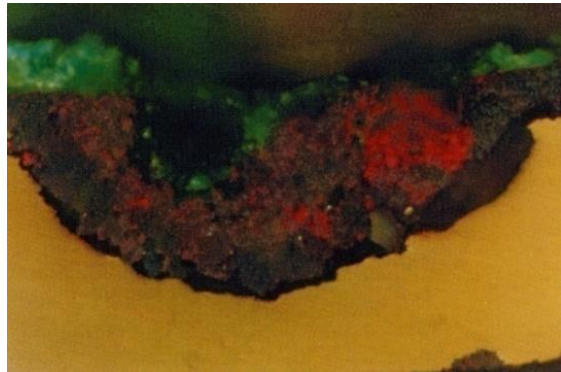


Abb. 43:

Lfr-Korrosion (Typ II) an einem Cu-Rohr einer Hausinstallation mit Korrosionsprodukten

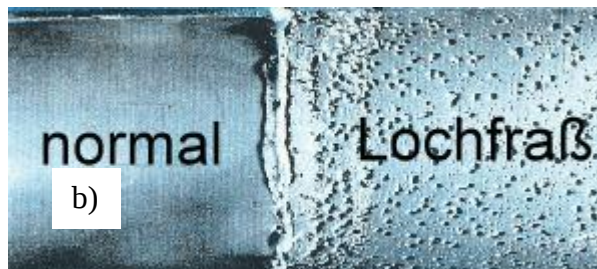
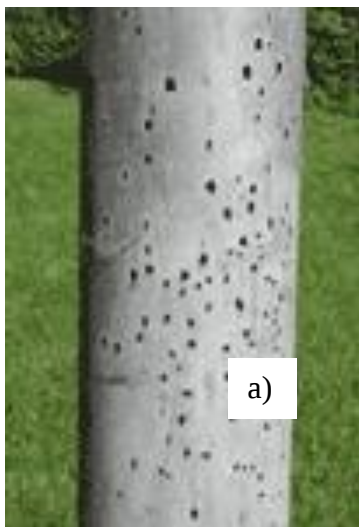


Abb. 44 a,b,c):

Lfr-Korrosion an wasserführende Leitungen:

a), b) Eisenwerkstoffe

c) Cu in Hausinstallation

Lfr-Korrosion: Vermeidung:

- ☐ Cl^- - Konzentration $\downarrow$ (auch SO_4^{--} , F^- , Br^- , J^-)
- ☐ $T \downarrow$
- ☐ Strömungs- $v \uparrow$, Oberflächenzustand (sauber, z.B. gebeizt, electropoliert)
- ☐ Werkstoffwahl (Cr-, Mo-, N-legiert, "Wirksumme" $\uparrow$)

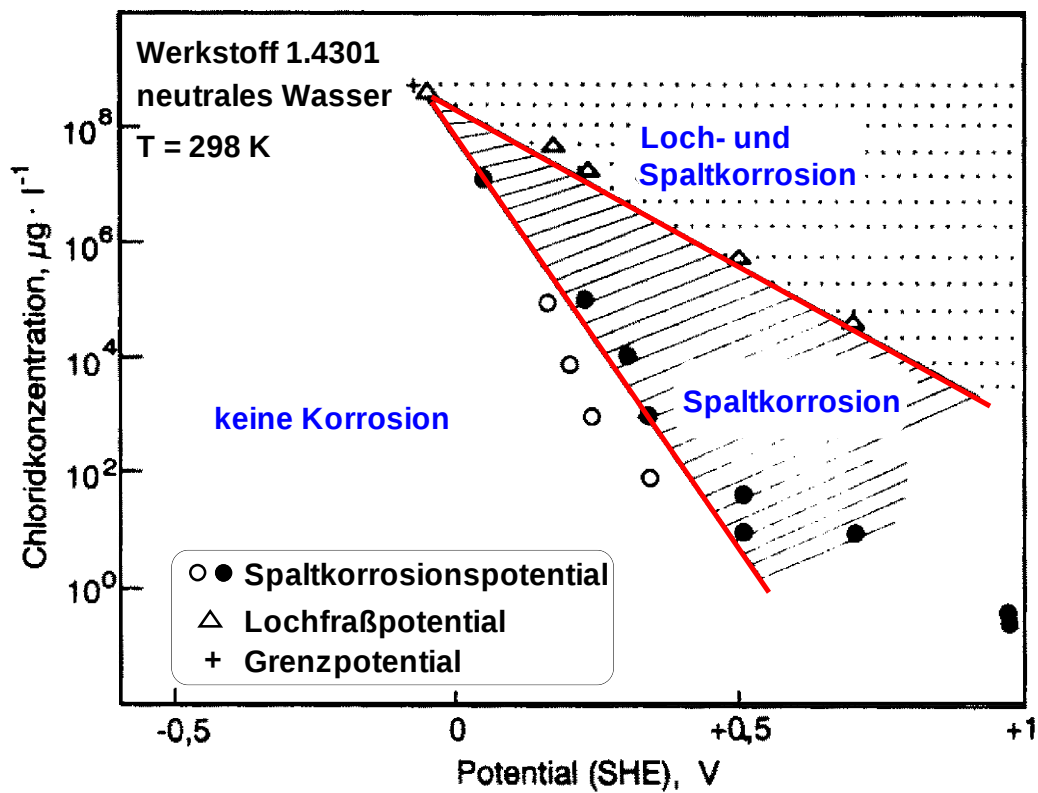


Abb. 45:

Beständigkeitsdiagramm für 1.4301 in Cl^- - haltigen Wässern

Was ist gefährlicher: Lfr- oder Spaltkorrosion ?

Weiterführende Veröffentlichung: [„Lochfraßkorrosion des Al" \(1\) und \(2\)“](#)

5.4.2.3 Interkristalline Korrosion (IK)

Diese Korrosionsart tritt auf, wenn ein für die Beständigkeit wichtiges Legierungselement als Folge einer Verbindungsbildung mit einem Begleitelement seine erwünschte Eigenschaft örtlich nicht mehr auf den Werkstoff übertragen kann.

Das bekannteste Beispiel ist das Abbinden von Chrom in unstabilisierten (s.u.) nichtrostenden Stählen und Nickel- und Titanlegierungen durch gelösten Kohlenstoff in Form von Korngrenzenkarbiden.

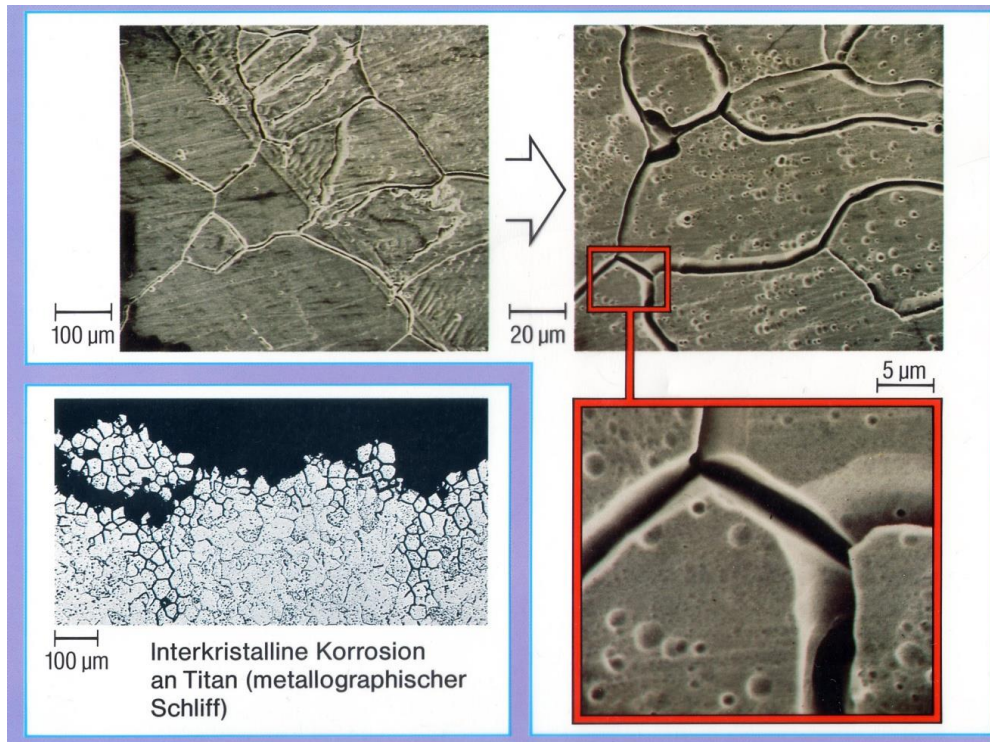


Abb. 46: Erscheinungsformen der IK im REM und LIM

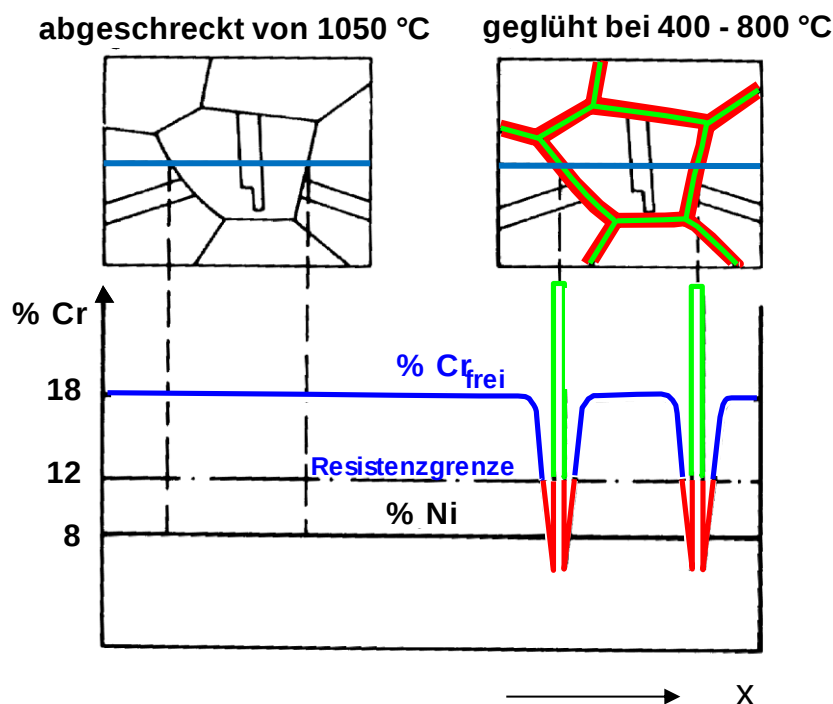


Abb. 47: IK:

Entstehungsmechanismus → Konzentrationsverläufe für Cr und Ni im Gefüge austenitischer CrNi Stähle mit Cr_{23}C_6 -Ausscheidungen in den Korngrenzen

Bei der IK kommt es durch Diffusionsvorgänge im Bereich der Korngrenzen zu einer Verminderung des Korrosionswiderstandes. Diese Bereiche bilden die Anode $\Rightarrow$ aktive Metallauflösung, der Rest der Oberfläche die Kathode. Es kommt zum "Kornzerfall", s. Abb. 46.

- ☐ Bildung bestimmter Ausscheidungen auf den KG, z.B. Cr_{23}C_6 [= f(%C, t, T)]
- ☐ Unterschreitung der Resistenzgrenze neben den KG $\Rightarrow$ Sensibilisierung
- ☐ Auflösung der KG-nahen Bereiche (Anoden) $\Rightarrow$ Kornzerfall, s. Abb. 46.

IK: ZTA-Schaubilder $\rightarrow$ Stabilglühen

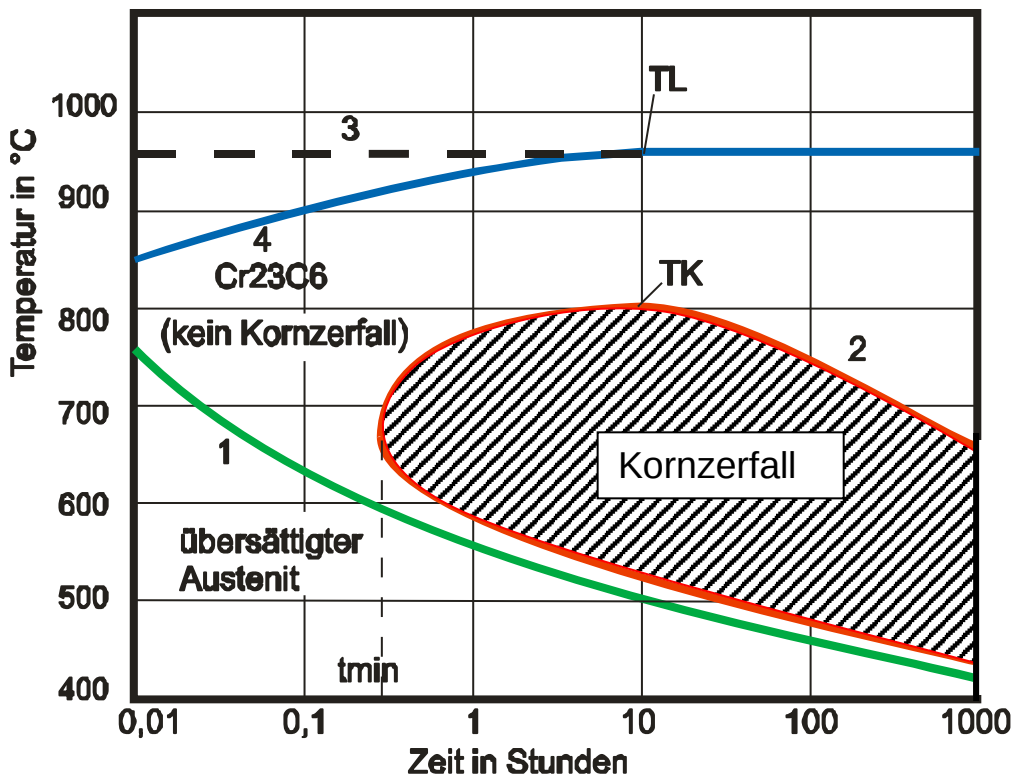


Abb. 48: ZTA-Schaubild eines Austenits (schematisch)

Erklärung des ZTA- Diagramms:

$T > T_3$: Chrom und Kohlenstoff sind homogen im Gefüge verteilt

$T = T_4$ -Verlauf: Bei Unterschreiten der Linie 4 scheidet sich an den Korngrenzen ein Carbide Cr_{23}C_6 aus. Mit zunehmender Unterkühlung dieser Ausscheidung verlagert sich der Vorgang zu kürzeren Zeiten.

$T = T_1$ -Verlauf: Mit sinkender Temperatur wird der Diffusionsvorgang verlangsamt. Daraus folgt eine Verzögerung des Ausscheidungs Vorganges. Unterhalb der Linie 1 findet keine Ausscheidung statt.

Beim Verweilen innerhalb der von der roten Kurve umschlossenen Fläche ist die Chromcarbid-Ausscheidung so stark ($\text{Cr} < 13\% \rightarrow$ Resistenzgrenze), dass infolgedessen ein Korrosionsangriff in den angrenzenden Säumen an den Korngrenzen eintritt $\Rightarrow$ **IK**.

Begründung:

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs ist wesentlich größer als die Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms. Dadurch ergeben sich an den Korngrenzen beidseitig angrenzende Säume mit einem abgesenkten Gehalt an im Grundgefüge gelöstem Chrom. Folglich ist dort der Werkstoff nicht mehr fähig einen geschlossenen Oxidfilm (Passivschicht) zu bilden. Es kommt zu einem lokalen Korrosionsangriff im Saum entlang der Korngrenzen. Die Folge davon ist der Kornzerfall durch interkristalline Korrosion durch Unterschreitung der Resistenzgrenze.

Die interkristalline Korrosion kann bei allen nichtrostenden Eisen-Basis-Werkstoffen und bei Titan-Werkstoffen auftreten. Sie tritt auf, wenn der Werkstoff dabei im Temperaturbereich von

$$450\text{ °C} \leq T \leq 900\text{ °C}$$

verweilte $\Rightarrow$ **ZTA-Diagramm**, s. Abb. 48 bis 51, des jeweiligen Werkstoffes, z.B. nach dem Schweißen in der WEZ, beim σ -arm-Glühung oder bei langsamer Abkühlung.

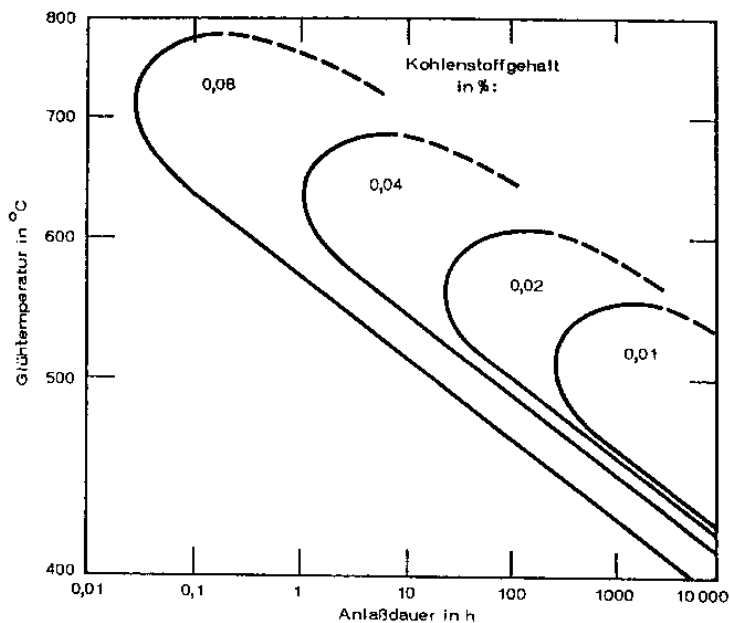


Abb. 49:

ZTA-Schaubild: Einfluss des C-Gehaltes

$\rightarrow$ ELC-Stähle

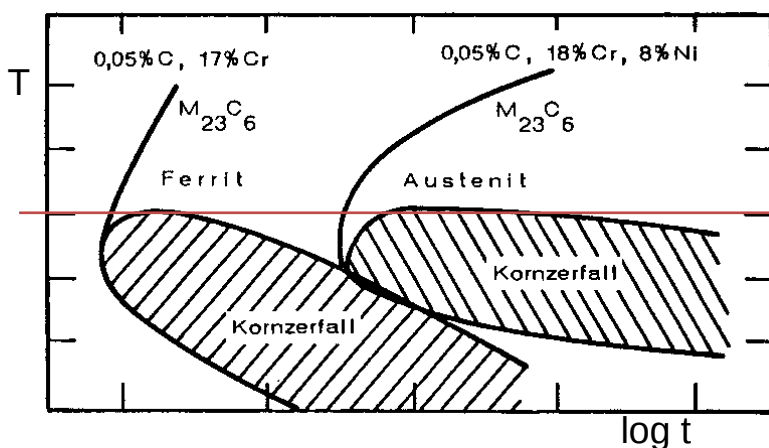


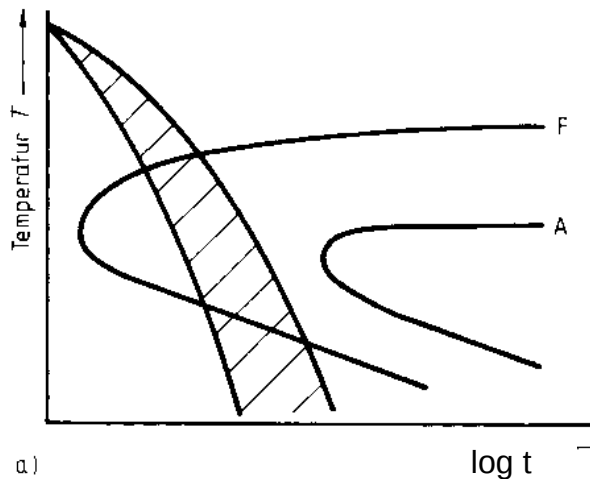
Abb. 50:

ZTA-Schaubild: Vergleich Austenit / Ferrit

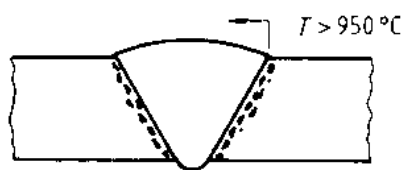
$\rightarrow$ Stabilglühen

IK: Messerlinienkorrosion (knife-line-attack)

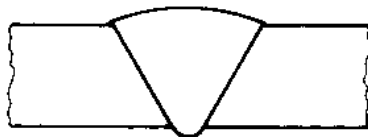
Bei stabilisierten Austeniten gehen beim Schweißen die Stabilisatoren (z.B. Ti $\Rightarrow$ TiC) in Lösung. Beim Schweißen einer weiteren Lage kommt es zur **Sensibilisierung** im Bereich neben der Schweißnaht. Dort bildet sich eine linienartige IK-empfindliche Zone, s. Graphik:



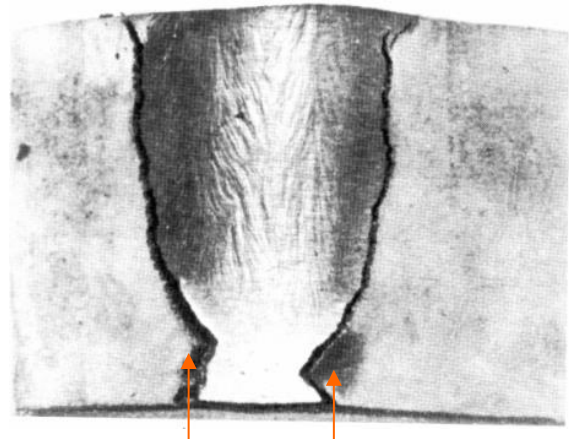
a)



b)



c)



d) 1.4571 (X6CrNiMoTi17-12-2) - Schweißnaht mit Messerlinienkorrosion
(B/S, 4.104)

Abb. 51: zur Messerlinienkorrosion

- a) ZTA-Schaubild Austenit / Ferrit mit Abkühlkurve n. d. Schweißen
- b) Ferrit-Schweißnaht mit Karbidausscheidungen
- c) Austenit- Schweißnaht ohne Karbidausscheidungen
 $\Rightarrow \alpha/\gamma: \Delta$ (Löslichkeit, D), jedoch $\rightarrow$ d)
- d) Austenit- Schweißnaht mit Messerlinienkorrosion !

Mechanismus: Bei $T > 1100^\circ\text{C}$ löst sich TiC beträchtlich, so dass die Stabilisierung verloren geht, wenn anschließend schnell abgekühlt wird und die TiC-Bildung unvollständig bleibt. Bei einer weiteren Erwärmung (nächste Lage, σ -arm-Glühen) kann sich dann aus kinetischen Gründen Me_{23}C_6 bilden ($\Rightarrow$ Sensibilisierung) obwohl die TiC-Bildung thermodynamisch eher stattfinden müsste.

$\Rightarrow$ Optimale Bedingungen für die CrC-Bildung (kinetisch) gerade in dem Bereich neben der Schweißnaht.

IK: weitere Schadensfälle

1.) Wärmetauscher

Die Lamellenwendel eines Wärmetauschers aus dem Werkstoff 1.4301 (X5 CrNi18-10, V2A) haben sich vom Trägerrohr gelöst und zeigen starke Rostbildung, s. Abb. 52

Die metallographische Untersuchung hat Kornzerfall erkennen lassen, was die Folge selektiver Auflösung der Korngrenzen ist. Dieses Angriffsbild ist auch im Querschliff deutlich erkennbar, s. Abb. 52.

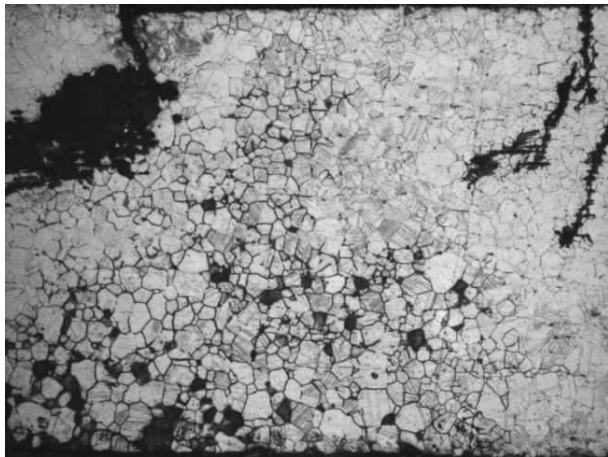


Abb. 52: Schadensfall IK

Gefüge mit aufgelösten KG , fehlenden Körnern und Rißbildung

Es liegt daher offenbar interkristalline Korrosion vor, die durch die Schwefelsäure verursacht wird, welche im Zuge des Herunterfahrens solcher Feuerungsanlagen typischerweise entsteht. Dieses Korrosionsbild lässt darauf schließen, dass der Werkstoff im

sensibilisierten Zustand vorliegen muss. Das bedeutet, dass er zu lange zu hoher Temperatur ausgesetzt, d.h. überhitzt worden war. Unter solchen Bedingungen bildet sich Chromcarbid und die Korngrenzen verarmen an Chrom. Solch ein Werkstoff ist nicht mehr säurebeständig.

2.) Kreislumpumpe

IK kann vermieden werden durch:

- ☐ Senkung des C-Gehaltes $\Rightarrow$ ELC-Stähle, z.B. X2 CrNi 19-11
- ☐ Stabilisieren $\Rightarrow$ Zugabe von $\%Ti \geq 5 \cdot \%C$, $\%Nb \geq 8 \cdot \%C$
- ☐ Lösungsglühen (1050 °C / Wasser) $\rightarrow$ Lieferzustand, auch nach Schweißen und Warmumformen
- ☐ Vermeidung des kritischen T-Bereichs (400 - 800 °C), s.o. $\rightarrow$ ZTA...
- ☐ Vermeidung aggressiver Medien
- ☐ Stabilglühen (ZTA-Schaubilder $\rightarrow$ „Nachdiffusion“ von Cr)

Interkristalline Korrosion wird auch bei Nickel-, Kupfer-, Zink-, Titan- sowie Zinnlegierungen beobachtet. Auch hier hängt der Angriff mit der Entstehung von Korngrenzenausscheidungen bei bestimmten Wärmebehandlungen oder Fertigungsschritten zusammen.

Weiterführender Aufsatz: „[Interkristalline Korrosion](#)“

5.4.2.4 Kontaktkorrosion (Bimetallkorrosion) → DIN 50919

Tritt auf wenn

- ☐ 2 Metalle mit unterschiedlichen Ruhepotentialen
- ☐ in einem Elektrolyten
- ☐ elektrischen Kontakt haben

Dabei kommt es Bildung eines galvanischen Elements, dessen Anode sich auflöst. Der elektrochemisch edlere Werkstoff wirkt als Reaktionsfläche für eine kathodische Reduktion, s. Abb. 53.

Erscheinungsbild: ungleichförmiger, meist grabenförmiger Flächenabtrag, s.u.

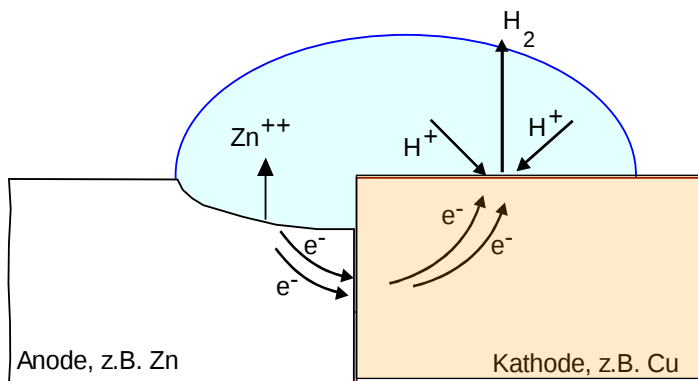


Abb. 53:

Beispiel für ein Kontaktkorrosions-element

Kontaktkorrosion → Erläuterung des Mechanismus' an Hand von i-U-Kurven:

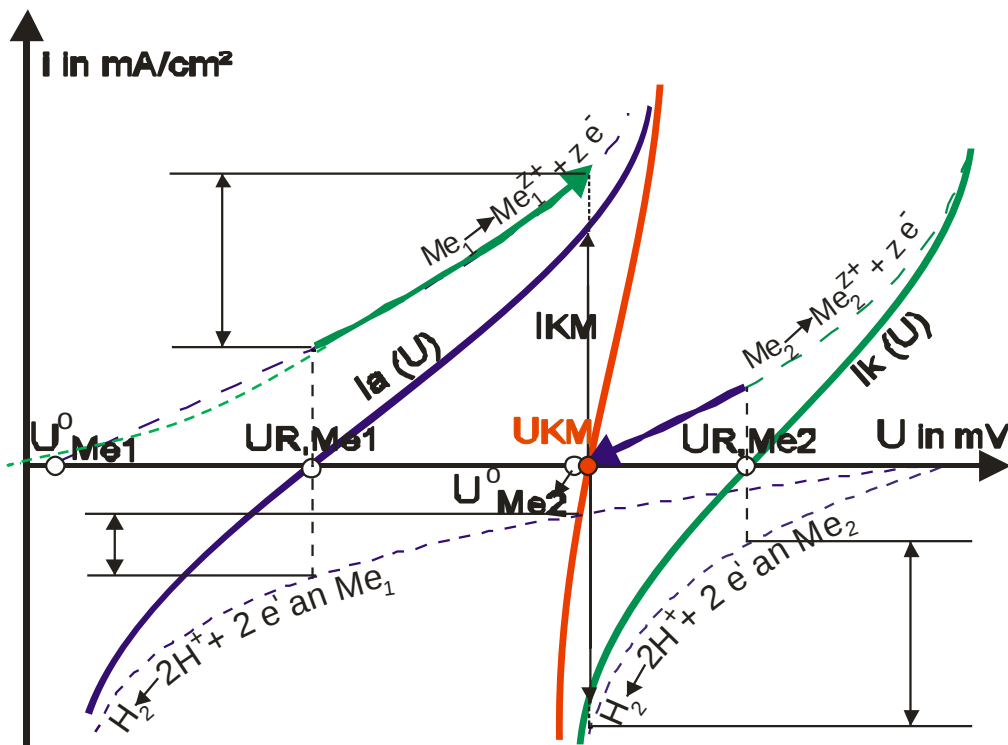


Abb. 54:

Kontaktkorrosion anhand von i-U-Kurven; Kurzschlusselement (kein Kurzschlußelement → s. nächste Abb.)

Es bedeuten für beide Metallelektroden (a = anodisch, k = kathodisch):

$I_a(U), I_k(U)$	= Summen-Strom-Potenzialkurven der Metalle
---, ---	= anodische Teilstrom-Potenzialkurven
U^0_{Me1}, U^0_{Me2}	= Gleichgewichtspotentiale Metall 1 und 2
$U_{R,Me1}, U_{R,Me2}$	= Ruhepotentiale (Korrosionspotentiale)
I_{KM}	= Korrosionsstromdichte des Kontaktelementes
U_{KM}	= Korrosionsmischpotential
—	= messbare Summenstrom-Spannungskurve des Kontaktelementes

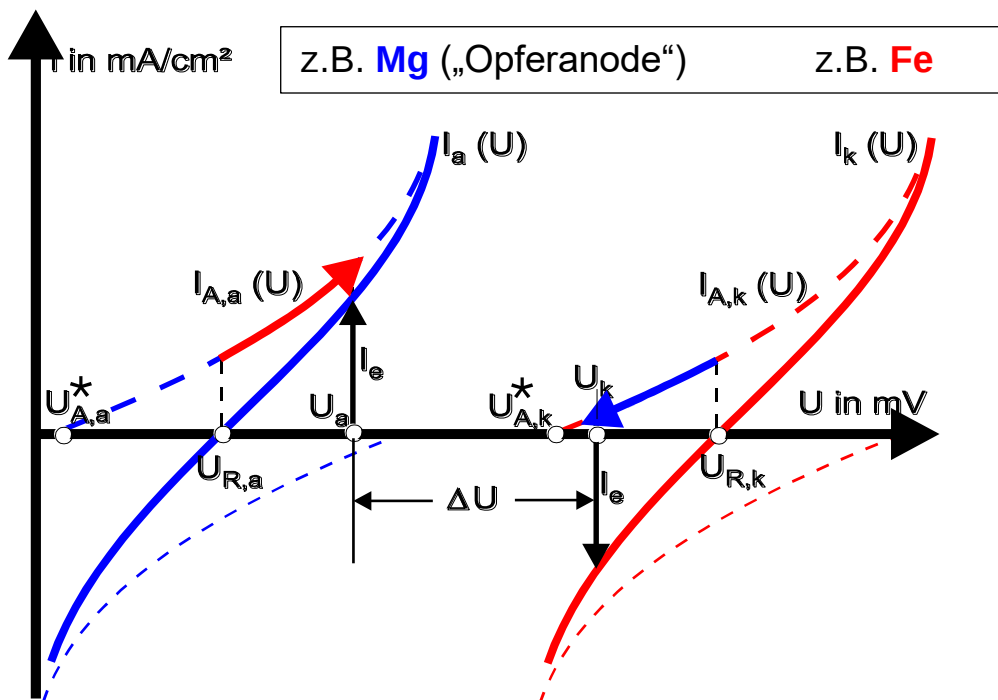


Abb. 55: Kontaktkorrosions-Element ohne Kurzschluß

Es bedeuten für beide Metallelektroden (a = anodisch, k = kathodisch):

$I_a(U), I_k(U)$	= Summen-Strom-Potenzialkurven
$I_{A,a}(U), I_{A,k}(U)$	= Anodische Teilstrom-Potenzialkurven
$U^*_{A,a}, U^*_{A,k}$	= Gleichgewichtspotenziale
$U_{R,a}, U_{R,k}$	= Ruhepotentiale
I_e	= Elementestrom
$\Delta U = I_e \cdot R_M$	(wenn $R_M \rightarrow 0 \Rightarrow \Delta U \rightarrow 0 \Rightarrow$ Einstellung eines Mischpotenti als U_{KM} , s. Abb. 54)
R_M	= Elektrolytwiderstand

Der Korrosionsabtrag (I_{KM} , I_e) am unedleren Werkstoff wird bestimmt durch:

- Die Aggressivität des Mediums (Konzentration des Elektrolyten, T),
- die Leitfähigkeit λ des Mediums. Bei hoher Leitfähigkeit erfolgt ein konzentrierter Abtrag unmittelbar an der Kontaktstelle. Bei niedriger Leitfähigkeit ist der Korrosionsangriff auf eine größere Fläche des unedleren Werkstoffes verteilt,
- das Flächenverhältnis: $\frac{A_K}{A_A} = \frac{\text{Oberfläche des edleren Werkstoffes}}{\text{Oberfläche des unedleren Werkstoffes}}$

Beim Korrosionsvorgang ist der anodische Strom I_A gleich dem kathodischen Strom I_K

$I_A = I_K$ Daraus folgt: $i_A \cdot A_A = i_K \cdot A_K$ oder

$$i_A = i_K \cdot \frac{A_K}{A_A}$$

i_A : Anodische Stromdichte in mA/cm²

i_K : Kathodische Stromdichte in mA/cm²

Ist $\frac{A_K}{A_A} \gg 1$, d.h. (rel. kleine anodische Korrosionsfläche), so folgt daraus ungünstiger

Weise ein starker Korrosionsabtrag → **Flächenregel !**

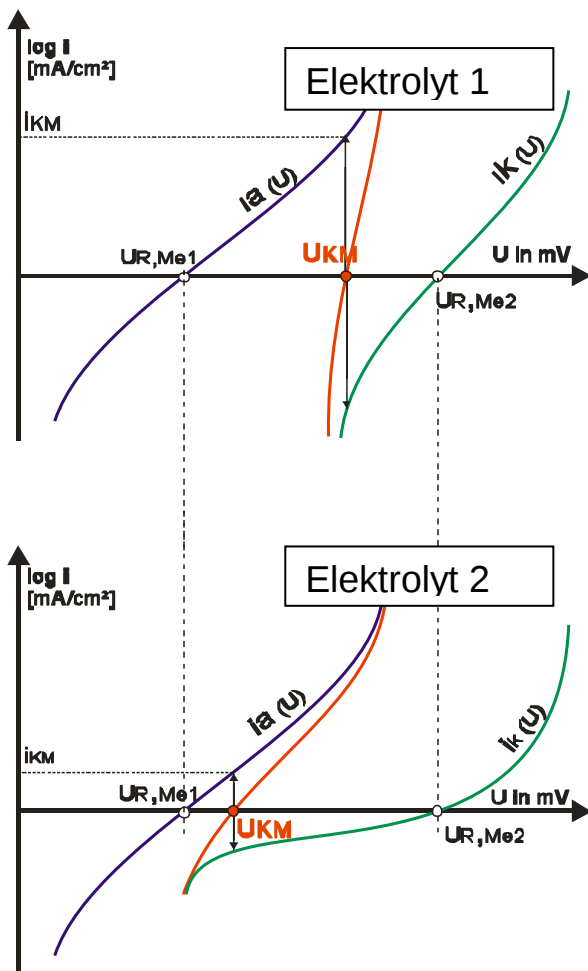


Abb. 56:

$I_{KM} = f(\text{Form der } i\text{-}U\text{-Kurven}) \Rightarrow$ individuelle Prüfung...

Unterschiedliche Korrosionsstromdichten trotz gleicher Werkstoffe ! (gleiche Pot. Differenz !)

→ eine exakte Beurteilung einer Werkstoffkombination ist nicht mit Hilfe der U-Reihe der Elemente möglich $\Rightarrow$ Korrosionsuntersuchungen nach DIN 50919

Kontaktkorrosion: Schadensfälle in der Hausinstallation



Abb. 57: Heizungsverteiler aus Messing (rot angestrichen), Rohre aus Stahl, direkter Kontakt → Kurzschlusselement



→ Rostbildung → Undichtigkeit

Elektrolyt: Leitungs-(Heizungs)wasser

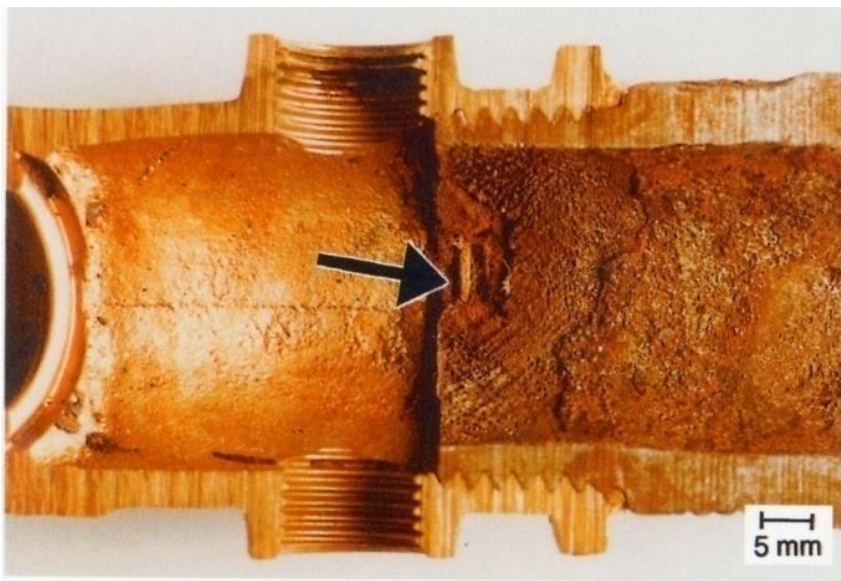


Abb. 58:

Kontaktkorrosion in einer Hausinstallation: Mischbauweise Cu-Zn-Leg. – unlegierter Stahl

Häufige Schäden

Kontaktkorrosionsschäden werden durch die Paarung artverschiedener Metalle und ein großes Flächenverhältnis von Kathode zur Anode gefördert. Bei Anwendung von Isolierstoffen können Schäden auftreten, die auf ungenügende Berücksichtigung der Isolierstoffeigenschaften zurückzuführen sind.

Kontaktkorrosion → beachte wichtige Einflussgrößen:

Elektrolytleitfähigkeit, Flächenregel, Form der i-U-Kurven, Isolierung.

Vermeide:

- Elektrolytleitfähigkeit hoch → Elektrolytwiderstand gering → Anodenauflösung stärker → Reichweite der Kontaktkorrosion größer, s. obige i-U-Kurven
- Großes Verhältnis Kathode : Anode → Flächenregel, s.o.

Beachte, falls unterschiedliche Werkstoffe (Metalle) nötig sind:

1. Nur Werkstoffe paaren, deren Korrosionspotentiale sich möglichst wenig unterscheiden.
2. Das großflächigere Teil muss aus dem unedleren, korrosionsanfälligeren Material bestehen.

Vollständige Verhinderung möglich wenn komplette elektrische Trennung (Isolation) der Metalle, s. Abb. 59.

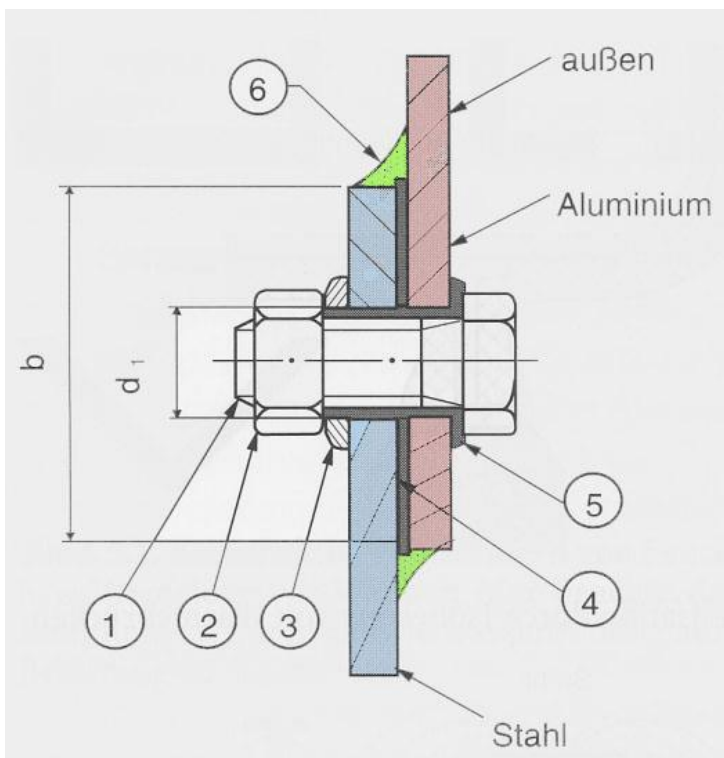


Abb. 59:

Elektrische Trennung (Isolation) der Metalle verhindert Kontaktkorrosion

Beispiel für korrosionssichere Schraubenverbindung:

- 1 verzinkte oder rostfr. Stahlschraube
- 2 verzinkte oder rostfreie Stahlmutter
- 3 Federring
- 4 Dichtscheibe aus Neopren
- 5 Kragenhülse aus Nylon
- 6 dauerelastische Dichtmasse

→ passiver Korrosionsschutz !

Beachte: Individuelle Prüf. nach DIN 50919 nötig, da Form der i-U-Kurven enormen Einfluss hat, s. Abb. 56.

5.4.2.5 Mikrobiell beeinflusste Korrosion (MIC)

MIC (Microbially Influenced Corrosion) auch „Biofouling“ genannt, tritt meist in stagnierenden oder langsam fließenden, biozidfreien Wässern auf. Bei „nicht zu hohen Temperaturen“ können Mikroorganismen an der vom Wasser berührten Werkstoffoberfläche haften. Durch Wachstum und Vermehrung kommt es dabei über einzelne Ansiedlungen zur Bildung eines primären Films bis zu einem makroskopischen Bewuchs → Biofilm. Ähnliche Vorgänge können auch in Erdböden ablaufen.

Im Prinzip können alle Werkstoffe durch mikrobiologische Vorgänge geschädigt werden. Die Erscheinungsformen sind daher derart vielfältig, dass spezifische Formen nicht angegeben werden können. Beschränkt auf metallische Werkstoffe kann im wesentlichen Flächenkorrosion, Loch- und Muldenkorrosion, Spaltkorrosion, aber unter gewissen Umständen auch Spannungsrisskorrosion beobachtet werden.

→ MIC tritt bei fast allen technisch eingesetzten Werkstoffen [Fe-, Al-, Cu-, Ni-Legierungen sowie Nichtmetallen (Glas, Keramik, Metalle und Polymere)] auf, da Biofilme nahezu allgegenwärtig sind → schätzungsweise 20 % aller Korrosionsschäden werden durch MIC (mit-) verursacht.

Mechanismus:

Besiedelung technischer Oberflächen (Biofilmbildung) durch:

Bakterien, Algen, Pilze ⇒ Biofilm [gelartige, schleimige Grundmasse (**EPS** = Extrazelluläre Polymere Substanz) mit eingebetteten Mikroorganismen].

Die auftretende Korrosion hat thermodynamisch die bekannten Grundlagen, s.o. Die Mikroorganismen beeinflussen den Korrosionsvorgang durch ihren Stoffwechsel.

Dort, wo sie wachsen, verändern sie lokal den pH-Wert (nachgewiesene Veränderungen bis zu $\Delta\text{pH} = 2!$), das Redoxpotential, die Konzentration an Sauerstoff und gelösten Salzen, d.h. die Parameter, die aus (elektro-) chemischer Sicht für Korrosion verantwortlich sind.

„MIC“ bewirkt mithin keineswegs „neue“ Korrosionsmechanismen, sondern beeinflusst die chemischen bzw. elektrochemischen Prozesse an Grenzflächen zwischen dem Elektrolyt und dem Material. Dies führt zur Verschiebung des freien Korrosionspotentials, was dann z.B. zu Lochfraß führen kann, s Abb. 60.

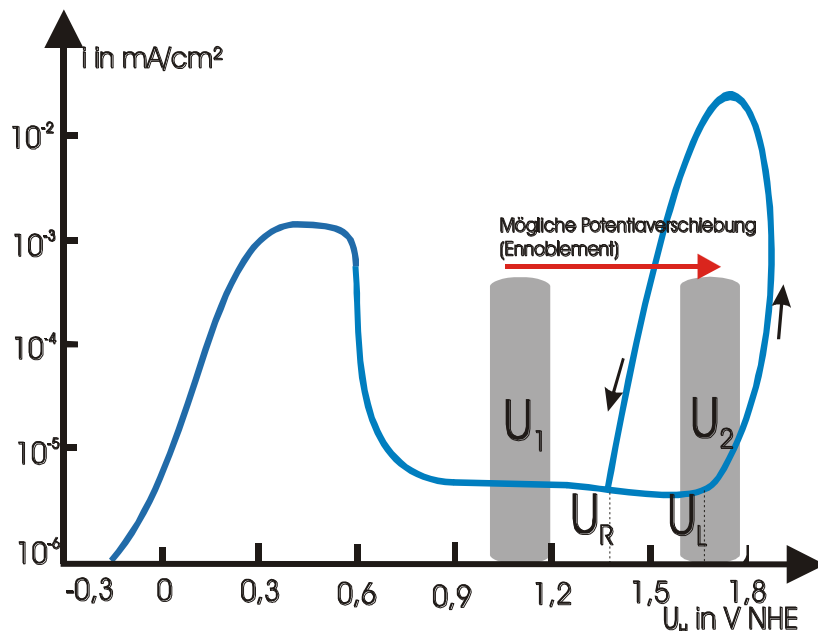


Abb 60: Verschiebung des Potentials durch MIC

U_1 : freies Korros.pot. ohne Biofilm U_2 : freies Korros.pot. mit Biofilm
 U_L : Lochbildungspotential U_R : Repassivierungspotential

Für den Einsatz von nichtrostenden Stählen ist es entscheidend, dass das freie Korrosionspotential nicht in dem Bereich einer Lochfraßgefährdung, d.h. $U > U_R$ in Abb.60 liegt bzw. dass die Werkstoffe nicht in diesen Bereich hinein polarisiert werden.

Genau dies bewirken jedoch die Mikroorganismen in bestimmten Biofilmen, Abb. 61.

zeigt hierzu die Veränderung des freien Korrosionspotentials einer Probe aus nichtrostendem Stahl in einer mit Bakterien aus einer schadhaften Rohrprüfanlage angeimpften Prüflösung im Vergleich mit einer nicht angeimpften Lösung. Zusätzlich ist auch die Potenzialkurve von angeimpftem Rheinwasser dargestellt.

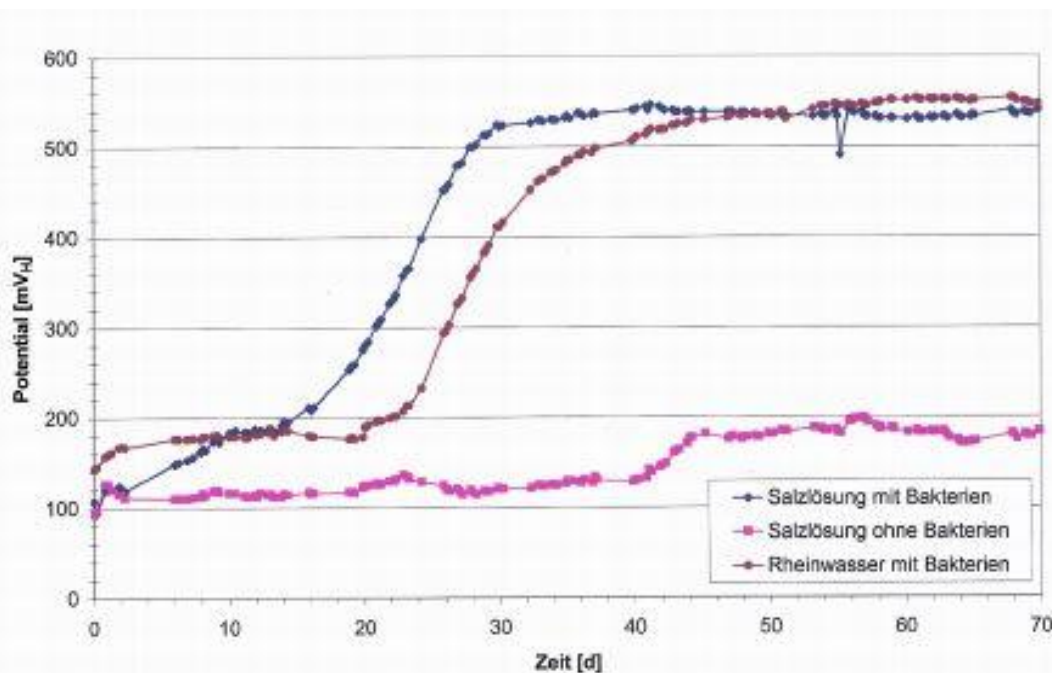


Abb. 61:
Einfluss des Mediums und des Animpfmaterials auf den Potenzialanstieg

In den angeimpften Prüflösungen findet eine Besiedelung der Metalloberfläche mit Biofilm statt und nach einer kurzen Inkubationszeit steigt das freie Korrosionspotential an. Ausgehend von einem Potential, wie es in einem sterilen Medium mit gleicher Zusammensetzung vorliegen würde, erhöht sich das Potential innerhalb weniger Tage sehr stark, um sich auf einem deutlich höheren Niveau wieder zu stabilisieren.

Die durch MIC verursachten Schäden nehmen deutlich zu. Die Details der Ursachen sind noch weitgehend unbekannt, weil die analytischen Nachweise schwierig sind. Einige der Spezies sind vermutlich noch gar nicht mit der Laborwissenschaft in Kontakt gekommen.

Einflussgrößen

Das Korrosionsverhalten hängt ab von: (Pfeilrichtung bedeutet Verschlechterung)

☐ T [↑] , pH-Wert [↓]	☐ O ₂ -Gehalt [↓]
☐ Konvektion [↓]	☐ Lichtverhältnisse [↑]
☐ Gehalt an Anionen und Kationen [↑]	☐ organische Substanzen, Mikrobiologie [↑]

- ⇒ Laborversuche nur eingeschränkt aussagefähig, da Korrosionsverhalten in jedem Meer-, Fluss- oder Kühlwasser anders
- ⇒ Versuche vor Ort nötig...

Durch Bewuchs kann auch der Zutritt von Sauerstoff verlangsamt oder die Bildung von Deckschichten unterstützt werden.

MIC tritt auf in:

- Trinkwassersystemen, Heizungsanlagen
- wasserführende Produktionsanlagen,
- Klimaanlage, Abwassersystemen

Folgen:

Korrosion[↑]([↓]),

- ⇒ auch ohne el.chem. Wirkung können Schäden auftreten:
- Kurzschluss bei Leiterbahnen (Chips),
- Behinderung des Wärmeübergangs bei Wärmetauschern,
- Erhöhung des Fließwiderstandes bei Schiffen,
- Nahrungsmittelindustrie (Verunreinigungen)

Schadensfälle:

Weit fortgeschrittene Graphitierung an einer in einem Kühlwasserkreislauf eingebauten Reservepumpe nach 4 Jahren. Starke Belagbildung durch Mikroorganismen, wodurch sich durch Sauerstoffabschluß der Oberflächen und säurebildende Bakterien ideale Bedingungen zur Entwicklung einer Graphitierung ergaben.

Die parallel eingebaute, baugleiche und im Dauerbetrieb arbeitende Betriebspumpe wies nach 4 Jahren keine nennenswerten Schäden auf.



Abb. 62:

völlig graphitierter Überrest des Laufrades (MIC + Erosion, s.u.)

Beispiel: Meerwasser: Dort können sich pflanzliche u./o. tierische Organismen an der Werkstoffoberfläche ansiedeln. Je nach deren Aufbau und Stoffwechsel kann die Korrosion gefördert oder vermindert werden.

Beispiel: Anaerobe Fäulnisprozesse, die z. B. zu NH_3 -Bildung führen, können bei Kupfer zu Spannungsrisskorrosionsbildung (s.u.) führen.

Auch Entzinkung von Messing wurde im Zusammenhang mit MIC beobachtet.

Weitere häufige Schadensbereiche: Rohrleitungen, Kühlkreisläufe, Kühltürme, Wasser- und Öltanks sowie Einrichtungen der Offshore Öl- und Gasgewinnung.

Spez. Problematik: Meeresbewuchs auf Schiffskörpern. Führt primär zur Erhöhung des hydrodynamischen Widerstandes (bis zu 40 %) $\Rightarrow$ ca. 72 Mio. t/a Mehrverbrauch an Kraftstoff. Bisherige Lösung: Biozide (z.B. Tributylzinn = TBZ) werden in Beschichtung des Schiffskörpers eingearbeitet $\Rightarrow$ „Antifouling“-Schichten. Lösen sich dann langsam im Meerwasser! Zusätzlich: Regelmäßige (max. 5 a) Reinigung des Schiffskörpers (Roboter...).

Andere Lösungen werden untersucht: US, Ionisierung des Meerwassers, oberflächenenergiearme Beschichtungen auf Silikonbasis $\Rightarrow$ leicht zu säubern, evtl. selbstreinigend.

PCE, 11/99 (Protective Coatings Europe) D1 ff.

Gegenmaßnahmen:

- edlere Werkstoffe, regelmäßiges Säubern (z.B. mechanisch)
- lebensfeindliches Milieu schaffen, aber: Biozide + Antibiotika nicht nachhaltig wirksam

Oberflächenbehandlung:

- Vermeiden des Anhaftens, z.B. durch „Nano-Layers“, Elektropolieren
- Aufbringen bestimmter organischer Stoffe, die verhindern, dass sich weitere Zellen ansiedeln („Footprint-Effekt“, s. auch Lit. auf homepage, s.u.)

Ergänzung:

Beispiele von Mikroorganismen: sulfat-, ammonium- und nitrid-reduzierende Bakterien, aerobe-, anaerobe- und mesophile Bakterien, Thiobacillen, Ammoniak- und Säurebildner, Eisen- und Manganoxidierer etc.

Mechanismus: evtl. Nutzung der Potentialdifferenz oder Oberflächenenergie an der Phasengrenze als Energiequelle für Stoffwechselaktivitäten der Bakterien.

Bakterien sind allgegenwärtig (und damit auch MIC), denn es gibt:

thermophile	bis 116 °C		
kryophile	< - 10 °C		
barophile	bis 1000 bar	(Erdölborungen)	
holophile	bis 210 bar (Osmot.)	(Salinen → rötlich)	
acidophile	pH < 0 und > pH 13		
aerobe	mit O ₂		
anaerobe	leben ohne O ₂		
etc.			

(Redox-Pot.: anaerob: -450 bis + 60 mV_H, aerob: 60 mV bis 850 mV_H)

→ sehr komplexes Gebiet, bisher nur teilweise erforscht, s. auch [hier](#)

Korrosionsarten/Normen

allgemein:

Normen (Auswahl):

- | | | |
|--------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| ☐ | Korrosionsarten, Begriffe ... | DIN 50900, T1-3 |
|--------------------------|--------------------------------------|------------------------|

elektrochemisch: (bisheriger VL-Stoff)

- | | | |
|--------------------------|--|-----------------------------|
| ☐ | Spaltkorrosion | DIN (-) |
| ☐ | Lochkorrosion (Lfr) | DIN 50918 |
| ☐ | interkristalline Korrosion (IK) | DIN 50914, SEP1877 |
| ☐ | Kontaktkorrosion | DIN 50919 |
| ☐ | selektive Korrosion | DIN 50914, DIN 50921 |
| ☐ | Korrosion durch Mikroorganismen | DIN (-) |

elektrochemisch + mechanisch (folgender VL-Stoff)

- | | | |
|--------------------------|---|-----------------------------|
| ☐ | Spannungsrißkorrosion (SprK) | DIN 50922, DIN 50915 |
| ☐ | Schwingungsrißkorrosion (SchwrK) | DIN (-) |
| ☐ | Reibkorrosion (Passungsrost) | DIN 51802 |
| ☐ | Wasserstoffversprödung | DIN 50969 |
| ☐ | Erosion, Kavitation | EN ISO 8044 |

6.5 Korrosion durch elektrochemische + mechanische Belastung

6.5.1 Spannungsrißkorrosion (SprK)

□ Spannungsriß-Korrosion (SprK)

Rißbildung durch gleichzeitiges Einwirken eines Angriffsmittels und einer Zugspannung. Rißstart mechanisch.

Die Spannungsrissskorrosion wird von allen örtlichen Korrosionsarten am meisten gefürchtet, weil sie schnell zur Werkstoffzerstörung führt. Unter der gleichzeitigen Einwirkung von Zugspannungen in oberflächennahen Bereichen eines Bauteils (Schweißnähte, Kratzer, Riefen etc.) und eines korrosiven Mediums wird Rissbildung hervorgerufen. Sie läuft häufig ohne messbaren Materialabtrag und ohne sichtbare Korrosionsprodukte ab, so dass der Korrosionsbeginn und der Korrosionsfortschritt sich häufig jeglicher Kontrolle entziehen. Das kennzeichnende Erscheinungsbild von Spannungsrissskorrosion sind die je nach Angriffsmittel und Legierungssystem inter- oder transkristallinen, verformungslosen Risse, die mehr oder weniger verzweigt senkrecht zur Hauptnormalspannung in den Werkstoff hineinlaufen. Der Rissverlauf kann gelegentlich auch an der Oberfläche schon verzweigt sein.

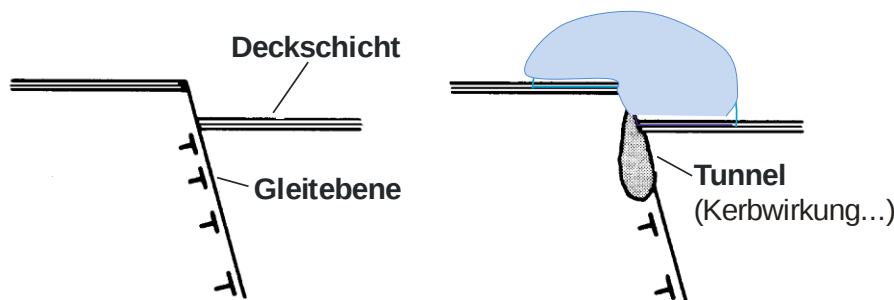


Abb. 63: möglicher Mechanismus zur Entstehung von SprK an Deckschichten

Anodische SprK tritt bei Unterbrechung der schützenden Deckschicht (i.A. Passivschicht) auf. An Versetzungsaustrittspunkten kommt es zur Tunnelbildung → die Spitze bildet die Anode (Metallauflösung + Ansäuerung (Hydrolyse) + Cl^- -Anreicherung), die passive Oberfläche bildet die Kathode (→ s. auch Lfr- und Spaltkorrosion).

Kathodische SprK wird durch atomaren H (z.B. bei kathodischer Polarisation) hervorgerufen → HISSC (Der H diffundiert schnell ein und kann bei gleichzeitiger Wirkung von Zugspannung (auch $< R_p$) zur Versprödung und Rißbildung führen, s. auch H-Versprödung).

Besonders gefährdet sind ferritische Stähle mit $HV > 240$ und Schweißverbindungen ! Die meisten Schadenfälle sind an Standartausteniten (18/10 CrNi oder 17/12/2 CrNiMo durch Produkte mit $c_{\text{Cl}^-} \leq 100$ ppm aufgetreten.

Erscheinungsform: trans- oder interkristalline SprK tritt bei Stählen (bei Austeniten i.A. im sensibilisierten Zustand), aber auch bei Ti, Zr und Kunststoffen. auf !



Abb. 64:

Nitridinduzierte SprK an einem Cu-Rohr

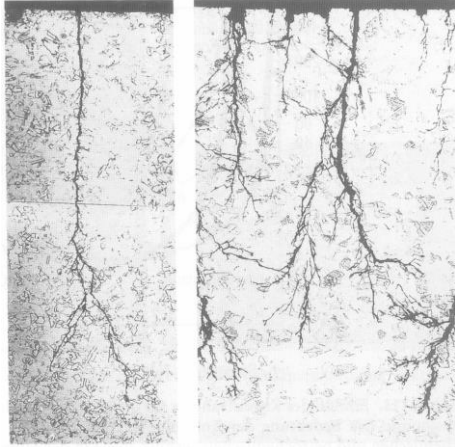


Abb. 65:

SprK an austenitischen CrNi-Stählen:

Links: niedrige mech. Nennspannung

Rechts: hohe mech. Nennspannung

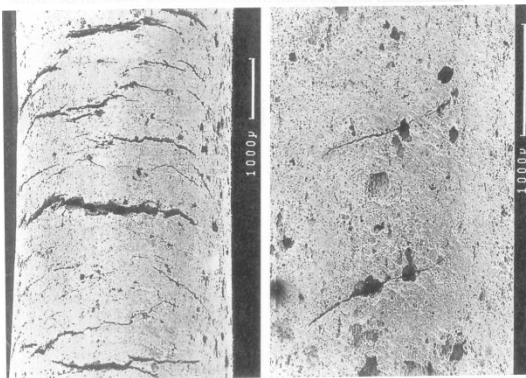


Abb. 66

Lochfraßinduzierte SprK an einem Befestigungs-
teil einer Decke eines Hallen-Mineralbades*

Werkstoff: X5CrNi18-10 (V2A), Werkstoff-Nr.
1.4301, [auch bei 1.4571 (V4A) und 1.4306]

(*SprK im Hallenbad: Bildung von Me-Chloriden. Diese nehmen Luftfeuchtigkeit auf, was zu Elektrolytfilmen mit extrem hoher Cl^- -Konzentration führen kann. Dann auch SprK bei 20 – 30 °C !!! Ist die Luftfeuchtigkeit zu niedrig, bleibt das Salz trocken, ist sie zu hoch wird der Elektrolyt verdünnt).

Einflußgrößen sind werkstoffspezifisch, u.a.: Werkstoffzusammensetzung und -zustand, Medium (insbesondere Cl^- -haltige und stark alkalische Lösungen bei austenitischen CrNi-Stählen), σ (auch Eigen- σ), ε , T etc.

Weitere Schadensbeispiele:



Abb. 67:

Interkristalline SprK eines C-armen
Betonstahles in einer NO_3 -haltigen
Decke eines Viehstalles



Abb. 68:

SprK kann bei allen (!) metallischen Werkstoffen auftreten, z.B. bei tief-gezogenen Messinghohlkörpern [hier durch innere Spannungen + Anionen (Nitrationen aus Dünger)]

Einflußgrößen sind werkstoffspezifisch, u.a.: Werkstoffzusammensetzung und -zustand, Medium (insbesondere Cl^- -haltige und stark alkalische Lösungen bei austenitischen CrNi-Stählen), σ (auch Eigen- σ), ε , T etc.

Vermeidung von SprK (Auswahl):

- ☐ Konzentration $\downarrow$ des spezifischen Mediums, primär Cl^- , F^- , (NO_3^-)
- ☐ Werkstoff in nicht sensibilisiertem Zustand einsetzen,
- ☐ Spannung $\downarrow$, (auch Eigen- σ)
- ☐ T $\downarrow$, z.B. $< 50^\circ\text{C}$ (außer bei extrem hoher Cl^- -Konzentration)
- ☐ Vermeidung von best. Metallchloriden + best. Luftfeuchtigkeit
- ☐ % Ni $\uparrow$
- ☐ Druck- σ in Oberfläche (Kugelstrahlen, Rollen...)

☐ **Schwingungsrißkorrosion (SvrK):**

Tritt auf bei gleichzeitiger Einwirkung von mechanischer Wechselbeanspruchung und Korrosion. Es tritt eine (meist) transkristalline Rissbildung ein. Bei nichtrostenden Stählen unterscheidet man zwischen Schwingungsrissskorrosion im Aktivzustand und Schwingungsrissskorrosion im Passivzustand. Befindet sich die Oberfläche im aktiven Zustand, tritt eine Vielzahl von Rissen auf; die Bruchfläche ist in der Regel zerklüftet. Verhartet die Metalloberfläche im passiven Zustand, so entsteht im Allgemeinen ein einzelner Anriss, der zum Bruch führt (glatte Bruchfläche mit Schwingungstreifen). Die Intensität der Schwingungsrissskorrosion nimmt mit abnehmender Lastwechselfrequenz im Allgemeinen zu, bei hohen Frequenzen nähert sich das Schadbild dem eines reinen Ermüdungsbruches.

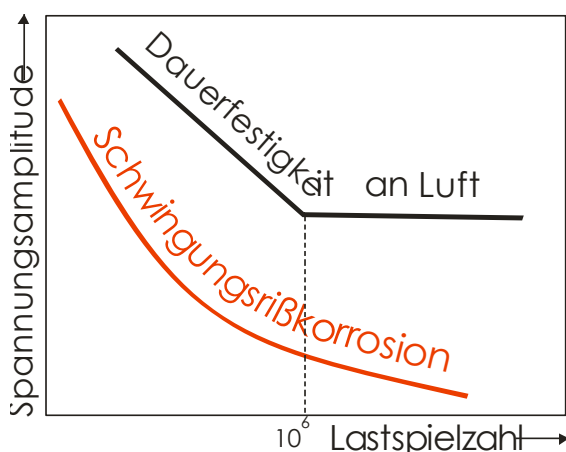


Abb. 69: Vergleich von Wöhler-Kurven (schematisch)

Mechanismus:

Risse durch In- und Extrusionen der Gleitbänder($\perp$). Rißspitze löst sich anodisch auf $\Rightarrow$ Bruch tritt immer auf, s. Abb. 69, da Deckschichtbildung langsamer als Reaktivierung der Gleitebenen $\Rightarrow$ **kein spezifischer Elektrolyt nötig (Wasser...)**!

Häufige Schäden

Lochkorrosionsstellen sind häufig Ausgangspunkte für Schwingungsrisskorrosion, vorwiegend bei passivierbaren Werkstoffen. Kerbstellen und Schweißverbindungen sind ebenfalls bevorzugte Stellen, von denen Risse ausgehen.

Schadensfälle sind aufgetreten im Maschinen- und Apparatebau, Schiffsbau, bei Dampfturbinen, Wärmetauschern, Rohrleitungen usw., d.h.

Ursachen für die mechanischen Schwingungen sind:

- Druckschwankungen infolge Änderung des Innendruckes bei Rohrleitungen und Behältern.
- Änderungen im Strömungsverlauf infolge ungleichmäßiger Dampf- oder Flüssigkeitsströmung an Ventilen usw.
- Systemveränderungen, die als Folge unterschiedlicher Ausdehnung von Behältern und Rohrleitungen in einer Chemieranlage auftreten.
- Häufiges An- und Abfahren einer Anlage.
- Äußere Einflüsse, z.B. Vibration, die von Kompressoren, Pumpen, Turbinen, Ventilen usw. ausgehen.
- Temperaturwechsel, besonders an örtlich begrenzten Stellen.
- Zugeigenspannungen.

$\rightarrow$ Kerben und Oberflächenfehler

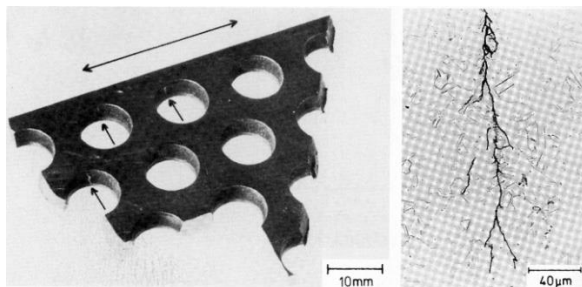


Abb. 70:

SwrK an einem gestanzten Lochblech aus 1.4541 (X6CrNiTi18-10)

Abb. 70 zeigt einen Ausschnitt von einem Lochblech eines Trommelfilters. Während einer Umdrehung wird jedes Blech einmal durch Unterdruck beansprucht und wieder entlastet. Im Produkt ließen sich geringe Mengen an Chloridionen nachweisen ($T = 45^\circ\text{C}$). Unter dieser Beanspruchung sind an den Blechen Stegtrennungen aufgetreten. Die Schadensaufklärung ergab, daß an dem gestanzten Lochrand vorhandene Zugeigenspannung die Einleitung der SwrK begünstigt hat.

Lösung: $\rightarrow$ Rekristallisationsglühung (10 h lang) $\rightarrow$ kein Schaden mehr !!

Vermeidung von SwrK $\rightarrow$ wie bei SprK, insbesondere:

☐ Spannungsamplitude $\downarrow$, ☐ Konzentration $\downarrow$ (primär von Cl^- , F^- , NO_3^-), evtl kathodischer Schutz, s.u.

□ H-Versprödung (früher: kathodische SprK): [Kurzfassung]

Mechanismus: Eindiffundieren von atomarem H beim Beizen/Galvanisieren/Schweißen
 $\Rightarrow$ Rekombination $H + H \rightarrow H_2$ oder $4H + C = CH_4 \Rightarrow p \uparrow \Rightarrow \text{Zähigkeit} \downarrow \Rightarrow \text{Rißbildung}$
 (verzögert, s. Abb. 71; Riß wird durch vorgelagerte elektrochemische Reaktion ermöglicht)

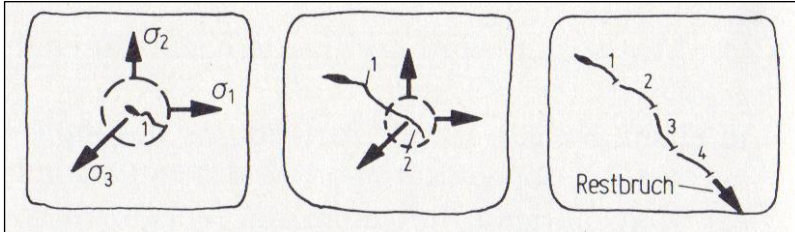


Abb.71: Möglicher Mechanismus zur Entstehung verzögerter Rißbildung

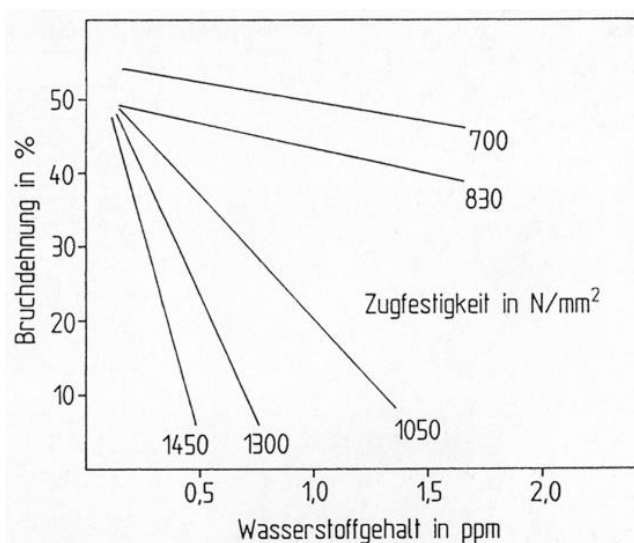


Abb. 72.

Bruchdehnung = $f(\% H, R_m)$

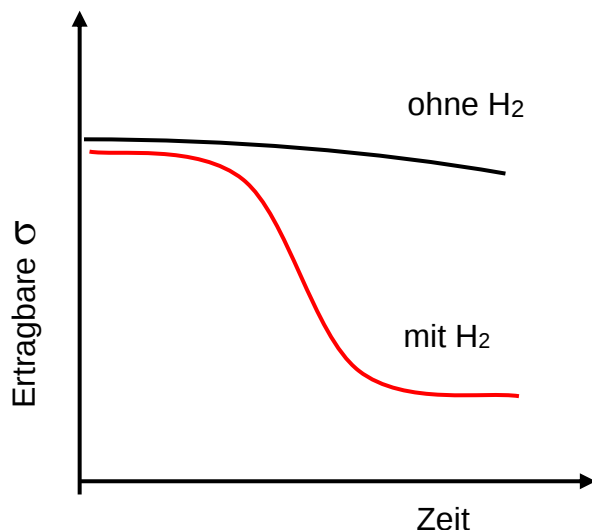


Abb.73:

Ertragbare Spannung bei der verzögerten Rißbildung als $f(t)$

Erscheinungsform im Bruchbild s. Abb. 74.

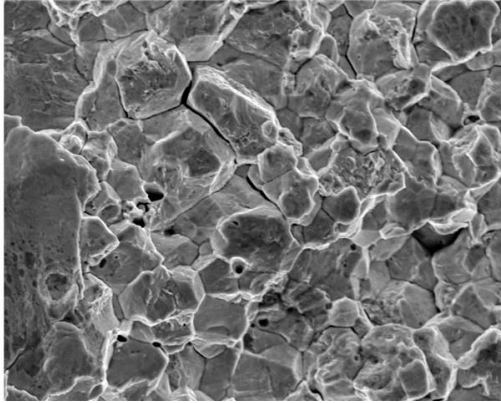


Abb.74:

spröder Bruch in Stahl, erzeugt durch Wasserstoffversprödung. Kennzeichen sind aufklaffende Korngrenzen, Mikroporen und "Krähfüße".

Anfällig: insbesondere Cu-Werkstoffe und hochfeste Stähle (krz)!, s. Abb.142

wenig anfällig: Austenite (Cr,Ni...) → kfz → D↓ → Werkstoffe der H-Technik

Abhilfe: „Soaking“ → (WB bei 300 °C für 1 h) → direkt nach H-Entstehung, d.h. nach dem Galvanisieren, Beizen, Schweißen !

Konstruktive und fertigungstechnische Massnahmen

Vermeidung von Elementbildung bei der Verbindung unterschiedlicher Werkstoffe. Optimierung der Werkstoffauswahl. Trocknung von Schweißzusatz- und -hilfsstoffen.

Korrosion in strömenden Flüssigkeiten → Erosion, Kavitation

❑ Erosionskorrosions:

Zusammenwirken von mechanischer Oberflächenabtragung (Erosion) und elektrochemischer Korrosion. Tritt auf in strömenden Flüssigkeiten, insbesondere im Bereich von Turbulenzen, s. Abb.75 und 76.

Verstärkt wird die Erosion in strömenden Dispersionen, d.h. Lösungen, in denen Feststoffpartikel transportiert werden. Diese wirken abrasiv, es kommt zur Zerstörung der Deckschicht und der Werkstoff wird elektrochemisch angreifbar.

Nichtrostende Stähle und Stahlgussorten reagieren besonders empfindlich gegen hochkonzentrierte Säuren, die im Ruhezustand nicht oder nur gering korrosiv wirken. Kupferlegierungen sind besonders empfindlich gegen anwesende Oxidationsmittel.

Erscheinungsbild meist glatte, furchenartige Vertiefungen in Strömungsrichtung, s. Abb. 75-83.

Schadensfälle:

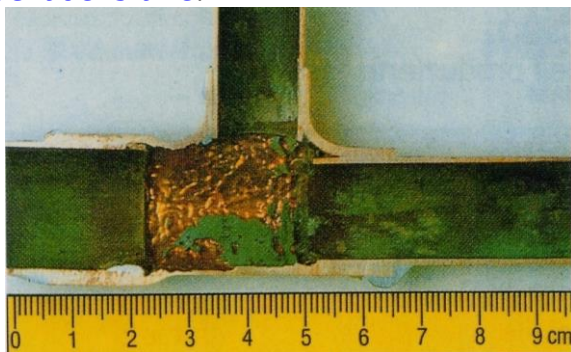


Abb.75:

Erosionskorrosion an einem T-Stück einer Hausinstallation aus Cu

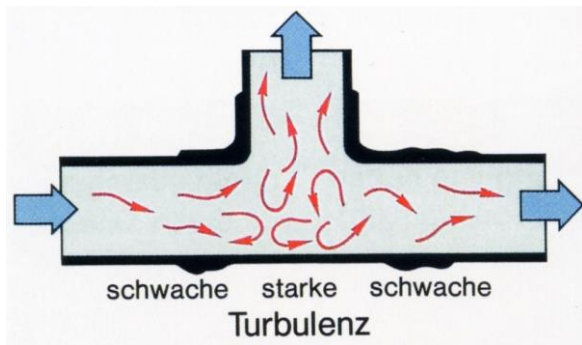


Abb. 76:
Darstellung des Strömungsverlaufes an einem T-Stück, (zur obigen Abb.)

Die mit Abstand häufigste bei (Kreisel)-Pumpen anzutreffende Korrosionsart ist die Erosionskorrosion, ausgelöst durch hohen Strömungsgeschwindigkeiten und Turbulenzen, s. folgende Abb..



Abb. 77:
beginnende Erosionskorrosion an der Welle aus 1.4462 einer vertikalen Kreiselpumpe nach 5 Monaten in hochkonzentrierter Schwefelsäure

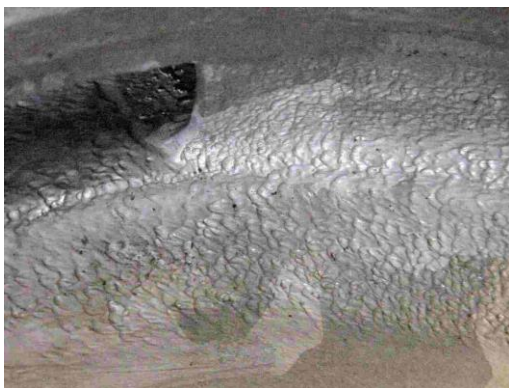


Abb. 78:
deutliche Erosionskorrosion im Gehäuse einer Kreiselpumpe aus 1.4539 nach 4 Jahren in 300°C heißer Fettsäure



Abb. 79:
starke, durch Chloride ausgelöste und hohe Feststoffkonzentration beschleunigte Erosionskorrosion am Gehäuse einer Panzerpumpe aus gehärtetem Stahlguss

Einsatz: Tiefbau, Tunnelbau, Bergbau und auch Kies und Natursteinwerke Das sind Arbeitsfelder, in denen hochabrasive Schlämme gefördert werden müssen. Durch Werkstoffe und konstruktiven Aufbau sind die Maschinen speziell für die hohe Beanspruchung konzipiert.



Abb. 80:

durch Erosionskorrosion völlig zerstörter Gehäusedeckel einer Kühlwasserpumpe aus einer Aluminiumbronze nach 2 Jahren in Brackwasser



Abb. 81:

Erosions-Korrosion, spezielle kegelförmige Erscheinungsform

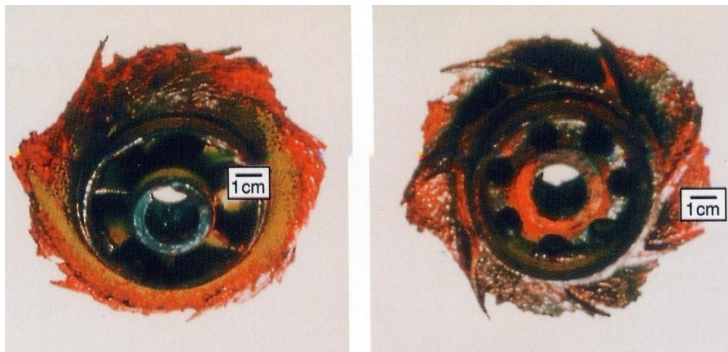


Abb. 82:

Erosions-Korrosion an einem Pumpenrad aus Grauguss

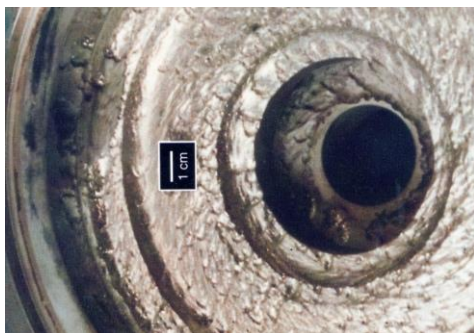


Abb. 83:

Erosions-Korrosion an einem Pumpengehäuse aus hochlegiertem, nichtrostenden Stahlguss

Schäden auch an Rohrböden, Rohrwänden, Rohrbündelwärmetauschern, Rohrkrümmern

Vermeidung:

- ☐ Optimierung der Strömung: Strömungs- $v \downarrow$, (Strömungsquerschnitte $\uparrow$) aber $\rightarrow$ Strömungs- v einige cm/s $\rightarrow$ Ablagerungen $\rightarrow$ Stillstandskorrosion !
- ☐ Erhöhung von Krümmungsradien in Rohrleitungsbogen
- ☐ Vermeidung von:
 - direkter Wandanströmung in Apparaten, $\rightarrow$ durch Einsatz von Prallblechen
 - plötzlichen Querschnittsübergängen (Schweißnahtüberhöhungen oder Wurzel durchhängen)

- gestörten Strömungen (hydraulische Maßnahmen),
- Turbulenzen

sowie Schutz der Oberfläche durch Beschichtungen und Überzüge

☐ **Kavitationskorrosion:**

Zusammenwirken von Flüssigkeitskavitation (mechanisch) und elektrochemischer Korrosion. Tritt auf in Strömungen oder durch Schwingungen.

Ursache: Kollabierende Gasblasen. Diese entstehen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten oder Unterdruck, wenn an der Werkstoffoberfläche der statische Druck der Flüssigkeit örtlich kurzfristig unterschritten wird. An anderer Stelle wo der Druck sich wieder erhöht, brechen die Blasen wieder zusammen (Implosion). Es bilden sich $\Rightarrow$ Flüssigkeits-Jets (mit Hochgeschwindigkeitskameras beobachtbar), die mit bis zu 500 m/s auf die Oberfläche schlagen und diese zerstören $\Rightarrow$ Korrosionsangriff, z.B. an Pumpen, Schiffsschrauben.

Schäden durch Kavitation

Unzählige Kreislumpen waren und sind von Kavitationsschäden betroffen. Häufig führen die dabei entstehenden Sekundärschäden zum vorzeitigen Ausfall der Aggregate, z.B. Zerstörung der Lager und Gleitringdichtungen sowie Dauerbrüche an den Antriebswellen.

Ursache der meisten Schäden sind teillastige Betriebsweisen (Teillastkavitation), die sich jedoch anhand typischer Schadensbilder recht gut identifizieren lassen. Seltener tritt die sogenannte Überlastkavitation auf.



Abb. 84:
typische Teillastkavitation im Eintrittsbereich eines Laufrades



Abb. 85:
Überlastkavitation im Austrittsbereich einer Laufradschaufel



Abb. 86:
Überlastkavitation in einem Kanal eines Laufrades

Häufige Schäden

Pumpenlaufräder, Schiffspropeller, Kondensatorrohre, Zylinderlaufbüchsen wassergekühlter Verbrennungskraftmaschinen, hydraulische Anlagen und Erweiterungen in Strömungskanälen sind besonders gefährdet.

Vermeidung:

Vermeidung der Blasenbildung durch Optimierung der Strömung. Bei Pumpen Vermeidung von wechselnden Unter- und Überdrücken, Reduzierung der Fließgeschwindigkeit, bei Schiffen der Schraubendrehzahl. Werkstoffoptimierung...

☐ Reibkorrosion

Definition:

Örtliche, ohne äußere Wärmeeinwirkung stattfindende Korrosion an Metalloberflächen, oft bei Reibpaarungen $\Rightarrow$ **Passungsrost**.

Kann als „Tribo-Elektrochemische Reaktion“ bezeichnet werden. Auch der Begriff „Schwingungsverschleiß“ ist dafür zu finden.

Mechanismus:

Durch Relativbewegung (Schwingungen) wird die Oberfläche durch Reibung je nach Rauigkeit und Härte plastisch verformt $\Rightarrow$ Werkstoffermüdung $\Rightarrow$ Abtrennen kleiner Partikel $\Rightarrow$ Abrasion.

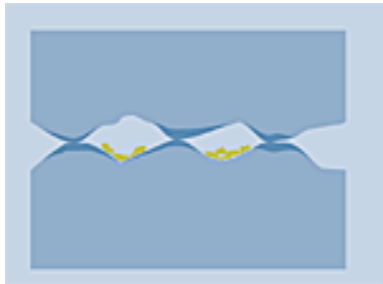


Abb. 87

Prinzip der Reibung zwischen 2 Oberflächen

Die Partikel bilden mit dem Luft-O₂ Oxide $\Rightarrow$ Volumenvergrößerung $\Rightarrow$ Reibung + Abrieb steigen. Wird verstärkt durch erhöhte T $\rightarrow$ Korrosion wird durch vorgelagerte mechanische Beanspruchung ermöglicht $\rightarrow$ „Festfressen“ ist möglich.

Auftreten:

An Paßflächen von Eisenwerkstoffen.

z.B.: Hartverchromter C-Stahl + aust. CrNi-Stahl: Härte zunächst günstiger, aber Umkippen des Verhaltens nach einsetzender Korrosion.

Folge: z.B. können Bauteilpaarungen mit engen Passungen verklemmen, s. auch Abb. 88 + 89.

Beispiele:

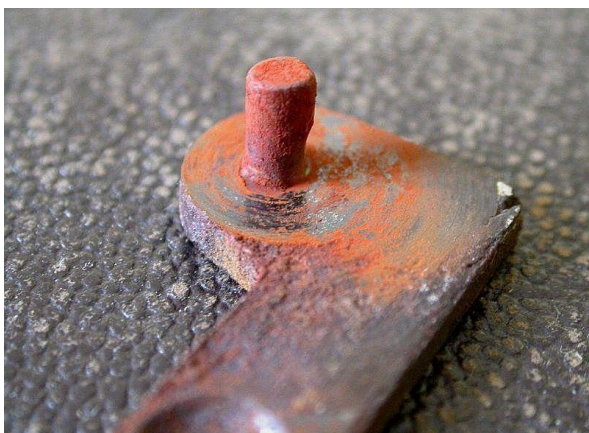


Abb. 88: Drehzapfen einer alten Möbeltür



Abb. 89: Ausbruch einer Passfedernut

Häufige Schäden

Die beim Betrieb von Maschinen oder Anlagen auftretenden Reibschwingungen und ihre Auswirkung auf die Korrosion werden oft nicht beachtet. Dadurch treten Schäden hauptsächlich an Lagern und Führungen in Getrieben und Kupplungen auf.

PR-Verminderung:

- Unterbindung der Gleitbewegung auf $\leq 10\mu\text{m}$ (Normal-F[↑])
- Abhalten von Feuchtigkeit (Rostbildung[↓]), z.B. durch Dichtringe oder
- geeignete Schmierung: Graphit, MoS₂, Öle, Fette (Fernhalten von O₂)
- konstruktive Maßnahmen: Gleit- durch Rollreibung ersetzen, Lager-spiel vergrößern, Reibkräfte und Flächenpressung vermindern
- Oberflächenbeschichtungen (Kunststoff, weiche Metalle, Oxidkeramik)
- N₂ statt O₂
- evtl. Kugelstrahlen
- gefügte Bauteile durch ein Maschinenelement (Druckguss, Gesenk-schmiedeteil) ersetzen...

Große Auswahl von Schmiermitteln im Internet, z.B.:

Alu-Paste 1423: → ist eine Hochdruck- und Hochtemperaturbeständige Anti-Seize-Paste (Anti-Festfressmittel) für den universellen Einsatz. Die Paste verhindert Korrosio-nund Passungsrost und ist beständig gegen Laugen und Säuren.

Inhaltsstoffe: Mineralölbasis mit Weichmetallen als Festschmierstoff. Das Produkt ent-hält kein MoS₂, Grafit oder Blei.

Oder

Molykote P 1500

Halbsynthetische Öle

Festschmierstoffe

Lithiumseife

Korrosionsinhibitor

5.6 Weitere Korrosionsarten in Kurzfassung (→ GfKorr)

Korrosion an Dreiphasengrenzen (Wasserlinienkorrosion)

Schlagworte

Dreiphasengrenze, Wasserlinienkorrosion, Wasserstand

Erscheinungsform

Entlang der Kontaktlinie von Flüssigkeitsoberfläche und Metall bildet sich ein Belüf-tungselement aus, in Folge dessen erhöhter Abtrag an dieser Linie entsteht. Die Korrosi-onerscheinungen sind meistens nur in Zusammenhang mit unlegierten und niedrigle-gierten Stählen zu beobachten.

Mechanismus

Die Korrosion kann an Dreiphasengrenzen Metall/Elektrolytlösung/Luft auftreten. Sie läuft unter Sauerstoffverbrauch ab und führt zu einem verstärkten Materialabtrag entlang der Flüssigkeitsoberfläche. Bei konzentrierter H_2SO_4 kann durch Verdünnungseffekte durch Luftfeuchtigkeit auch Säurekorrosion auftreten.

Einflussgrößen

Der korrodierende Bereich wird durch schwankende Füllstände verbreitert.

Konstruktive und fertigungstechnische Maßnahmen

Dreiphasengrenzen Metall/Elektrolytlösung/Luft vermeiden. Eintrag von Luftfeuchtigkeit vermeiden.

Häufige Schäden

Teilweise in Wasser eintauchende Bauteile wie Spundwände, Ölbohrplarrformen sind besonders gefährdet

Stillstandkorrosion

Schlagworte

Austrocknen, Entleerung, Flächenkorrosion, Inertisieren, Inhibieren, Lochkorrosion, selektive Korrosion, Spannungsrisskorrosion, Stillstandkorrosion, Druckprüfung

Erscheinungsform

Die Stillstandkorrosion ist keine eigentliche Korrosionsart, sondern damit sind Erscheinungsformen verschiedener Korrosionsarten gemeint, die durch bestimmte Randbedingungen beim Stillstand einer Anlage auftreten können. Als Erscheinungsformen können auftreten: gleichmäßige Flächenkorrosion, Lochfraß, selektive Korrosion oder Korrosionsrisse.

Mechanismus

Die Stillstandkorrosion kann, je nach den sich einstellenden Angriffsbedingungen, als gleichmäßige Flächen-, Loch-, selektive- oder Spannungsrisskorrosion ablaufen (siehe die dortigen Lehrblätter).

Es tritt häufig ein Angriff durch wässrige Medien auf, die beim Abstellen einer Anlage zurückbleiben oder sich durch die Betriebsstillegung bilden können und deren Korrosivität mit der Dauer des Stillstandes steigt (Aufkonzentrierung, Gasaufnahme usw.).

Ebenfalls kann es durch Kondensation von Wasserdampf an ungeschützten, kühlen Stellen, z.B. während der Nacht zu bevorzugtem Angriff an diesen Stellen kommen.

Einflussgrößen

Großen Einfluss auf das Korrosionsgeschehen haben bei Betauung von metallischen

Oberflächen vorherrschende Klimate mit ihren Gehalten an SO₂ und Chloriden. Aber auch betriebsbedingte Deckschichten können von großer Bedeutung sein. In petrochemischen Anlagen liegen z. B. oft S-haltige Ablagerungen und Deckschichten vor, die in Verbindung mit Feuchtigkeiten im Stillstandsfall Polythionsäuren bilden. Auch in Verbrennungsanlagen sind häufig Oberflächenablagerungen vorhanden, die in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit im Stillstandsfall korrosive Lösungen erzeugen.

Bei Wasserdruckproben von Druckapparaten und Rohrleitungen ist der Chloridgehalt des Wassers von entscheidender Bedeutung, wenn die Anlage nicht sofort nach der Druckprobe in Betrieb genommen wird.

Konstruktive, fertigungstechnische und betriebstechnische Maßnahmen

Durch Stillstandkorrosion gefährdete Maschinen und Anlagen sind so zu gestalten, dass flüssigkeitsführende Baugruppen vollständig entleert werden können. Während des Betriebs mit Feuchtigkeit beaufschlagte Bauelemente sind so zu gestalten, dass sie bei Stillstand gut abtrocknen können. Behälter und andere Bauteile, die nicht vollständig entleerbar sind, können durch Beschichten oder Auskleiden geschützt werden. Darüber hinaus kann durch Inertisierung mit N₂ der Zutritt der Umgebungsatmosphäre verhindert werden. Bei Ablagerungen und Deckschichten, die in Kontakt mit Feuchtigkeit korrosive Medien bilden, kann im Einzelfall eine Spülbehandlung mit Soda-Lösung oder verdünnten Laugen sinnvoll sein.

Bei geschlossenen Räumen und Systemen ist bei längerer Betriebsstillegung die Korrosion durch geeignete Maßnahmen zu vermeiden, z. B. durch Austrocknen, Inertisieren oder Inhibieren. Dem ist auf alle Fälle ein Spülvorgang mit vollentsalztem Wasser voranzustellen, damit durch den Trocknungsvorgang keine Stellen mit korrosiven Elektrolyten entstehen können. Daran ist vor allem nach einer Wasserdruckprobe mit Leitungswasser zu denken.

Häufige Schäden

Siehe Verweise auf andere Lehrblätter.

Säurekondensatkorrosion (Taupunktkorrosion)

Schlagworte

Kondensation, Säurekondensatkorrosion, Taupunktkorrosion, Taupunktunterschreitung

Erscheinungsform

Es herrschen gleichmäßige Flächenkorrosion und Muldenkorrosion vor. Bei einer Taupunktunterschreitung kann Wasser oder Säure (z. B. aus Verbrennungsgasen) auf Metalloberflächen kondensieren und zu örtlichen oder flächenhaften Schäden führen. Bei der Kondensation von Säure spricht man von Säurekondensatkorrosion, während bei Kondensation von Wasser die Kondens- oder Schweißwasserkorrosion vorliegt.

Mechanismus

Die Kondensatkorrosion läuft an unlegierten und niedriglegierten Stählen nach dem Sauerstoffkorrosionstyp ab, die Säurekondensatkorrosion nach dem Wasserstofftyp. Die Aggressivität des Kondensats hängt von seiner Zusammensetzung ab. In schwefelhaltigen Verbrennungsgasen kondensiert zunächst konzentrierte Schwefelsäure, die unterhalb des Wassertaupunktes durch Kondensation von Wasser stark verdünnt wird. Stark korrosiv wirken auch Kondensate aus chlorhaltigen Gasen (z. B. beim Verbrennen chlorhaltiger Kunststoffe, z.B. PVC).

Einflussgrößen

In Verbrennungsgase führenden Anlagen können während des Betriebs an gut wärmeabführenden (schlecht isolierten) Stellen an Wärmerückgewinnungseinheiten und an Kaminsystemen oder beim An- und Abfahren Taupunktunterschreitungen eintreten. Dabei muss beachtet werden, dass in schwefelhaltigen Verbrennungsgasen der Säuretaupunkt (das Ausscheiden eines sauren Kondensats) bei wesentlich höheren Temperaturen liegen kann als der Wassertaupunkt.

Konstruktive und fertigungstechnische Maßnahmen

Als sicherste Maßnahme zum Vermeiden von Korrosionsschäden durch Taupunktunterschreitungen wird empfohlen, alle Bauteile mit metallischen Oberflächen durch entsprechende Wärmeisolation oder Beheizung oberhalb des Taupunkts zu halten.

Häufige Schäden

Korrosionsschäden durch Säurekondensat- und Kondenswasserkorrosion sind häufig an Stellen mit Isolationsfehlern oder sonstigen Bereichen mit hoher Wärmeabführung zu beobachten, z. B. nicht gedämmte Flansche oder Pratten, Ständer, insbesondere an Verbrennungsgase führenden Anlagen (Kaminen, Luftvorwärmern, Wärmerückgewinnungs- und Wärmeverschiebungseinrichtungen). Taupunktunterschreitungen können nicht nur während des Betriebs, sondern auch beim Abstellen oder Anfahren der Anlagen auftreten

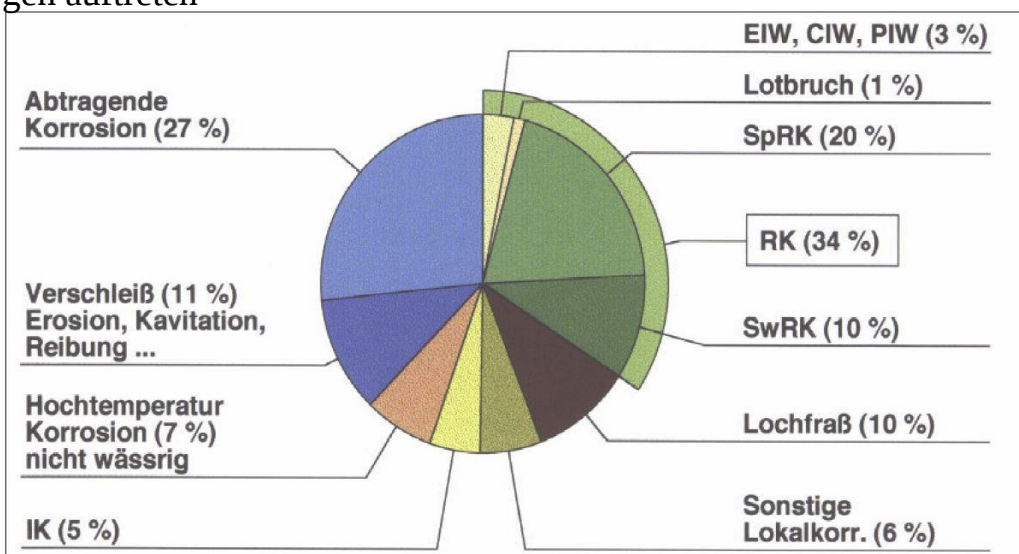


Abb. 89: Häufigkeit des Auftretens der verschiedenen Korrosionsarten (GfKorr, 2000)

Kurzfassung der Korrosionsarten **Korrosion(2)**

Korrosionsarten ohne überlagerte mechanische Beanspruchung:

- ❑ [HT-Korrosion] $\Rightarrow$ chemische Reaktion des Werkstoffes mit Bestandteilen der Umgebung bei hohen Temperaturen $\Rightarrow$ **verzundern**]
- ❑ Rosten von Fe: $\Rightarrow$ FeOOH-Bildung, Evans-Tropfen ($\Rightarrow$ **Belüftungselement**)
- ❑ Spalt-K. $\Rightarrow$ **Konzentrationselemente** $\Rightarrow$ ΔU durch $\Delta \text{Konz.}$ im El. oder im Oxi-dationsmittel, z.B. Belüftungselement ($\Delta\text{-O}_2\text{-Konz.}$) $\Rightarrow$ Verschraubungen, Ablagerungen, konstruktive Spalten etc.
- ❑ Lochfraß $\Rightarrow$ Durchbruch der Passivschicht durch aggressive Anionen (z.B. Cl^- , Br^- , J^-)
- ❑ IK $\Rightarrow$ Cr-Verarmung nahe der KG (Karbidgebung) durch Sensibilisierungsglühung $\Rightarrow$ Resistenzgrenze (13 % Cr) wird örtlich unterschritten $\Rightarrow$ **Kornzerfall**
- ❑ Kontakt-K. $\Rightarrow$ (direkter) Kontakt unterschiedlicher Metalle (Kurzschlußzelle), Makro- oder Mikroelemente mögl., z.B. Schraubenverbindung oder Δ -Gefügebearbeitungen $\Rightarrow$ Flächenverhältnis ! ($\Rightarrow$ **selektive K.**)
- ❑ K. durch Mikroorganismen $\Rightarrow$ wenn Potenzialverschiebung in kritischen Bereich durch Stoffwechselvorgänge
- ❑ Wasserlinienkorrosion, Stillstandkorrosion, Taupunktkorrosion

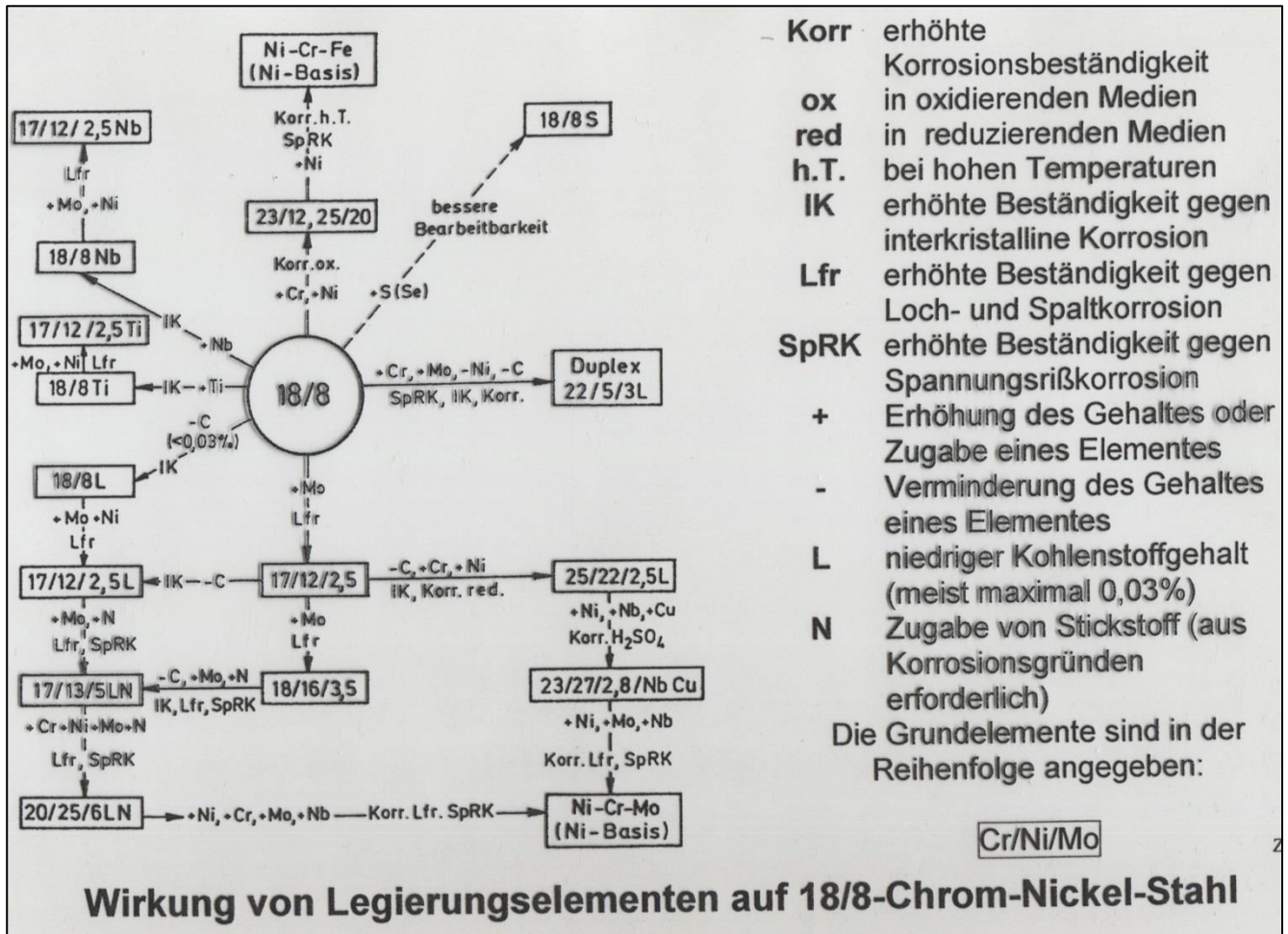
Korrosionsarten mit überlagerter mechanischer Beanspruchung:

- ❑ SprK $\Rightarrow$ wenn Zugspannung + Anriß + spez. El. (verhindert Deckschichtbildung) vorhanden (inter- / transkristallin)
- ❑ SchwK $\Rightarrow$ wenn schwingende Zugspannung + Anriß + El. (verhindert Deckschichtbildung) vorhanden; (nur H_2O , $\sigma \rightarrow 0$!)
- ❑ H-Versprödung $\Rightarrow$ durch Eindiffundieren von H^+ (Schweißen, Beizen, Galvanisieren) H_2 - Bildung $\Rightarrow$ Rißstart... $\Rightarrow$ **Soaking** (sofort !)
- ❑ Erosion $\Rightarrow$ mechanische Zerstörung der Passivschicht ($\rightarrow$ strömende Dispersion)
- ❑ Kavitation $\Rightarrow$ Gasblasen im Elektrolyten brechen zusammen $\Rightarrow$ „Jets“ $\Rightarrow$ Zerstörung der Passivschicht
- ❑ Reibkorrosion $\Rightarrow$ bei schwingender Beanspruchung von Paßflächen $\Rightarrow$ Ermüdung $\Rightarrow$ Abtrag der Oberfläche $\Rightarrow$ Abrasion und Korrosion durch Luftfeuchtigkeit $\Rightarrow$ **Passungsrost**

7. Nichtrostende Stähle: Einteilung, Eigenschaften, Anwendungen (s. auch DIN-EN 10 080)

7.1 Übersicht, Alloy Tree

Hochlegierte Stähle → „Alloy Tree“



z. B. X6CrNiMoTi17-12-2 = 1.4571 = V4A

Abb.90:

Einfluß der Legierungselemente hochlegierter Stähle auf deren Korrosionsbeständigkeit

→ [Videos](#): Alloy Tree, Korrosion X-Steels

Arten von korrosionsbeständigen Stählen:

- ferritische Stähle
- martensitische und ausscheidungshärtende Stähle
- austenitische Stähle
- austenitisch-ferritische Stähle (Duplex Stähle)

Cr, Al, Ti, Ta, Si, Mo, V, W

Ni, C, Co, Mn, N

Details zu diesem Kapitel finden Sie im [Originalskript](#), Teil 1, S. 124 – 143, (Benutzername: fhr, Passwort: ab)

8. Korrosionsuntersuchungen (- prüfungen)

Auswahl von Korrosionsprüfungen nach DIN/EN (s. DIN Taschenbauch 219):

- ☐ chem. Korrosionsuntersuchungen : DIN 50905-1 bis 4
- ☐ el. chem Korrosionsuntersuchungen: DIN 50918
- ☐ IK (Strauß-Test): DIN 50914, SEP1877
- ☐ Lochfraß: DIN 50918
- ☐ SprK, Biegeprobe: EN ISO 7539-2
- ☐ SprK, C-Ringprobe: EN ISO 7539-5
- ☐ SprK, angerissene Probe: EN ISO 7539-6
- ☐ IK SprK: DIN 50915-1, SEP 1861
- ☐ Kontaktkorrosion: DIN 50919
- ☐ Salzsprühnebelprüfung: DIN 50021
- ☐ Kondenswassertest: DIN 50017 und 18
- ☐ Künstliche Atmosphäre: EN ISO 7384
- ☐ Versuche mit Schadgasen: EN ISO 10062
- ☐ Bewertung der Proben: EN ISO 4540

Weitere Normen zu Korrosionsuntersuchungen DIN 50900....

DIN 50 905 Teil 1 - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen; Grundsätze

DIN 50 905 Teil 2 - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen; Korrosionsgrößen bei gleichmäßiger Flächenkorrosion.

DIN 50 905 Teil 3 - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen; Korrosionsgrößen bei ungleichmäßiger und örtlicher Korrosion ohne mechanische Belastung.

DIN 50 905 Teil 4 - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen; Durchführung von chemischen Korrosionsversuchen ohne mechanische Belastung in Flüssigkeiten im Laboratorium.

DIN 50 917 Teil 1 - Korrosion der Metalle; Naturversuche, Freibewitterung

DIN 50 917 Teil 2 - Korrosion der Metalle; Naturversuche, Naturversuche in Meerwasser

DIN 50 918 - Korrosion der Metalle; Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen

DIN 50 919 - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen der Kontaktkorrosion in Elektrolytlösungen

DIN 50 920 Teil 1 Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen in strömenden Flüssigkeiten

Die Korrosionsuntersuchungen (KP) können in 3 Bereiche unterteilt werden:

- ❑ elektrochemische KP: es werden elektrochemische Kenndaten gemessen u./o. vorgegeben. Ziel dabei ist es
 - die Potentialabhängigkeit von Korrosionsreaktionen
 - die Art und Geschwindigkeit der Korrosion und ihrer Teilreaktionen
 - die elektrochemischen Reaktionsmechanismen und
 - die elektrochemischen Größen, z.B. Schutzpotentialein praktischen Systemen zu ermitteln, s.u.
- ❑ chemische KP: i.a. werden Proben bestimmter Maße und Oberflächenbeschaffenheit einem korrosiven Mittel unter definierten Bedingungen ausgesetzt. Das Korrosionsverhalten wird primär aus dem Massenverlust ermittelt, s.u.
- ❑ Klimakammern: Simulation verschiedener Klimate, s.u.

Im Folgenden werden einige wichtige Arten der Korrosionsprüfung besprochen

8.1 elektrochemische Korrosionsprüfungen: Potenziostat mit 3-Elektroden-Zelle

Der Potenziostat (Meßprinzip/1)

Der Potenziostat dient zur Einstellung und Regelung eines gewünschten elektrochemischen Potentials einer Werkstoffprobe, der Arbeitselektrode AE.

Dazu dient das Herzstück des Potenziostaten, ein schneller Operationsverstärker (OPV, s. Abb.83):

Prinzip - Schaltbild

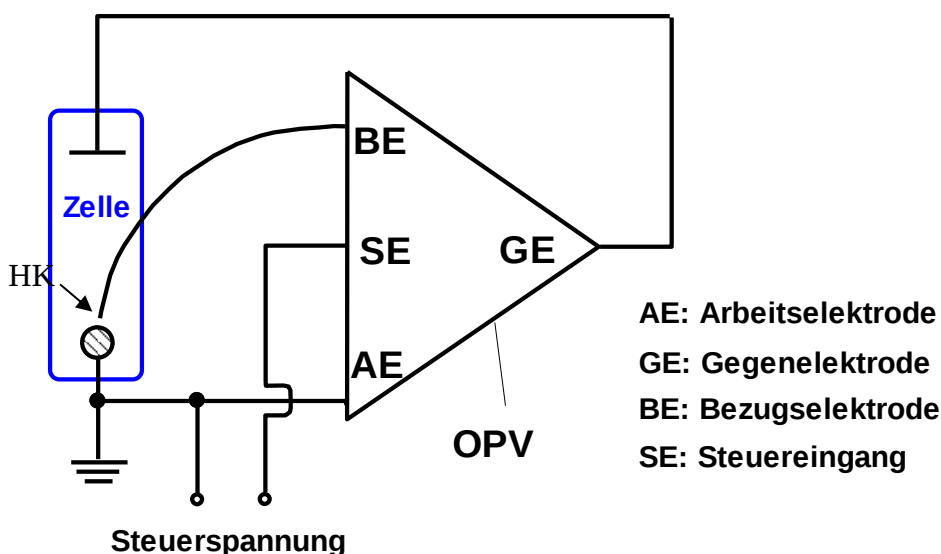


Abb. 91:

Der OPV, das Herzstück des Potenziostaten

An diesem liegt die Steuerspannung (SE = das gewünschte Potenzial der AE - sowie das mit Hilfe einer Bezugselektrode (BE) dicht vor der Oberfläche (mit einer als Potentialsonde dienenden Haber-Luggin-Kapillare (HK) - gemessene reale Potenzial der AE an. Der OPV regelt nun die Differenz zwischen dem gewünschten und dem gemessenen Potenzial zu Null, indem er über die Gegenelektrode (GE) einen passenden Strom durch die Zelle schickt.

Da die Regelung schneller geschieht (innerhalb $1 \mu S$) als die an der Phasengrenze ablaufenden Vorgänge, verhält sich das System ganz natürlich und die Probe liegt praktisch immer auf dem für die Untersuchung gewünschten Potenzial.

Der dazu gebrauchte Strom wird z.B. am eingebauten Instrument oder mit Hilfe eines PCs registriert. Bei Kenntnis der Probenoberfläche ist damit u.a. die Aufnahme von i-U-Kurven möglich. Bei schrittweiser Erhöhung des Potentials spricht man von potentiostatischer Arbeitsweise. Ändert man das vorgegebene Potential, z.B. mit Hilfe eines Sollspannungsgenerators kontinuierlich, spricht man von potentiodynamischer Arbeitsweise.

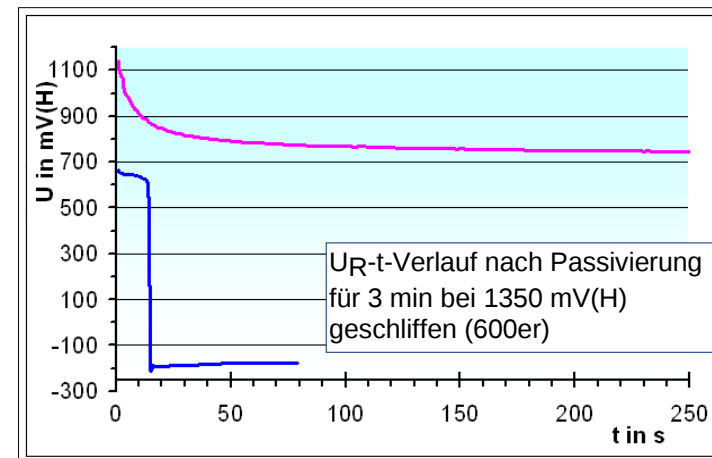
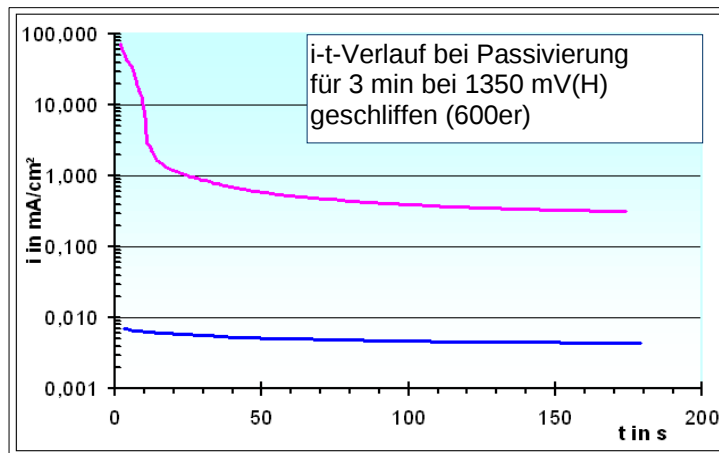
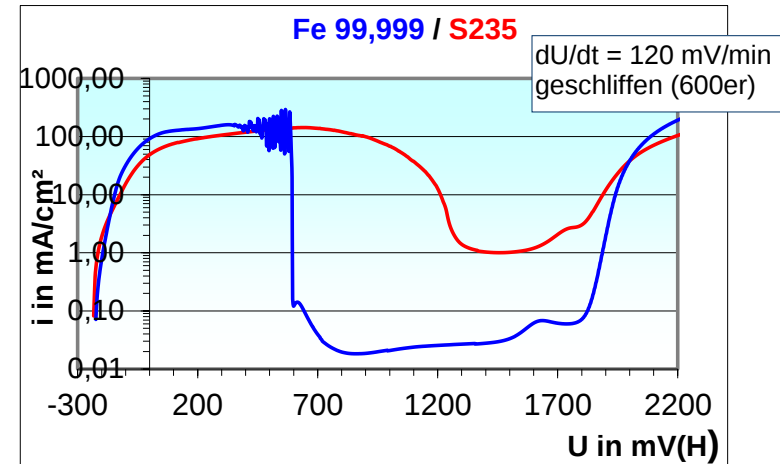
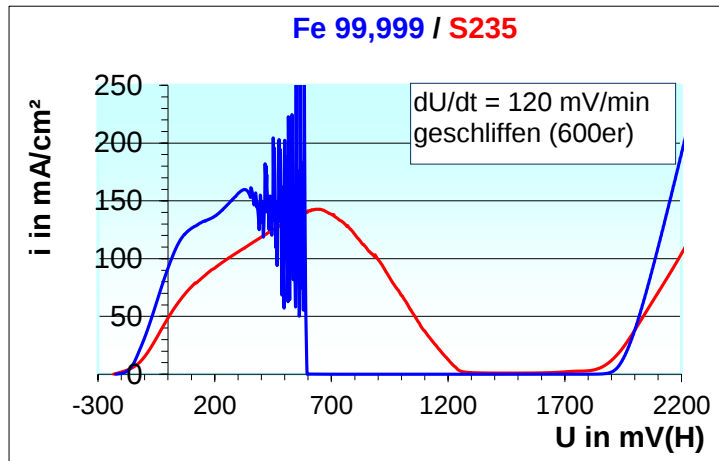
Untersuchungsmethoden:

Bestimmung

- ☐ von i-U-Kurven (potentio- bzw. galvanostatisch oder -dynamisch) und damit
- ☐ der Korrosionsgeschwindigkeit (Flächenkorrosion)
- ☐ von Schutzpotentialen (Lfr, SprK)
- ☐ der Potentialabhängigkeit der Korrosionsreaktion(en)
- ☐ der Strömungsabhängigkeit der Korrosionsreaktion(en)
- ☐ des elektrochemischen Reaktionsmechanismus sowie
- ☐ des freien Korrosionspotentials (U-Reihe)
- ☐ von Potential-Weg-Verläufen (Schweißnähte)
- ☐ von Potential- / Strom-Zeit-Verläufen
- ☐ etc...

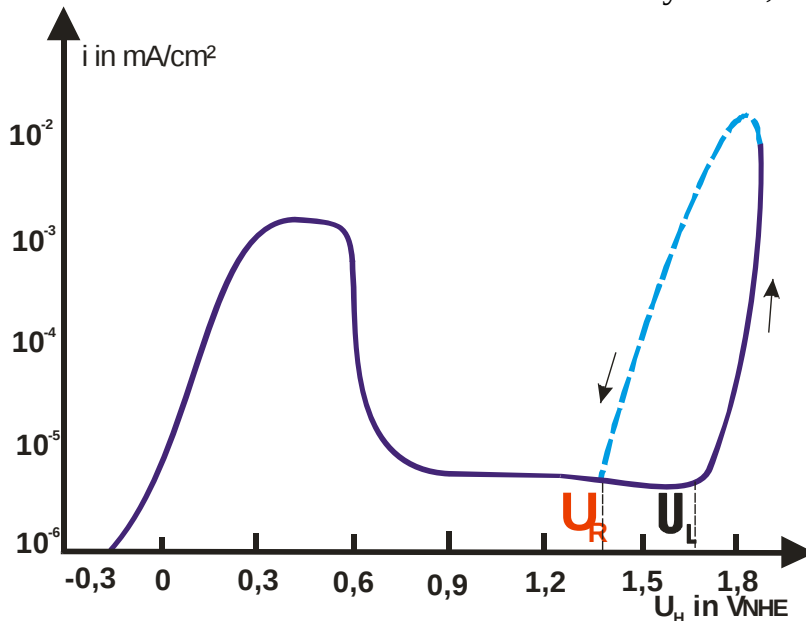
Abb. 92: Meßergebnisse mit dem Potenziostaten: Versuche an der OTH

Vergleich Fe 99,999 / S235JR bei $T = 293\text{ K}$ in $1\text{ n H}_2\text{SO}_4$, ohne erzwungene Konvektion → Erläuterung in VL



8.1.1 Korrosionsprüfungen auf Lochfraß (Lfr)

Lfr tritt auf wenn in einem Korrosionssystem (Werkstoff, Elektrolyt, (T, Konvektion)) ein bestimmtes Potenzial überschritten wird. Voraussetzung zur Korrosionsprüfung ist deshalb die Kenntnis der i-U-Kurve des Systems, Beispiel s. Graphik.



U_R ist das Lfr-Repassivierungspotenzial (s.o.). Unterhalb U_R kann kein Lfr auftreten und vorhandener Lfr (z. B. wenn entstanden bei Betriebsstörungen) wird repassiviert.

Abb. 93: i-U-Kurve bei Auftreten von Lochfraß, schematisch

Die Aufnahme der i-U-Kurve kann potentiodynamisch erfolgen. Stufenweise galvanische oder potenziostatische Versuche geben genauere Auskünfte bei örtlich unterschiedlichen Werkstoffen, z.B. bei Schweißnähten.

Zu beachten sind auch die starke Abhängigkeit von der Cl^- -Ionen-Konzentration sowie der T, der Strömungs-v und der Zusammensetzung, s. Abb. 86.

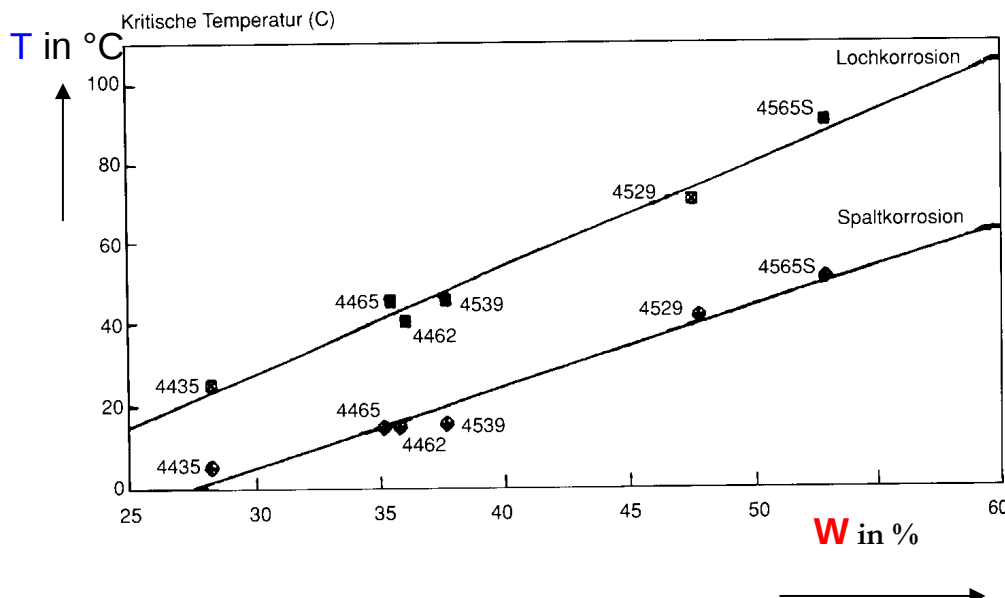


Abb. 94:

Nichtrostende Stähle in FeCl_3 -Lösung:

Einfluß von **W** auf die kritischen Loch- und Spaltkorrosions-T

$$W = \text{Wirksumme} = \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 30 \times \% \text{N}$$

Bei Loch- und Spaltkorrosionsuntersuchungen kann anstelle einer elektrochemischen Versuchsanordnung auch eine Redoxreaktion, d.h. der Zusatz geeigneter chemischer

Verbindungen, die Kontrolle über das Probenpotenzial als wesentlicher Einflußgröße übernehmen. Eingesetzt werden z.B. chloridhaltige Lösungen mit Zusatz von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ allein oder von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. In diesen Medien übernehmen die Eisenkomplexverbindungen die Funktion des "chemischen Potenziostaten". Das $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ reagiert darüberhinaus mit zweiwertigen Eisenionen, die sich bei der Lokalkorrosion bilden, zu einer als "Berliner Blau" bezeichneten Verbindung von intensiver Färbung und zeigt auf diesem Wege Lochfraßstellen an.

Eine zunehmende Bedeutung gewonnen haben in den letzten Jahren Prüfungen in Lösungen in Anlehnung etwa an die Verfahren nach ASTM G 48-92. Sie erfordern nur einen geringen Aufwand und sind gut reproduzierbar. Darüberhinaus lassen sich durch Versuchswiederholung mit stufenweiser Temperaturerhöhung auf einfachem Wege kritische Loch- bzw. Spaltkorrosionstemperaturen bestimmen, die sich besonders deswegen als Maß für die Beständigkeit eignen, da sie näherungsweise linear mit dem Wirksummenwert des Werkstoffs ansteigen (s.o.). Diese Abhängigkeit zeigt sich im Übrigen auch bei kritischen Lochfraßtemperaturen, die etwa mit Hilfe potentiostatischer Halteversuche ermittelt wurden. Sie lässt sich natürlich nicht beobachten, wenn etwa aufgrund einer inhomogenen Legierungselementverteilung keine werkstoffgemäße Korrosionsbeständigkeit erreicht wird. Wegen der besonderen Aggressivität des Prüfmediums ist eine Prüfung in FeCl_3 -Lösung etwa nach ASTM G 48 in der Regel nur bei Stählen mit relativ hoher Beständigkeit (molybdänlegiert) sinnvoll. Bei der Bestimmung kritischer Loch- bzw. Spaltkorrosionstemperaturen in FeCl_3 -Lösung sind verschiedene Variationen in der experimentellen Durchführung möglich, die das Ergebnis beeinflussen.

(Aus: Gümpel „Rostfreie Stähle“, S.77 ff.)

→ gilt alles nur bei „guter“ Oberfläche und homogener Legierung

Einfluß der Oberfläche → s. auch [Diplomarbeit Dr. Heinrich](#), (Lochfraß des Al 1+2)

8.2 Chemische Korrosionsprüfungen

8.2.1 Prüfung auf SprK

SprK tritt auf wenn zur korrosiven Beanspruchung eine mechanische Spannung hinzukommt. Bei den Prüfungen wird dies berücksichtigt.

Es sind eine Reihe verschiedene Prüfungen möglich:

- | | | |
|--------------------------|---------------------------|------------------------------|
| ☐ | SprK, Beständigkeit gegen | DIN 50922, DIN 50915/16 etc. |
| ☐ | SprK, Biegeprobe: | EN ISO 7539-2 |
| ☐ | SprK, C-Ringprobe: | EN ISO 7539-5 |

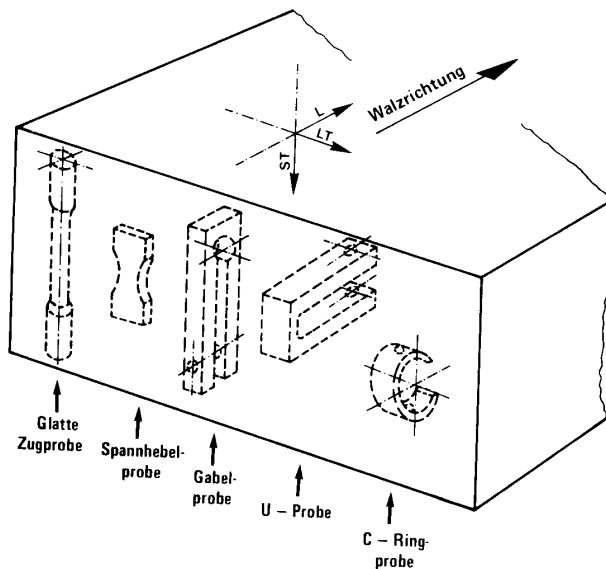


Abb. 95:
mögliche Probenformen bei
der SprK-Prüfung

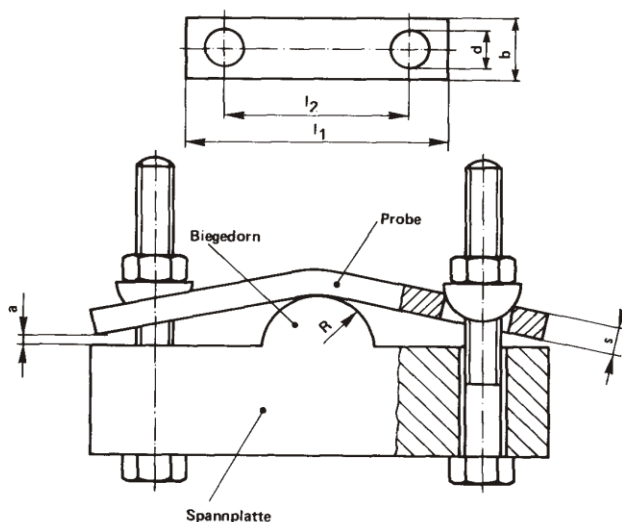


Abb. 96:
Probenbeispiel: (Einfachbiegeprobe nach Jones)

Sprk tritt bei un- und niedriglegierten Stählen auf in:

- Nitratlösungen, rauchende Salpetersäure, NO_x -haltige Kondensate;
- Lösungen von Ammoniumsalzen schwacher Säuren, (HCN , H_2S);
- Alkalicarbonat- und Alkalibicarbonat-Lösungen;
- Alkalilaugen;
- $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemische mit oxidierend wirkenden Bestandteilen, z.B. Sauerstoff.

Der Rißverlauf ist interkristallin (Ausnahme: transkristalliner Rißverlauf in $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemischen).

Die Beständigkeit unlegierter und niedriglegierter Stähle kann in Schnellkorrosionsversuchen (zum Begriff "Schnellkorrosionsversuch" Vgl. DIN 50 900 Teil 3) nach DIN 50 915 Teil 1 "Prüfung von unlegierten und niedriglegierten Stählen auf Beständigkeit gegen interkristalline Spannungsrißkorrosion; ungeschweißte Werkstoffe" sowie SEP 1861 "Prüfung von Schweißverbindungen an unlegierten und niedriglegierten Stählen auf ihre Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion" geprüft werden.

z.B → Kochversuche mit $t = 200\text{h}$, alle 2-3h Kontrolle der Proben auf Risse

Medium: 60 %ige $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bei $T \text{ ca. } 120^\circ\text{C}$

Sprk tritt bei hochlegierten Nichtrostenden Stählen auf in:

- Chlorid-Lösungen
- Alkalilaugen

Tests in siedender 42 – 44 %igen MgCl_2 -Lösung (ASTM STP 866 oder ASTM G 36-73) [zu scharfe Bedingungen gegenüber der Praxis]

oder

geringer konzentrierte Lösungen (MgCl_2 -, CaCl_2 -, NaCl) bei 100 °C

oder

hochkonzentrierte Lösungen bei niedrigerer T

oder

Proben mit künstlicher Salzankrustung (praxisnah, Cl-Lösung auf beheizte, unter Zugspannung stehende Probe sprühen)

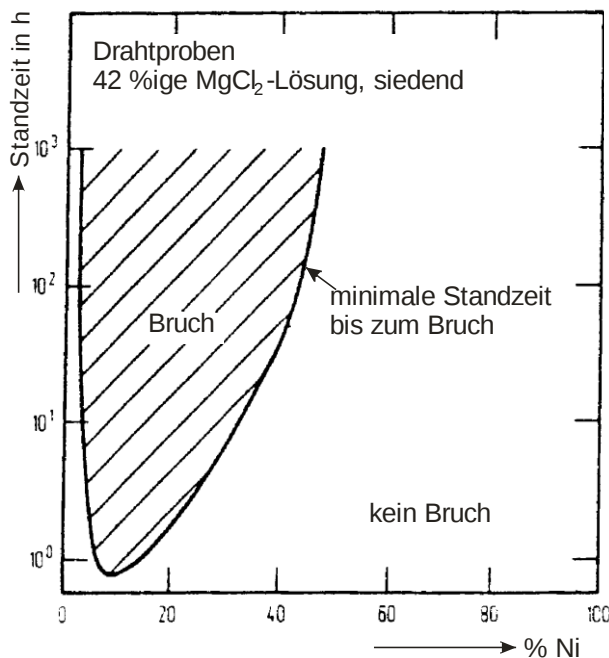


Abb. 97:

Einfluß des Ni-Gehaltes auf die
Sprk-Beständigkeit von Fe-Cr-Ni-
Legierungen
($\sigma = ? = \text{const.}$)

Sprk tritt bei Al-Werkstoffen auf in:

- vielen Lösungen (achte auf Chlor...) incl. vollentsalztes Wasser

Sprk tritt bei Cu-Werkstoffen auf in:

- Nitrit-Lösungen
- NH_3 - H_2O - O_2 -Mischungen (ammoniakalische Lösungen)

Kritische Werte können ermittelt werden: σ , T, Elektrolytzusammensetzung etc.

8.2.2 chemische Korrosionsprüfungen: IK-Tests:

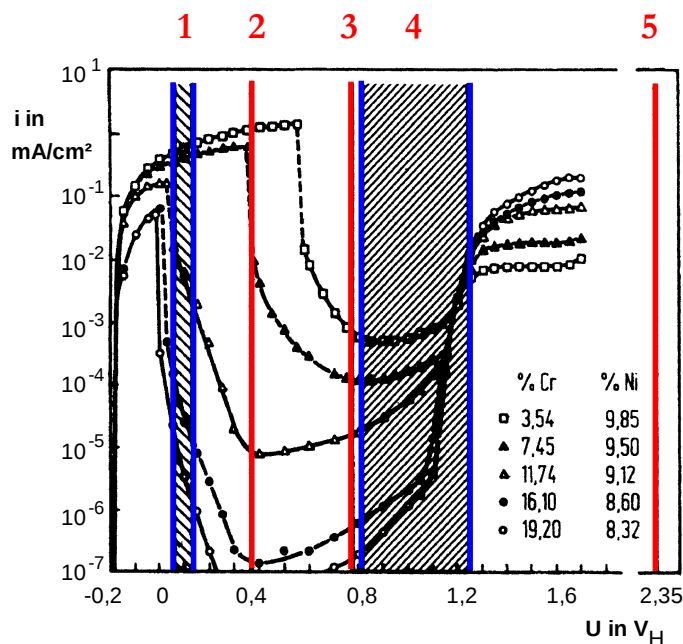


Abb. 98:
i-U-Kurven von Fe-Cr-Legierungen in
1m H₂SO₄ (90°C) sowie Potentiale nicht-
rostender Stähle in verschiedenen IK-
Prüflösungen

Zu **1** **HNO₃/HF-Test** nach ASTM A 262, Practise D

Es kommt ein Medium (HNO₃/HF-Gemisch, Prüfdauer 4 h) zum Einsatz, welches auch zum Beizen nichtrostender Stähle verwendet wird. Es aktiviert den Werkstoff, s. Abb. 90, und bewirkt einen flächig abtragenden Angriff, wobei die Korrosionsrate mit sinkendem Chromgehalt des Stahls stark zunimmt.

Sie steigt weiter bei Anwesenheit chromverarmter Gefügebereiche, die bevorzugt angegriffen werden. Die Prüfung hat den Nachteil, dass parallel zu der zu untersuchenden Probe immer eine Vergleichsprobe mit geprüft werden muss, die aus dem gleichen Material besteht und von der, z.B. über eine Lösungsglühung mit nachfolgendem Abschrecken, sichergestellt ist, dass sie gegen interkristalline Korrosion beständig ist.

Beurteilungskriterium ist das Verhältnis der Massenverlusten beider Proben.

Zu **2** **Strauß-Test**: nach DIN 50914 (ISO 3651-2, ASTM A262, Practice E)

Ist die am häufigsten durchgeführte Prüfung. Genaue Bezeichnung: "Prüfung nichtrostender Stähle auf Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion / Kupfersulfat-Schwefelsäure-Verfahren / Strauß-Test".

Das Redoxpotenzial der Prüflösung und damit das Prüfpotenzial liegt konstant bei 360 mV_H, d.h. im Aktiv-Passiv-Übergangsbereich, s. Abb. 90. Dies ermöglicht einen empfindlichen Nachweis von Chromverarmungen, da die Gefügebereiche, deren Chromgehalt die Resistenzgrenze nicht erreichen, während der Prüfung aktiv werden und sich bevorzugt auflösen, wogegen die übrigen Bereiche passiv bleiben.

Vorgehensweise:

- Sensibilisierungsglühen 2 h bei 650°C (bei Mo-haltigen Stähle: 15 min)
- Proben 15h lang in siedende Kupfersulfat-Schwefelsäure-Lösung (Straußsche Lösung) getaucht, der metallisches Kupfer zugefügt ist.
(System Cu/CuSO₄/H₂SO₄)

- Nach der Behandlung wird die Probe gebogen und auf Risse untersucht. Evtl. Schliffprobe, auch Klangprobe möglich.

Werkstoff ist IK-beständig (im Sinne des Tests) wenn Angriffstiefe $\leq 0,050$ mm.

Der Strauß-Test spricht bei Mo-freien CrNi-Stählen schon bei einem Cr- Gehalt von $< 13,5\%$ an den Korngrenzen an.

Die Prüfung wird auch an geschweißten Proben durchgeführt.

- der Strauß-Test eignet sich besonders für nichtrostende Standardstähle mit etwa 18 % Chrom (18/8-Stähle)

Zu **2a Verschärfter Strauß-Test**

- Für hochlegierte austenitische Stähle mit Chromanteilen von 20 % und höher. (höherer H_2SO_4 - Anteil im Elektrolyten)

Zu **3 Streicher-Test** nach ASTM 262, Practice B

- Kein Sensibilisierungsglühen
- 3 x 24 h Kochen in Schwefelsäure, der Fe-III-Sulfat beigelegt ist
- Die Prüfungen nach Streicher werden bevorzugt für hochlegierte Stähle (speziell hochchrom- und hochmolybdänhaltige) eingesetzt.

Zu **4 Huey-Test** nach A262, Practice C, DIN 50921

- Sensibilisieren bei $t = 10$ min und $T = 700^\circ\text{C}$
- 5 x 48 h Kochen in 65%iger Salpetersäure (HNO_3)
- Der Huey-Test ist besonders geeignet, um speziell die Beständigkeit nicht-rosten-der Stähle gegen örtliche Korrosion in stark oxidierenden Säuren zu überprüfen

Zu **5 Oxalsäure-Test** nach A262, Practice A

ist das einzige der genannten Prüfverfahren, bei der nicht chromverarmte Gefügebereiche, sondern chrom- und molybdänreiche Ausscheidungen bevorzugt angegriffen werden

- Normgemäß dient die Oxalsäureätzung als Vorprüfung, um auf schnellem Wege Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion nachzuweisen.

Details zu den Prüfungsbedingungen s. [Originalskript](#).

Allgemein:

Ob ein Werkstoff prinzipiell IK-anfällig ist, kann auch durch eine vor der Prüfung durchgeführte Sensibilisierungsglühung und nach der Prüfung durchgeführte Biegeprobe (180°) ermittelt werden. Wenn auf der Außenseite der Biegung keine Risse auftreten, ist der Werkstoff nicht IK-anfällig.

8.3 Klimakammern

Klimaprüfgeräte / Salzsprühkammern sind geschlossenen Geräte ($V \approx 0,5 - 2 \text{ m}^3$), die reproduzierbare, zeitgeraffte Korrosionsprüfungen unter Simulation verschiedener Klimate ermöglichen, z.B.

- ❑ **Salzsprühnebeltest** (DIN 50021):
Kontinuierliche Versprühung einer NaCl-Lösung (5g/100ml Wasser) mit Druckluft bei 35 °C und pH = 7 (auch Tests mit Essigsäure und CuCl₂-Essigsäure oder SO₂-Atmosphäre möglich)
- ❑ **Kondenswassertest** (DIN 50017):
Erzeugung von Kondensat aus destilliertem Wasser auf der Probenoberfläche durch entsprechende T-Führung bei Luft-T = 40°C)
[DIN 50018 = Kondenswassertest in SO₂-haltiger Atmosphäre]
- ❑ **Normalklimate** [DIN 50014]
- ❑ **Klimawechseltest** (Kombination o.g. Tests, auch nach Vereinbarung)
z.B. 1d Salznebelprüfung +
4d Kondenswasserwechselklima +
2d Raum-T

⇒ Industriatmosphäre, Hafenstadt in den Tropen, Automobil im Sommer/Winter/Regen/Salz. Die genannten Tests werden mit Trockenphasen bei verschiedenen Temperaturen zu unterschiedlichen Testzyklen kombiniert.

Bewertung des Oberflächenzustandes z.B. mittels Punkt- bzw. Fleckkarten in Anlehnung an die DIN EN ISO 10289 in Bewertungsgrade 1-10

Hauptanwendung: Automobilindustrie sowie s. Referenzliste.



Abb.: 99:
Klimakammer der OTH Regensburg
Fa. Weiss
Prüfraumvolumen: 500 – 1000 l
Prüf-Temperatur: 5 °C über Umgebungs-T bis 60 °C
Feuchtebereich: Raumfeuchte bis Sättigung
Solebehälter, SO₂-Gasdosiereinrichtung
Alle o.g. Tests sind durchführbar.

Nachteil: oft mangelnde Übereinstimmung mit realem Korrosionsverhalten ⇒ jeder Automobilhersteller hat eigene Testzyklen...

Referenzliste (Auswahl für Klimakammern,nur Liebisch-Geräte):

3M Deutschland GmbH	Hoechst AG
Akzo Nobel Deco GmbH	Hoogovens Aluminium
Alcan Alu Deutschland	ITT Automotive GmbH
Alusuisse Singen GmbH	Johnsons Controls
Audi AG	Kettler
BAM	Klöckner-Möller
BASF AG	Knipping Arnold
Behr GmbH & Co	Knorr-Bremse
Benteler	Krauss Maffei AG
BMW AG	Krupp Bilstein GmbH
Bosch	Krupp Thyssen
Daimler Chrysler AG	Liebherr Aero-Technik
Daimler Chrysler Airospace	Miele Cie
Dornier	MTU
Drägerwerk	Nissan
DuPont GmbH & Co KG	Opel AG
Dörken AG	Optyl Brillen
FH's (Osnabrück, Regensburg...)	Phönix AG
Fichtel & Sachs	Porsche AG
Fielmann AG	Rohde & Schwarz GmbH
Flachglas AG	Salzgitter AGH
Ford Werke AG	Schering AG

Weitere Prüfverfahren: (s. [Originalskript](#))

- Corrosion monitoring (CM),
- Elektrochemisches Rauschen,
- Direct Current Voltage Gradient (DCVG) technique

Kurzfassung der Korrosionsprüfungen (KP) Korrosion(3)

❑ chemische KP:

i.a. werden Proben bestimmter Maße und Oberflächenbeschaffenheit einem korrosiven Mittel unter definierten Bedingungen ausgesetzt. Das Korrosionsverhalten wird primär aus dem Massenverlust ermittelt

⇒ spezielle Elektrolyte (Oxidationsmittel → Potenzialeinstellung)

❑ elektrochemische KP:

es werden zusätzlich elektrochemische Kenndaten gemessen u./o. vorgegeben. Ziel dabei ist es

- die Potentialabhängigkeit von Korrosionsreaktionen
- die Art und Geschwindigkeit der Korrosion und ihrer Teilreaktionen
- die el. chem. Reaktionsmechanismen und
- die el.chem. Größen, z.B. Schutzpotentiale

in praktischen Systemen zu ermitteln

Potenziostaten: aufgezwungene U oder i (statisch oder dynamisch)

⇒ i-U-Kurven sowie i-t- und U-t-Kurven (s. VL-Vorführung ?)

EPR (elektrochemischen potentiodynamischen Reaktivierung (ERT),

(bei Interesse s. [Originalskript](#))

❑ Klimakammern:

Atmosphären chemischer Zusammensetzung, Luftfeuchtigkeit und T (Simulation verschiedener Klimate)...

❑ Freibewitterung: Langzeittests..(über Jahre..).

❑ Corrosion monitoring (bei Interesse s. [Original-Skript](#))

Ergebnisse:

Korrosionsgeschwindigkeiten: Massenverlust, Abtragsraten...

Korrosionsarten und kritische. Potentiale: Lochfraß, Rißbildung, Passivität...

Wirkung von Aktivatoren, Inhibitoren ...

⇒ Voraussage von Langzeitkorrosion durch Kurzzeittests und Aussage über die Anfälligkeit eines Werkstoffes in einem Korrosionssystem.

8. Korrosionsschutz (KS)

KS dient dazu, die Geschwindigkeit des jeweiligen Korrosionsvorganges auf ein unkritisches Maß herabzusetzen, so dass eine ausreichende technische Lebensdauer des jeweiligen Produktes erreicht wird. Je nach Wirkungsmechanismus unterscheidet man aktiven und passiven KS.

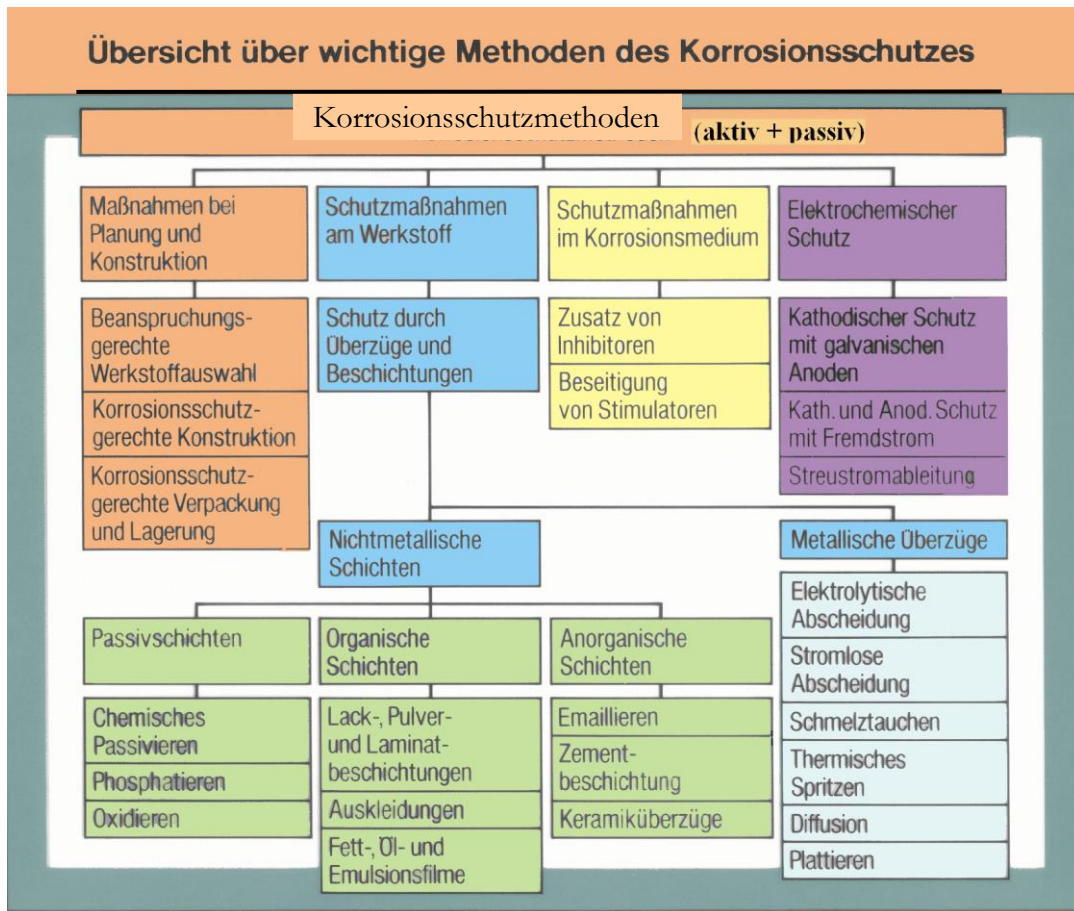


Abb. 100: Graphik aus „Folienserie des Fonds der chemischen Industrie“

Korrosion wird fälschlicherweise oft als ein reines Werkstoffproblem gesehen. Wenn man sich jedoch mit Korrosionsschäden beschäftigt, die in der Praxis auftreten, so wird schnell klar, dass hier auch ein erheblicher Einfluss durch die konstruktive Gestaltung und die Fertigungstechnik gegeben ist. **Die konstruktive Gestaltung beeinflusst nämlich die korrosiven Angriffsbedingungen entscheidend und durch die Fertigungsbedingungen (WB, Formgebung) können die Werkstoffeigenschaften deutlich verändert werden.**

Ob sich z. B. Ablagerungen, die zu völlig unvorhergesehenen Angriffsbedingungen führen, bilden, kann durch eine geschickte Konstruktion maßgeblich bestimmt werden. Die Erfahrung aus der Praxis zeigt, dass sich in einer Vielzahl von Fällen durch eine Optimierung der konstruktiven Gestaltung der Einsatz teurer und höher beständiger Werkstoffe vermeiden lässt. (GfKorr CD)

Wichtig ist weiterhin die richtige Planung der gesamten Korrosionsschutzarbeiten.

aktiver KS: Unmittelbare Beeinflussung der Korrosionsreaktion, z.B.: durch Fremdspannungen, Opferanoden, (Inhibitoren)

passiver KS: Fernhalten des Elektrolyten vom zu schützenden Metall, z.B. durch Beschichtungen (metallisch, organisch, anorganisch). Die dazu gebrauchten Verfahren gehören in den Bereich „Oberflächentechnik (OT), s. [Teilskript](#) (fhr, ab)

Wichtig ist weiterhin die richtige Planung der gesamten Korrosionsschutzarbeiten.

Auswahl von DIN-Normen zum KS:

☐	Begriffe:	DIN 50900-3
☐	Elektrochemischer KS:	DIN 30676 u. 50927
☐	Anod. u. Kathod. KS (innen):	DIN 50927
☐	Äußerer KS:	DIN 30675-1 u. 50929-2
☐	Kathodischer KS (außen):	DIN 30676
☐	KS im Erdboden:	DIN 30675 u. 50929-3
☐	KS mit Fremdstrom:	DIN 50926
☐	KS von Rohrleitungen (außen):	DIN 30975-1 u. 50929-2
☐	Oberfl.schutz in verfahrenst. Anlagen	DIN 28051 – 28055
☐	Kathodischer KS von Schiffen:	VG 81259-1, 2
☐	Überzüge (met.: Verchromung):	DIN 50929
☐	Überzüge (org. auf Stahl):	DIN 55928-9
☐	Überzüge (Chromatieren von Al):	DIN 50939
☐	Inhibitoren (Öle):	DIN 51368-1

9.1 Aktiver Korrosionsschutz

9.1.1 Elektrochemische Schutzverfahren:

Voraussetzung für die Anwendung von elektrochemischen Schutzverfahren ist die Kenntnis der i-U-Charakteristik und damit der Schutzpotentiale des zu schützenden Systems.

Der Metalloberfläche wird ein Potenzial aufgezwungen, bei dem die Korrosionsgeschwindigkeit praktisch vernachlässigbar ist und bestimmte lokale Korrosionserscheinungen, wie z. B. Lochkorrosion und Spannungsrißkorrosion, vermieden werden. Sind in dem System mehrere Korrosionsarten möglich, so ist jede einzeln hinsichtlich der Potentialabhängigkeit ihrer Geschwindigkeit zu betrachten.

Im Allgemeinen gibt es für jede Korrosionsart einen Potentialbereich, innerhalb dessen die Korrosionsraten vernachlässigbar gering sind. Die Grenzpotentiale dieser Bereiche (Schutzbereiche) heißen **Schutzpotentiale**.

Die Potenzialeinstellung wird durch Opferanoden oder Polarisation mit Gleichstrom erreicht und heißt je nach der Richtung der Potentialänderung kathodischer - oder anodischer Schutz. Der dabei fließende Strom wird als **Schutzstrom** bezeichnet.

Die Stromdichte-Potential-Kurve eines Korrosionssystems ist entscheidend für die Beurteilung der Frage, ob eine anodische oder kathodische Polarisation in einen Schutzbereich führt.

9.1.1.1 Der anodische Korrosionsschutz

Nur wenn das System einen ausgeprägten Passivbereich besitzt, s. Abb. 93, kann anodischer Korrosionsschutz angewandt werden.

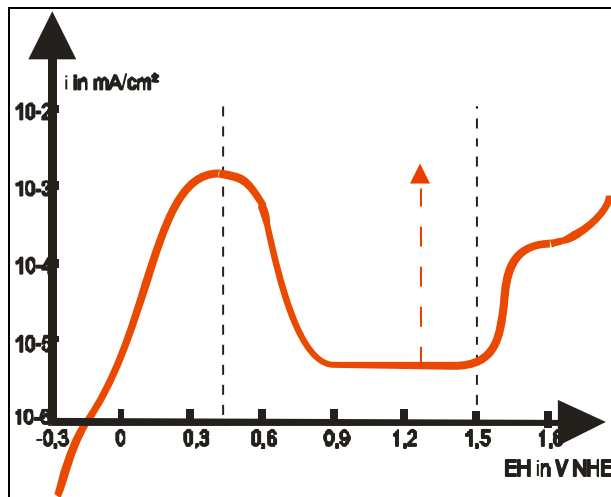


Abb. 101:

i-U-Kurve eines passivierbaren Metalls

Er beruht darauf, dass durch Aufprägen eines entsprechend hohen anodischen Stromes das Potenzial des zu schützenden Metalls aus dem Aktiv- in den Passivbereich verschoben wird. Da hierbei keinesfalls das Potenzial des Übergangs passiv-/transpassiv oder ein anderes kritisches Potenzial überschritten bzw. das Aktiv/Passiv-Potenzial unterschritten werden darf, wird in der Regel das Potenzial mittels eines Potenziostaten eingestellt, der damit gleichzeitig als Gleichstromquelle dient. Die Bestimmung des Schutzpotentials für ein gegebenes Korrosionssystem ist somit besonders wichtig.

Für den anodischen Schutz ist typisch, daß die Stromquelle zunächst für den eigentlichen Passivierungsvorgang hohe Stromstärken liefern muß (s. i-U-Kurve), während zur Aufrechterhaltung des Schutzzustandes nur ein geringer Strom notwendig ist. Der Schutzstrombedarf zu Beginn und nach beendeter Passivierung ergibt sich aus Stromdichte-Zeit-Kurven, s. Abb.84.

Die Untersuchung der maßgebenden Einflußgrößen des anodischen Schutzes können im Labormaßstab insofern gut untersucht werden, als die geometrischen Dimensionen der Meßanordnung wegen der großen anodischen Polarisationswiderstände (Passivschichten) eine nur geringe Rolle spielen. Wichtig ist die Haltbarkeit der Gegenelektroden, z.B. Pt in starken Säuren, platiniertes Ms in Oleum, Schwefel- und Sulfonsäure, Ni in alkalischen Lösungen.

9.1.1.2 Der kathodische Korrosionsschutz (durch „Opferanode“ oder Fremdstrom)

Der kathodische Schutz kann nur dort angewendet werden, wo sich die Metallkonstruktion (innen oder außen) in einer ausgedehnten Elektrolytlösung befinden $\Rightarrow$

Rohrleitungen, Lagerbehälter, Schiffe, Ölbor-Plattformen, Kabel im Erdboden, Stahlbeton, (Warm-)Wasserbehälter im Heizungskeller...

Zur Erzeugung einer kathodischen Schutzwirkung wird das Potenzial der zu schützenden Metalloberfläche in negative Richtung verschoben, wobei zwei Methoden zur Verfügung stehen:

- a) das zu schützende Metall wird mit einem zweiten unedleren Metall (der „Opferanode“) wie z. B. Zink oder Magnesium in derselben Lösung kurzgeschlossen. Es bildet sich ein Korrosionselement, bei dem das unedlere Metall anodisch in Lösung geht und in bestimmten Zeitabständen erneuert werden muß (galvanische Anode, Opferanode), während das edlere Metall kathodisch geschützt wird $\Rightarrow$ s. [Kontaktkorrosion](#), [Abb. 54](#), [55](#) sowie die nächste Abb.

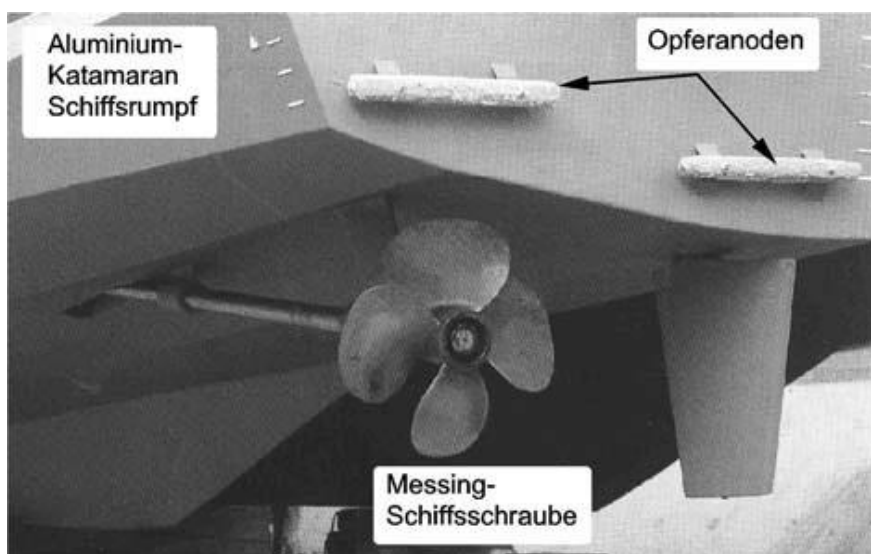


Abb. 102:
Beispiel für Opferanoden
an einem Aluminium-
bootsrumpf

- b) das zu schützende Metall wird mit dem negativen Pol einer äußeren Gleichstromquelle verbunden und bildet zusammen mit einer unangreifbaren Anode (FeSi-Guss-Legierung, Graphit, Magnetit usw.) und dem Medium einen Stromkreis, s. Abb. 94.

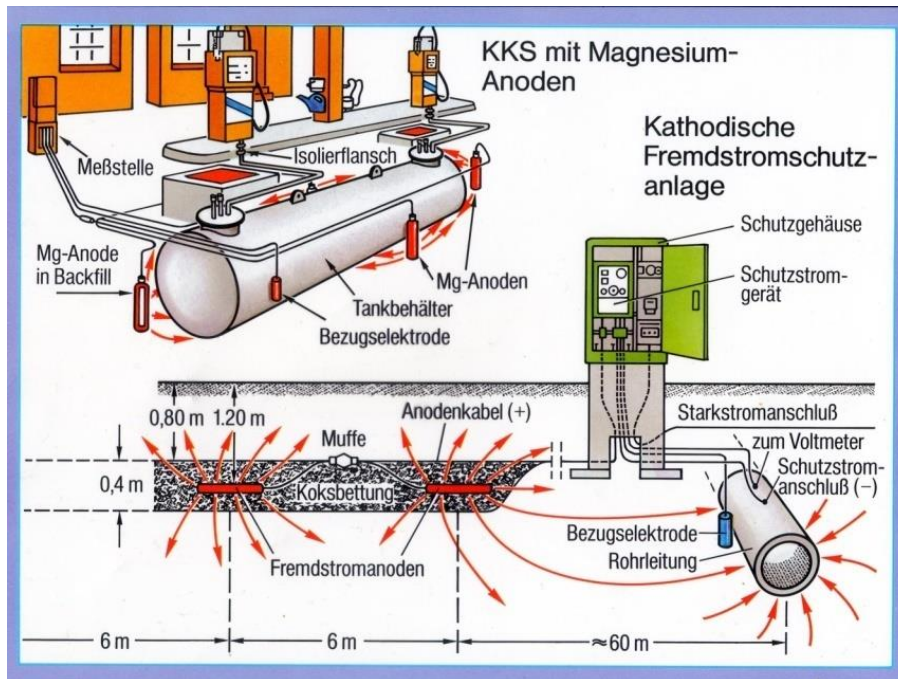


Abb. 103:
KKS → Elektrochemischer Schutz im Erdboden

Für die richtige Anwendung des kathodischen Schutzes ist die Kenntnis der Stromdichte-Potential-Kurve des betreffenden Systems Metall/Medium notwendig. Da die anodische Teilstromdichte und die Summenstromdichte in dem in Betracht kommenden Potentialbereich voneinander abweichen, s. Abb. 54, ist die Aufnahme von Massenverlust-Potential-Kurven notwendig. Bei lokaler Korrosion (Lochkorrosion, Spannungsrißkorrosion usw.) müssen entsprechende andere Korrosionsgrößen wie Lochzahl, Lochtiefe, Rißfortschritt, Standzeit im Zugversuch usw. herangezogen werden. Aus solchen Messungen ergibt sich das Grenzpotential des Schutzbereiches, das unterschritten werden muß, um kathodischen Schutz zu erreichen.

Für die Korrosion von Eisen in belüfteten, neutralen, wässrigen Medien zeigt die Erfahrung, dass bei Potentialen, die negativer als $-530 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ sind, ein kathodischer Schutz gewährleistet ist. Bei einer Reihe von Metallen, z. B. Blei, Titan, Tantal existiert auch ein unteres Grenzpotential, unterhalb dessen es zu Hydridbildung oder zu Korrosion durch Alkalien kommt.

.

Zur Einstellung des gewünschten Potentials im Schutzbereich ist eine bestimmte Stromdichte notwendig. Da bei kathodisch geschützten Bauteilen und Anlagen oft eine ungleichförmige Potenzialverteilung herrscht, sind die örtlichen Stromdichten unterschiedlich, und es resultiert eine ungleichförmige Potentialverteilung an der Oberfläche des Schutzobjektes. Diese ist abhängig vom Elektrolytwiderstand, von der Geometrie des Schutzobjektes, vom Polarisationswiderstand und vom Ort der Anode. Die ungleichförmige Potentialverteilung bewirkt in der Nähe einer Fremdstromanode ein zu stark negatives (**Überschutz**) und in größerer Entfernung ein zu wenig negatives Potenzial (**Unterschutz**).

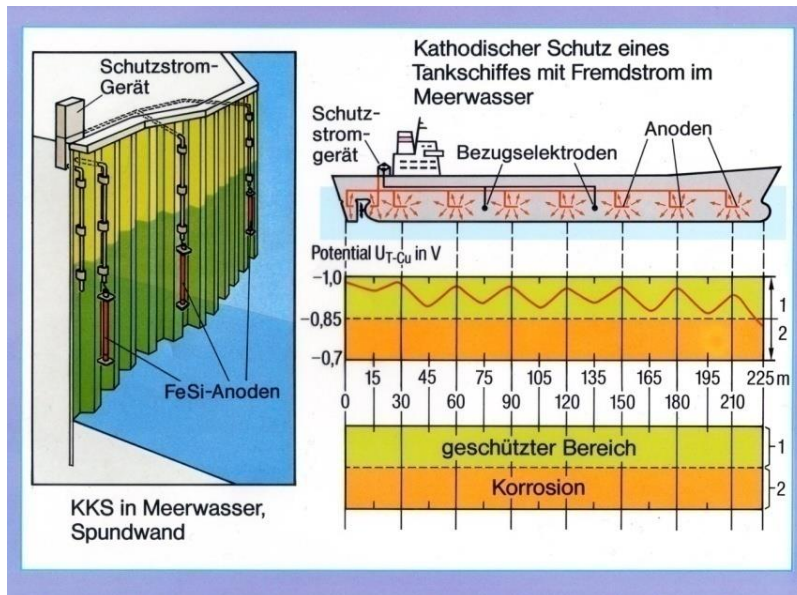


Abb. 104:

KKS → Elektrochemischer Schutz im Meerwasser mit Hilfe von Opferanoden
→ Schutzpotenzial variiert

Der Schutzstrom ist proportional zur Größe der zu schützenden Oberfläche. Da die meisten Metallkonstruktionen bereits passiv geschützt sind, ist der benötigte Schutzstrom i.a. gering, da nur Poren und Verletzungen der Beschichtung zu schützen sind.

9.1.2 Aktiver Korrosionsschutz durch Inhibitoren

Inhibitoren sind Substanzen, die, wenn sie einem Medium zugesetzt werden, die Korrosionsgeschwindigkeit vermindern. Sie sind oft schon in kleinen Konzentrationen wirksam.

Als Inhibition im engeren Sinne bezeichnet man den Korrosionsschutz durch Stoffe, die an der Metalloberfläche adsorbiert oder chemisorbiert werden.

Man unterscheidet:

- ❑ physikalische Inhibitoren (Physisorption): Schutzfilmbildung durch Blockierung der Metalloberfläche (Wasserverdrängung)
- ❑ chemische Inhibitoren (Chemisorption):
 - ❑ Passivatoren: dünne, gleichmäßige Schutzfilme (ca. 20 nm), z.B. oxidierende Anionen wie Nitrit, Chromat
 - ❑ Deckschichtbildner: dicke, ungleichmäßige, voluminöse Schichten, z.B. Phosphate, Arsenate
 - ❑ elektrochemische Inhibitoren: dünner Oberflächenfilm durch Austauschreaktion zwischen unedlerem, zu schützenden Metall und edleren Metallkationen, z.B. Hg, As, Sb. Überspannung der Wasserstoffabscheidung.

Temporärer Korrosionsschutz:

In letzter Zeit wird **bei Transport und Lagerung von Bauteilen** (und sonstigen Produkten) verstärkt der **VCI** (volatile corrosion inhibition) eingesetzt. Bei dieser Trockenkonservierungsmethode werden die Inhibitoren auf die unterschiedlichsten Trägermaterialien (Papiere, Kartonagen, Polster, Chips) appliziert. Während der Transport- und/oder Lagerzeit stellt sich durch Verdunstung ein konstanter Dampfdruck

(Sättigung) des Inhibitors im (weitgehend, aber nicht wie bei der Klimaverpackung total) dichten Transportbehälter ein. Der Inhibitor wird auf der zu schützenden Oberfläche adsorbiert und kann diese schützen (i.a. passivieren) bis er verbraucht ist. Damit entfallen Arbeitsgänge wie Einfetten, Beölen und Reinigen wie sie sonst üblich sind. Auch die Entsorgung ist problemlos. Die Schutzdauer beträgt je nach Bedingungen 1-10 Jahre.

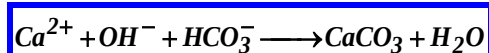
Der erste technisch eingesetzte VCI war DICHAN (Dicyclohexylammoniumnitrit). Inzwischen ist eine Vielzahl weiterer Wirkstoffe bekannt.

Durch Kombination verschiedener Wirkstoffe können Mischungen hergestellt werden, die einerseits einen sofortigen Schutz durch leichtflüchtige Substanzen gewährleisten, zum anderen durch schwererflüchtige Verbindungen auch einen langfristigen Schutz sicherstellen.

Für folgende Inhibitionsprozesse paßt die hier getroffenen Definitionen nicht (kaum):

- ❑ Das **Amalgamieren** von Metalloberflächen zur Hemmung der kathodischen Teilreaktion der Säurekorrosion.
Die **Korrosionsminderung durch in Wasser gelöste Calcium- und Hydrogencarbonationen**. Durch Sauerstoffreduktion steigt der pH-Wert an den hierfür aktiven Zentren der Metalloberfläche an: $O_2 + 4e^- + 2H_2O \longrightarrow 4OH^-$.

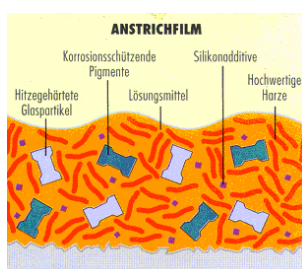
Es scheidet sich lokal schwerlösliches Ca-Karbonat ab:



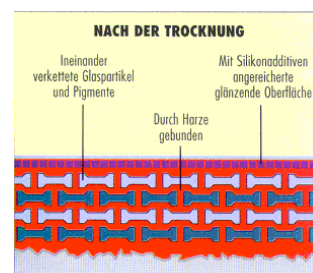
Die weitere Sauerstoffreduktion und damit die Sauerstoffkorrosion sinkt ab. Aus diesem Grunde werden eiserne Rohrleitungen durch weiches Wasser stärker korrodiert als durch härteres Wasser.

- ❑ **Korrosionsschutz durch sauerstoffreduzierende Zusätze**, z.B. Zugabe von Hydrazin (N_2H_4) zu Kesselspeisewässern in Kraftwerken.
- ❑ **Korrosionsschutz durch Rostumwandler** (Rostprimer): Flüssige Produkte, i.a. auf Phosphorsäurebasis mit Zusätzen wie Netz- und Fettlösemittel, Pigmenten und Inhibitoren (s.o.) werden auf die rostige Oberfläche aufgetragen: Rost + Phosphorsäure reagieren zu Eisenphosphat. Dies bildet eine fest haftende Schicht, die zusätzlich als Haftgrund dient. Voraussetzung: Richtiges Verhältnis von Rost und Rostprimer:

zuwenig Primer	⇒	Schutz unvollständig
zuviel Primer	⇒	Korrosion durch Säureüberschuß



a) beim Anstreichen



b) nach der Trocknung

Abb. 105: Aufbau eines modernen „Metallschutzlacks“ (Hammerit), **Rostprimer** ist im Lack integriert

Ein trivialer Fall des Korrosionsschutzes durch Inhibition ist das Aufbringen von nichtmetallischen (organischen oder anorganischen) Überzügen oder Filmen, welche das zum Ablauf der elektrolytischen Korrosion erforderliche Wasser von der Metalloberfläche fernhalten oder verdrängen $\Rightarrow$ passiver Korrosionsschutz. Beispiele sind Farbanstriche, Lackschichten, Ölfilme oder durch Reaktion des Metalls mit Lösungsbestandteilen erzeugte Deckschichten, (s.u.: [passiver Korrosionsschutz](#)).

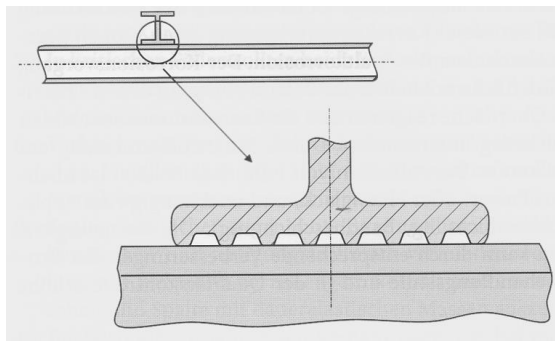
9.2 Passiver Korrosionsschutz

9.2.1 konstruktiv

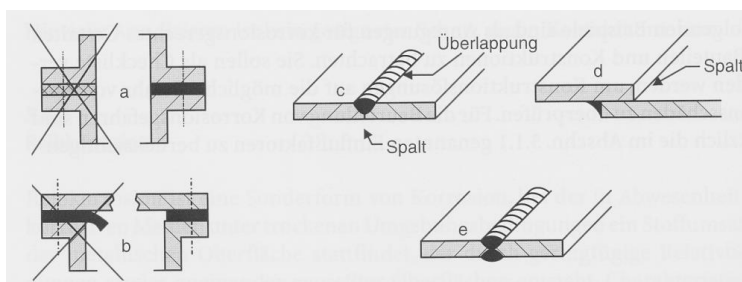
a) **Korrosionsschutz beginnt bei der Konstruktion !!!**



a) Verhindern von Feuchtigkeitssammlungen durch Drainage (beachte: Belüftung $\rightarrow$ Schweißwasser)



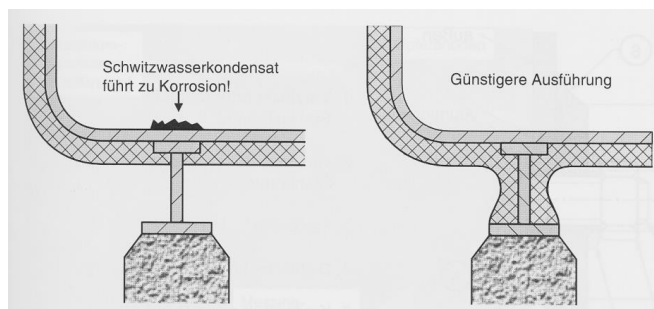
b) Vermeiden von Spalten an Verbindungs- und Fügestellen, z.B. durch Profilieren der Auflageflächen



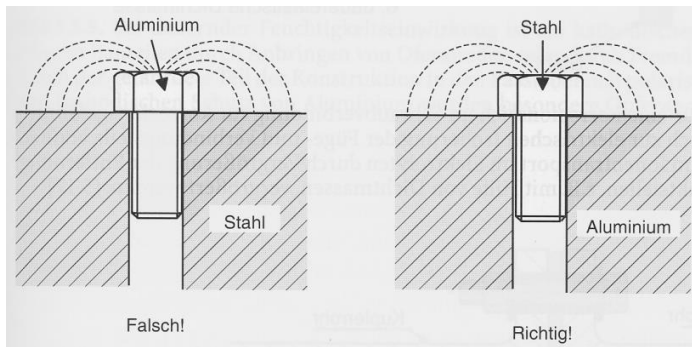
c) Vermeidung von fertigungsbedingten Spalten bei Dichtungen und Schweißungen

gut: a, b(rechts), e

schlecht: a, b (links), c, d

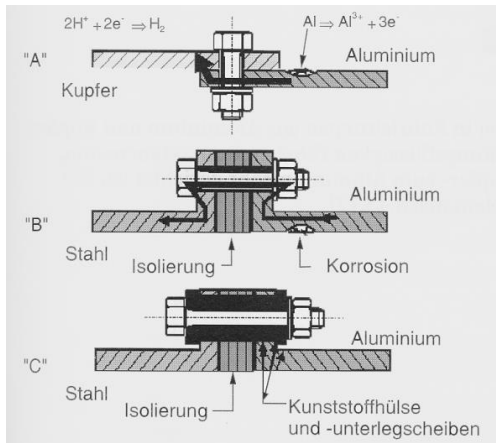


d) Vermeidung von Schweißwasserkondensation durch Isolierung von Wärmebrücken



e) Vermeidung von ungünstigen Flächenverhältnissen (Anode / Kathode)

$$\rightarrow \frac{A_{Kathode}}{A_{Anode}} \text{ möglichst klein}$$

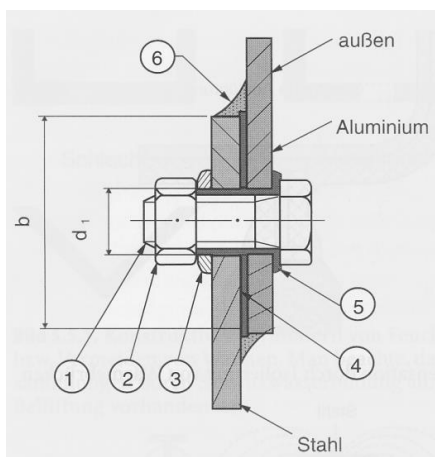


f) Vermeiden von Kontaktkorrosion durch (vollständige) elektrische Isolation

A: **schlecht**

B: **schlecht**

C: **gut**



g) Beispiel für korrosionssichere Schraubenverbindung

1 verzinkte oder rostfr. Stahlschraube

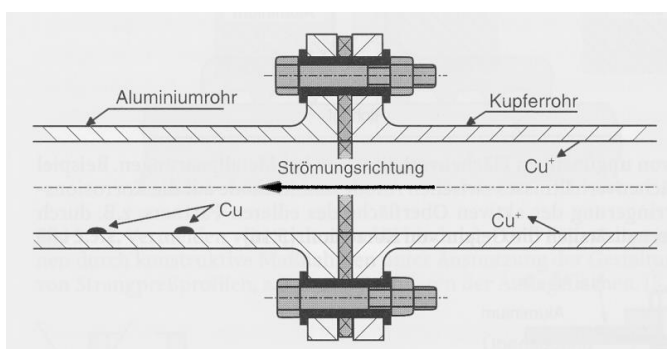
2 verzinkte oder rostfreie Stahlmutter

3 Federring

4 Dichtscheibe aus Neopren

5 Kragenhülse aus Nylon

6 dauerelastische Dichtmasse



h) Vermeidung von Kontaktkorrosion in Rohrleitungen aus Al und Cu

Abb. 106 a) – h): Hinweise zum passiven Korrosionsschutz

Graphiken aus: „Anwendungstechnologie Aluminium“, S. 134.

Zum Thema s. auch: „Atlas für korrosionsschutzgerechtes Konstruieren“

Kurzfassung Korrosionsschutz **Korrosion(3):**

- ❑ **passiv:** Konstruktion, Beschichtung (organisch, anorganisch)
- ❑ **aktiv:** (elektrochemischer Schutz)
 - kathodisch → Opferanode, Fremdstrom
 - anodisch → Passivität erzeugen + erhalten (Elektrolyt, Fremdstrom)
- ❑ **Inhibitoren:** Zusätze zum Elektrolyten verringern die Korrosionsgeschwindigkeit durch Bildung von Deckschichten (Physi- + Chemisorption)
- ⇒ **Ziel:** Verminderung der Korrosionsgeschwindigkeit auf ein vertretbares Maß
- ⇒ s. auch Graphik, Abb. 107 (Seite 99):

