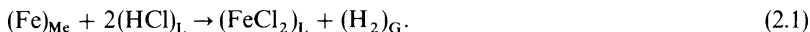


2 Korrosionsreaktionen und Korrosionsprodukte

Erste Voraussetzung für die genauere Untersuchung der Korrosionsprozesse ist die Kenntnis der chemischen Reaktionsgleichung, nach der die Korrosion abläuft. Davon werden hier, mit einigen Verallgemeinerungen, nur einige wenige als typische Beispiele vorgestellt.

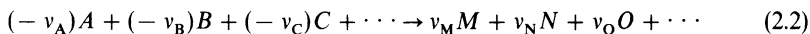
Der übersichtlichste Fall ist die Auflösung von Metallen in wäßrigen Säurelösungen unter Abscheidung von gasförmigem Wasserstoff, ohne Bildung fester Korrosionsprodukte. So lösen sich große Mengen Zink oder Eisen in Salzsäurelösung klar auf, da sowohl die Chloride als auch die Oxide oder Hydroxide dieser beiden Metalle in verdünnten Säuren leicht löslich sind. Die chemische Reaktionsgleichung lautet für die Auflösung z. B. von reinem Eisen in Salzsäurelösung



Hier steht Fe für metallisches Eisen, H_2 für gasförmigen Wasserstoff, HCl bzw. FeCl_2 für gelöste Salzsäure bzw. gelöstes Eisenchlorid. Diese Phasenzugehörigkeit der Reaktionspartner ist durch Indizes Me für Metall, L für Lösung und G für Gasphase eigens angegeben. Diese besondere Indizierung, für chemische Reaktionen zwischen verschiedenen Phasen im Prinzip immer nützlich, wird in den folgenden Kapiteln nicht konsequent beibehalten, weil sie wiederum leicht zur unübersichtlichen Häufung der Indizes führt. Der Pfeil \rightarrow gibt an, daß unterstellt wird, die Reaktion liefе im ganzen wie angeschrieben von links nach rechts, die Geschwindigkeit der Hinreaktion (wie angeschrieben von links nach rechts) überwiege also jedenfalls die Geschwindigkeit der Rückreaktion (wie angeschrieben von rechts nach links). Soll offenbleiben, in welcher Richtung der Bruttoumsatz läuft, tritt an die Stelle des Pfeils \rightarrow das Symbol \rightleftharpoons , mit halben Pfeilen \rightarrow bzw. \leftarrow für die Richtung der Hin- bzw. der Rückreaktion. Soll das chemische Gleichgewicht angedeutet werden, also genau gleich schnelle Hin- und Rückreaktion, so tritt an die Stelle der Pfeile oder Halbpfeile das Gleichgewichtszeichen $=$.

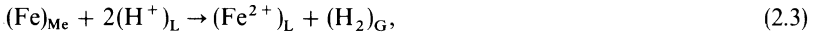
Allgemein bezeichnet man eine Reaktionsgleichung wie die angeschriebene, die die Anfangsprodukte mit den Endprodukten in ihren stöchiometrischen Verhältnissen verknüpft, als *Bruttoreaktionsgleichung*. Ihre Kenntnis ist für die Diskussion der Thermodynamik eines Korrosionsvorgangs unerläßlich, während in diesem Zusammenhang Details des Reaktionsablaufs, also z. B. das Auftreten einer oder mehrerer Zwischenverbindungen, wie etwa des atomaren Wasserstoffs, nicht bekannt zu sein brauchen.

In einer allgemeinen Formulierung lautet die Gleichung einer Bruttoreaktion, in deren Verlauf chemische Stoffe A, B, C, . . . sich zu anderen chemischen Stoffen M, N, O, . . . umsetzen:



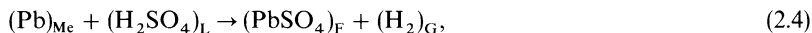
Die *stöchiometrischen Koeffizienten* ν der Reaktionsgleichung sind nach der mit Gl. (2.2) festgelegten Schreibweise für die Ausgangsprodukte negative, für die Endprodukte positive Zahlen, d. h. $(-\nu_A)$ ist positiv. Die Gleichung besagt, daß $(-\nu_A)$ Teilchen, also $(-\nu_A)$ Molekeln bzw. Atome, bzw. Ionen des Stoffes A , $(-\nu_B)$ Teilchen des Stoffes B usw. zu ν_M Teilchen des Stoffes M , ν_N Teilchen des Stoffes N usw. reagieren. Da die chemische Mengeneinheit, das Mol, stets dieselbe *Avogadrosche Zahl* von $6,023 \cdot 10^{23}$ Teilchen eines Stoffes bezeichnet, gilt die Bruttoreaktionsgleichung ebenso für den in Molen des betreffenden Stoffes berechneten Umsatz. Als Einheit des Umsatzes wählt man den *Formelumsatz*, d. h. den Umsatz bei einmaligem Ablauf der angeschriebenen Reaktion. Handelt es sich wie bei den Korrosionsvorgängen um heterogene Reaktionen, so sind die $A, B, C \dots M, N, O \dots$ noch durch ihre Phasen-Indizes ergänzt zu denken.

Die in Gl. (2.1) benutzte Formulierung der Bruttoreaktion von metallischem reinen Eisen mit wäßriger Salzsäure macht noch keinen Gebrauch vom tatsächlichen Zustand des in Wasser gelösten Eisenchlorids und der in Wasser gelösten Salzsäure. Beide Stoffe gehören zur Klasse der starken Elektrolyte, die bei nicht zu hoher Konzentration als praktisch vollständig in gelöste Ionen dissoziiert anzunehmen sind. Statt Gl. (2.1) kann man deshalb auch schreiben:

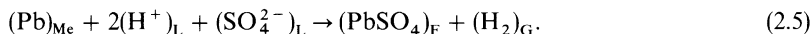


weil sich die Chlorionen aus der Bruttoreaktionsgleichung herausheben. Auch solche Formulierungen deuten allerdings den tatsächlichen Zustand der Reaktionspartner nur sehr summarisch an. Man kann in der Schreibweise weitergehen und z. B. berücksichtigen, daß die Fe^{2+} -Ionen hydratisiert vorliegen, also eine Hülle von komplexartig gebundenen Wassermolekeln in der Elektrolytlösung mit-schleppen, und statt Fe^{2+} das Symbol $\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{x_1}$ setzen, das den tatsächlichen Zustand der Fe^{2+} -Ionen in saurer Lösung besser wiedergibt. Für die gelösten H^+ -Ionen wäre bei ebenso detaillierter Schreibweise statt des Symbols H^+ zu setzen: $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{x_2}$ (hydratisiertes „Hydronium“-Ion). Dann tritt auch Wasser, $(\text{H}_2\text{O})_{\text{L}}$, als Reaktionspartner auf. Entsprechend wäre auch zu berücksichtigen, daß das Kristallgitter der festen Eisenphase nicht mit neutralen Atomen Fe besetzt ist, sondern mit Eisenteilchen, die aus ihrer Elektronenhülle Elektronen an das quasi-freie Elektronengas des Metalls abgegeben haben. Handelt es sich ferner bei einem gelösten Stoff um einen sogenannten schwachen Elektrolyten wie z. B. Essigsäure, so liegen neben dissoziierten Teilchen in der Lösung auch undissoziierte vor. Dann ist anzugeben, ob z. B. mit $(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{L}}$ die gelöste Essigsäure in ihrem tatsächlichen Lösungszustand gemeint wird, also in der Gesamtheit undissoziierter und dissoziierter Teilchen, oder nur der undissoziierte Anteil. Ebenso kann $(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{L}}$ je nach Vereinbarung allein für undissoziierte gelöste H_2SO_4 -Teilchen stehen oder aber für dies und H^+ -, SO_4^{2-} - und HSO_4^- -Ionen. Ferner hydrolysiert z. B. das Fe^{3+} -Ion in nicht hinreichend saurer Lösung zu $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ - und $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ -Ionen, so daß dann jeweils festgelegt werden muß, was mit dem Symbol $(\text{Fe}^{3+})_{\text{L}}$ gemeint ist. Im ganzen erkennt man den stark vereinfachenden Charakter der in Gl. (2.1), oder auch der in Gl. (2.3) gewählten Schreibweise einer Gesamtreaktion, bei der nicht nur Einzelheiten des Reaktionsablaufs, sondern auch Einzelheiten des Zustands der reagierenden Teilchen übergangen werden.

In anderen Fällen, die in der Technik interessieren, treten auch bei der Säurekorrosion unter Wasserstoffentwicklung feste Korrosionsprodukte auf. So ist z. B. das Bleisulfat schwerlöslich, so daß die Reaktion von Blei mit Schwefelsäurelösung sehr bald zum festen Bleisulfat führt. Dann lautet die Bruttoreaktionsgleichung (mit dem Symbol F für „Feststoff“):



bzw.



Die für die Praxis wichtigste Korrosionsreaktion mit Bildung eines festen Korrosionsproduktes ist die Reaktion des Eisens mit dem Sauerstoff der Luft in Gegenwart von kondensiertem Wasser, also das Rosten des Eisens. Die Reaktion folgt im wesentlichen der Gleichung



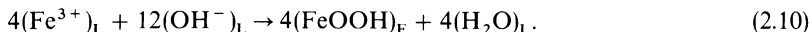
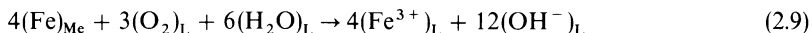
Über die Einzelheiten des Reaktionsablaufs können von vornherein verschiedene Angaben gemacht werden: Zunächst nimmt an der eigentlichen chemischen Reaktion nicht der Sauerstoff in der Gasphase $(\text{O}_2)_{\text{G}}$ teil, sondern gelöster Sauerstoff $(\text{O}_2)_{\text{L}}$. Dem chemischen Umsatz ist daher der Transport von Sauerstoff in die Lösung vorgelagert. Dieser Vorgang läßt sich als Reaktionsgleichung wie folgt anschreiben:



Darauf folgt der Umsatz nach



Auch die letztere Gleichung werden wir als eine Bruttoreaktionsgleichung bezeichnen. Über den Mechanismus des Rostens läßt sich noch mehr aussagen: Es ist das Eisenoxid zwar schwer löslich, aber nicht völlig unlöslich. Deshalb entstehen zunächst gelöste Kationen $(\text{Fe}^{3+})_{\text{L}}$, die dann mit Hydroxyionen $(\text{OH}^-)_{\text{L}}$ reagieren. Diese Auflösung und Wiederabscheidung des Eisens bewirkt, daß eine porige, durchlässige Rostschicht entsteht, die den weiteren Fortschritt der Reaktion nur wenig hemmt. Ausgeschrieben lautet diese weitere Unterteilung der Reaktion:



Die nachgelagerte Ausfällung von Rost nennen wir ebenso im allgemeinen Sinn eine Reaktion wie die vorgelagerte Absorption von Sauerstoff aus der Gasphase. Solche in der Bruttoreaktion aufeinanderfolgenden Einzelreaktionen sollen als *Teilschritte* der Bruttoreaktion bezeichnet werden. Während eines Reaktionsteilschrittes wird jeweils ein Ausgangsprodukt des folgenden Teilschrittes gebildet. Demgegenüber bezeichnen wir als *Teilreaktionen* einer Bruttoreaktion solche Einzelreaktionen, die nicht im angegebenen Sinn aufeinanderfolgen, sondern die

parallel verlaufen und unterscheiden z. B. die Teilreaktion der Metalloxydation und die Teilreaktion der Sauerstoffreduktion oder der Wasserstoffabscheidung, Inwiefern eine solche Aufteilung sinnvoll ist, bleibt dabei noch dahingestellt (vgl. Kap. 4).

Ebenso ist auch anzunehmen, daß die Bruttoreaktion Gl. (2.5) der Bildung von Bleisulfat durch die Folge der Teilschritte



zustande kommt. Im Verlaufe dieser Reaktion entsteht aber oft eine so dichte Schicht von Bleisulfat, daß die Korrosion weitgehend zum Stillstand kommt. Eine solche Deckschicht wird sinngemäß als *Schutzschicht* bezeichnet.

Im komplizierteren Falle des Rostens des Eisens ist der skizzierte Reaktionsablauf nach Gln. (2.9) und (2.10) noch in kürzere Teilschritte weiter zu unterteilen, bevor die Bruttoreaktion wirklich in Elementarakte zerlegt ist. Zum Beispiel bilden sich unter den gewöhnlichen Bedingungen des Rostens vermutlich zunächst Fe^{2+} -Ionen, die nachträglich zu Fe^{3+} -Ionen aufoxidiert werden. Auch wird sich ein Fe^{3+} -Ion sicherlich nicht in einem einzelnen Elementarakt mit 3 OH^- -Ionen zu einer FeOOH - und einer H_2O -Molekel umsetzen, vielmehr ist schrittweise Hydrolyse, Bildung noch gelöster Polybasen usw., anzunehmen. Die vollständige Formulierung der Bruttoreaktionsgleichung verlangt außerdem die Angabe der kristallographischen Modifikation des festen Reaktionsproduktes. In dieser Hinsicht bereitet der Fall des Rostens des Eisens besondere Schwierigkeiten. So kommt im Rost zwar überwiegend das rhombisch kristallisierte α - FeOOH vor („Goethit“), jedoch daneben auch das ebenfalls rhombisch kristallisierte γ - FeOOH („Lepidokrokotit“), das wasserfreie Oxid sowohl als trigonal kristallisiertes α - Fe_2O_3 („Hämatit“), wie auch als kubisch kristallisiertes γ - Fe_2O_3 („Maghämīt“). Dabei sind Goethit und Hämatit thermodynamisch stabiler als Lepidokrokotit und Maghämīt, so daß das eigentliche Endprodukt unter den ersteren beiden Oxiden zu suchen ist, wobei z. Z. nicht feststeht, ob nicht Hämatit stabiler ist als das tatsächlich häufigste Korrosionsprodukt Goethit. Schließlich ist anzumerken, daß der Eisenrost neben Oxiden und Hydroxiden je nach den Angriffsbedingungen auch andere Verbindungen enthalten wird, in schwefelsäurehaltiger Industrieluft z. B. basische Eisensulfate, in Meeresnähe Chloride, u. dgl.

Derartige Details des Reaktionsablaufs können für die Beständigkeit eines Metalls namentlich gegenüber dem Angriff der feuchten Luft bedeutsam sein, wenn etwa bestimmte Modifikationen von Korrosionsprodukten die erwünschte Eigenschaft haben, auf der Metalloberfläche verfilzte Kriställchen zu bilden, die schützende Deckschichten erzeugen, andere mehr dazu neigen, grobkörnige schlecht schützende Schichten zu bilden. Oder es mögen Beimengungen anderer Verbindungen eine undurchlässige Deckschicht von Korrosionsprodukten erzeugen. Durch relativ geringfügige Änderungen der Angriffsbedingungen kann sich unter solchen Umständen die Korrosionsgeschwindigkeit auf die Dauer stark verändern. Im Falle des Eisens oder auch der unlegierten Stähle spielt dies zwar keine große Rolle, da die Rostschicht normalerweise ohnehin einen ungenügenden

Schutz bietet, so daß besondere Schutzmaßnahmen, nämlich meistens Anstriche, fast immer erforderlich sind. Eine Ausnahme machen die sogenannten witterungsbeständigen Stähle, legiert mit einigen Zehntel Prozent Kupfer, Nickel und Chrom. Diese entwickeln an feuchter Luft im Laufe einiger Jahre oft eine gleichmäßige und so dichte Rostschicht, daß die weitere Abrostung vernachlässigbar wird.

Interessant ist in diesem Zusammenhang das Verhalten von Zink, Cadmium und Kupfer, die alle normalerweise ohne besonderen zusätzlichen Schutz dem Angriff der feuchten Atmosphäre ausgesetzt werden. Wie noch zu zeigen, ist namentlich Zink ein Metall, das in Abwesenheit von Schutzschichten keine ausreichende Korrosionsbeständigkeit besitzt. Das Metall neigt an Luft zur Bildung gut schützender Schichten basischer Karbonate, kann aber unter manchen Bedingungen versagen, und zwar allein dadurch, daß die Korrosionsprodukte lose und porig anfallen. Etwas anders verhält sich Kupfer, bei dessen bekannter Patina es sich ebenfalls um basische Karbonate handelt, die eine schützende Deckschicht bilden, das aber aus später zu erörternden Gründen auch ohne Schutzschicht nur langsam korrodiert wird.

Die genaue Formulierung der Bruttogleichung einer Korrosionsreaktion kann unter solchen Umständen im Einzelfall eine schwierige Aufgabe werden. Für die Erörterung der Theorie der Korrosion ist dies jedoch so lange von untergeordneter Bedeutung, als Details des Einflusses der Struktur und der Morphologie fester Korrosionsprodukte auf die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs außer Betracht bleiben.

Literatur

Eine kritische Durchsicht der verstreuten Literatur über die Zusammensetzung fester Korrosionsprodukte gibt Meyer, H. J.: *Werkstoffe u. Korrosion* 15, 653 (1964), auf die ausgedehnten Untersuchungen der Korrosionsprodukte des Zinks durch Feitknecht, W.: *Corr. Sci.* 7, 629 (1967) sei hingewiesen. Neuerdings beschrieb Grauer, W.: *Werkstoffe u. Korrosion* 32, 113, 837 (1980) detailliert die Korrosionsprodukte der Metalle Magnesium, Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Aluminium und Eisen. Im übrigen sind die festen Korrosionsprodukte der Metalle im vielbändigen, laufend ergänzten *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie* (Berlin, Heidelberg, New York: Springer) mit abgehandelt.

Die Korrosion der Metalle
Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle
Probleme

Kaesche, H.

2011, X, 555 S. 341 Abb., Hardcover

ISBN: 978-3-642-18427-7