

Grundlagen der Korrosion

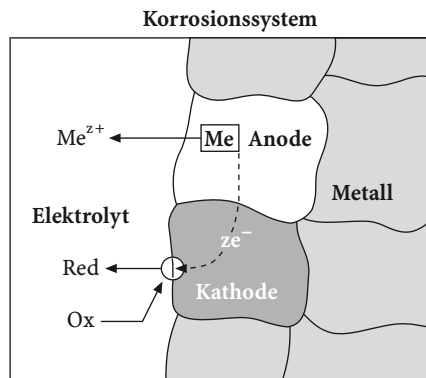
2.1 Grundbegriffe

Im täglichen Sprachgebrauch ist der Korrosionsbegriff unklar und vieldeutig. Meistens wird die Korrosion als Schaden angesehen, obwohl dies weder technisch-wissenschaftlich noch juristisch gerechtfertigt ist. In DIN 50900, Teil 1 wurden daher die Korrosionsbegriffe präzisiert und zwar nach praktischer und juristischer Anwendbarkeit.

Korrosion: „Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteiles oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer (nicht elektrochemischer) oder metallphysikalischer Natur sein.“

Elektrochemische Korrosion: Metallauflösung (Oxidation) bei Einwirkung eines flüssigen Mediums mit elektrolytischer Leitfähigkeit und Reduktion eines Oxidationsmittels unter Ausbildung eines Stromkreises, bestehend aus einem Elektronenstrom im Metall und einem Ionenstrom im Medium (Abb. 2.1). Die Korrosionsgeschwindigkeit ist potentialabhängig.

Abb. 2.1. Schema eines Korrosionssystems (Anode, Kathode, Elektronenstrom ze^- , Ionenstrom Me^{z+} , Elektrolytlösung mit Redoxsystem)



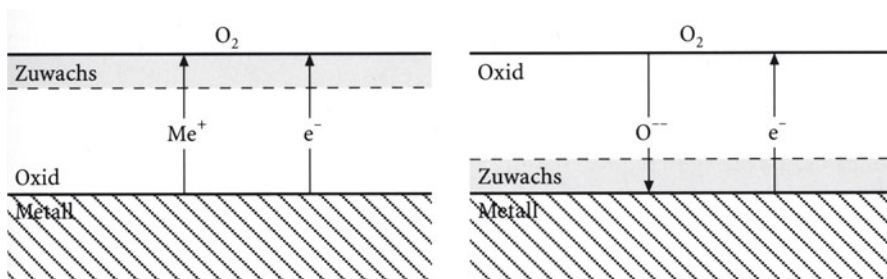


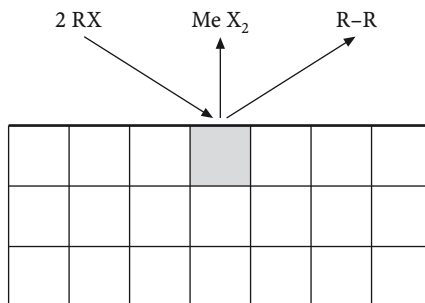
Abb. 2.2. Schema Hochtemperaturkorrosion (Deckschicht, Ionen- und Elektronentransport, Phasengrenze)

Hochtemperaturkorrosion: Oxidation eines Metalles in heißen Gasen mit Ausbildung einer Deckschicht, durch welche ein Elektronenstrom fließt und Ionen wandern. Die Metalloxidation und die Reduktion des Oxidationsmittels finden an der inneren oder äußeren Phasengrenze der Deckschicht statt (Abb. 2.2).

Chemische Korrosion: Eine Reihe von Korrosionsprozessen in nichtleitenden flüssigen Medien zeigen die charakteristischen Merkmale radikalischer Reaktionen im Sinne metallorganischer Umsetzungen entsprechend Abb. 2.3. Beispiele sind die heftigen Reaktionen von unedlen Metallen wie Aluminium und Magnesium mit halogenierten Kohlenwasserstoffen. Zum Typus der chemischen Korrosion gehören auch die Auflösungsvorgänge nichtmetallischer Werkstoffe wie Glas und Keramik in Alkalien und von Kunststoffen in organischen Lösungsmitteln.

Physikalische Korrosionsvorgänge: Hierzu zählen Diffusionsvorgänge in Korngrenzen von Metallen bei Einwirkung von Flüssigmetallen, die zu interkristalliner Schädigung führen (Lötbruch). Auch die Versprödung metallischer Werkstoffe durch Wasserstoff und die wasserstoffinduzierte Rißbildung gehört in diese Kategorie. Physikalische Prozesse spielen bei der Alterung von Kunststoffen eine entscheidende Rolle.

Abb. 2.3. Schema Chemische Korrosion (Radikalische Reaktion in nichtleitenden Lösungen, z. B. Al in halogenierten Kohlenwasserstoffen)



Korrosionserscheinung: „Die meßbare Veränderung eines metallischen Werkstoffes durch Korrosion.“

Korrosionsschaden: „Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteiles oder eines ganzen Korrosionssystems durch Korrosion.“

Die Notwendigkeit dieser Unterteilung ist in der zunehmenden Diskrepanz zwischen den beiden Tatbeständen zu sehen, daß in praktischen Systemen Korrosion immer stattfindet – eine Frage der Empfindlichkeit des Meßverfahrens –, Korrosionsschäden jedoch nur über eine Definition der Funktion des Systems (Bauteil und Medium) beurteilbar sind. Ein Schaden liegt erst dann vor, wenn die zuge dachte technische Funktion eines Systems infolge Korrosion nicht ausreichend oder gar nicht mehr erfüllt wird. Die durch atmosphärische Korrosion eintretende leichte Rostbildung an einer Eisenbahnschiene stellt keinen Schaden dar, da die Funktion der Schiene nicht beeinträchtigt wird. Eine durch Lochkorrosion undicht gewordene Rohrleitung ist jedoch schadhaft, da hier die Funktion des sicheren Einschlusses und Transportes von Flüssigkeiten nicht mehr gegeben ist. Auch die Reaktion (Korrosion) eines neuen Kupferblechdaches mit der umgebenden Atmosphäre, die letztlich zur Bildung einer Deckschicht aus den Korrosionsprodukten führt („Patina“), stellt keinen Schaden dar, im Gegenteil, die Schutzwirkung dieser Schicht vor weiterer Korrosion garantiert eine lange Lebensdauer.

Es besteht damit im allgemeinen Sprachgebrauch Identität zwischen Korrosion und Korrosionsreaktion. Während man früher fast ausschließlich elektrochemische Prozesse hierunter verstand, werden nun auch chemische Reaktionen und metallphysikalische Vorgänge einbezogen, da bei komplizierten Mischprozessen, wie sie z.B. bei der Wasserstoffversprödung und der wasserstoffinduzierten Rißbildung vorliegen, einschränkende Begriffsdefinitionen nicht nur unpraktisch, sondern sogar unsinnig werden. Das Ergebnis der Korrosion ist die Korrosionserscheinung (Korrosionsform), die nur die am Werkstoff aufgetretenen Veränderungen umfaßt. Hierbei ist zwischen Veränderungen, die im Innern eines Werkstoffes ablaufen und solchen, die an der Oberfläche sichtbar werden, zu unterscheiden. Die in DIN 50900, Teil 1 aufgelisteten Korrosionsformen (vgl. Kap. 3) geben keinen Hinweis auf die Korrosionsmechanismen, da sie sich im wesentlichen am makroskopischen und mikroskopischen Erscheinungsbild orientieren. Häufig, wie z.B. beim Lochfraß oder bei Korrosionsrissen, sind unterschiedliche Mechanismen möglich.

Korrosionsschutz: Im Zusammenhang mit dem Begriff „Korrosionsschaden“ interessiert auch die Definition des Begriffes „Korrosionsschutz“. Hierunter versteht man nicht etwa die Vermeidung der Korrosion – aus theoretischen Gründen kann sie niemals vollständig aufgehoben werden –, sondern die Vermeidung von Korrosionsschäden. Schutzmaßnahmen bestehen darin, während der vorgesehenen Lebensdauer eines Korrosionssystems (Bauteil

und Medium) die Funktionsfähigkeit aufrecht zu erhalten. Sie lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- 1) Beeinflussen der Eigenschaften der Reaktionspartner und/oder Ändern der Reaktionsbedingungen
(Werkstoffauswahl, Mediumaufbereitung: DIN 50 930, Parameteränderung).
- 2) Trennen des Werkstoffes vom Korrosionsmedium
(Verbundsysteme, Auskleidungen, Beschichtungen: DIN 30 670 bis 30 675, 50 929, 55 928).
- 3) Elektrochemische Schutzmaßnahmen
(DIN 30 675, 30 676, 50 927, 50 928, 50 929).

Wegen der besonderen Bedeutung, die den elektrochemischen Reaktionen beim Korrosionsprozeß, bei der Anwendung elektrochemischer Schutzverfahren und bei den Korrosionsprüfmethoden zukommt, wurden die elektrochemischen Begriffe in DIN 50 900, Teil 2 festgelegt und erläutert. Hierdurch konnten die vorher durch ungenaue Begriffsbestimmungen entstandenen Fehlinterpretationen und Fehlmeinungen hinsichtlich des theoretischen Verständnisses der Korrosionsprozesse ausgeräumt werden. Zum besseren Verständnis komplizierter betrieblicher Verhältnisse ist vor allem eine präzise Definition der Potentiale erforderlich. Hier unterscheidet man drei Fälle:

- *Korrosionspotential*: Das unter den jeweiligen Korrosionsbedingungen vorliegende Potential Werkstoff/Medium, gleichgültig, ob (äußere) Polarisationsströme und/oder (dem System zugehörige) Elementströme vorliegen.
- *Freies Korrosionspotential*: Korrosionspotential ohne Einwirken äußerer Polarisationsströme, aber bei Vorliegen von Elementströmen.
- *Ruhepotential*: Freies Korrosionspotential eines Werkstoffes, bei dem keine Elementbildung vorliegt.

In den ersten beiden Fällen liegen „heterogene Mischelektroden“ vor. Die Summenstromdichte und das Korrosionspotential sind örtlich unterschiedlich.

Im letzten Falle liegt eine „homogene Mischelektrode“ vor. Die Summenstromdichte ist an jeder Stelle der Oberfläche Null. Das Ruhepotential ist nicht ortsabhängig.

(Eine detaillierte Beschreibung der elektrochemischen Korrosionsprozesse enthält Abschnitt 2.2.)

DIN 50 900, Teil 3 definiert die Begriffe der Korrosionsprüfung.

Korrosionsuntersuchung: Chemische oder elektrochemische Untersuchung von in der Regel praxisnahen Korrosionssystemen zur Ermittlung von Beständigkeitsdaten in Abhängigkeit von bestimmten Einflußgrößen.

Korrosionsprüfung: Prüfen (Testen) von Werkstoffen in festgelegten, meist praxisfremden, Medien zur Kontrolle der Lieferqualität bzw. des geforderten Gefügestandes.

Chemische Korrosionsuntersuchung: Ermittlung von Korrosionsdaten beim Freien Korrosionspotential ohne Anwendung elektrochemischer Meßtechniken. Chemische Untersuchungen werden hinsichtlich Durchführung, Auswertung und Beurteilung in DIN 50905, Teil 1 bis 5 behandelt. Unterteilt sind sie in „Langzeitkorrosionsversuche“, deren Laufzeiten sich der betrieblichen Belastung möglichst anpassen, in „Kurzzeitkorrosionsversuche“, bei denen durch Verschärfung der Korrosionsbelastung die Laufzeit verkürzt wird und in „Schnellkorrosionsversuche“, die durch spezielle Auswahl des Angriffsmittels eine extrem kurze Laufzeit aufweisen. Je nach Größe der Proben und der Versuchsanordnung unterscheidet man „Laboratoriumsversuche“ mit modellmäßiger Nachbildung der Praxis, den „Technikumsversuch“ im halbertechnischen Maßstab und den „Betriebs- bzw. Naturversuch“, durchgeführt in der technischen Anlage oder in natürlicher Umgebung (Feldversuch). Die besonderen Bedingungen, die bei Auslagerung in Wässern, Böden und Atmosphäre zu beachten sind, werden in der DIN-Norm 50917, Teil 1 (Freibewitterung) und Teil 2 (Naturversuche in Meerwasser) beschrieben.

Elektrochemische Korrosionsuntersuchung: Sie dient der Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Korrosionsreaktion und elektrochemischen Einflußgrößen. Bei Anwendung einer äußeren Gleichstromquelle können die den jeweiligen Korrosionspotentialen zugehörigen Summenströme gemessen und zu Summenstrom-Potential-Kurven verarbeitet werden. Diese gestatten eine Charakterisierung des Korrosionssystems, insbesondere das Auftreten spezieller Korrosionsarten bei Überschreiten von Grenzpotentialen.

Korrosionssystem: Hierunter versteht man ein abgeschlossenes System, bestehend aus metallischem Werkstoff, Korrosionsmedium und allen zugehörigen Phasen, deren chemische und physikalische Variable die Korrosion beeinflussen.

Korrosionsarten: Eine der auffallendsten Merkmale der Korrosion ist die Vielfalt ihrer Erscheinungsformen. Zu ihrer Unterscheidung wurden in DIN 50900, Teil 1 die wichtigsten anhand ihrer die Phänomenologie kennzeichnenden Bezeichnungen, die historisch entstanden sind, aufgelistet. Wegen der besonderen Bedeutung der mechanischen Beanspruchung hinsichtlich der Ausbildungsform der Korrosion sind sie in zwei Gruppen unterteilt und zwar in die Korrosionsarten ohne mechanische Beanspruchung und in diejenigen mit mechanischer Beanspruchung. Sie werden in den Kapiteln 3 u. 4 eingehend behandelt.

Bei der Anwendung der Begriffe „Korrosionsbeanspruchung“ und „Korrosionsbelastung“ sind häufig, vor allem bei Praktikern, Unklarheiten festzustellen. Während bei der Beanspruchung die Aggressivität des Angriffsmittels gemeint ist, muß die Belastung im Zusammenhang mit dem Werkstoff gesehen werden. Bei gleicher Korrosionsbeanspruchung ist die Korrosionsbelastung beispielsweise eines nichtrostenden Cr-Ni-Stahles in der Regel deutlich geringer als bei einem unlegierten Stahl. Damit wird die Korrosionsbelastung zu einer Systemeigenschaft des Korrosionssystems.

Korrosionsarten ohne mechanische Beanspruchung

Gleichmäßige Flächenkorrosion

„Korrosion mit nahezu gleicher Abtragsrate auf der gesamten Oberfläche.“

Diese Korrosionsart ist im allgemeinen unproblematisch, ist messend verfolgbar und führt nur selten zu Schäden.

Muldenkorrosion

„Korrosion mit örtlich unterschiedlicher Abtragsrate. Die Ursache für Muldenkorrosion ist das Vorliegen von Korrosionselementen.“

Muldenkorrosion findet man in der Regel nur an Werkstoffen, die im aktiven Zustand vorliegen. Oft sind die Werkstoffoberflächen mit Deckschichten belegt, unter denen sich Korrosionselemente stabilisiert haben und zu örtlich verstärktem Korrosionsangriff führen. Das Wachstum der Mulden ist oft durch Korrosionsschutzmaßnahmen im Medium nicht mehr zu beeinflussen und es kann zu unverhofften Korrosionsschäden kommen. Durch zerstörungsfreie Prüfmethoden sind Mulden zu identifizieren und messend zu verfolgen.

Lochkorrosion

„Korrosion, bei welcher der elektrolytische Metallabtrag nur an kleinen Oberflächenbereichen abläuft und Lochfraß erzeugt. Die Ursache für Lochkorrosion ist das Vorliegen von Korrosionselementen.“

Im Gegensatz zur angelsächsischen Auffassung, bei der Lochkorrosion (pitting corrosion) nur die chloridinduzierte Lochkorrosion an passiven Werkstoffen beschreibt, definiert die DIN Lochkorrosion nach ihrer geometrischen Ausbildung. Die Lochkorrosion an aktiven Werkstoffen ist mit der Muldenkorrosion vergleichbar. Die halogenioneninduzierte, in der Regel ist dies die chloridioneninduzierte, Lochkorrosion an passiven Werkstoffen ist sehr unangenehm, da sie nur sehr schwer aufzufinden ist und auf Grund eines schwer zu kontrollierenden Wachstums unverhofft zu Schäden führen kann.

Spaltkorrosion

„Örtlich beschleunigte Korrosion in Spalten. Sie ist auf Korrosionselemente zurückzuführen, die durch Konzentrationsunterschiede im Korrosionsmedium verursacht sind.“

Spaltkorrosion kann in Spalten zwischen zwei Metallen aber auch in Spalten zwischen Metall und Nichtmetall auftreten. Für das Auftreten von Spaltkorrosion ist eine kritische Spaltbreite erforderlich, die vom jeweiligen Korrosionssystem bestimmt wird. Konzentrationsunterschiede im Korrosionsmedium beziehen sich nur auf das Medium im Spalt. In der Regel sind die Korrosionselemente Belüftungselemente. Bei Temperaturen über dem Siedepunkt des Korrosionsmediums kann es schnell zur Erhöhung der Salzkonzentration im Spalt kommen, was zu einer Beschleunigung oder erst zur Auslösung einer verstärkten Korrosionsreaktion führen kann.

Kontaktkorrosion

„Beschleunigte Korrosion eines metallischen Bereichs, die auf ein Korrosionselement, bestehend aus einer Paarung Metall/Metall oder Metall/elektronenleitender Festkörper mit unterschiedlichen Freien Korrosionspotentialen zurückzuführen ist. Hierbei ist der beschleunigt korrodierende metallische Bereich die Anode des Korrosionselements.“

In wenigen Fällen ist es möglich, durch den Einbau von Isolierstrecken Kontaktkorrosion zu vermeiden. Die Schadenswahrscheinlichkeit ist in großem Maße vom Flächenverhältnis Anode zu Kathode (große Kathode – kleine Anode sehr ungünstig) und von der Leitfähigkeit des korrosiven Mediums abhängig.

Selektive Korrosion

„Korrosionsart, bei der bestimmte Gefügebestandteile, korngrenzennahe Bereiche (interkristalline Korrosion) oder Legierungsbestandteile bevorzugt korrodieren.“

Zur selektiven Korrosion zählen neben der interkristallinen Korrosion auch die Entzinkung, die Entaluminierung, die Spongiose und die Schichtkorrosion. In einigen Fällen ist die selektive Korrosion durch geeignete Wärmebehandlungen zu beseitigen.

Taupunktkorrosion (Säurekondensatkorrosion)

„Korrosion mit Säure, die durch Taupunktunterschreitung kondensiert.“

Eine tückische Korrosion, die im Haushalt an Heizkesseln, in der Industrie in Großfeuerungsanlagen und beim Auto in der Auspuffanlage durch kondensierende Verbrennungsgase ausgelöst werden kann.

Kondenswasserkorrosion (Schwitzwasserkorrosion)

„Korrosion mit Wasser, das sich infolge Taupunktunterschreitung auf der Metalloberfläche niederschlägt.“

Stillstandskorrosion

„Korrosion, die nur während des betrieblichen Stillstands einer Anlage abläuft.“

Schäden durch Stillstandskorrosion sollten der Vergangenheit angehören, da es heute wirkungsvolle Maßnahmen zur Verhütung gibt (verfahrensmäßige, umgebungsmäßige).

Mikrobiologische Korrosion

„Korrosion, die unter Mitwirkung von Mikroorganismen abläuft.“

Heute weiß man über MIC (mikrobiologisch induzierte Korrosion), daß sie häufiger auftritt als erwartet oder nachgewiesen und daß in der Regel die Umsatzprodukte die Korrosion auslösen.

Anlaufen

„Reaktion von Metallen mit Gasen unter Bildung dünner Schichten, die Interferenzfarben hervorrufen oder den Glanz herabsetzen.“

Bei diesen Schichten handelt es sich in der Regel um oxidische Deckschichten, die der chemischen Korrosion zugeordnet werden. Sie selbst führen im allgemeinen nicht zu Korrosionsschäden, sind aber oft der Ausgangspunkt für Schäden, hervorgerufen durch andere Korrosionsarten (Lochkorrosion).

Verzunderung

„Korrosion von Metallen in Gasen bei hohen Temperaturen.“

Katastrophale Verzunderung

„Verzunderung mit ungewöhnlich hoher Korrosionsgeschwindigkeit, meist als Folge der Entstehung flüssiger Korrosionsprodukte.“

Beide Korrosionsarten sind der chemischen Korrosion zuzuordnen, wobei bei der katastrophalen Korrosion Legierungselemente eine besondere Rolle spielen, die die Schmelztemperatur der Deckschicht herabsetzen (z.B. Vanadium über die Bildung von V_2O_5).

Innere Korrosion

„Bildung von Korrosionsprodukten bestimmter Legierungsbestandteile in der Matrix als Folge der Eindiffusion eines korrosiven Bestandteils des Mediums in den Werkstoff. Je nach Art des korrosiven Bestandteils unterscheidet man innere Oxidation, innere Schwefelung, innere Nitrierung, innere Carbidgebildung usw.“

Bei der inneren Korrosionsschädigung kann es sich um die unterschiedlichsten Schädigungen handeln. Genannt werden soll beispielhaft die innere Aufkohlung, Aufstickung, Wasserstoffversprödung aber auch Entkohlung usw.

Korrosionsarten bei zusätzlicher mechanischer Beanspruchung

Spannungsrißkorrosion (SpRK)

„Rißbildung mit inter- oder transkristallinem Verlauf in Metallen unter Einwirkung bestimmter Korrosionsmedien bei rein statischen oder mit überlagerten niederfrequenten schwelenden Zugbeanspruchungen. Kennzeichnend ist eine verformungsarme Trennung oft ohne Bildung sichtbarer Korrosionsprodukte. Zugspannungen können auch als Eigenspannungen im Werkstück vorliegen.“

Für das Auftreten von Spannungsrißkorrosion sind spezifisch wirkende Medien erforderlich. Sie tritt immer dann auf, wenn das Korrosionssystem (Werkstoff, Medium, Bedingungen) kritische Grenzbedingungen hinsichtlich Anfälligkeit, Konzentration, Temperatur, pH-Wert, Potential sowie Art und Höhe der mechanischen Beanspruchung, überschreitet. Man unterscheidet bei der Spannungsrißkorrosion zwischen einer elektrolytischen (anodischen) und einer vorwiegend metallphysikalischen (wasserstoffinduzierten). Die anodische Spannungsrißkorrosion tritt an un- und niedriglegierten Stählen in Alkalien und Nitraten mit interkristallinem Rißverlauf und an nichtrostenden austenitischen und ferritisch/austenitischen Stählen in halogen(chlorid)-ionenhaltigen Medien mit transkristallinem Rißverlauf auf. Schäden durch

Spannungsrißkorrosion sind besonders gefährlich, da die Risse im Bildungs- und auch im Fortschrittstadium sehr schlecht auffindbar sind und es keine Vorwarnzeit vor dem Schadenseintritt (Durchbruch) gibt. Der spröde Bruchverlauf in einem duktilen Werkstoff weist auf die Mitwirkung von Wasserstoff auch bei der „anodischen“ Spannungsrißkorrosion hin.

Schwingungsrißkorrosion (SwRK), Korrosionsermüdung

„Verformungsarme, meist transkristalline Rißbildung in Metallen bei Zusammenwirken von mechanischer Wechselbeanspruchung und Korrosion. Tritt die Rißbildung nach niedrigen Lastspielzahlen bei hoher Belastung auf, spricht man von Kurzzeit-Korrosionsermüdung.“

Im Gegensatz zur Spannungsrißkorrosion tritt Schwingungsrißkorrosion an allen Werkstoffen auf, und es gibt kein typisch auslösendes Korrosionsmedium. In der Regel werden von der Gesamtlebensdauer der Werkstoffe unter Schwingungsrißkorrosionsbedingungen ca. 90% von der Inkubationsphase verbraucht. Unter Mitwirkung der Korrosion besitzen die Werkstoffe keine Dauerfestigkeit mehr, sondern nur noch eine Zeitfestigkeit. Nach neusten Forschungsergebnissen wird man in Zukunft, wahrscheinlich auch online, den Rißstart und auch den Rißfortschritt messend verfolgen können.

Dehnungsinduzierte Korrosion

„Örtliche Korrosion unter Rißbildung in Metallen als Folge einer mechanischen Beschädigung schützender Deckschichten durch wiederholte kritische Dehnung oder Schrumpfung eines Bauteils.“

Die dehnungsinduzierte oder auch nichtklassische Spannungsrißkorrosion wurde bisher in Carbonat- und Bicarbonatlösungen, in Kondensaten mit CO₂, CO₂ und Luft sowie in Wässern nachgewiesen. Die Rißbildung tritt nur in einem schmalen Potentialbereich auf. Schäden wurden bisher nur selten beobachtet.

Erosionskorrosion

„Zusammenwirken von mechanischer Oberflächenabtragung (Erosion) und Korrosion, wobei die Korrosion im allgemeinen durch Zerstörung von Schutzschichten als Folge der Erosion ausgelöst wird.“

In der Praxis werden Erosionskorrosionsschäden oft durch Feststoffe und Blasen in schnell bewegter Umgebung ausgelöst.

Kavitationskorrosion

„Zusammenwirken von Flüssigkeitskavitation und Korrosion, wobei die Korrosion durch örtliche Verformung und auch durch Zerstörung von Schutzschichten als Folge der Kavitation beschleunigt wird.“

Kavitationskorrosionsschäden sind an Pumpen und Schiffsschrauben bekannt. Eine Abhilfe ist meist nur durch konstruktive Maßnahmen möglich.

Reibkorrosion

„Örtliche durch Reibung ohne äußere Wärmeeinwirkung stattfindende Korrosion an Metalloberflächen.“

Die mechanisch-korrosive Werkstoffbeanspruchung wird in der Praxis auch noch mit Reibverschleiß, Reiboxidation, Passungsrost, fretting corrosion, contact fatigue usw. bezeichnet. Die Reibkorrosion gehört tribologisch zum Schwingungsreibverschleiß. Die an Kontaktflächen auftretenden Reibschwingungen verursachen hohe Oberflächenbeanspruchungen.

Korrosionserscheinungen

Das Ergebnis der Korrosion ist die Korrosionserscheinung. Dieser Begriff zielt nicht wie der Begriff der Korrosion auf das Korrosionssystem, sondern allein auf den Werkstoff ab. Damit sind alle Vorgänge ausgeschlossen, die nur Veränderungen des Mediums, aber keine Veränderungen am Werkstoff bewirken.

Gleichmäßiger Flächenabtrag

„Korrosionsform, bei der der metallische Werkstoff von der Oberfläche her annähernd gleichförmig abgetragen wird.“

Muldenfraß

„Korrosionsform bei ungleichmäßigem Flächenabtrag unter Bildung von Mulden, deren Durchmesser wesentlich größer als ihre Tiefe ist. In Grenzfällen kann der Flächenabtrag außerhalb der Mulde sehr klein sein.“

Lochfraß

„Korrosionsform, bei der kraterförmige, die Oberfläche unterhöhende oder nadelstichartige Vertiefungen auftreten. Außerhalb der Lochfraßstellen liegt praktisch kein Flächenabtrag vor. Die Tiefe der Lochfraßstellen ist in der Regel gleich oder größer als ihr Durchmesser.“

In Grenzfällen ist eine Abgrenzung zwischen Mulden- und Lochfraß nicht möglich.

Korrosionsrisse

„Korrosionsform, bei der Risse auftreten. Die Risse gehen vielfach von der Oberfläche des Werkstoffs aus, können aber auch im Inneren entstehen. Der Flächenabtrag ist im allgemeinen sehr gering. Ob die Rißbildung inter- oder transkristallin erfolgt ist, kann nur durch metallographische Untersuchungen festgestellt werden.“

Fadenförmige Angriffsform

„Korrosionsform eines örtlichen Angriffs mit fadenförmiger Ausbildung vorzugsweise unter dünnen Beschichtungen.“

Selektive Angriffsform

„Korrosionsform bei selektiver Korrosion. Spezielle Erscheinungsformen können nur durch metallographische Untersuchungen unterschieden werden. Schicht- oder zellenförmige Korrosionsformen können bei gepreßten oder gewalzten Metallen durch Gefügeinhomogenitäten auftreten.“

Interkristalline Angriffsform (Kornzerfall)

„Selektiver Angriff der korngrenzennahen Bereiche, der bis zum Zerfall des Gefüges in einzelne Körner führen kann.“

Schichtförmiger Korrosionsangriff

„Selektiver Angriff von Seigerungszone, der zum Aufblättern und/oder Aufwölben des Werkstoffs führt.“

Spongiose

„Selektiver Angriff am Gußeisen bei mangelhafter Schutzschichtbildung unter Auflösung des Ferrits und Perlits. Dabei bleibt häufig die ursprüngliche Gestalt des Werkstoffs erhalten.“

Entzinkung

„Korrosionsform bei Kupfer-Zink-Legierungen durch Auflösen des Zinks unter Bildung von pfropfen- oder schichtförmigem Kupferschwamm.“

2.2**Thermodynamik und Kinetik elektrochemischer Korrosion****2.2.1****Elektrolytische Korrosion, Überspannung, Mischelektrode**

Wegen des hohen Ordnungszustandes der Metalle sind sie thermodynamisch instabil und haben das Bestreben, in den thermodynamisch stabileren Zustand der Verbindung überzugehen und dabei Energie freizusetzen. Alle unsere Gebrauchsmetalle unterliegen daher freiwillig den Korrosionsreaktionen mit ihrer Umgebung, wobei die Neigung hierzu bei denjenigen am stärksten sein müßte, bei denen die Energiefreisetzungsbeträge am größten sind. Dies ist prinzipiell richtig, wenn nicht durch kinetische Hemmungen, z. B. durch Ausbildung von Deckschichten, die Reaktionsgeschwindigkeit auf ein technisch verträgliches Maß herabgesetzt wird. Der Ablauf einer Korrosionsreaktion ist also durch die Fähigkeit eines Korrosionssystems, Arbeit zu leisten, gegeben.

Der weitaus größte Teil der durch Korrosion auftretenden Schäden ist auf die Einwirkung von Elektrolytlösungen zurückzuführen. Da die hierbei ablaufenden Prozesse mit denjenigen von Elektrolysevorgängen vergleichbar sind, bezeichnet man die Korrosion in wäßrigen Lösungen zweckmäßig als elektrolytische Korrosion. Der Ort, an dem die Korrosionsreaktionen ablaufen, ist die Phasengrenze Metall/Elektrolyt. Physikalisch-chemisch handelt es sich also um sog. heterogene Reaktionen. Bei diesen spielen Aufbau und Zustand der Reaktionsfläche eine erhebliche Rolle. Weiterhin muß das angreifende Medium an die Oberfläche heran- und die Korrosionsprodukte ggf. abtransportiert werden. Folglich sind Stofftransportphänomene zu beachten und zwar nicht nur die einer freien Konvektion, sondern auch solche, die durch Diffusion in Oberflächenschichten auftreten.

Metallische Werkstoffe und wäßrige Korrosionsmedien sind *elektrische Leiter*. Die Reaktionen zwischen beiden sind mit dem Transport geladener Teilchen durch die Phasengrenze verknüpft und stellen im wesentlichen Elektrolysevorgänge dar. Die Korrosion der Metalle in wäßrigen Lösungen wird daher als *elektrolytische Korrosion* bezeichnet.

Metalle sind *elektrische Leiter 1. Ordnung*. Sie bestehen aus ein- oder mehrphasigen Kristalliten mit nahezu gleicher chemischer Zusammensetzung innerhalb einer Phase. In den einzelnen Kristallen sind die Metallatome auf ihren Gitterplätzen mehr oder weniger regelmäßig angeordnet und haben einen Teil ihrer äußeren Elektronen an das Elektronengas abgegeben, welches sich über den gesamten Raum des Metalls erstreckt und die gute elektrische Leitfähigkeit bewirkt.

Wäßrige Korrosionsmedien sind Elektrolytlösungen und somit *Leiter 2. Ordnung*. In dem Lösungsmittel Wasser befinden sich Anionen und Kationen. In einem elektrischen Feld übernehmen diese Ladungsträger den Stromtransport. Wenn die Ionen sich gegenseitig nicht beeinflussen, z.B. in sehr verdünnten Lösungen, setzt sich die spezifische Leitfähigkeit der Lösung additiv aus der Ionenbeweglichkeit aller vorliegenden Ionen zusammen. Diese nimmt

- mit steigender Konzentration ab,
- mit steigender Temperatur zu.

Die elektrische Leitfähigkeit spielt bei Korrosionsvorgängen, vor allem bei Ausbildung von Lokalelementen, örtlich unterschiedlichen Potentialen und bei elektrochemischen Schutzmaßnahmen eine bedeutende Rolle, d.h. immer dann, wenn ein Stromfluß nach dem Ohm'schen Gesetz vorliegt.

Bei einer Korrosionsreaktion gehen positiv geladene Metallionen aus dem Gitterverband der Kristallite in das wäßrige Korrosionsmedium über, das diese Ionen aufnehmen (lösen) muß. In einer nachfolgenden chemischen Reaktion können sich feste Metallverbindungen bilden. Der eigentliche Korrosionsvorgang entspricht also einem positiven elektrischen Strom, einem Teilchenstrom von Metallkationen aus dem Metall in das Angriffsmedium.

Der Zusammenhang zwischen der korrodierten Metallmasse m und der transportierten elektrischen Ladung Q (As) folgt aus dem Faradayschen Gesetz.

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}$$

M = molare Masse des Metalls (g mol^{-1})

z = Ladungszahl der Metallionen

F = Faradaysche Konstante (As mol^{-1})

Die Umsatzgeschwindigkeit ist damit dem fließenden Strom proportional. Für Eisen gilt: 1 mA/cm^2 Korrosionsstromdichte entspricht etwa 10 g m^{-2} bzw. mm a^{-1} .

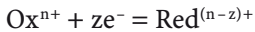
Zur Aufrechterhaltung eines anodischen Auflösungsstromes (und damit des Korrosionsvorgangs) müssen die an der Metalloberfläche zurück-

bleibenden negativ geladenen Elektronen durch eine kathodische Redoxreaktion laufend verbraucht werden. Es bildet sich eine elektrische Doppelschicht mit einem zur Metalloberfläche gerichteten elektrischen Feld aus (negative Elektronen auf der Metalloberfläche und positive Metallionenwolke vor dieser), das zur Einstellung eines Gleichgewichtszustandes mit einem Gleichgewichtspotential führt, bei dem kein Massenverlust mehr auftritt.

Außer der bei elektrolytischen Korrosion ablaufenden *anodischen Teilreaktion*

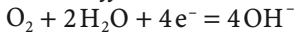


mit einem der Faradayschen Gleichung entsprechendem Umsatz muß auch eine *kathodische Redoxreaktion*

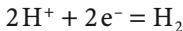


stattfinden. Je nach Art des Oxidationsmittels unterscheidet man

a) *Sauerstoffkorrosion* (in allen O_2 -haltigen Medien)



b) *Säurekorrosion* (in Säuren)



Durch die Phasengrenze Metall/Medium erfolgt dabei ein Ladungstransport in Form von Metallionen und Elektronen (Abb. 2.4), wobei die Geschwindigkeit der anodischen Grenzflächenreaktion der Metallionenbildung den eigentlichen Materialverlust ausmacht.

Für die Korrosion in Säuren ist noch zu beachten, daß bei nur wenig dissoziierten schwachen Säuren, z.B. Kohlensäure und Schwefelwasserstoffwasser, auch eine Wasserstoffentwicklung aus dem Säuremolekül erfolgen kann. Dann ist im wesentlichen die Säurekonzentration und weniger der pH-Wert ein Maß für die Korrosionsaggressivität (vgl. Kap. 3).

Außerdem kann auch aus H_2O Wasserstoff abgeschieden werden:

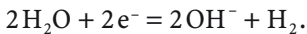
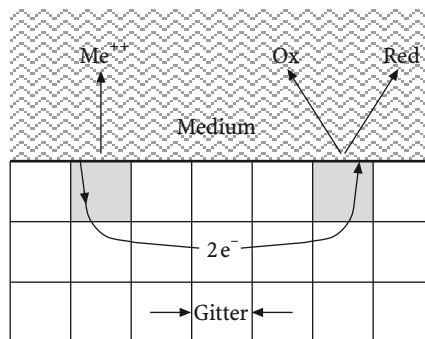


Abb. 2.4. Schema Phasengrenzreaktionen der Korrosion



Diese Reaktion läuft bei kathodischen Summenströmen, d.h. bei *kathodischer Polarisation*, ab. Sie ist an Stahl in neutralen Wässern bei freier Korrosion praktisch zu vernachlässigen. Weitere Oxidationsmittel haben nur in einigen Sonderfällen bei bestimmten technischen Prozessen Bedeutung. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Teilreaktionen können durch die äquivalenten Ströme I_A bzw. I_K ausgedrückt werden, sie sind eine Funktion der Eigenschaften der Reaktionspartner und des Potentials U . Für jede Teilreaktion gibt es ein Gleichgewichtspotential U_H^* , bei dem der Reaktionsumsatz Null ist.

Für die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials U_H^* einer Metall/Metallionen-Elektrode gilt die Nernst'sche Gleichung

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

U_H^0 = Standard-Potential der Elektrodenreaktion ($a_{Me^{z+}} = 1$), 25 °C.

R = allgemeine Gaskonstante

T = abs. Temperatur

$a_{Me^{z+}}$ = Aktivität der Metallionen in der Lösung.

Da die direkte Messung der Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt nicht möglich ist, werden in der elektrochemischen Praxis alle Potentialwerte gegen eine Vergleichselektrode (Referenzelektrode) gemessen und auf die *Standard-Platin-Wasserstoffelektrode*, deren Wert man auf 0 setzt, bezogen.

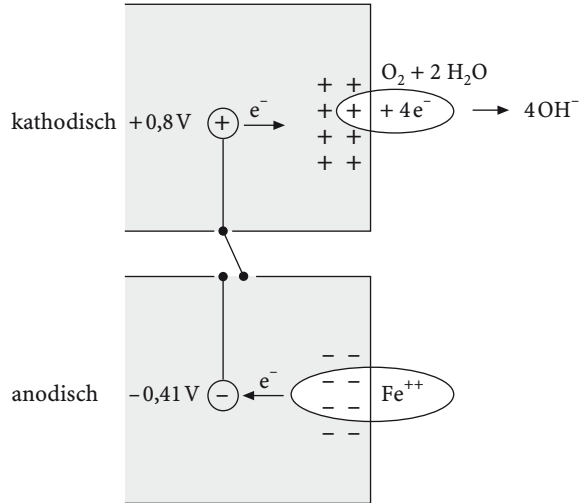
Hierauf ist auch die Standardpotentialreihe der Metalle (*Spannungsreihe*) aufgebaut worden. Sie ist für Korrosionsvoraussagen allerdings nur bedingt verwendbar, da sie eine Auflistung von Gleichgewichtspotentialen darstellt.

Bei der Korrosion liegen statt dessen stromdurchflossene Elektroden vor, bei denen kinetische Einflußgrößen und das *Deckschichtverhalten* erhebliche Abweichungen in der Reihenfolge der Metalle bewirken können.

Die treibende Kraft der Korrosion ist die Spannungsdifferenz zwischen den anodischen und den kathodischen Bezirken auf der Metalloberfläche. Betrachten wir diese Orte auf einer Eisenoberfläche, wenn als Angriffsmittel belüftetes, also O_2 -haltiges Wasser vorliegt, einmal gedanklich getrennt voneinander (Abb. 2.5). An der Kathode wird Sauerstoff zu OH^- -Ionen unter Verbrauch von Elektronen reduziert, wobei sich das Metall positiv auflädt. Bei Erreichen des Gleichgewichts, das bei etwa +0,8 V¹⁾ liegt, kommt diese Reaktion zum Stillstand. An der Anode werden Fe^{++} -Ionen gebildet, hier laden die zurückbleibenden Elektronen das Metall negativ auf, bis auch hier infolge Gleichgewichtseinstellung bei etwa -0,41 V¹⁾ die Reaktion stoppt. Bringt man nun Anode und Kathode in metallisch leitende Verbindungen miteinander,

¹ Alle Spannungsangaben beziehen sich auf die Normalwasserstoffelektrode. Für die Gleichgewichtspotentiale wurden Standardbedingungen ($a_{Fe^{++}} = 1$; $p_{O_2} = 1$ und pH = 7) zugrunde gelegt (siehe auch Abschn. 2.2.5).

Abb. 2.5. Spannungsdifferenz als treibende Kraft der anodischen und kathodischen Teilreaktionen bei der Metallkorrosion



schließt sie also kurz – was in praxi ja stets der Fall ist – können die Überschusselektronen von der Anode zur Kathode abfließen, wodurch sich die Elektrodenpotentiale von den Gleichgewichten wegbewegen, was die Reaktionen wieder in Gang bringt. Soweit kein Ohm'scher Widerstand im Stromkreis vorliegt, werden sie auf ein gemeinsames Korrosionspotential polarisiert.

Die stromlos gemessene Klemmspannung des Elementes, hier 1,21 Volt, stellt die EMK des Prozesses dar (elektromotorische Kraft). Sie ist mit der maximalen Nutzarbeit der Reaktion nach

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E$$

verbunden.

$$E = \frac{-\Delta G}{z \cdot F}$$

Für freiwillig ablaufende Reaktionen ist ΔG stets negativ.

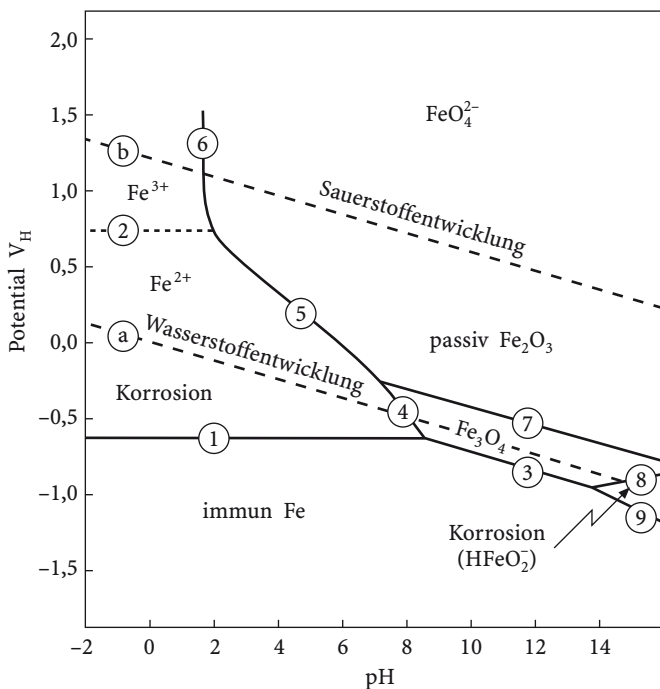
ΔG = max. molare Nutzarbeit (molare Freie Reaktionsenthalpie),

z = Zahl der Ladungen der gebildeten Metallionen,

F = Faradaysche Konstante,

E = Klemmspannung.

Eine genaue Darstellung der thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse von Metallen gegenüber Korrosion in wässrigen Medien gestatten die Potential-pH-Diagramme nach POURBAIX, welche die thermodynamisch berechneten Gleichgewichtspotentiale aller in einem System möglichen Elektrodenreaktionen enthält. Abb. 2.6 zeigt das Potential-pH-Diagramm für Eisen in Wasser bei 25 °C. Es gibt die thermodynamischen Zustandsfelder



Konzentration der Eisenionen $10^{-6} \text{ Mol l}^{-1}$

Die wichtigsten Gleichgewichtsbeziehungen sind:

Grenzlinie ①: Fe/Fe^{2+} : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Grenzlinie ③: $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$: $\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$

Grenzlinie ⑤: $\text{Fe}^{2+}/\text{FeOOH}$: $\text{Fe}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + 3\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$

Grenzlinie ⑥: $\text{Fe}^{3+}/\text{FeOOH}$: $\text{Fe}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{FeOOH} + 3\text{H}_3\text{O}^+$

Grenzlinie ②: $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Grenzlinie ④: $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

Abb. 2.6. POURBAIX-DIAGRAMM Fe-H₂O (25 °C)

Unterhalb der Linie ① tritt keine Korrosion auf, Fe ist immun.

Im durch die Linien ⑥, ⑤, ④, ③ und ⑧ eingeschlossenen Gebiet wird Fe passiviert.

Die Linien ①, ④ und ⑤ umschließen das Gebiet mit Fe^{2+} als stabiles Korrosionsprodukt.

für die Immunität des Metalles, die aktive Korrosion unter Bildung von Metallionen und die Passivierung durch die Entstehung von Oxidschichten wieder.

Zu beachten ist aber, daß solche Diagramme nur über Möglichkeiten von Elektrodenreaktionen aus thermodynamischer Sicht Aussagen gestatten, über kinetische Einflußgrößen, vor allem deren Hemmwirkungen, die für die Beurteilung von Korrosionsgefahren und den Einsatz von Schutzmaßnahmen von großer Bedeutung sind, keine Angaben erlauben. Außerdem kann daraus nicht gefolgert werden, daß in den Bereichen der Deckschicht-Passivität durch chemische und mechanische Einflüsse örtliche Korrosion, z.B. Loch-

korrosion und Spannungsrißkorrosion, eintreten kann. Der bei niedrigen Potentialen vorliegende Immunitätsbereich ist aus thermodynamischen Gründen sicher vor Korrosion. Beim kathodischen Schutz macht man hiervon Gebrauch.

Eine im Zustand der Korrosion befindliche Metalloberfläche stellt eine stromdurchflossene Elektrode dar, deren „Arbeitspotential“ sich vom Gleichgewichtspotential deutlich unterscheidet. Die sich einstellende Differenz ist das Ergebnis von Prozeßhemmungen, die sich aus den einzelnen Reaktions- und Transporthemmungen an Kathode und Anode und aus dem Ohm'schen Widerstand zwischen beiden ergeben. Die Differenz zwischen Arbeitspotential und Nernst'schem Gleichgewichtspotential einer Einfachelektrode wird als Überspannung $\Delta U = U_{(i)} - U_0$ bezeichnet. Sie stellt ein Maß für die Reaktionshemmungen dar, die bei stromdurchflossener Elektrode auftreten und die Strom-Spannungs-Charakteristik bestimmen (vgl. Abschn. 2.2.2). Die Verschiebung des Elektrodenpotentials bei Stromfluß ist zunächst einmal in Form einer sog. Durchtrittsüberspannung durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze Elektronenleiter (Metall)/Ionenleiter (Elektrolyt) gegeben (Durchtrittshemmung). Die Durchtrittsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Art der an der Durchtrittsreaktion beteiligten Spezies (z. B. Metallionen und Elektronen), von den Verhältnissen im Elektrolyten als auch von den Elektrodeneneigenschaften (z. B. Metallart) ab. Zur stets vorhandenen Durchtrittshemmung kommen im allgemeinen noch Hemmungen durch zu langsame Stofftransporte aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche und umgekehrt (Diffusionshemmung, Diffusionsüberspannung) oder durch nicht hinreichende Geschwindigkeit gekoppelter Reaktionsschritte (Reaktionshemmung, Reaktionsüberspannung) hinzu. Beispiele für gekoppelte Reaktionen sind etwa die Adsorption und Desorption oder die Beteiligung vor- oder nachgelagerter chemischer Reaktionen.

Bei der Korrosion haben wir es mit mindestens zwei Elektrodenreaktionen zu tun, die jeweils ihre Überspannungscharakteristiken besitzen und an einer Metalloberfläche ablaufen. Ihre Überlagerung führt hier nicht, wie bei einer Einfachelektrode, zu einem Gleichgewichtszustand mit Gleichgewichtspotential und Austauschstromdichte, sondern zum Ruhepotential (auch Korrosionspotential genannt), bei dem die beiden Teilströme der Reaktionen (anodischer und kathodischer) dem Betrag nach gleich sind (vgl. Abschn. 2.2.2). Auch ohne äußeren Strom findet hier ein Stoffumsatz statt (Korrosion). Eine derartige Elektrode wird allgemein als Mischelektrode und das sich einstellende Ruhepotential als Mischpotential bezeichnet. Die Abweichung des Elektrodenpotentials vom Ruhepotential, z. B. bei Stromdurchfluß durch Anlegen einer äußeren Gleichstromquelle, wird als Polarisierung bezeichnet. Ihr liegen die gleichen Reaktionshemmungen zugrunde wie der Überspannung (z. B. Durchtrittspolarisation, Diffusionspolarisation).

Der Quotient aus der Polarisierungsspannung U und dem Summenstrom I der Mischelektrode wird Polarisationswiderstand genannt.

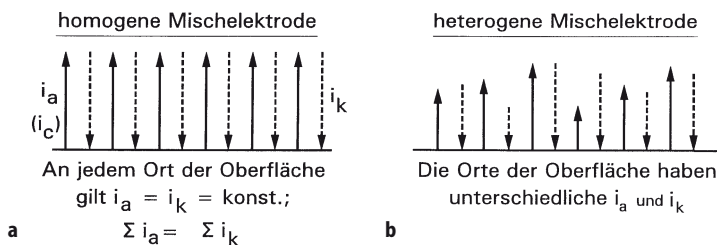


Abb. 2.7. Verteilung der Anoden- und Kathodenbereiche auf einer Metalloberfläche

- a) Homogene Mischelektrode: örtliche anodische Teilstromdichte i_a konstant und gleich der kathodischen Teilstromdichte i_k .
 b) Heterogene Mischelektrode: örtliche anodische Teilstromdichte i_a unterschiedlich und von i_k verschieden.

Der spezifische Polarisationswiderstand R_p ergibt sich durch Einsetzen der Summenstromdichte i . Er wird durch die Tangente der Stromdichte-Potential-Kurve beim Korrosionspotential charakterisiert, entsprechend

$$R_p = \left(\frac{dU}{di} \right) \quad U = U_{\text{kor}}$$

Einem kleinen bzw. großen Polarisationswiderstand entspricht ein steiler bzw. flacher Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve beim Nulldurchgang, gleichbedeutend mit einer größeren bzw. geringeren Korrosionsneigung des Werkstoffes (siehe Abschnitt 2.2.2). Anoden- und Kathodenbereiche sind auf der Metalloberfläche entweder statistisch verteilt oder der Gefügeausbildung sowie den örtlichen Elektrolytänderungen folgend ausgebildet (homogene bzw. heterogene Elektroden) (Abb. 2.7).

Die bei der Korrosion eines Metalles auftretenden Potentialänderungen (Polarisation) bei bestimmten Stromdichten sind nicht theoretisch zu ermitteln. Sie können auch nicht aus Gleichgewichtspotentialen vorausberechnet werden, sondern müssen experimentell bestimmt werden. Die Ergebnisse solcher Messungen werden als Stromdichte-Potentialkurven dargestellt.

2.2.2

Korrosionsstrom und Polarisation (Stromdichte-Potentialkurven)

Man kann Stromdichte-Potentialkurven an Einfeldelektroden mit definierten Elektrodenprozessen aufnehmen – man spricht dann zweckmäßig von Überspannungskurven –, man kann ebensolche Messungen an einem Metall vornehmen, welches dem Angriff einer Elektrolytlösung ausgesetzt ist ohne Rücksicht darauf, welche Elektrodenprozesse sich im einzelnen abspielen.

Abb. 2.8 zeigt das grundsätzliche Aussehen der Überspannungskurve einer Einfeldelektrode. Auf der Abszisse ist das Potential aufgetragen, auf der Or-

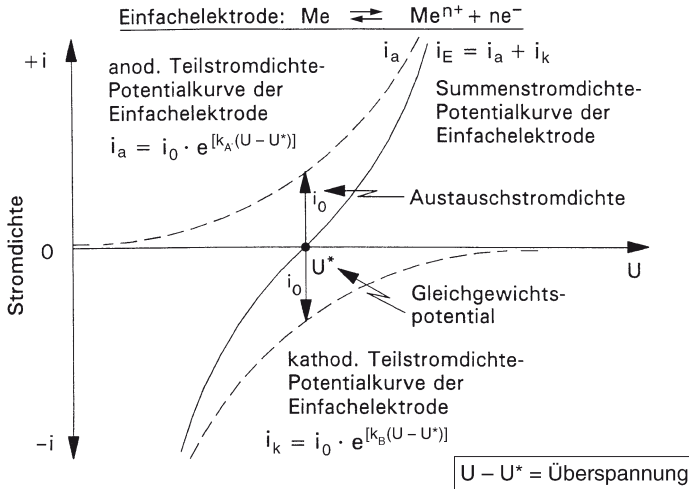


Abb. 2.8. Überspannungskurve einer Metallelektrode

dinat die Stromdichte und zwar die positiven Werte in der oberen und die negativen in der unteren Hälfte. Die am Gleichgewichtspotential vorliegenden gleich großen positiven und negativen Stromdichten (i_0) werden als Austauschstromdichte bezeichnet. Diese Darstellung entspricht auch der häufig geübten Technik, die Messung der Stromdichten bei jeweils vorgegebenem Potential durchzuführen. Zwischen der anodischen Teilstromdichte i_a und der Austauschstromdichte i_0 besteht bei Polarisation der Zusammenhang $i_a = i_0 \cdot e^{[k_A \cdot (U - U^*)]}$ (k_A = Konstante, $U - U^*$ = Überspannung, U^* = Gleichgewichtspotential).

Da bei Korrosionsvorgängen in Elektrolytlösungen mindestens zwei Teilvorgänge beteiligt sind, die Bildung von Metallionen (anodischer Teilprozeß) und die Reduktion von z. B. Wasserstoffionen (kathodischer Teilprozeß), stellen die in der Korrosionsforschung gemessenen Stromdichte-Potentialkurven (Polarisationskurven) stets die Überlagerung der zugehörigen Überspannungskurven (Teilstrom-Spannungskurven) dar (Abb. 2.9).

Bei Abb. 2.10 handelt es sich um die Überlagerung der Überspannungskurven einer Eisen- und einer Wasserstoffelektrode. Nach außen hin erscheint das Metallstück, an dem beide Prozesse ablaufen, stromlos. Auf dem Metallstück selbst fließen jedoch Ströme. Dies sind aber innere Vorgänge, die nicht nach außen wirken, da der gesamte aus dem Metallstück austretende Strom (Anodenstrom) gleich dem gesamten in das Metall eintretende Strom (Kathodenstrom) sein muß. Bezogen auf das in Abb. 2.10 dargestellte Beispiel bedeutet dies, daß die Größe der Metallauflösung der Größe der Wasserstoffentwicklung entspricht.

Für den Fall, daß im Stromkreis kein nennenswerter Ohm'scher Widerstand vorliegt, was bei gut leitenden Elektrolyten praktisch gegeben ist, ist diese Bedingung beim gemeinsamen Korrosionspotential (Mischpotential) U_K erfüllt.

Die homogene Mischelektrode

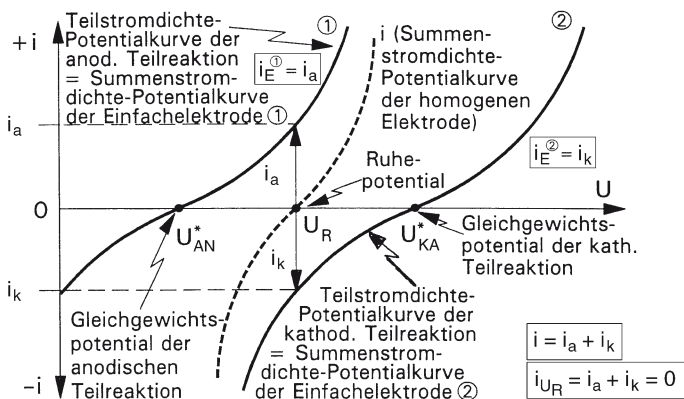


Abb. 2.9. Summenstrom-Spannungskurve als Überlagerung zweier Teilstrom-Spannungskurven

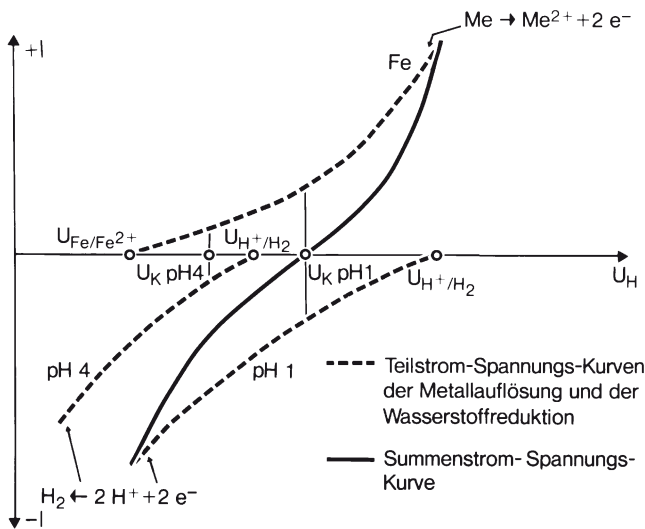


Abb. 2.10. Strom-Spannungskurven der Eisenauflösung in sauren Medien (Säurekorrosion)

U_K ist der Schnittpunkt der meßbaren Summenstrom-Potentialkurve mit der Abszisse. Liegen homogene Elektrodenverhältnisse vor, wird dieses Potential auch mit Ruhepotential U_R bezeichnet (vgl. Abb. 2.9).

Damit eine Korrosionsreaktion zustandekommt, muß das Gleichgewichtspotential der beteiligten Redoxelektrode stets positiver als das Gleichgewichtspotential der Metallelektrode sein. Deshalb können Metalle, die in der Spannungsreihe oberhalb des Gleichgewichtspotentials der Wasserstoffelektrode liegen (z. B. Kupfer), in sauren, nichtoxidierenden Medien nicht gelöst werden.

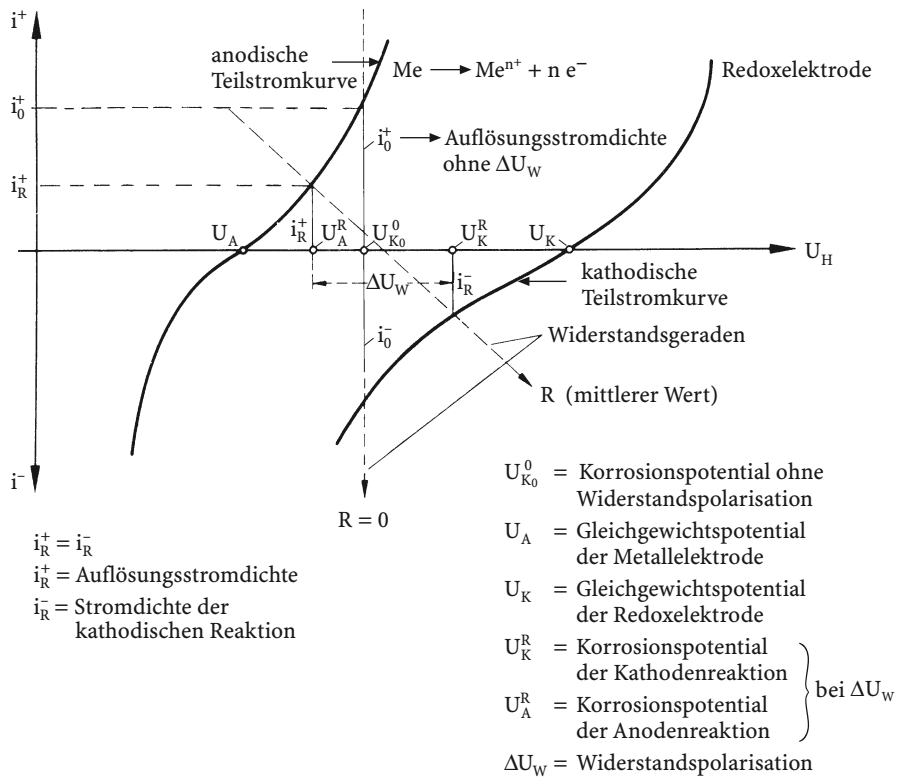


Abb. 2.11. Einfluß einer Widerstandspolarisation U_W auf die Korrosionsgeschwindigkeit

Wenn bei der Korrosion eines Metalles im Stromkreis des Korrosionssystems ein Ohm'scher Widerstand auftritt, führt dies zu einer Widerstandspolarisation ΔU_W und einer Verringerung der Metallauflösung. Dieser in Abb. 2.11 schematisch dargestellte Vorgang setzt einen Stromweg durch eine Deckschicht oder eine Elektrolytlösung niedriger Leitfähigkeit voraus. Letzteres ist vorzugsweise bei getrennten Anoden- und Kathodenbezirken auf der Metalloberfläche, wie sie bei einer Elementbildung vorliegen, der Fall.

Ist der kathodische Teilprozeß eine Sauerstoffreduktion, stellt sich wegen der geringen Löslichkeit des Sauerstoffs in wäßrigen Lösungen (bei RT etwa 8 mg pro Liter) rasch ein kathodischer Grenzstrom ein, der die Korrosionsgeschwindigkeit entsprechend begrenzt (Abb. 2.12).

2.2.3

Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit (Tafel-Gerade, Stern-Geary-Gleichung)

Werden die bei einem Korrosionsvorgang ablaufenden Elektrodenprozesse nur von ihren Durchtrittsüberspannungen (Aktivierungsüberspannungen)

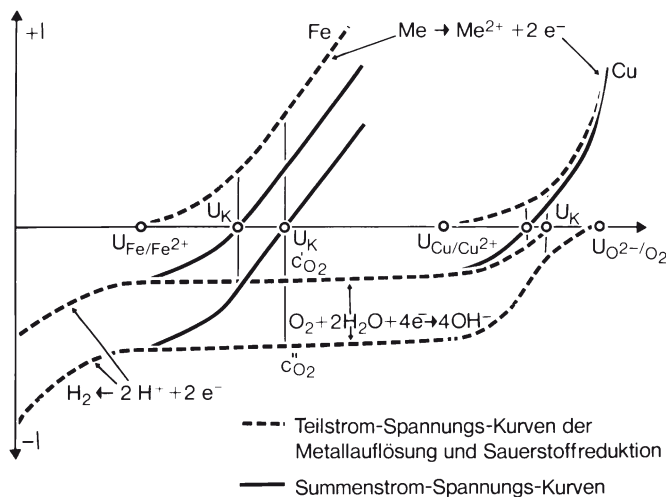


Abb. 2.12. Strom-Spannungskurven der Sauerstoffkorrosion von Eisen

bestimmt, wird also der Durchtritt der Ladungsträger (Ionen und Elektronen) durch die Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend für die Korrosion, überwiegt bei positiver Überspannung $\Delta U > 0$ der anodische Teilstrom. In der Nähe des Gleichgewichtspotentials ergibt sich der äußere Strom als Differenz der beiden Teilstromdichten

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\Delta U \cdot z F \alpha}{RT} \right) - \exp \left(\frac{\Delta U \cdot z F (1 - \alpha)}{RT} \right) \right]$$

In dieser Gleichung bedeutet i_0 die Austauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential der Reaktion und α der Ladungsdurchtrittsfaktor. Für größere ΔU -Werte wird der zweite Exponentialausdruck vernachlässigbar klein und die Gleichung vereinfacht sich:

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\Delta U \cdot z F \alpha}{RT} \right),$$

logarithmiert erhält man:

$$\lg i = \lg i_0 + \frac{\Delta U \cdot z F \alpha}{2,3 RT}$$

oder umgeformt:

$$\Delta U = \frac{2,3 RT}{z F \alpha} \lg i - \frac{2,3 RT}{z F \alpha} \lg i_0.$$

Diese Gleichung wird Tafelgleichung genannt und in vereinfachter Form wie folgt geschrieben:

$$\Delta U = a + b \cdot \lg i$$

Für die anodische Auflösung von Metallen gilt:

$$a = -2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \lg i_0 \quad \text{und} \quad b = 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F}$$

(b = „Tafelneigung“ der anodischen Reaktion)

$$b_a = 2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad \text{und} \quad b_k = -2,3 \cdot \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F}$$

geben die Steigungen der anodischen und kathodischen Tafelgeraden an.

Da a und b Konstanten sind, ergeben die anodischen und kathodischen Überspannungskurven in halblogarithmischer Darstellung Geraden (Tafelgeraden), wenn man die Überspannung ΔU auf der linearen und die Stromdichte i auf der logarithmischen Achse aufträgt, Abb. 2.13.

Die Werte für α liegen in der Regel zwischen 0,45 und 0,55, deshalb kann man für α in der Regel den Wert 0,5 benutzen. Die Konstante b gibt den Anstieg der Geraden an. Für $z = 2$, $\alpha = 0,5$ und 25°C wird $b = 59 \text{ mV}$.

Aus meßtechnisch ermittelten Tafelgeraden lassen sich bei günstigen Bedingungen, keine Beeinflussung des durchtrittsbestimmten Korrosionsprozesses durch die bei der Messung notwendigen Potential- und Stromänderungen, nach Umlappen der kathodischen Kurve durch Extrapolation

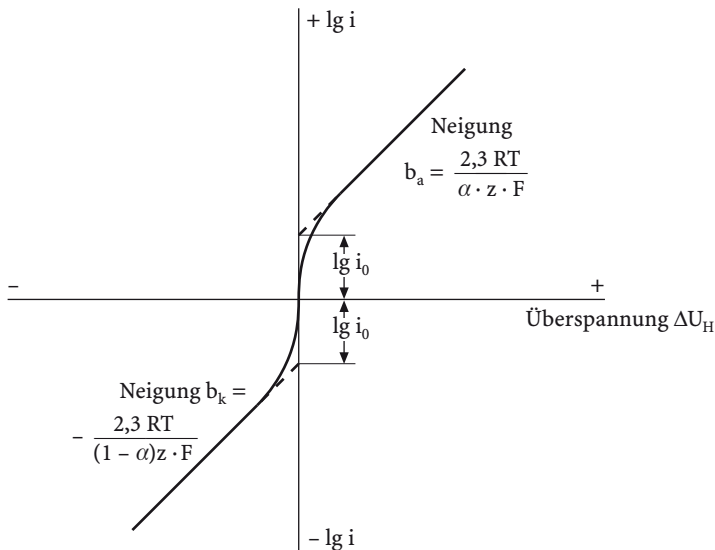


Abb. 2.13. Tafelgeraden. ($\alpha = 0,5$), $\lg i_0$ = Austauschstromdichte

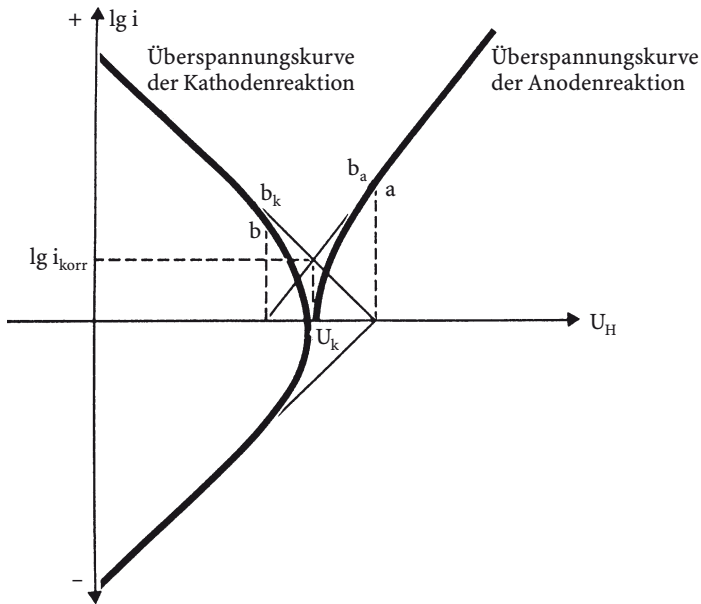


Abb. 2.14. Ermittlung der Korrosionsstromdichte (schematisch)

beider Äste in Richtung auf das freie Korrosionspotential der Korrosionsstrom $\lg i$ bestimmen, Abb. 2.14. Da eine Veränderung der Elektrode bei Ausführung der Messung kaum zu vermeiden ist, findet diese Methode der Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit wenig Anwendung. Außerdem sind in der Praxis nur durchtrittsbestimmte Prozesse selten.

Eine andere Methode der Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit aus elektrochemischen Meßdaten benutzt den Zusammenhang zwischen dem Polarisationswiderstand und der Korrosionsgeschwindigkeit beim Freien Korrosionspotential. Für eine praktische Anwendung wurde diese auf die Mischelektrodentheorie von Wagner und Traud aufbauende Beziehung von Stern und Geary ausgebaut. Aus der Neigung der Stromdichte-Potentialkurve (Polarisationswiderstand), charakterisiert durch die Tangente an diese, läßt sich die Korrosionsgeschwindigkeit nach folgender Gleichung errechnen:

$$i_{\text{korr}} = \frac{1}{2,3 \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_k} \right)} \left(\frac{di}{dU} \right)_{i=0} = b \left(\frac{di}{dU} \right)_{i=0}$$

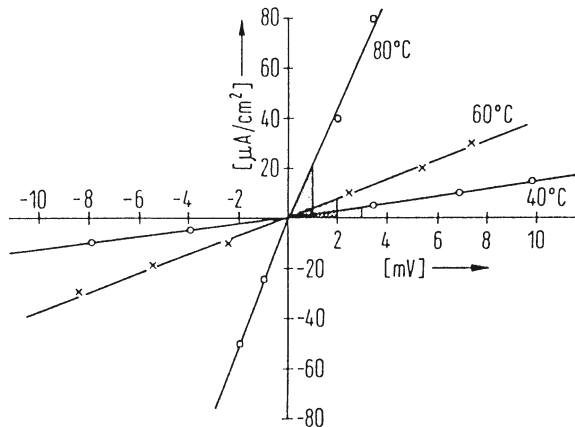
i_{korr} = Korr.-Stromdichte (A/cm^2)

b_a und b_k = Steigungen der Tafelgeraden

$$\left(\frac{di}{dU} \right)_{i=0} = \text{Steigung der Stromdichte-Potentialkurve beim Korrosionspotential (A/V)}$$

Abb. 2.15. Ermittlung von Korrosionsgeschwindigkeiten aus Polarisationswiderständen. (E. Heitz: Werkst. Korros. 19, 773/81) (1968)

| $T [^{\circ}\text{C}]$ | i_k aus Polarisationswiderstand |
|------------------------|-----------------------------------|
| 80 | 0,48 mA/cm ² |
| 60 | 0,09 mA/cm ² |
| 40 | 0,023 mA/cm ² |

$$i_k = 0,02 \text{ V} \cdot \frac{\Delta i [\text{A/cm}^2]}{\Delta U [\text{V}]}$$


Dieses Verfahren ist da von Vorteil, wo z.B. wegen Ablagerungen von Korrosionsprodukten eine quantitative Aussage durch Tafelgeraden nicht mehr möglich ist. Der Polarisationswiderstand wird am Freien Korrosionspotential innerhalb eines Bereiches von max. 20 mV gemessen. Die Konstante b liegt häufig bei 20 mV und kann für genauere Messungen gesondert ermittelt werden.

Die Anwendung des Verfahrens setzt jedoch voraus, daß der Angriff gleichförmig ist, das Korrosionspotential stabil bleibt, der Mechanismus des Prozesses sich nicht ändert, keine sonstigen elektrochemischen Vorgänge ablaufen und der Ohm'sche Widerstand gegenüber dem Polarisationswiderstand klein ist. Abb. 2.15 gibt ein Meßbeispiel mit Auswertung wieder.

Insgesamt gesehen ist die Anwendung dieses Verfahrens eingeschränkt. Dies liegt nicht zuletzt daran, daß die Konstante b bei Ausbildung dichter Ablagerung von Korrosionsprodukten auf der Oberfläche des korrodierenden Werkstoffes eine zeitliche Änderung des Wertes zeigt.

Für die besonders kritischen und in der Praxis gefürchteten örtlichen Korrosionsprozesse ist die Bestimmung von Korrosionsgeschwindigkeiten dieser Art ohne Bedeutung. Bei solchen Vorgängen, die nur innerhalb bestimmter Potentialbereiche auftreten, ist die Messung von Grenzpoteentialen wichtig. Außerdem sind Eindring- oder Ausbreitungsgeschwindigkeiten kennzeichnende Größen.

2.2.4

Wasserstoffüberspannung und Säurekorrosion

Die kathodische Reduktion von Wasserstoffionen wurde als ein bei der Korrosion häufig auftretender Kathodenprozeß schon erwähnt und mehrfach zur Darstellung von Diagrammen benutzt. Die als Summengleichung $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ einfach aussehende Reaktion läuft über eine Reihe komplizierter Stufen. Daher erscheint es zweckmäßig, diese etwas näher zu betrachten, da die „Säurekorrosion“ – so kann man summarisch diejenigen Korrosions-

vorgänge nennen, deren kathodische Teilreaktion zur Hauptsache aus einem Wasserstoffentladungsprozeß besteht – große Bedeutung hat.

Die Säurekorrosion kann außerdem unter bestimmten Bedingungen eine Wasserstoffversprödung induzieren. Wenn besondere Eingriffe die Kinetik der Wasserstoffreduktion, die bis zur Stufe der Bildung von molekularem Wasserstoff (Rekombination) abläuft, beeinflussen. Bei vielen Metallen ist eine beträchtliche Überspannung notwendig, um die Wasserstoffentwicklung einzuleiten. Zusätzlich kann die Aktivität von Metalloberflächen durch „Vergiftung“ mit Fremdstoffen verschlechtert werden. Bewußte Anwendung findet dieses Prinzip bei der Inhibition (z. B. Beizinhibitoren).

Eine Verminderung der Rekombinationsgeschwindigkeit führt in der Regel zu einer erhöhten Konzentration von H_{ad} an der Oberfläche, was ein vermehrtes Eindringen des diffusionsfähigen atomaren Wasserstoffs in das betreffende Metall zur Folge haben kann. Hierdurch besteht bei verschiedenen Metallen und Legierungen Versprödungsgefahr (vgl. Kap. 5). Eine genauere Betrachtung der einzelnen Schritte der kathodischen Reduktion von Wasserstoffionen zeigt: Das Wasserstoffion aus dem Dissoziationsprodukt des Wassers ($H_2O = H^+ + OH^-$) und von Säuren (z. B. $HCl = H^+ + Cl^-$) ist ein Proton, das nicht frei beständig ist und sich daher in wäßriger Lösung an ein Wassermolekül unter Bildung eines Hydroniumions anlagert:



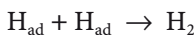
Das Hydroniumion kann man in vereinfachter Form auch als H^+ schreiben. Es muß zunächst aus dem Flüssigkeitsinnern an das Metall herandiffundieren. Diese Transportreaktion kann man folgendermaßen symbolisieren:



Hiermit soll angedeutet werden, daß sich das Hydroniumion jetzt unmittelbar an der Metalloberfläche befindet. Damit es zur Entladung kommen kann, muß das Elektron durch die Phasengrenze Metall/Elektrolyt hindurchtreten, man bezeichnet daher die Entladungsreaktion als Durchtrittsreaktion oder VOLMER-Reaktion:



Der Wasserstoff bleibt zunächst in atomarer Form an der Metalloberfläche adsorbiert. Für die Bildung von molekularem Wasserstoff gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder es lagern sich auf rein chemischem Weg zwei adsorbierte Wasserstoffatome zu einem weiterhin adsorbierten Wasserstoffmolekül zusammen, was man als Tafelreaktion bezeichnet:



oder es findet eine elektrochemische Reaktion zwischen einem adsorbierten Wasserstoffatom, einem Hydroniumion und einem Elektron statt, wofür die Bezeichnung HEYROVSKY-Reaktion üblich ist:



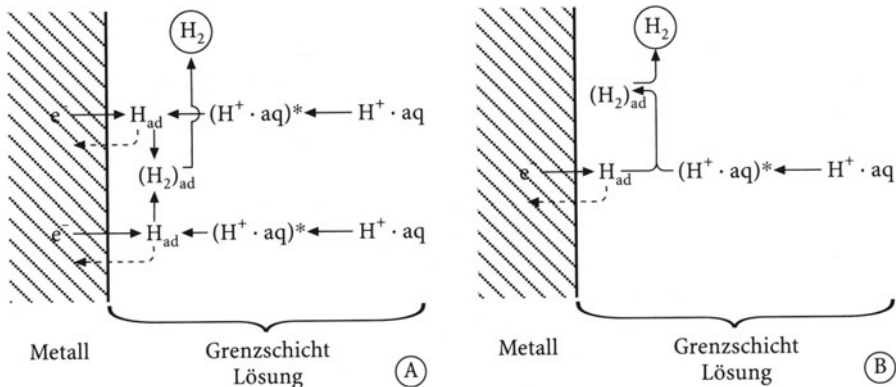
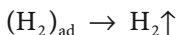


Abb. 2.16. Reaktionsschema der kathodischen Wasserstoffentwicklung: A) nach dem Tafelmechanismus, B) nach dem VOLMER-HEYROVSKY'schen Mechanismus. * = an Metalloberfläche. = Wasserstoffabsorption bei Hemmung der Rekombination zu H_2

Für die Bildung des adsorbierten molekularen Wasserstoffs gibt es also zwei Möglichkeiten: zweimal VOLMER-Reaktion und einmal Tafelreaktion oder einmal VOLMER-Reaktion und einmal HEYROVSKY-Reaktion (Abb. 2.16).

In jedem Fall folgt auf die Bildung von adsorbiertem molekularem Wasserstoff der Übergang der H_2 -Molekeln in die Gasphase, was durch die folgende Gleichung angedeutet werden soll:



Dieser Reaktionsschritt enthält u.U. mehrere unterscheidbare Einzelschritte. Z. B. wird an in Säure sich auflösenden Metallen gelegentlich beobachtet, daß die Wasserstoffblasen immer an einigen wenigen Stellen entstehen, an denen wohl die Blasenbildung energetisch begünstigt ist. Dann besteht die o.g. Reaktion aus einer Diffusion zu solchen Stellen mit nachfolgender Desorption. Bei sehr langsamer Wasserstoffentwicklung ist die Blasenbildung überhaupt unnötig, die Wasserstoffmolekeln können sich dann ausreichend schnell in der wäßrigen Phase lösen, in dieser zum Flüssigkeitsspiegel diffundieren und dort in die umgebende Gasphase desorbiert werden. Der Übergang von atomarem Wasserstoff in die Metallphase ist in Abb. 2.16 durch gestrichelte Pfeile angedeutet. Bei der später zu erörternden Wasserstoffversprödung wird hierauf zurückgekommen (vgl. Abschn. 5.1).

Die bei vielen Metallen zu beobachtende beträchtliche Überspannung der Wasserstoffentwicklung (bei Hg und Pb $> 0,5$ V) hat ihre Ursache in der Hemmung einer der genannten Teilreaktionen. Der langsamste Teilvorgang bestimmt die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion. Praktisch keine Hemmung tritt bei Pt auf – es besitzt damit die geringste Überspannung. Andere aktive Metalle sind Pd, Sr und Rh.

2.2.5

Sauerstoffüberspannung und Sauerstoffkorrosion

Die Säurekorrosion tritt in reiner Form nur in seltenen Fällen auf, weil sie voraussetzt, daß die angreifende Lösung völlig luftfrei ist. Dies ist aber in der Regel nicht der Fall, daher tritt auch in sauren Lösungen häufig ein zusätzlicher Elektrodenprozeß auf, dessen Bruttoreaktionsgleichung lautet:



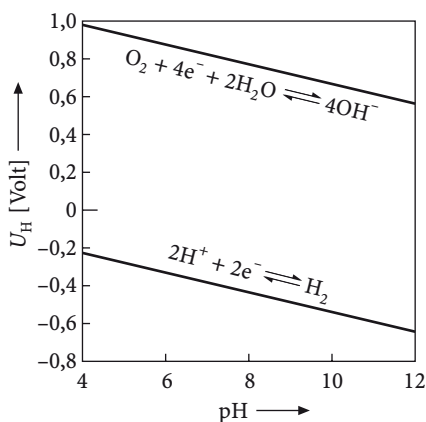
Das Hauptmerkmal dieses Korrosionsprozesses ist die Reduktion von gelöstem Sauerstoff unter Bildung von Hydroxydionen (OH^-). Weil das Gleichgewichtspotential über die Konzentration der OH^- -Ionen mit dem Ionenprodukt des Wassers fest verkoppelt ist – $(a_{\text{H}^+}) \cdot (a_{\text{OH}^-}) = K_{\text{W}} = 10^{-14}$ (25 °C) –, ist das Gleichgewichtspotential pH-abhängig. Das Standardpotential beträgt ca. 0,4 Volt bei 25 °C, einem Partialdruck des Sauerstoffes von 1 bar und der Aktivität der OH^- -Ionen = 1 ($a_{\text{OH}^-} = 1$ bedeutet $a_{\text{H}^+} = 10^{-14}$, dies entspricht pH = 14).

Die anderen Gleichgewichtspotentiale lassen sich mit der Nernst'schen Gleichung berechnen

$$U_{\text{H}} = U_{\text{H}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-} + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2}.$$

Eine Auswertung der Gleichung für $P_{\text{O}_2} = 1$ bar zeigt Abb. 2.17, in die zum Vergleich auch das Gleichgewichtspotential der Wasserstoffelektrode für $P_{\text{H}_2} = 1$ bar eingetragen ist. Man sieht, daß die Potentiallinien parallel laufen, und daß bei allen pH-Werten das Gleichgewichtspotential der Sauerstoffelektrode um mehr als 1,2 Volt größer ist als das der Wasserstoffelektrode. Diese Tatsache allein macht schon im Prinzip verständlich, warum die Anwesenheit von Sauerstoff die elektrochemische Korrosion in sehr vielen Fällen begünstigt: Ganz abgesehen davon, daß ein höheres Kathodenpotential die Potentialdifferenz und damit die Stromdichte im Lokalelement normalerweise ver-

Abb. 2.17. Gleichgewichtspotentiale für die Sauerstoff- und Wasserstoffelektrode



größert, werden nunmehr auch grundsätzlich anodische Zerstörungsprozesse möglich, deren Potentiale über dem der Wasserstoffkathode liegen und die deshalb beim Fehlen von Sauerstoff überhaupt nicht ablaufen können. Ein schönes Beispiel hierfür ist das Verhalten des Kupfers, das von Elektrolyten nur dann angegriffen wird, wenn Sauerstoff zugegen ist. Auf blanken Kupferflächen ist dabei der Metallverlust der Menge des kathodisch umgesetzten Sauerstoffes direkt proportional. Es bilden sich aber in der Praxis gewöhnlich ziemlich schnell oxidische Schutzschichten (bei Raumtemperatur meist aus Cu_2O , bei höheren Temperaturen meist aus CuO), die die Korrosion auf ein ungefährliches Maß beschränken. Nur wenn die Bildung solcher Schichten verhindert wird, kann die Sauerstoffkorrosion des Kupfers linear mit der Zeit fortschreiten.

Die Arbeitspotentiale der Sauerstoffelektrode sind in der Regel stark verschieden von ihrem Gleichgewichtspotential. Es tritt also eine merkliche Überspannung in Erscheinung, und zwar in fast allen praktischen Fällen als Konzentrationsüberspannung. Die hierbei ablaufenden Vorgänge sind verhältnismäßig einfach zu deuten: An den Kathoden wird Sauerstoff verbraucht, wobei eine Verarmung der Kathodengrenzschicht an Sauerstoff eintritt. Wenn der Kathodenprozeß weiterlaufen soll, muß Sauerstoff aus dem Elektrolyten nachgeführt werden. Wieviel Sauerstoff also elektrochemisch umgesetzt werden kann, das legt gleichzeitig die Korrosionsgeschwindigkeit fest, hängt von der Geschwindigkeit der Sauerstoffnachlieferung ab, die diffusionsgesteuert ist. Sie wird bestimmt:

1. Vom Diffusionskoeffizienten, der mit steigender Temperatur größer wird,
2. vom Unterschied der Sauerstoffkonzentration an der Metalloberfläche und im Angriffsmittel, der mit wachsendem Sauerstoffgehalt der Lösung größer wird und
3. von der Dicke der Grenzschicht, die von der Art der Flüssigkeitsbewegung abhängt und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten geringer ist als bei niedrigen.

Die je Zeit- und Flächeneinheit an die Kathode diffundierende Sauerstoffmenge ist dem Diffusionskoeffizienten und dem Unterschied der Sauerstoffkonzentration direkt, der Dicke der Grenzschicht hingegen umgekehrt proportional. Eine Temperaturerhöhung und eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Elektrolyten haben daher eine Erhöhung der Korrosionsstromdichte zur Folge. Ein Anwachsen der Grenzschichtdicke vermindert hingegen die Stromdichte. Die damit festgestellte Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Flüssigkeitsbewegung hat für die Praxis wichtige Konsequenzen, auf die später noch eingegangen werden soll.

Das Auftreten einer Konzentrationsüberspannung bei der Sauerstoffkorrosion spiegelt sich sehr deutlich in der kathodischen Überspannungskurve wieder. Wie aus Abb. 2.12 hervorgeht, tritt im Verlauf der Kurve eine Grenzstromdichte auf, kenntlich durch die Parallelität der kathodischen Teilstromkurve zur Potentialachse (Diffusionsgrenzstromdichte). In diesem Bereich kann die Stromdichte nur dann weiter gesteigert werden, wenn die zur Verfügung

stehende O_2 -Konzentration erhöht wird. Dem Bild ist außerdem das Verhalten von Kupfer gegenüber angreifenden O_2 -haltigen Lösungen zu entnehmen.

Liegen die an Metallen sich einstellenden Korrosionspotentiale (Mischpotentiale) im Bereich des Diffusionsgrenzstromes, erkennt man, daß es für diesen Bereich keine Potentialabhängigkeit der Korrosionsstromdichte gibt. Gerade diese Tatsache ist es, die zu der Schlußfolgerung berechtigt, daß im Normalfall die Stärke der Sauerstoffkorrosion allein durch die Sauerstoffdiffusion zur Kathode bestimmt wird und daß andere Dinge hierauf nur einen untergeordneten Einfluß haben. Insbes. hat hier der pH-Wert der Lösung nicht die große Bedeutung, die ihm in der Praxis oft zugemessen wird.

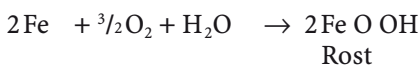
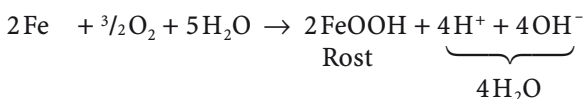
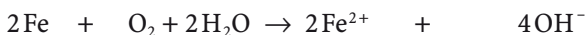
Wie die Gleichung



zeigt, wird an Stellen mit überwiegend kathodischem Elektrodenprozeß eine Alkalisierung durch Anreicherung von Hydroxydionen eintreten, was sich z. B. an der Rotfärbung von Phenolphthalein zeigt. Verwendet man noch Kaliumhexacyanoferrat (III) als Indikator für Eisen(II)-Ionen, so kann man im Falle einer korrodierenden Eisenprobe die anodischen und kathodischen Stellen herausfinden. Legt man z. B. einen Eisennagel in eine mit den beiden genannten Indikatoren versetzte Gelatine-Lösung, so beobachtet man nach einiger Zeit an Kopf und Spitze des Nagels eine Blaufärbung infolge Bildung von Berliner Blau, in der Nagelmitte dagegen eine Rotfärbung. Der Versuch zeigt, daß im wesentlichen an den mechanisch bearbeiteten Stellen der anodische Prozeß abläuft, wohingegen der kathodische Prozeß mit der Hydroxydionenbildung räumlich getrennt davon in der Nagelmitte stattfindet.

Die räumliche Trennung der beiden Einzelvorgänge bei der Sauerstoffkorrosion geht auch aus der Beobachtung hervor, daß sich unter einem Salzwassertropfen auf einer Eisenoberfläche ein Rostring in einiger Entfernung vom äußeren Rand des Salzwassertropfens bildet und nicht an der Stelle des geringsten Sauerstoffangebots. Die in Lösung gegangenen Eisenionen treffen dann bei ihrer Diffusion direkt mit Hydroxydionen zusammen oder bilden über Hydrolysereaktionen schwerlösliches Eisenhydroxid, das unter Sauerstoffaufnahme in Rost übergeht und sich absetzt (Abb. 2.18).

Der Vorgang kann vereinfacht folgendermaßen formuliert werden:



Durch Migration der Natriumionen zu den negativen Hydroxydionen des Kathodenbereichs und der Chlorionen zu den an der Anode in Lösung gehenden

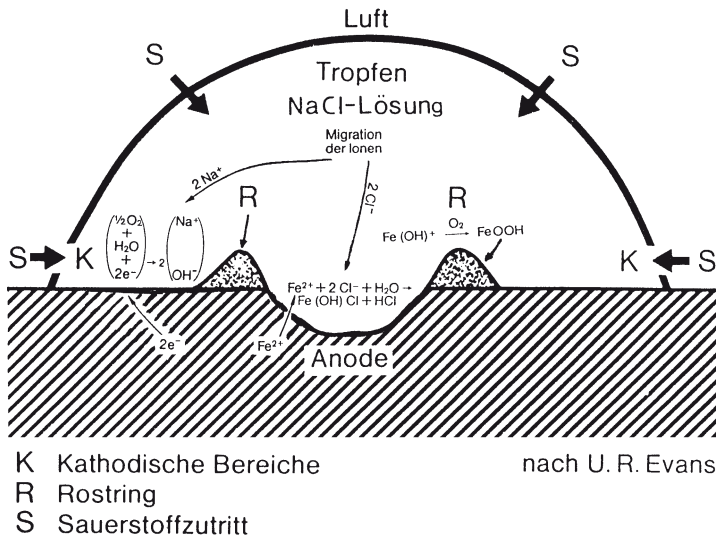
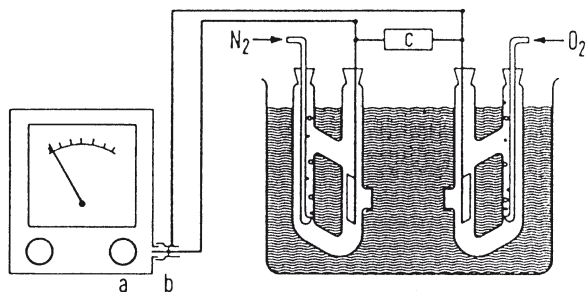


Abb. 2.18. Belüftungselement (Tropfenmodell)

Eisenionen, ein Vorgang der aus Gründen der Elektroneutralität einsetzt, werden die Kathodenbereiche alkalisch und der im Zentrum liegende Anodenbereich durch die einsetzende Hydrolyse angesäuert. Es entsteht letztlich ein pH-Element. Daß eine unterschiedliche Belüftung einer Metalloberfläche die Ausbildung von Lokalelementen zur Folge hat, konnte Evans schon mit Hilfe einer einfachen Versuchsanordnung zeigen. Ein entsprechender Modellversuch ist in Abb. 2.19 dargestellt.

Während die N_2 -begaste Fe-Elektrode korrodiert wird, findet an der O_2 -begasten Fe-Elektrode kein Angriff statt. Der eigentliche Effekt besteht in einer Inibierung des anodischen Prozesses (im Bereich der Lokalkathode) durch die Bildung von OH^- -Ionen. Daher ist der Begriff Belüftungselement etwas irreführend, da die Elementbildung bei diesem Korrosionsprozeß eine Folge der pH-Änderung ist. Dies läßt sich leicht nachweisen, denn in genügend gepufferten Lösungen tritt keine Elementbildung auf.

Abb. 2.19. Prinzipschaltbild eines Belüftungselementes
a Bereichsschalter des Millivoltmeters; b Eingang mit Innenleiter und Abschirmung; c Kurzschlußwiderstand (nach U. R. Evans: J. INST. Met. 30, 239) (1923)



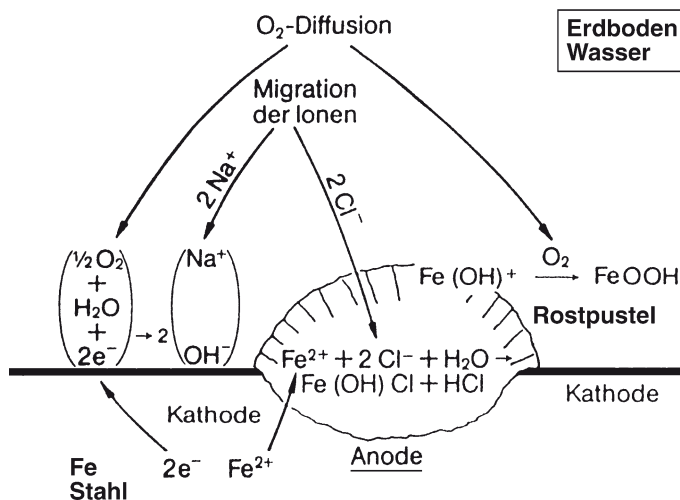


Abb. 2.20. Schematische Darstellung der Vorgänge beim Belüftungselement (nach Schwenk)

Das Tropfenmodell eines Belüftungselementes in Abb. 2.18 enthält auch die durch elektrochemische Überführung der Ionen der Salzlösung an getrennten Anoden- und Kathodenflächen sich einstellenden pH-Differenzen und beleuchtet damit die Wirkung von Anionen und Kationen gelöster Salze auf die Korrosionsgeschwindigkeit der anodischen Bezirke von Lokalelementen. In Wässern und in Erdböden treten häufig Belüftungselemente auf, bei denen die Wirkung gelöster Salze zu ausgeprägten Rostpusteln auf den Anodenflächen führen, wie in Abb. 2.20 schematisch dargestellt ist.

2.2.6

Einfluß von Deckschichten

In vielen Korrosionssystemen wird die Korrosionsgeschwindigkeit von Transportvorgängen bestimmt, weil die eigentlichen Phasengrenzreaktionen im allgemeinen wenig gehemmt sind. Korrosionsbeständigkeit, d.h. Einstellung einer so niedrigen Korrosionsgeschwindigkeit, daß die Gebrauchstauglichkeit eines Bauteiles für die vorgesehene Betriebs- oder Einsatzzeit gewährleistet ist, läßt sich von der Werkstoffseite her nur dann erreichen, wenn Metalle und Legierungen eingesetzt werden, deren Reaktionsgeschwindigkeit in einem gegebenen Angriffsmittel so verlangsamt werden kann, wie es die Praxis erfordert.

Hier hilft uns die Natur selbst, und zwar dadurch, daß viele unserer gebräuchlichen Metalle und Legierungen über die entstehenden Korrosionsprodukte Deckschichten ausbilden, die durch Bremsung oder beinahe völliger Unterbindung der Korrosionsreaktionen eine Schutzwirkung ausüben. Uralte Kupferdächer mit türkisfarbiger Patina – so nennt man volkstümlich die sich durch atmosphärische Einwirkung ausbildende Schicht aus Oxiden und

basischen Sulfaten bzw. Carbonaten – zeugen von der Wirksamkeit solcher Schutzschichten. Besondere Schutzqualitäten entwickeln die sog. Passivschichten, das sind sehr dünne oxidische Schichten (2–10 nm), die sich bei manchen Metallen bei Einwirkung oxidierend wirkender Angriffsmittel spontan auf den Oberflächen ausbilden und diese porenfrei und dicht abdecken. Leicht passivierbare Metalle sind beispielsweise Titan, Aluminium, Tantal und Chrom, die schon unter atmosphärischen Bedingungen passiv werden, während Eisen dies nur in bestimmten Medien tut. Ohne zusätzliche elektrochemische Nachhilfe gelingt die Passivierung von unlegierten Stählen nur in konzentrierter Salpetersäure sowie in heißen konzentrierten Nitrat- und Alkalihydroxidlösungen.

Eine für die Praxis besonders wichtige Entdeckung machte man zu Beginn dieses Jahrhunderts. Man stellte fest, daß eine FeCr-Legierung mit ca. 13 % Cr ähnliche Passivitätseigenschaften aufweist wie das Chrom selbst. Dies war die Geburtsstunde des nichtrostenden Stahles, dessen erster Vertreter, ein 18/8-CrNi-Stahl, 1912 der Fa. Krupp patentiert wurde. Heute umfaßt diese Gruppe eine große Anzahl von ferritischen, martensitischen, ferritisch-austenitischen und austenitischen Stählen unterschiedlichster Zusammensetzung.

Abb. 2.21 zeigt anhand einer anodischen Stromdichte-Potential-Kurve den Vorgang der Passivierung. Beim Passivierungspotential fällt der Korrosionsstrom plötzlich auf sehr kleine Werte ab und bleibt dann über einen größeren Potentialbereich konstant.

Obwohl der Passivzustand eine hervorragende Rolle für den Werkstoffeinsatz in der Praxis spielt, ist bei lokaler Zerstörung der Schutzschicht mit einer örtlichen Korrosion (Lokalelement) zu rechnen, die infolge der Elektronenleitfähigkeit der Passivschichten (Ausnahme bei Aluminium) eine recht hohe Geschwindigkeit erreichen kann.

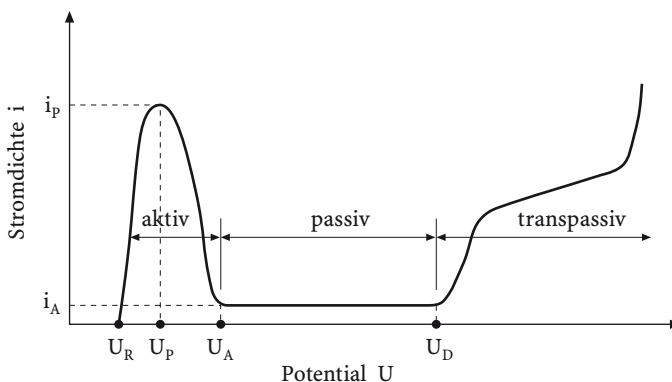


Abb. 2.21. Passivierung. Anodische Stromdichte-Potential-Kurve eines passivierbaren Chromstahles unter den Bedingungen der Säurekorrosion (schematisch). U_A : Aktivierungspotential; U_P : Passivierungspotential; U_D : transpassives Durchbruchpotential; U_R : Ruhepotential; i_A : passive Auflösungsstromdichte; i_p : Passivierungsstromdichte

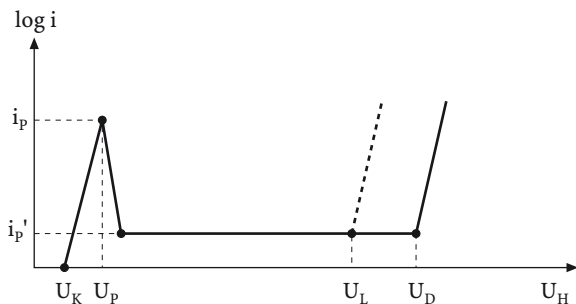


Abb. 2.22. Einschränkung des Passivbereiches durch am Lochfraßpotential U_L einsetzende Lochkorrosion. Lage von U_L wird bestimmt durch: Chloridkonzentration, pH-Wert, Temperatur und Strömung. Schematische Strom-Spannungs-Kurve eines passivierbaren Metalles. U_K = Korrosionspotential; U_P = Passivierungspotential; U_L = Lochfraßpotential; U_D = Durchbruchpotential; i_P = Passivierungsstromdichte; i_P' = passive Reststromdichte

Durch Heterogenität des Werkstoffgefüges (Ausscheidungen, Einschlüsse) kann die Deckschichtbildung an bestimmten Oberflächenbezirken unterbleiben, zum anderen sind bestimmte Anionen, besonders die Chloride, in der Lage, eine örtliche Zerstörung von Passivschichten zu bewirken. In beiden Fällen entstehen aktive Metallanoden inmitten einer passiven Fläche, was im ersten Fall zur Korrosion bestimmter Gefügebereiche und im zweiten Fall zu Lochkorrosion führt.

Solche Vorgänge sind durch kritische Potentialbereiche oder Grenzpotentiale gekennzeichnet. Deren Messung ist in der Korrosionspraxis für die Einsatzfähigkeit der Werkstoffe unter bestimmten Betriebsbedingungen ein bedeutendes Kriterium der Werkstoffauswahl (vgl. Abb. 2.22).

Die bei örtlicher Korrosion entstehenden Lokalelemente sind über das Metall elektrisch kurzgeschlossen und damit vollständig polarisiert. Eine Ausheilung durch Repassivierung wird durch Absinken des pH-Wertes im Anodenraum verhindert, das dadurch zustande kommt, daß dort freie Säure entsteht, und zwar durch Hydrolyse der Salze, die aus den bei der Korrosion entstehenden Metallionen und den Anionen des Angriffsmittels gebildet werden, $Me^{n+} + H_2O = Me(OH)^{(n-1)+} + H^+$.

Mit dieser Änderung der Elektrolytzusammensetzung verbunden ist eine zusätzliche Säurekorrosion (Abb. 2.23).

Dieser Hydrolyseprozeß spielt bei allen örtlich ablaufenden Korrosionsvorgängen (Lochkorrosion, Spaltkorrosion, Spannungs- und Schwingungsrißkorrosion) eine entscheidende Rolle. Er führt immer dann zu einer zusätzlichen Säurekorrosion, wenn ein Austausch der Elektrolytlösung im Anodenraum mit dem äußeren Gesamtelektrolyten eingeschränkt ist.

Der Nachweis der bei örtlicher Korrosion durch Hydrolyse im Bereich der Anode eintretenden Säurekorrosion mit Wasserstoffentwicklung läßt sich durch ein einfaches in Abb. 2.24 wiedergegebenes Experiment nachweisen. Vergleicht man die Wasserstoffpermeation* durch eine Scheibe aus 25/20-

* Zur Meßtechnik siehe Abb. 5.37.

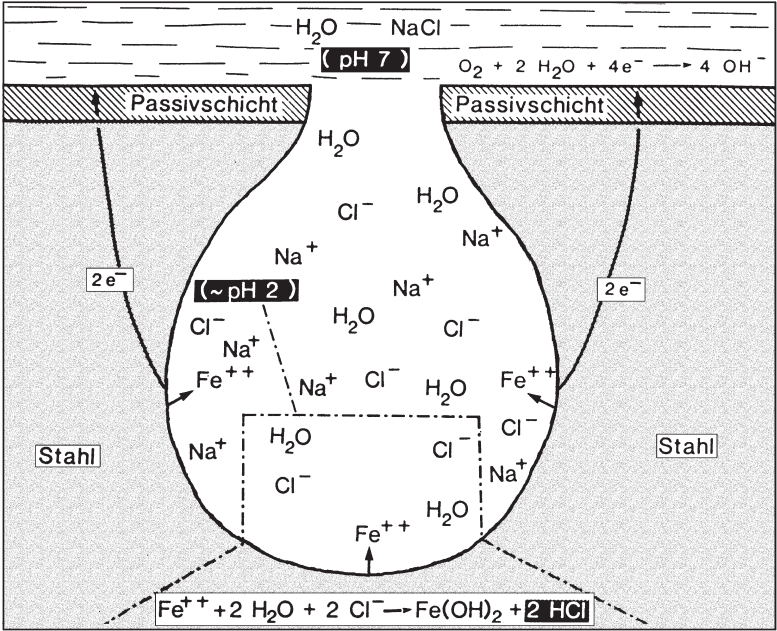


Abb. 2.23. Schematische Darstellung der Hydrolyse-Reaktion im Anodenraum (Absenkung des pH-Wertes) bei örtlicher Korrosion (Lochkorrosionselement)

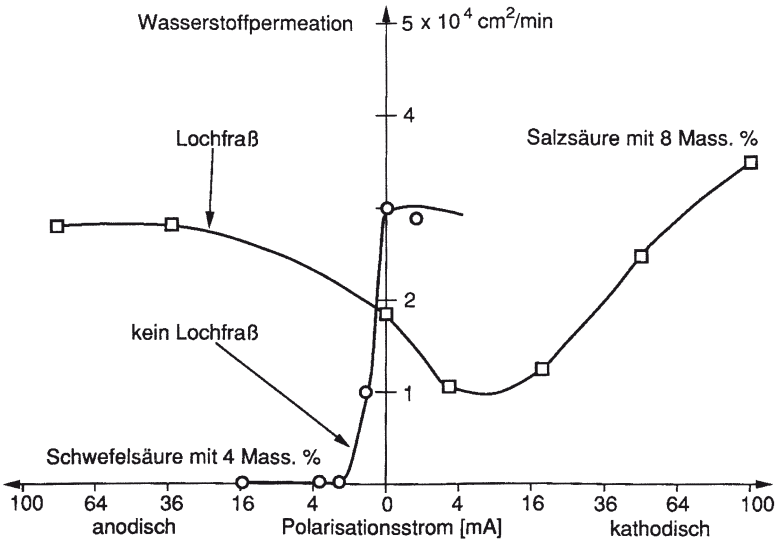


Abb. 2.24. Wasserstoffpermeation durch einen 25/20-CrNi-Stahl in Abhängigkeit vom Polarisationsstrom und dem Vorliegen von Lochkorrosion (nach JH Shively, RF Hehemann u. AR Troiano, Corrosion 23 (1967), 215)

CrNi-Stahl bei einseitiger Lochkorrosion in Salzsäure mit derjenigen bei flächiger Korrosion in Schwefelsäure beim freien Korrosionspotential und in Abhängigkeit anodischer und kathodischer Polarisationsströme, wird bei Lochkorrosionsbedingungen mit zunehmender anodischer Polarisation und damit verstärkter Auflösung am Lochgrund auch die Hydrolyse gesteigert, wodurch die Säurekorrosion und damit auch die Wasserstoffpermeation zunimmt. Dagegen führt die anodische Polarisation in Schwefelsäure zur Passivierung des Stahles und damit zum Stillstand der Korrosion. Bei kathodischer Polarisation wird die Wasserstoffpermeation im Falle der Lochkorrosion durch Verminderung der Auflösung zunächst verringert, bevor die kathodische Wasserstoffentwicklung eine deutliche Zunahme bewirkt.

Besondere Merksätze der elektrochemischen Korrosion

Der pH-Wert eines wäßrigen Angriffsmittels wird durch kathodische Teilreaktionen beeinflusst,

- die Sauerstoffreduktion produziert Hydroxidionen, was zur Entstehung von Wandalkalität und Förderung von Deckschichtbildung führt,
- die Reduktion von Hydroniumionen vermindert den Säuregehalt (Erhöhung des pH-Wertes).

Im Gegensatz hierzu kann durch Hydrolyse der anodischen Reaktionsprodukte der pH-Wert abnehmen:



Hierdurch tritt Ansäuerung auf, was zur Behinderung von Deckschichtbildung in anodischen Bereichen von Metalloberflächen führt.

Stofftransport und Lösungsvermögen für Korrosionsprodukte sind wesentliche Eigenschaften der Elektrolytlösung für die elektrolytische Korrosion.

Außer festen Stoffen können Gase in Elektrolytlösungen gelöst sein und an Korrosionsreaktionen teilnehmen. Die Löslichkeit wird vom Partialdruck des Gases über der Lösung nach dem Henry'schen-Gesetz bestimmt, es besteht daher eine Druckabhängigkeit der Korrosionsreaktion. Ansonsten sind alle Reaktionen temperaturabhängig.

Die anhand der Nernst'schen-Gleichung aus den Konzentrationen der Reaktionspartner errechenbaren Gleichgewichtspotentiale kennzeichnen das thermodynamische Gleichgewicht einer elektrochemischen Phasengrenzreaktion einer Einfachelektrode.

Das Ruhepotential (Korrosionspotential) ist dagegen eine Funktion der kinetischen Eigenschaften von zwei Elektrodenreaktionen. Die kinetischen Eigenschaften eines Systems Elektrode/Elektrolytlösung werden durch Strom-Potential-Kennlinien (Strom-Potential-Kurve) beschrieben. Für jede Elektrodenreaktion gibt es eine Teilstromdichte-Potential-Kurve. Durch Addition entsteht aus ihnen die Summenstromdichte-Potential-Kurve, $I(U) = I_A(U) - I_K(U)$. Ihr Abszissenschnittpunkt ist das Ruhepotential U_R .

Die $I(U)$ -Funktion einer Elektrodenreaktion informiert über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion.

Charakteristische Kurventypen:

- Tafel-Gerade,
- potentialunabhängiger Grenzstrom,
- Ohm'sche Gerade.

Die von der Stromdichte abhängige Differenz $U(I) - U_R$ heißt Polarisation. Der Abstand vom Gleichgewichtspotential $U(I) - U^\circ$ bei einer Einfelektrodenreaktion wird als Überspannung bezeichnet.

Literatur zu Kapitel 2

- DIN-Taschenbuch 219: Korrosion, Korrosionsprüfung, Korrosionsschutz. Beuth-Verlag, Berlin
- Evans UR (1923) J Inst Met 30:239
- Hamann CH, Vielstich W (1975 und 1981) Elektrochemie I und II, Taschentext 41 und 42, Verlag Chemie Physik Verlag, Weinheim
- Heitz E (1968) Werkst Korrr 19:773–781
- Heitz E, Schwenk W (1976) Werkst Korrr 27:241–245
- Kaesche H (1966 und 1979) Die Korrosion der Metalle. Springer, Berlin Heidelberg New York
- Kaesche H (1970) Z Metallk 61:94–101
- Korrosionsschutz durch Information und Normung (1988) Kommentar zum DIN-Taschenbuch 219, Wulf Fischer Hrg., Verlag Irene Kuron, Bonn
- Rahmel A, Schwenk W (1977) Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, Verlag Chemie, Weinheim New York
- Stern M, Geary AL (1957) J Electrochem Soc 104:56–63
- Vetter KJ (1961) Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg
- Wagner C, Traud W (1938) Z Elektrochem Angew Phys Chem 44:391–402

Korrosionsschadenkunde

Wendler-Kalsch, E.; Gräfen, H.

1998, XII, 602 S. 451 Abb., 50 Abb. in Farbe., Hardcover

ISBN: 978-3-642-30430-9