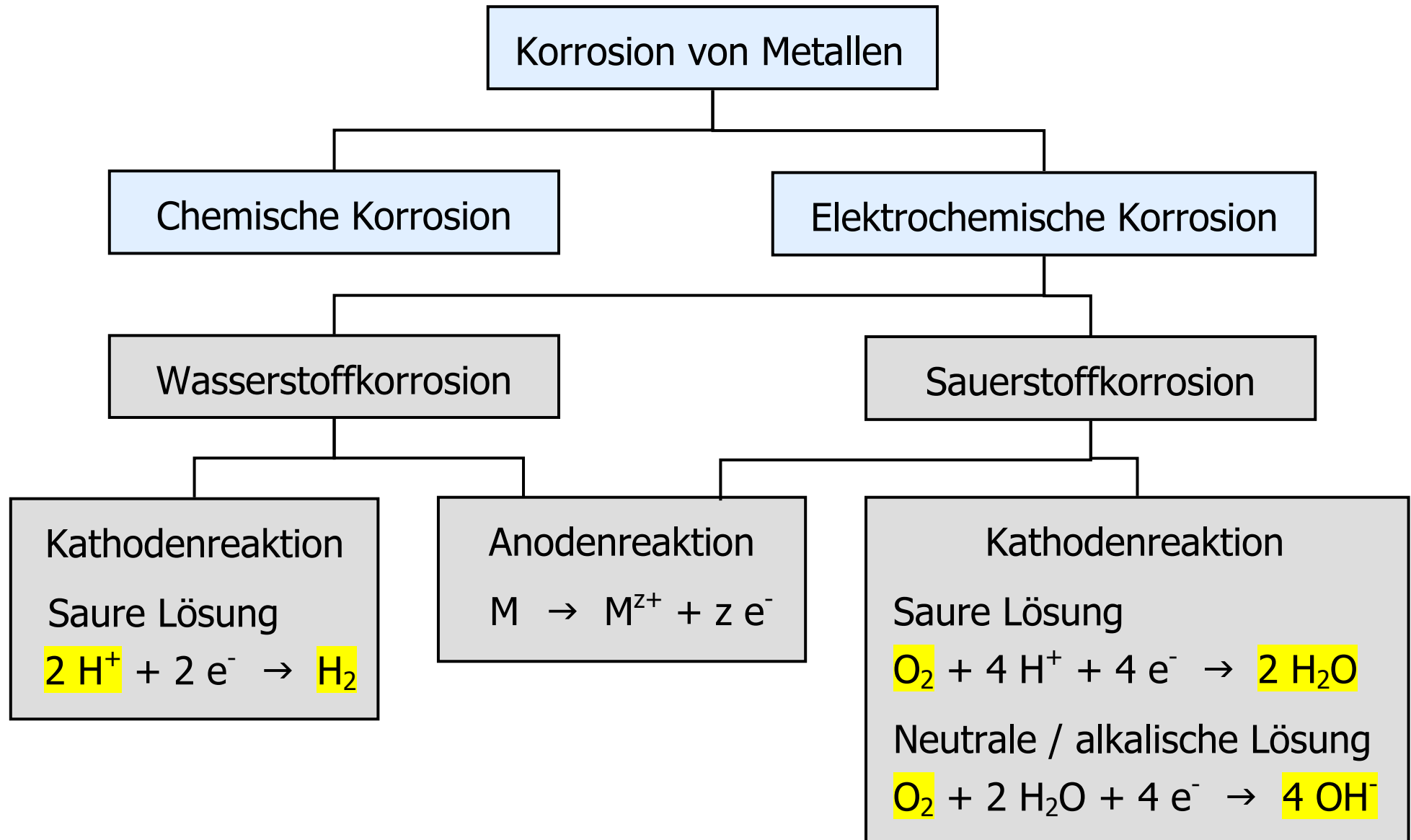


## 7.1 Metallkorrosion

- Veränderung eines metallischen Werkstoffs durch Reaktion mit seiner Umgebung (lat. *corrodere* = zernagen, zerfressen)
- Unterscheidung **elektrochemische Korrosion** und chemische Korrosion
- Beeinträchtigungen der Funktion → Substanzverlust, Festigkeitsverlust, Volumenzunahme
- positiver Einfluss auf die Nutzbarkeit durch Bildung schützender Überzüge (Fe, Cu, Zn, Al)
- Wirkung korrosiver Medien → Wasser, Gase, Säuren, Basen, Salze
- Begriff "**Rosten**" ausschließlich für Korrosionsvorgänge an Stahl
- Erosion als mechanische Zerstörung und Abtragung durch Wasser, Eis und Wind

# Übersicht über die Korrosionstypen



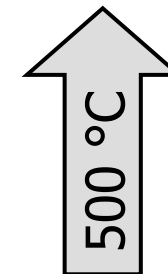
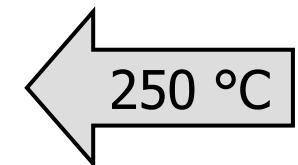
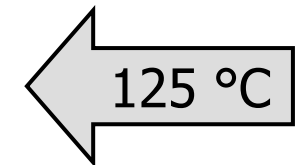
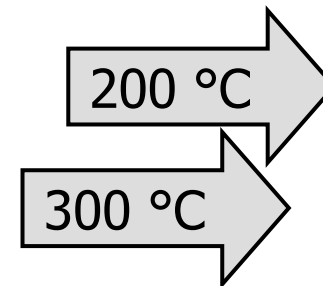
- Chemische Korrosion

- Oberflächenreaktion mit heißen, trockenen Gasen
- Anlassen = Wärmebehandlung von Stahl u. a. Metallen, z. B. zum Abbau von Spannungen (bis 550 °C)<sup>1)</sup>
- mit Sauerstoff bilden sich dünne Oxidschichten
- Anlauffarben (Anlassfarben) durch Interferenz
- Zunder → Bereiche mit erhöhtem Korrosionsrisiko

### Anlassfarben

Stahl

Kupfer



<sup>1)</sup> z. B. nach dem Härten von Stahl durch Glühen und Abschrecken

- Elektrochemische Korrosion

- von weitaus größerer technischer Bedeutung
- Ausbildung von **Korrosionselementen** auf metallischen Oberflächen
- **anodischer Bereich**, an dem sich das Metall auflöst (Korrosion, Oxidation)
- **kathodischer Bereich**, an dem freigesetzte Elektronen verbraucht werden (Reduktion)
- positive **Potenzialdifferenz** zwischen anodischem und kathodischem Bereich
- Anode und Kathode sind elektrisch (über das Metall) und elektrolytisch leitend verbunden (durch Elektrolyt)

Kathodischer Reduktionsvorgang im Korrosionsprozess

- **Sauerstofftyp**
- **Wasserstofftyp**

Art und Umfang des jeweiligen Kathodenprozesses abhängig von

- O<sub>2</sub>-Konzentration
- pH-Wert

# Normalspannungsreihe der Metalle und kathodische Reduktion (Potentiale in V)

$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}$	$\text{H}_2\text{O} \text{H}_2$	$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	$2\text{H}^+ \text{H}_2$	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	$\text{O}_2 \text{OH}^-$	$\text{O}_2 \text{H}_2\text{O}$
- 2,36	- 1,66	- 0,76	- 0,44	- 0,41	- 0,13	0	+ 0,34	+ 0,82	+ 1,23
				pH = 7		pH = 0		pH = 7	pH = 0

unedel

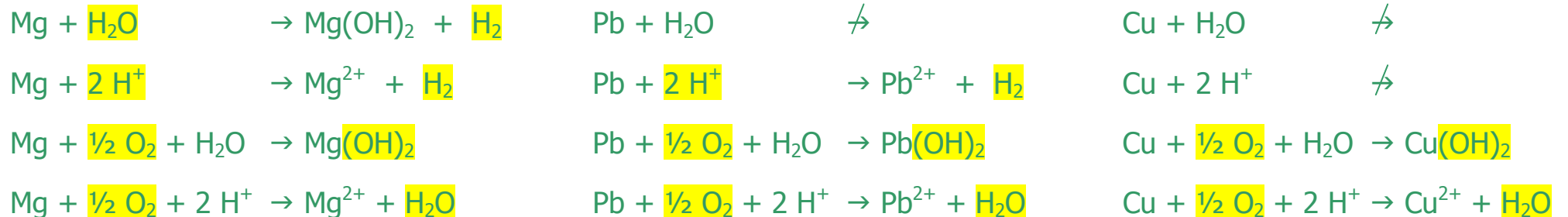
edel



Oxidierbarkeit (Korrosion)



Korrosion von Metallen entsprechend der Normalspannungsreihe (exemplarisch):



## Korrosionsneigung der Metalle

Sehr unedle Metalle → Potenzial unter - 0,4 V

z. B. Na, Mg, Be, Al, Ti und Fe

korrodieren in neutralen wässrigen Lösungen auch bei Abwesenheit von Sauerstoff.

Unedle Metalle → Potenzial zwischen - 0,5 V und 0 V

z. B. Cd, Co, Ni, Sn und Pb

können in neutralen wässrigen Lösungen in Gegenwart von Sauerstoff, in Säuren auch bei Abwesenheit von Sauerstoff unter Wasserstoffentwicklung korrodieren

Halbedle Metalle → Potenzial zwischen 0 V und + 0,7 V

z. B. Cu, Hg und Ag

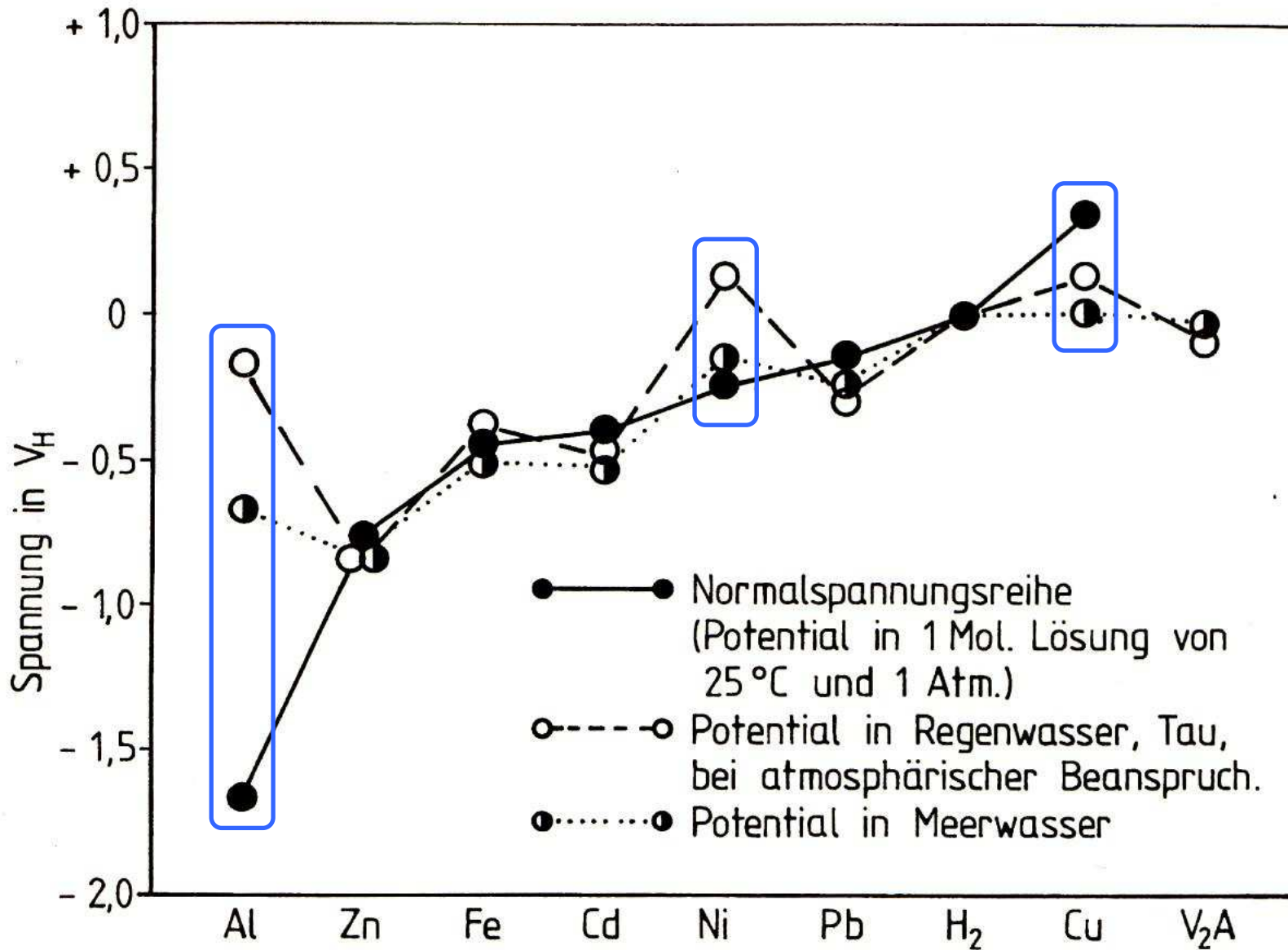
können in allen Lösungen nur in Gegenwart von Sauerstoff korrodieren

Edelmetalle → Potenzial über + 0,7 V

z. B. Pd, Pt und Au

sind im allgemeinen stabil

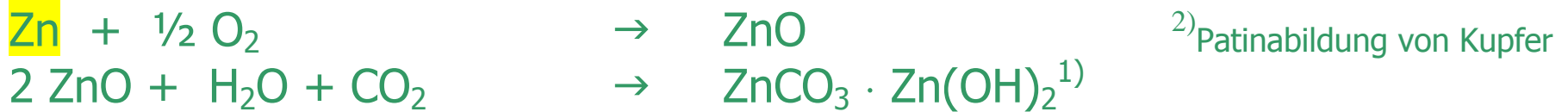
# Normalspannungsreihe und praktische Spannungsreihe<sup>1)</sup> (Nürnberg, 1995)



- 1) Berücksichtigung
- schützende Überzüge
  - Korrosionsprodukte
  - praxisnahe Medien
  - Überspannung<sup>2)</sup>
  - andere Phänomene

<sup>2)</sup>z. B. Überspannung von Wasserstoff → keine Auflösung von Eisen in Wasser!

## Passivierung unter atmosphärischen Bedingungen



<sup>2)</sup> Patinabildung von Kupfer



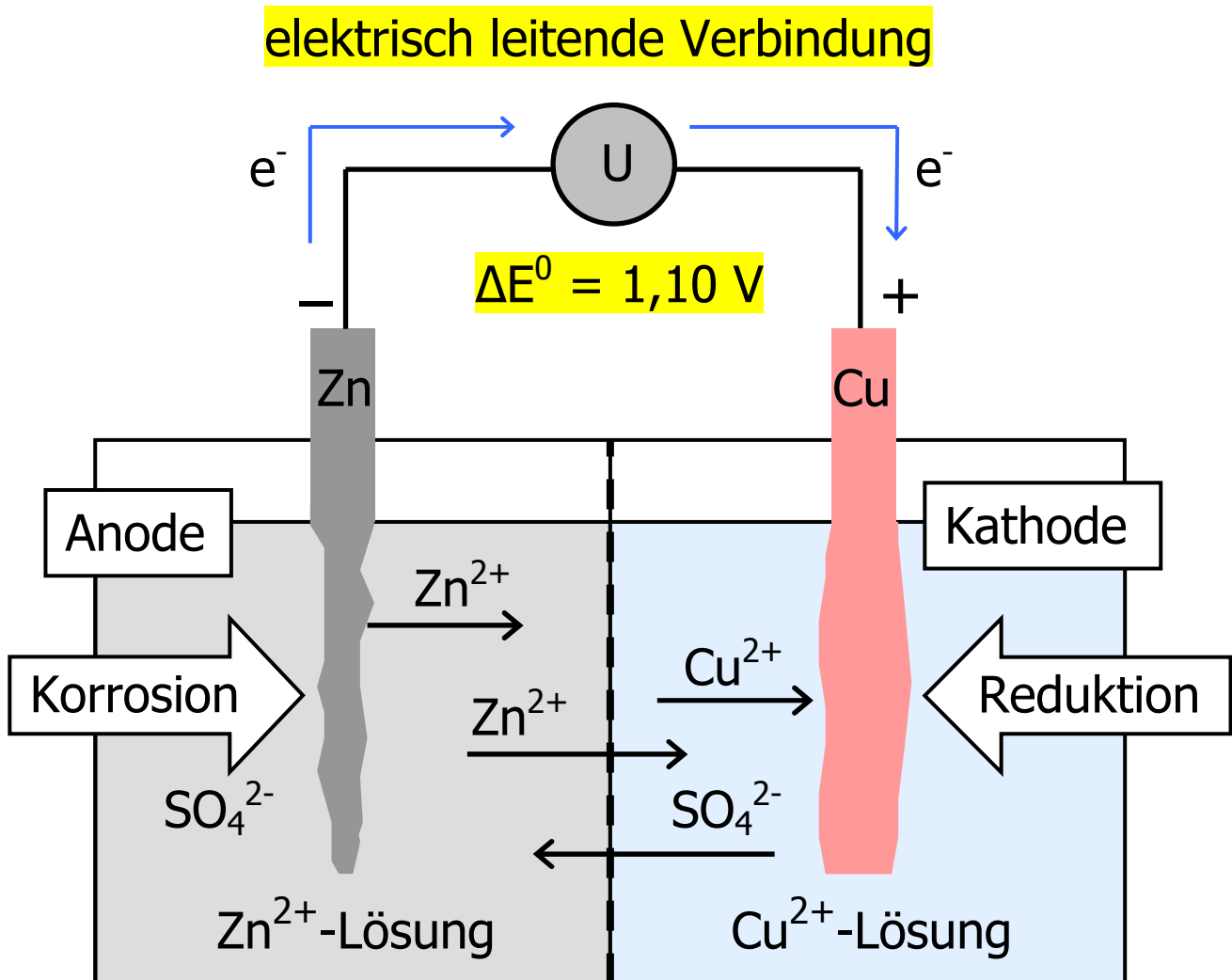
<sup>1)</sup> dunkelgrau, nicht passiv bei Ausschluss von CO<sub>2</sub>

<sup>3)</sup> voluminöses FeO(OH) ohne Schutzwirkung (Abplatzen), Passivierung von Eisen unter bestimmten Bedingungen jedoch möglich (s. Rosten)



- Kontaktkorrosion oder Bimetallkorrosion

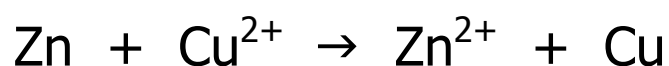
## Galvanische Daniell-Zelle als Korrosionselement



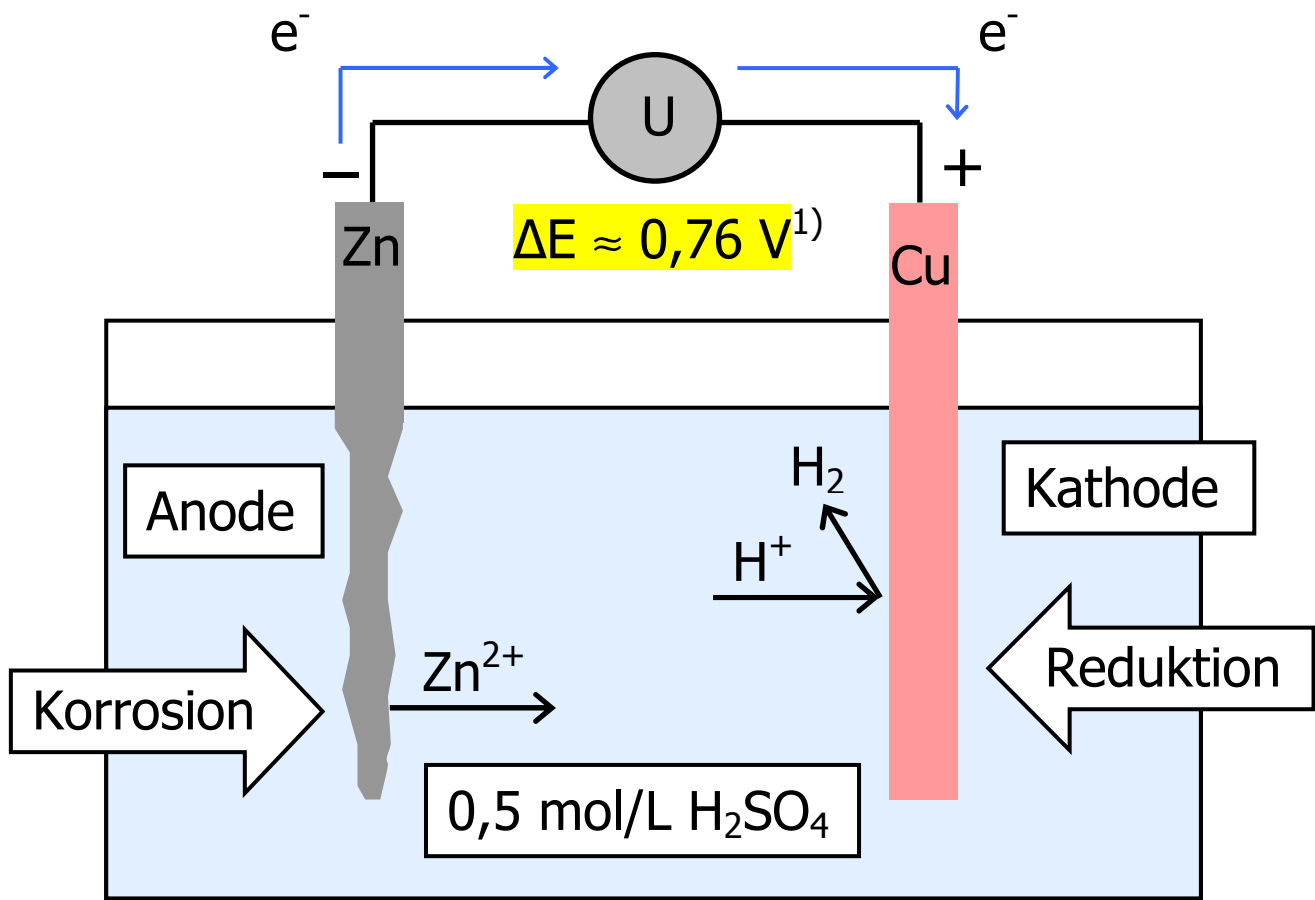
$$E^0(\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V} \quad E^0(\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ V}$$

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode})$$

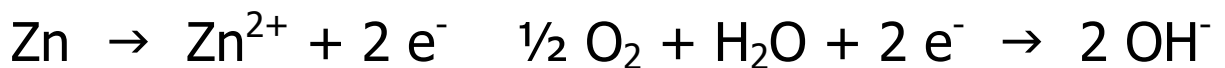
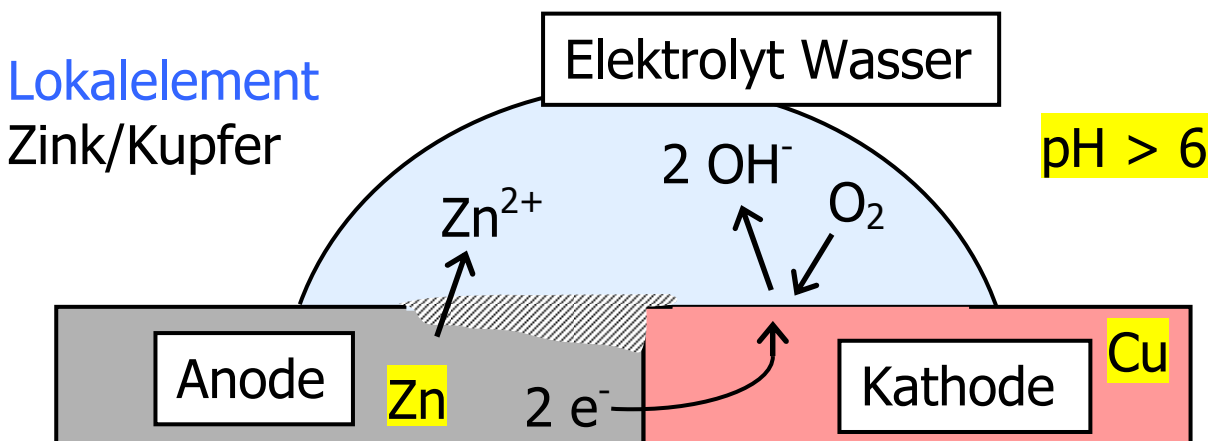
$$\Delta E^0 = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,1 \text{ V}$$



# Das Voltaelement als Korrosionselement



<sup>1)</sup> an Luft  $\Delta E \approx 0,9 \text{ V}$

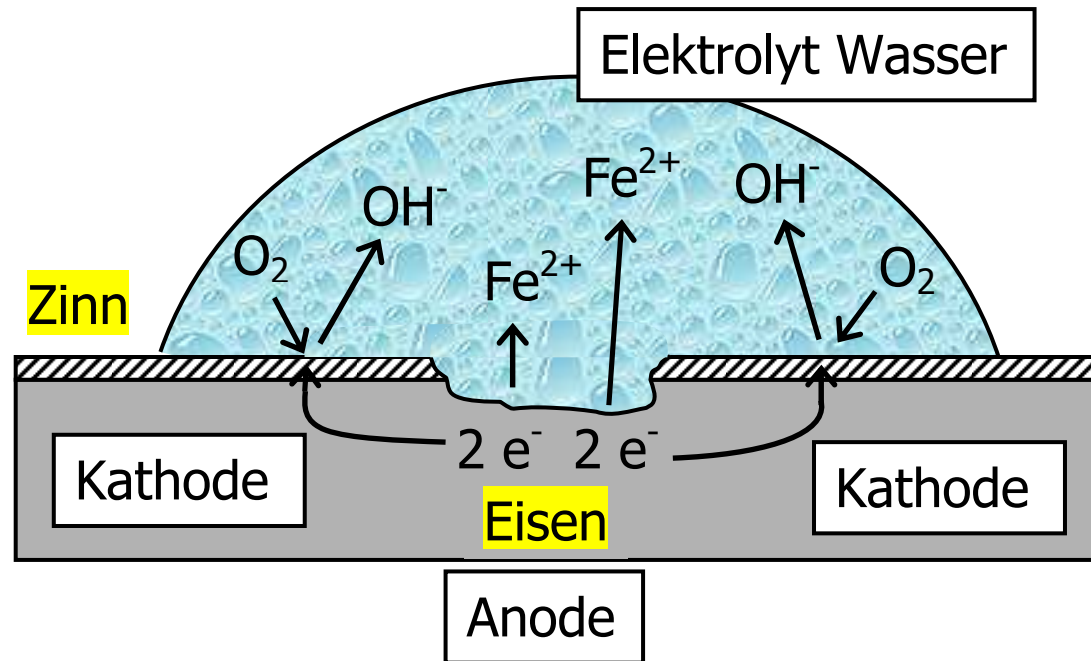


- anodische Auflösung von Zink (Korrosion)
- Elektronen wandern zur Kathode, Aufladung
- kathodische Reduktion von  $\text{O}_2$

## Kontaktkorrosion\_1

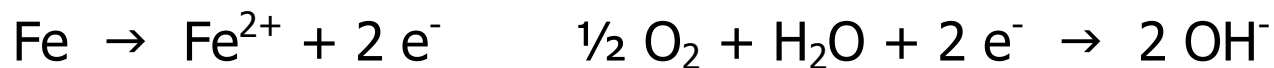
Lokalelement Eisen/Zinn, Sauerstofftyp **pH > 6**

→ Korrosion an verzinnemtem Stahlblech (Weißblech)



- anodische Auflösung von Eisen (Korrosion)
- Elektronen wandern zur Kathode (Aufladung)
- kathodische Reduktion von O<sub>2</sub> (Beispiel Sauerstoffkorrosion)

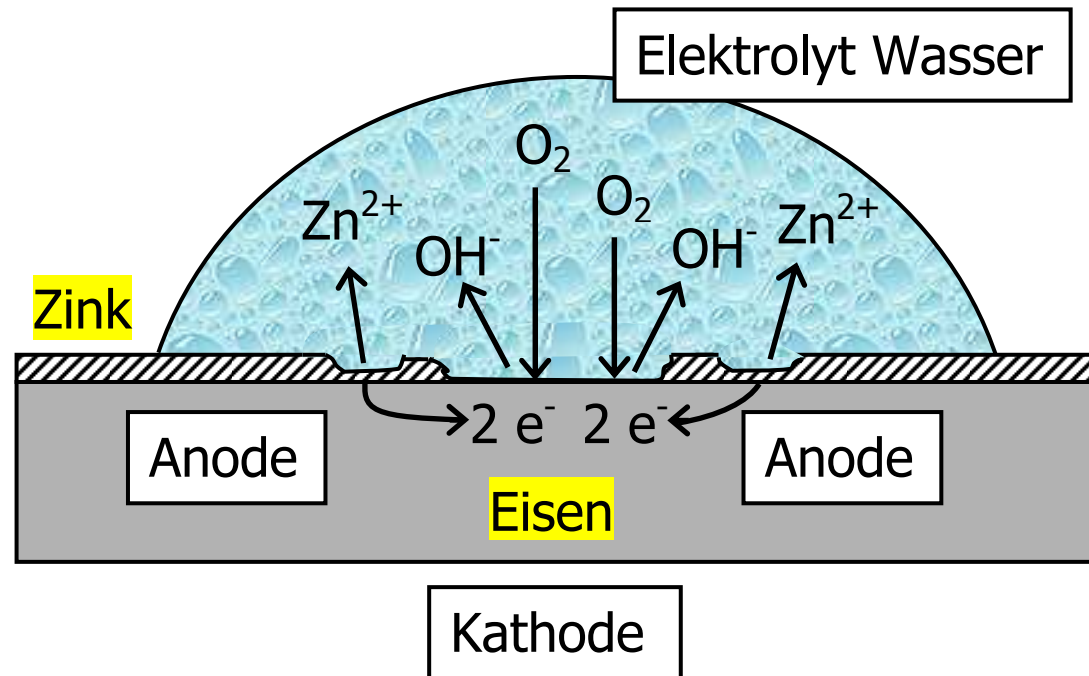
$$E^0(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0,44 \text{ V} < E^0(\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}) = -0,14 \text{ V}$$



## Kontaktkorrosion 2

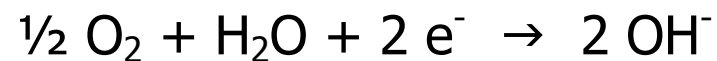
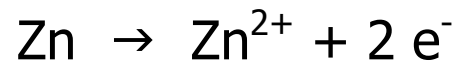
Lokalelement Eisen/Zink, Sauerstofftyp pH > 6

→ Korrosion an verzinktem Stahlblech



- anodische Auflösung von Zink (Korrosion)
- Elektronen wandern zur Kathode (Aufladung)
- kathodische Reduktion von O<sub>2</sub> (Beispiel Sauerstoffkorrosion)

$$E^0(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ V} < E^0(\text{Fe}|\text{Fe}^{2+}) = -0,44 \text{ V}$$



- Rosten von Eisen

- Für das Rosten von Eisen sind Sauerstoff und Wasser notwendig. Fehlt eine der Komponenten, findet praktisch keine Korrosion statt.
- Rost, chemisch  $\text{FeO(OH)}$ , ist porös und haftet schlecht. Es schützt nicht vor weiterem Angriff, bewirkt also **keine Passivierung** der Oberfläche!
- Eine **Passivierung** erfolgt in der Regel in
  - Wasserrohren aus Gusseisen und Stahl → "Kalk- Rost-Schutzschicht" aus  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  (Einbindung von  $\text{FeCO}_3$ )
  - Beton bei hohen pH-Werten ( $\text{pH} > 11$ ) durch Ausbildung einer dichten Oxidschicht → Passivschicht von Stahl
  - ab einem Chromgehalt ca. 13 M.-%<sup>1)</sup>
- Salze beschleunigen den Korrosionsvorgang durch die
  - Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyts
  - Aufhebung der Polarisation an der Anode
  - Bildung löslicher Fe(III)-Komplexe.  
(Auflösung bzw. keine Entstehung von  $\text{FeO(OH)}$ )

<sup>1)</sup>Nürnberger, 1995

## Kalk-Rost-Schutzschichten auf der Oberfläche von Eisenwerkstoffen

- Korrosivität in Wässern wird durch Art und Menge der gelösten Inhaltsstoffe (Sauerstoff, CO<sub>2</sub>, Carbonathärte, Chloride), Temperatur und Fließgeschwindigkeit die Korrosivität.
- Ausbildung von Kalk-Rost-Schutzschichten in sauerstoffhaltigen, nicht zu weichen, fließenden Wässern (Wasserleitungsrohre)

### Wasserrohr

$$c(\text{O}_2) > 3 \text{ mg/L}$$

$$K_{S\ 4,3}^{1)} > 2 \text{ mmol/L}$$

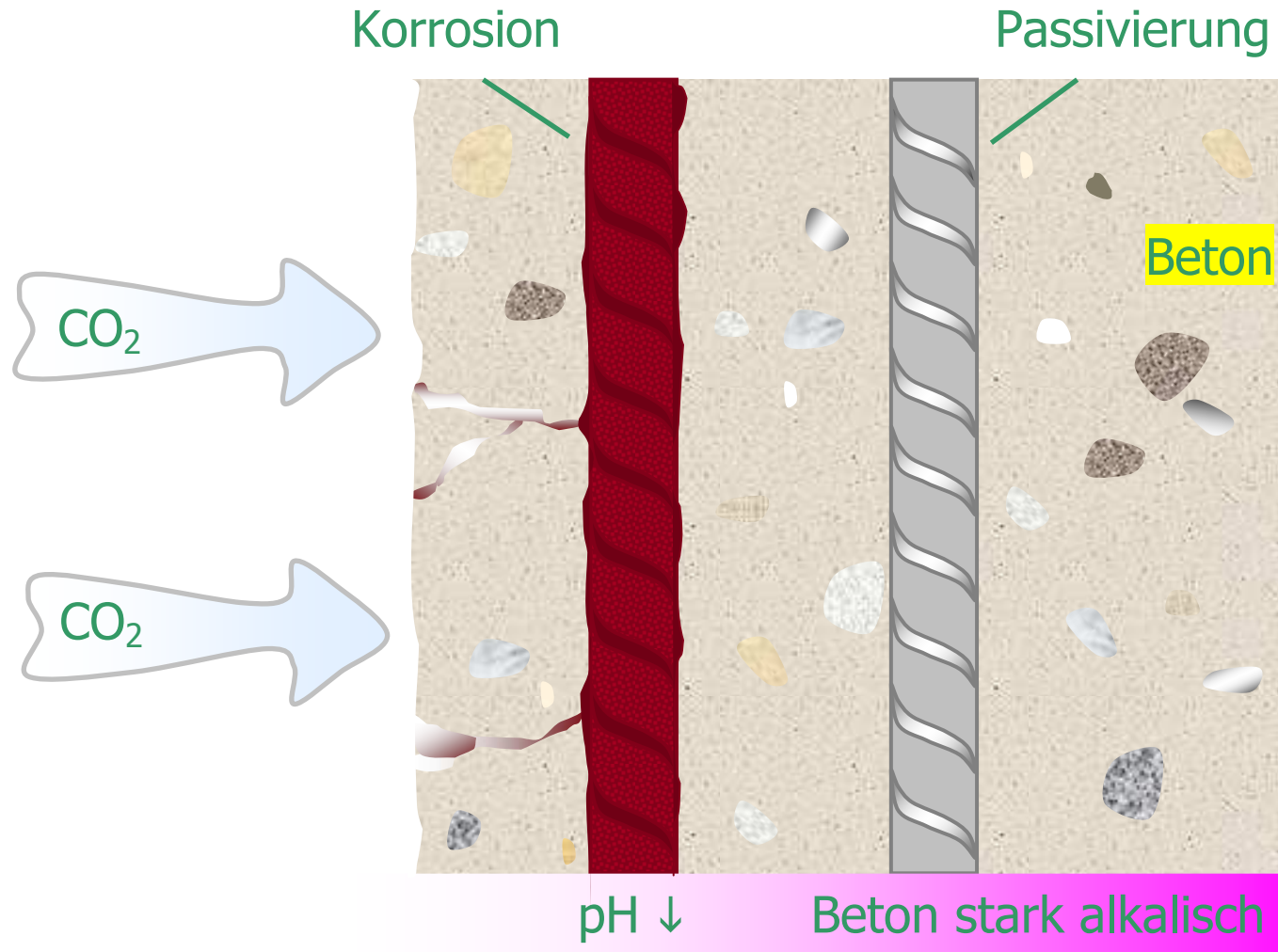
$$c(\text{Ca}^{2+}) > 0,5 \text{ mmol/L}$$

$$v_{\text{Wasser}} > 0,1 \text{ m/s}$$

1)  $K_{S\ 4,3}$  - Säurekapazität



## Passivschicht auf der Oberfläche von Stahl bei hohen pH-Werten - Beispiel Beton



Name des Indikators?

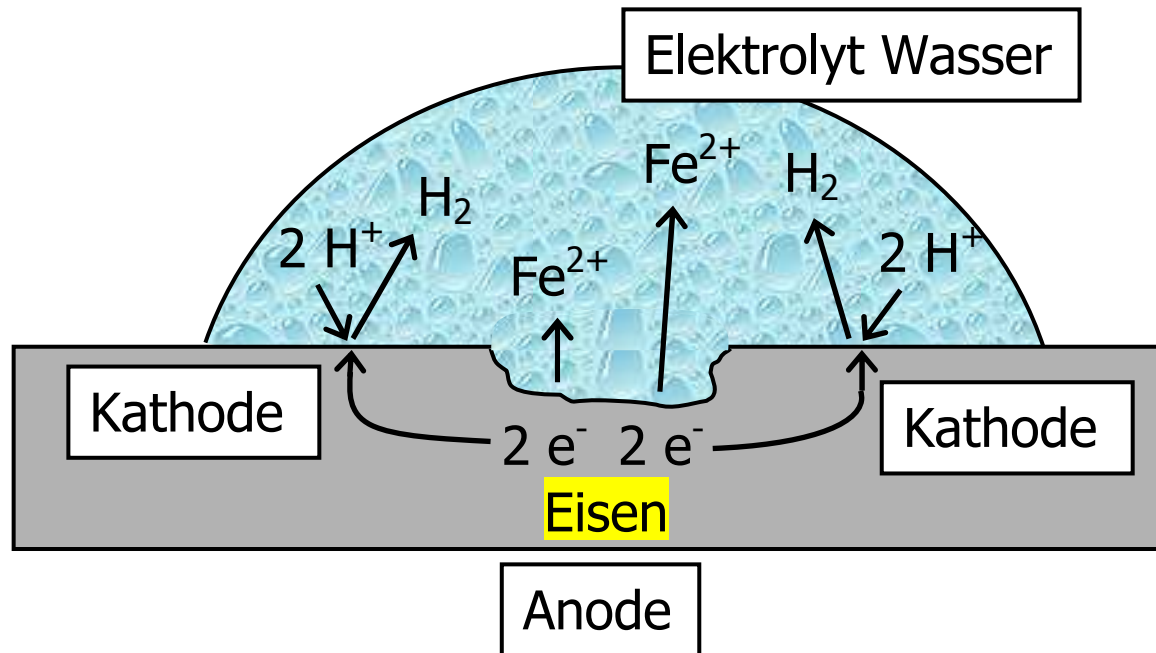


## Flächenkorrosion von Eisen

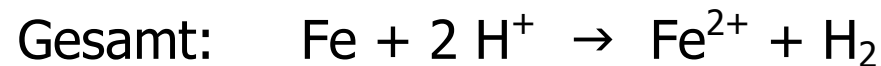
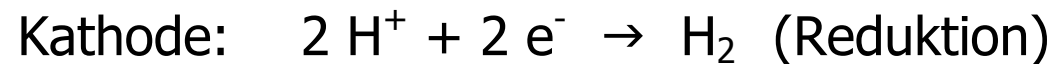
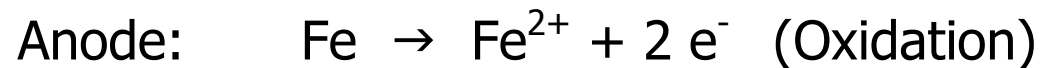
(Nürnberger, 1995)

Korrosion nach dem Wasserstofftyp / pH < 4

→ Auflösung von Metallen in Säuren



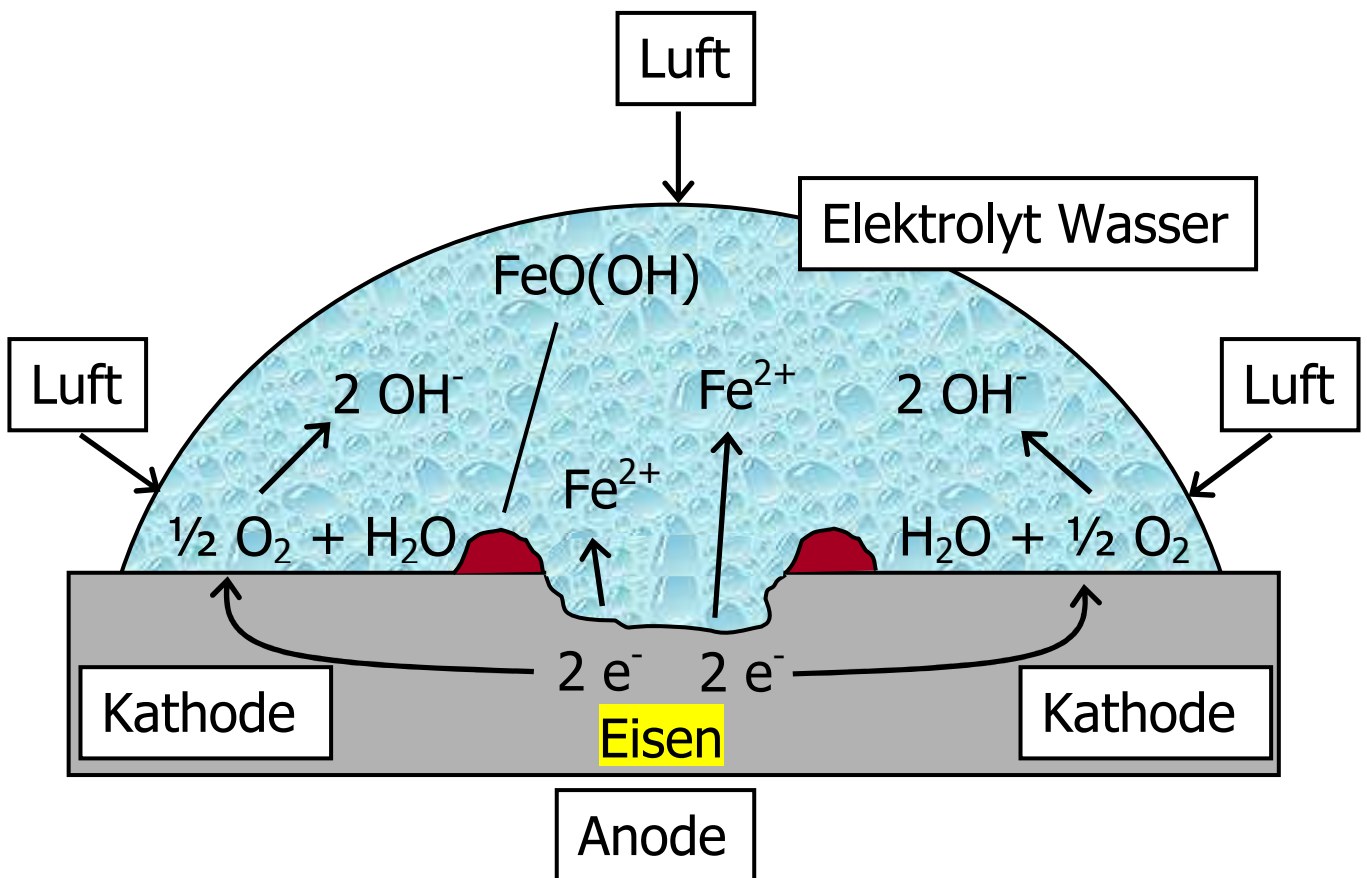
- in sauerstoffarmen, sauren Lösungen
- anodische Auflösung von Eisen (Korrosion)
- Elektronen wandern zur Kathode (Aufladung)
- kathodische Reduktion von  $\text{H}^+$  (Wasserstoffkorrosion)





## Korrosion nach dem Sauerstofftyp / $6 < \text{pH} \leq 11$

→ Belüftungselement



Anode:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$  (Oxidation)

Kathode:  $2 \text{e}^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^-$  (Reduktion)

Gesamt:  $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^-$

Folgerkt.:  $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

$2 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$

- in sauerstoffhaltigen, neutralen und alkalischen Wässern
- anodische Auflösung von Eisen (Korrosion)
- kathodische Reduktion von Sauerstoff

## Versuch - Korrosion von Stahlnägeln

- Ordnen Sie zu:
- Kontaktkorrosion 1 (Fe edler)
  - Flächenkorrosion
  - Kontaktkorrosion 2 (Fe unedler)
  - Passivierung ( $\text{pH} > 11$ )



- Einige Erscheinungsformen der elektrochemischen Korrosion

Gleichmäßiger Flächenabtrag

gleichmäßige Flächenkorrosion



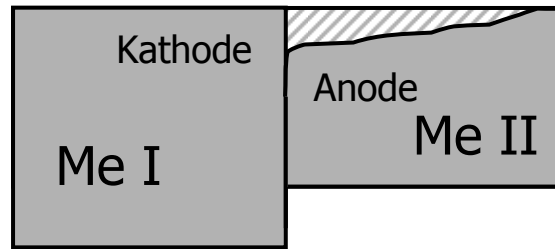
- Ausbildung von anodischen und kathodischen Bereichen auf der gesamten Oberfläche
- ständiger Wechsel der Teilbereiche, abhängig von Zusammensetzung<sup>1)</sup>, Feuchtigkeits- und Sauerstoffangebot

<sup>1)</sup> Rost führt zur schnellen Korrosion des Eisens, auch bei Abwesenheit von O<sub>2</sub>:



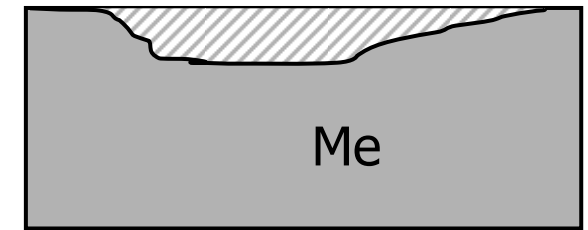
# Örtlicher Abtrag

## Bimetall-/Kontaktkorrosion



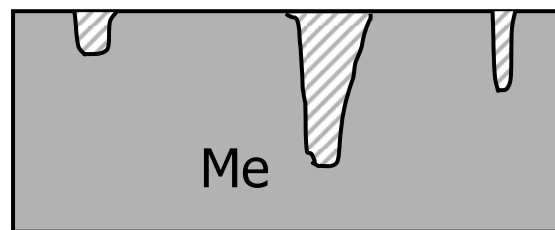
Kontakt unterschiedlich edler Metalle

## Muldenkorrosion



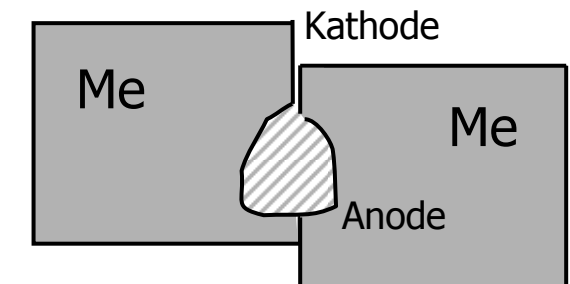
- lokal nicht ausgebildete Passivschicht
- stabil angeordneter anodischer und kathodischer Bereich (bei Schwankungen der Metallzusammensetzung)

## Lochkorrosion



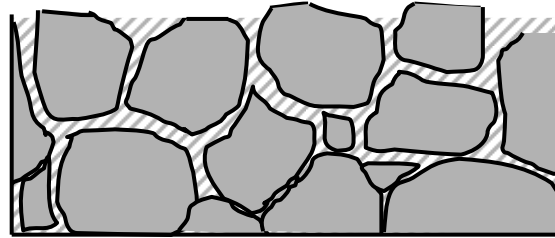
- lokaler Angriff von Chloriden
- Zerstörung von Passivschichten
- große Kathode → schnelle Korrosion

## Spaltkorrosion



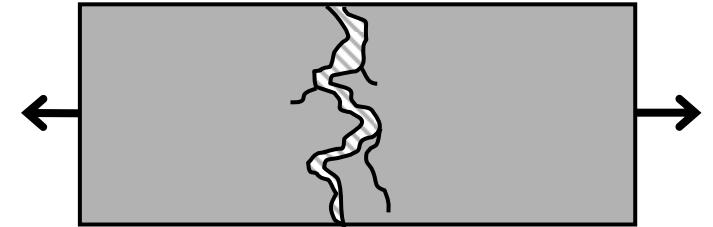
- Überlappungen, Schweißnähte ...
- O<sub>2</sub>-Verarmung der Lösung im Spalt

## Selektive Korrosion



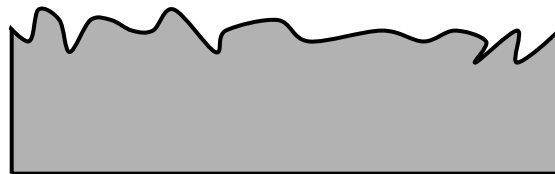
- metallographischer Schliff und mikroskopische Untersuchung
- interkristalline Korrosion an Korngrenzen eines polykristallinen Materials (C-reiche Cr-Stähle)
- Entzinkung von Messing

## Spannungsrissskorrosion



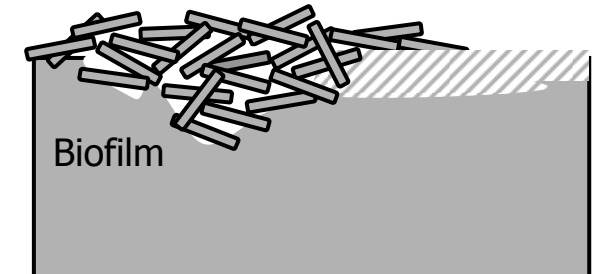
- inter- oder transkristalline Rissbildung
- mechanische (Zugspannung) und chemische Beanspruchung (Edelstahl und  $\text{Al}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu}/\text{NH}_3$ )
- keine sichtbaren Korrosionsprodukte

## Erosionskorrosion



- erosiver Angriff auf Schutzschicht durch strömende Medien → Metallkorrosion

## Mikrobielle Korrosion



- aerobe oder anaerobe Korrosion, Diagnose schwierig