

Werkstofftechnik II

Korrosion und Korrosionsschutz

Verfasser:

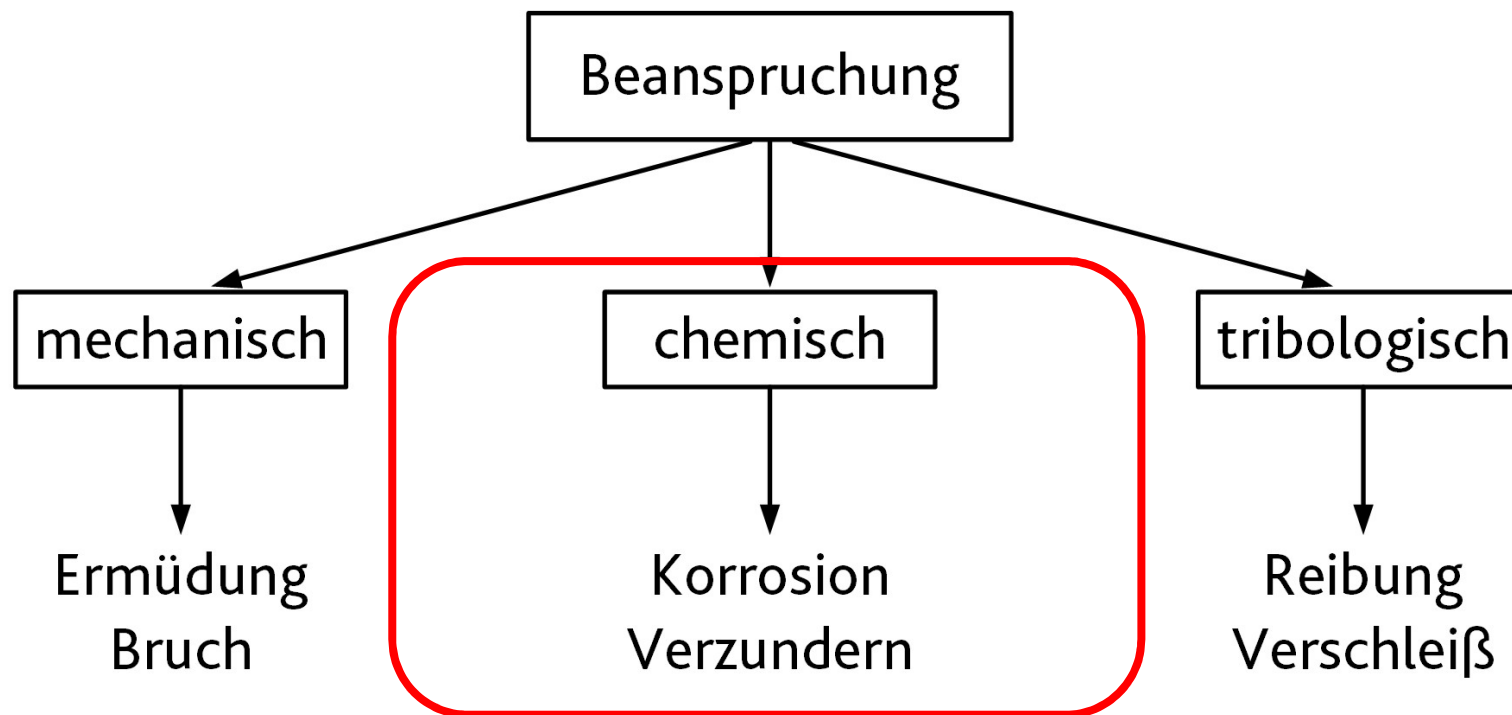
Prof. Dr.-Ing. Hans-Jürgen Christ

Agenda

- Korrosion und Korrosionsschutz
 - Elektrochemische Korrosion
 - Hochtemperaturkorrosion
- Normgerechte Werkstoffkennzeichnung
- Vom Rohstoff zum Bauteil
- Eisenwerkstoffe
- Aluminiumlegierungen
- Keramische Werkstoffe
- Polymerwerkstoffe
- Verbundwerkstoffe

Vorbemerkung

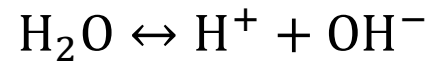
Schädigung eines Werkstoffes führt zu einer Verminderung seiner Gebrauchsfähigkeit bzw. zu einer Verkürzung seiner Lebensdauer. Dafür sind verschiedene Beanspruchungsarten verantwortlich, die zu einer Schädigung im Inneren des Werkstoffs, in vielen Fällen aber an der Werkstoffoberfläche führen.



Elektrolyt

Elektrolyte sind Stoffe (speziell wässrige Lösungen), die den elektrischen Strom in Form von Ionen leiten.

In ganz geringem Maße ist auch reines Wasser ein Elektrolyt, und zwar durch die Dissoziationsreaktion

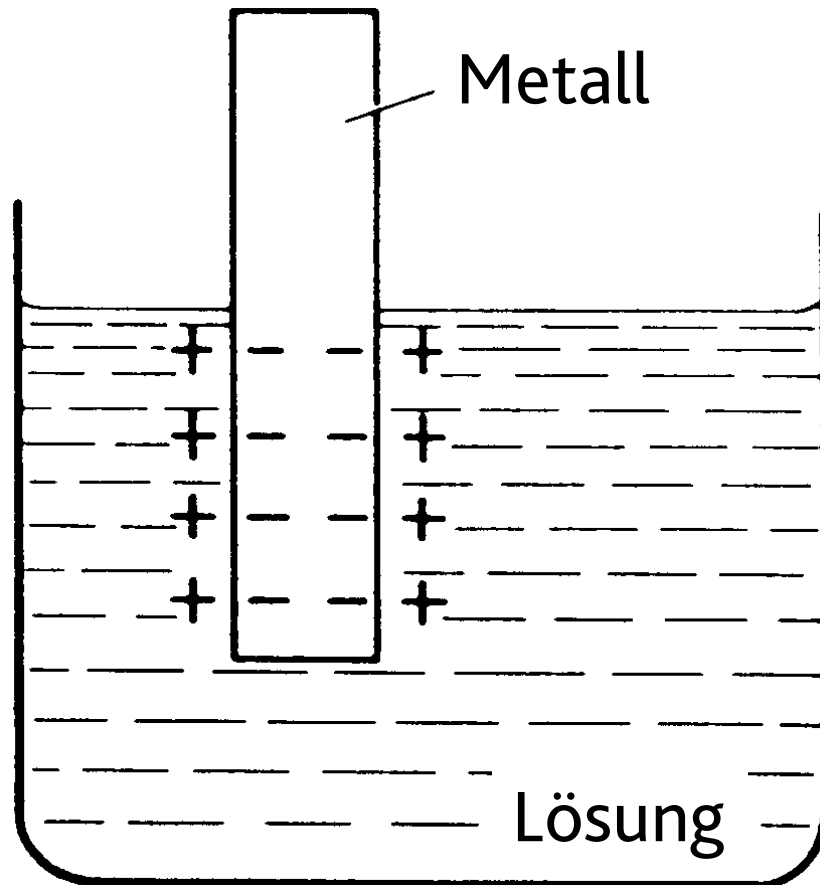


welche zu $\text{pH} = 7$ führt. Reines Wasser ist fast nicht korrosiv.

Die Leitfähigkeit von Wasser wird durch die Zugabe von Säure, Lauge oder Salz stark erhöht:

- Kationen: H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}
- Anionen: OH^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ...

Elektroden



- Einen Festkörper, der zur Einleitung von Strom in einen Elektrolyten dient, bezeichnet man als **Elektrode**.
 - **Anode:** Oxidation
z.B.: Positive Ionen gehen in Lösung.
 - **Kathode:** Reduktion
z.B.: Positive Ionen der Lösung schlagen sich auf der Elektrode nieder.
- Durch die Trennung von Elektronen und Ionen entsteht eine Aufladung (Doppelschicht), welche die weitere Metallauflösung schließlich zum Stillstand bringt.
- Die Spannung, welche zwischen Elektrolyt und Metall entsteht, ist ein Maß für die Triebkraft der Metallauflösung.

Elektrochemische Spannungsreihe (25 °C)


 Zunehmend
aktiv (anodisch)


 Zunehmend
stabil (kathodisch)

Me / Me ^{z+}	Standardelektrodenpotential U ⁰ für a = 1 mol / l	Potential U für a = 10 ⁻⁶ mol / l
Na / Na ⁺	-2,713	-3,061
Mg / Mg ²⁺	-2,375	-2,549
Al / Al ³⁺	-1,662	-1,778
Ti / Ti ²⁺	-1,630	-1,804
Mn / Mn ²⁺	-1,190	-1,364
Cr / Cr ³⁺	-0,744	-0,860
Fe / Fe ²⁺	-0,440	-0,614
Ni / Ni ²⁺	-0,230	-0,404
Sn / Sn ²⁺	-0,136	-0,310
Fe / Fe ³⁺	-0,036	-0,152
H / H ⁺	0,000	
Cu / Cu ²⁺	+0,337	+0,163
Cu / Cu ⁺	+0,522	+0,174
Ag / Ag ⁺	+0,799	+0,451
Au / Au ³⁺	+1,498	+1,382

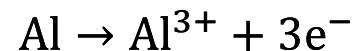
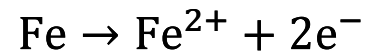
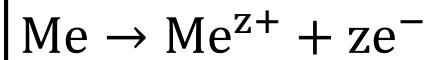
Die Aktivität a ist in guter Näherung proportional zur Konzentration c.

Elektroden

Für die Korrosion sind folgende Teilreaktionen wichtig:

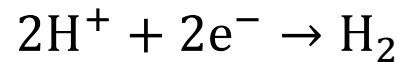
- Anodische Metallauflösung

(Oxidation)

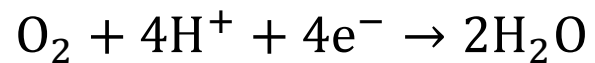


- Kathodische Teilreaktion

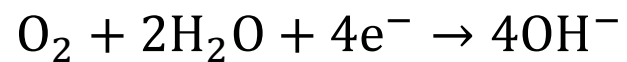
(Reduktion)



(Säurekorrosion)



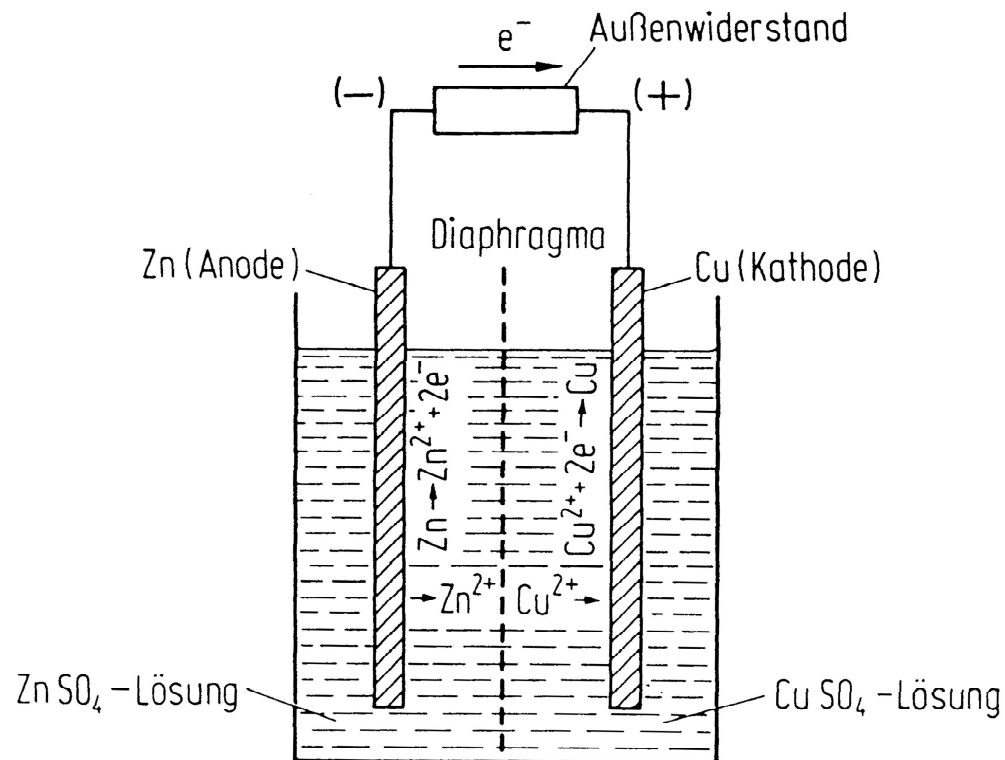
(Sauerstoffkorrosion, pH < 7)



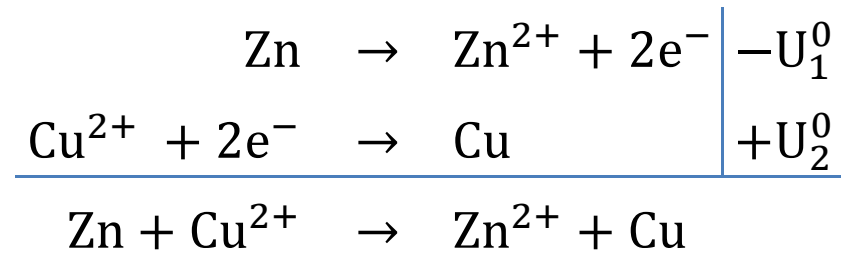
(Sauerstoffkorrosion, pH ≥ 7)

Elektrodenpotential

Beispiel: Zelle aus Zink- und Kupferelektrode (Daniell-Element)



Unter Standardbedingungen:



$$U_2^0 = U^0(\text{Cu}) = 0,34\text{V}$$

$$U_1^0 = U^0(\text{Zn}) = -0,763\text{ V}$$

$$\Delta U = U_2^0 - U_1^0$$

$$\Delta U = 0,34\text{ V} - (-0,763\text{ V}) = 1,103\text{ V}$$

Nernstsche Gleichung

- Für praktische Korrosionsbetrachtungen sind allerdings Standardbedingungen meist nicht interessant, da in der Regel deutlich niedrigere Kationenkonzentrationen vorliegen.
- Eine einfache Umrechnung ermöglicht die **Nernstsche Gleichung**:

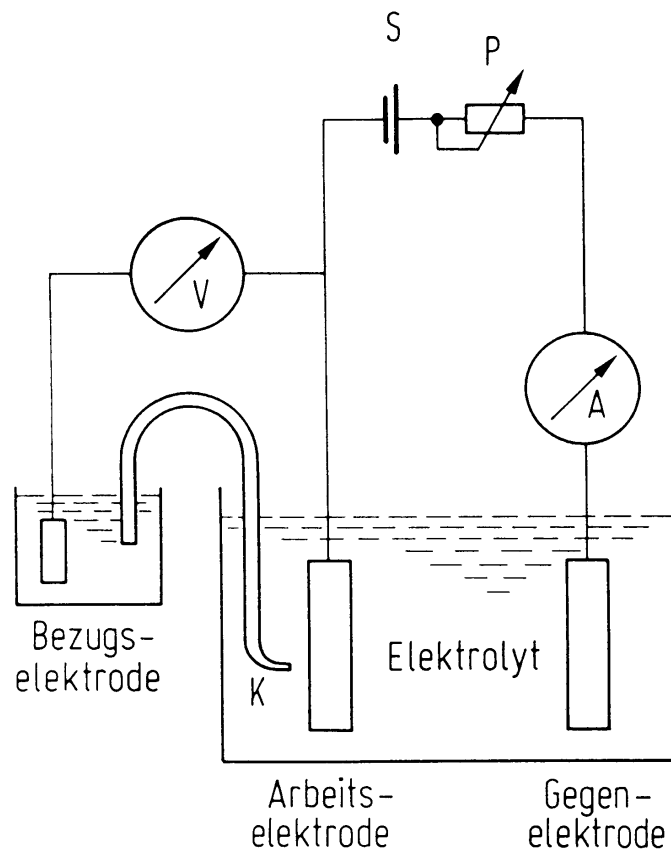
$$U = U^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{z+}}}{a_{\text{Me}}}$$

- Dabei kann in guter Näherung die Aktivität der z-wertigen Kationen $a_{\text{Me}^{z+}}$ gleich ihrer Konzentration $[\text{Me}^{z+}]$ und die Aktivität des Metalls a_{Me} für reine Metalle gleich 1 gesetzt werden.
- Für die elektrochemische Reaktion: $\text{Me}_1 + \text{Me}_2^{z+} \rightarrow \text{Me}_1^{z+} + \text{Me}_2$
wie z.B.: $\text{Fe}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} + \text{Zn}^{2+}$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (U_2^0 - U_1^0) - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Me}_1^{z+}]}{[\text{Me}_2^{z+}]}$$

Elektrochemische Korrosionsmessung

Um das Korrosionsverhalten eines Werkstoffs in einem Elektrolyten zu untersuchen, werden im Labor elektrochemische Messungen durchgeführt. Meist findet eine **Drei-Elektroden-Schaltung** Anwendung:

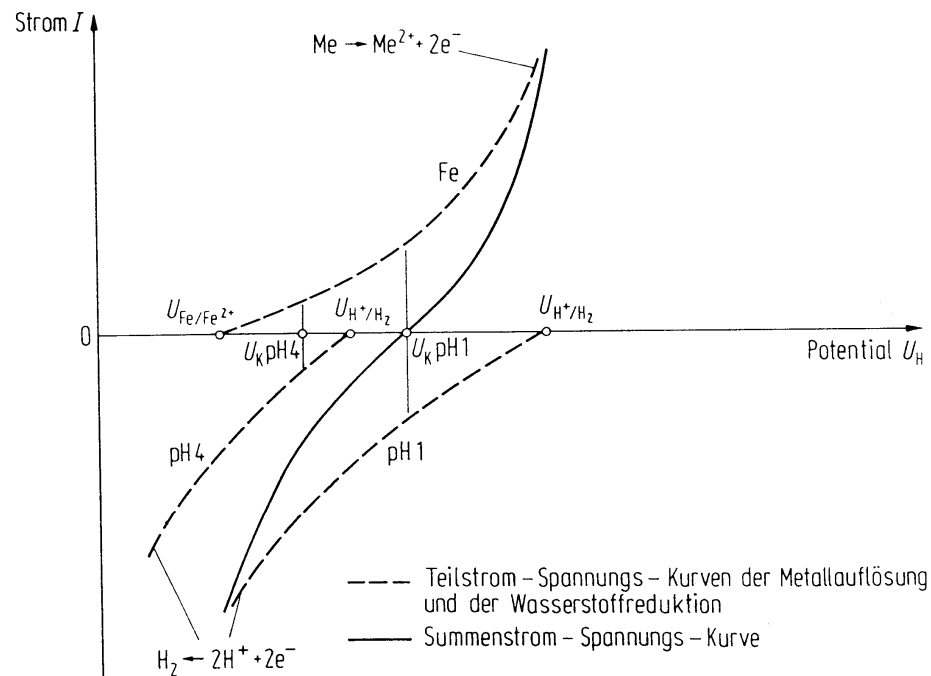


- Der zu untersuchende Werkstoff ist die **Arbeitselektrode**.
- Inerte **Gegenelektrode** (Pt)
- Gemessen werden der Strom I (Amperemeter A) zwischen Arbeits- und Gegenelektrode und das Potential U (Voltmeter V) der Arbeitselektrode gegen die **Bezugselektrode**.
- Eine äußere elektrische Versorgungseinheit Potentiostat (Stromquelle S, Potentiometer P, hochohmiges Spannungsmessgerät und Regelung) erlaubt es, den Strom oder das Potential einzustellen.
- Gemessen werden
 - a. **Freies Korrosionspotential (U_K)** (ohne Gegenelektrode und Spannungsquelle)
 - b. **Summenstromdichte-Potentialkurve**

Freies Korrosionspotential

Freies Korrosionspotential = Spannung zwischen Arbeitselektrode und Bezugselektrode ohne Strom.

An der Arbeitselektrode finden kathodische und anodische Teilreaktionen statt, die aufgrund der Bedingung das freie Korrosionspotential festlegen, dass der Summenstrom Null sein muss.



Korrosionsrate

Der anodische Teilstrom ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Korrosion. Löst sich ein Metall Me gemäß der Reaktion:



auf, so erfordert dies für n Mol einen Ladungstransport von $n \cdot z \cdot F$. Geschieht die Auflösung gleichmäßig in der Zeit t, so fließt ein Strom I mit

$$I = \frac{n \cdot z \cdot F}{t}$$

Die Gewichtsänderung Δm pro Zeit t und Fläche S dient als Maß für die Korrosionsrate R und lässt sich aus der Stromdichte i (Strom pro Fläche) berechnen:

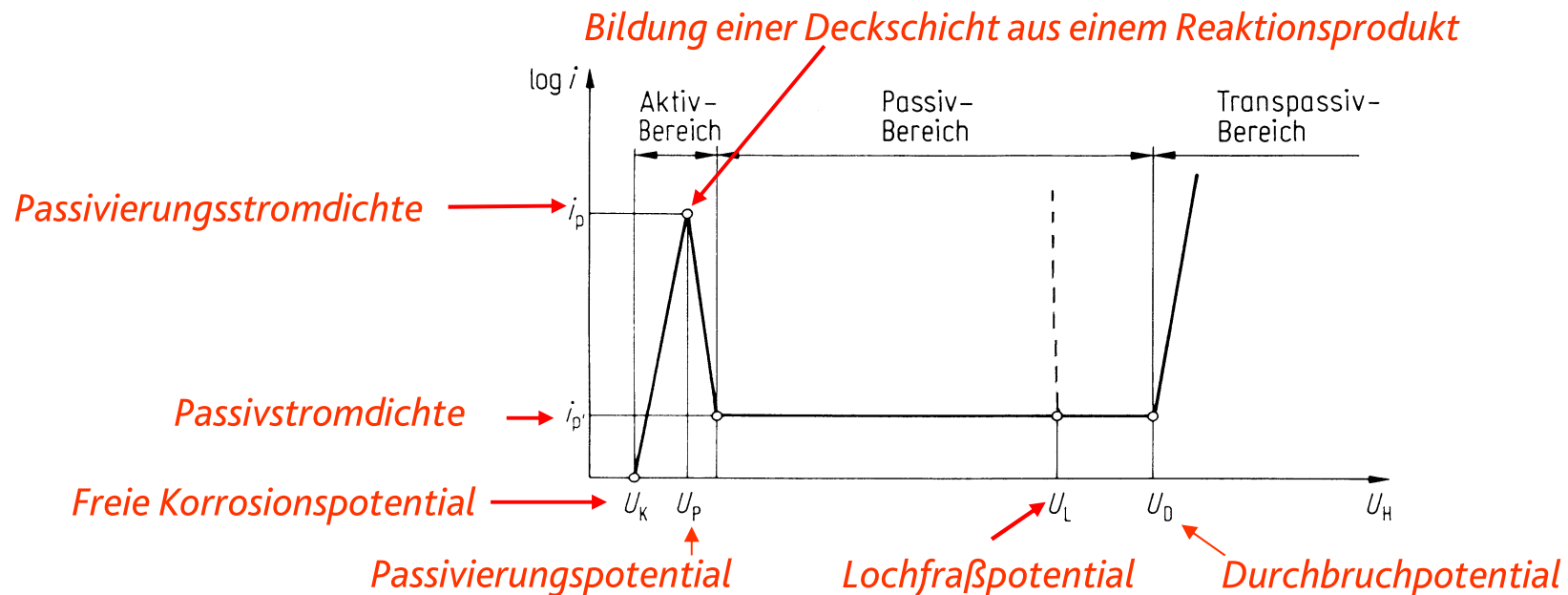
$$R = \frac{\Delta m}{tS} = \frac{nA}{tS} = \frac{It}{zF} \cdot \frac{A}{tS} = \frac{I}{S} \cdot \frac{A}{zF} = i \cdot \frac{A}{zF}$$

A = Gramm-Atomgewicht bzw. relative Atommasse

Summenstromdichte-Potentialkurve

Durch kontinuierliches Erhöhen (oder Absenken) des an der Arbeitselektrode anliegenden Potentials und Registrierung der Stromdichte kann die Summenstromdichte-Potentialkurve ermittelt werden, die einen Überblick über das Korrosionsgeschehen in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential gibt.

Für ein passivierbares Metall:



Arten von Korrosionselementen (-ursachen)

Grundsätzlich ist für eine elektrochemische Korrosionsreaktion

- ein **Potentialgefälle**,
- ein **Elektrolyt** (Ionenleitung) und
- eine **metallisch leitende Verbindung** zwischen den Bereichen unterschiedlicher Potentiale erforderlich.