

Aggressive Gase und Flüssigkeiten, hohe Temperaturen, Stäube und anderes mehr zersetzen alljährlich Stähle und metallische Legierungen. Schäden in Milliardenhöhe sind die Folge, die einwandfreie Funktion technischer Anlagen ist oft nur eingeschränkt gewährleistet. Doch die Kenntnis der zugrundeliegenden Prozesse eröffnet neue Möglichkeiten, die Schädigung hinauszuzögern.

WOLFGANG DIETZEL

Korrosion metallischer Werkstoffe

(Die **gelb unterlegten Fachbegriffe** werden in der Vorlesung erläutert)

Rostschichten auf alten Eisenkonstruktionen, Löcher in Karosserieblechen, undicht gewordene Rohrleitungen oder Flanschverbindungen - vermutlich gehen den Industrienationen jährlich drei bis vier Prozent des Bruttosozialprodukts durch Korrosion verloren (**mehr 100 als Milliarden DM**).

Allein in der chemischen und petrochemischen Industrie sind ein Drittel aller Ausfälle von Anlagen und etwa die Hälfte der Instandhaltungskosten auf Korrosion zurückzuführen, etwa ein Zehntel des Rohölpreises dient zur Deckung dieser Beträge. Laut einem neueren Symposiumsbericht verzeichnet Rußland pro Jahr 700 größere und etwa 2000 kleinere Leckagen an Pipelines, ein Großteil davon korrosionsbedingt; 20 bis 70 Millionen Tonnen Öl beziehungsweise 7 bis 20 Prozent der russischen Produktion gelangen so pro Jahr in die Umwelt. Chemisch aggressive Wässer, Gase und Böden greifen selbst Beton an - mehr als 20 Millionen Quadratmeter müssen jährlich in Deutschland saniert werden (Bild 1). Rund 400 Millionen Mark fallen für die Erhaltung von Brücken an, deren Bewehrung rostet.



Bild 1:

Ein Mensch wurde getötet, als 1980 das Spannbetondach der Berliner Kongreßhalle teilweise herabstürzte, weil korrodierte Stahltrossen rissen.

Korrosion leitet sich vom lateinischen *corrodere* ab, das zerfressen oder zernagen bedeutet. In technischen Zusammenhängen versteht man darunter die chemische, physikalische, vor allem aber **elektrochemische Reaktion** eines Werkstücks mit seiner Umgebung, bei der es sich zersetzt und seine Eigenschaften, aber auch die Umgebung beeinträchtigt werden können. Zwar sind auch Kunststoffe, Glas, Beton oder Keramik betroffen; im wesentlichen aber ist Korrosion ein Phänomen metallischer Werkstoffe (vergleiche "Standardisiert korrodierende Gläser als Sensoren für den Denkmalschutz" von Dieter Fuchs, Spektrum der Wissenschaft, Juli 1994, Seite 102)

Die meisten Metalle kommen in der Natur nicht rein, sondern in Verbindungen vor, also etwa als Oxide, Hydroxide, Carbonate, Sulfate oder Chloride. Unter erheblichem Energieaufwand aus Erzen gewonnen, streben sie danach, mit Bestandteilen ihrer Umgebung erneut Verbindungen einzugehen, um einen erzähnlichen stabilen Zustand zu erreichen. Deshalb sind sie gegenüber reaktionsfreudigen Substanzen wie Sauerstoff und Wasser auf Dauer nicht beständig. Ihre **Korrosion ist nicht zu verhindern, lediglich zu verzögern**. Nur **Edelmetalle** sind im allgemeinen dauerhaft, freilich auch ungleich teurer.

Korrosion - eine Redoxreaktion

Von extremen und aggressiven Bedingungen abgesehen, wie sie beispielsweise in Verbrennungsmaschinen vorkommen, beruht Korrosion auf **elektrochemischen** Vorgängen, bei denen die Umgebung aus einer Flüssigkeit oder einer feuchten Atmosphäre besteht. Insbesondere Wasser wirkt aufgrund der darin gelösten Salze als **Elektrolyt** und vermittelt **Redox-Reaktionen**, also den Transfer von Elektronen, bei dem ionisiertes Metall in Lösung geht (unter **Oxidation** versteht man die Abgabe von Elektronen, unter **Reduktion** den umgekehrten Prozeß; beide Reaktionen verlaufen stets gekoppelt).

Die korrodierende Oberfläche entspricht damit der **Elektrode** eines **galvanischen Elements**. Um dessen elektrisches Potential zu bestimmen, nutzt man eine **Bezugselektrode**, mißt also die zwischen beiden entstehende elektrische Spannung. Insbesondere wird das Potential der sogenannten **Normalwasserstoffelektrode** willkürlich gleich Null gesetzt. Für die unterschiedlichen Metalle läßt sich dann eine **Reihe von Korrosionsspannungen** aufstellen: Je negativer dieses Potential ist, desto unedler verhält sich das Metall und desto größer ist demzufolge seine Neigung zur elektrochemischen Zersetzung.



Bild 2: Während der Silvesterfeier 1989/90, im Freudentaumel nach der Wiedervereinigung Deutschlands, erkletterten Feiernde die Quadriga auf dem Brandenburger Tor. **Kontaktkorrosion** hätte diesem Akt des Übermuts ein böses Ende bereiten können: Die aus unlegiertem Stahl bestehende Stützkonstruktion stand in einer Kupferwanne, in der sich Regenwasser sammelte, und einige Stellen waren bereits durchgerostet. Das Viergespann wurde 1990 im Museum für Verkehr und Technik überholt.

Verschiedene Arten

Korrosion tritt in vielen Erscheinungsformen auf, oft auch in Kombinationen davon. Nach DIN-Norm unterscheidet man zwischen solchen ohne und solchen mit gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung.

Zu den ersteren gehört die **Flächenkorrosion**, bei der eine Oberfläche allmählich und überall relativ gleichmäßig abgetragen wird; ein Beispiel ist das allbekannte, gleichwohl in seinen Teilprozessen komplexe **Rosten von Eisen**. Hier lassen sich die Abtragsraten vergleichsweise einfach messen, so daß bei Kenntnis der ursprünglichen Wanddicke eines Bauteils dessen Funktionsdauer mit hoher Zuverlässigkeit vorherzusagen ist. Ein Materialverlust von einem Zehntel Millimeter pro Jahr wird häufig toleriert oder schon bei der Konstruktion berücksichtigt. Außerdem läßt sich dieser Korrosionsart durch Überzüge und Beschichtungen vorbeugen.

Die ebenfalls gleichmäßige **Hochtemperaturkorrosion** erfolgt durch Reaktion von Metallen mit heißen Gasen oder Dämpfen, vornehmlich Sauerstoff, aber auch Schwefel, Chlor oder Schwefelwasserstoff.

Dabei bilden sich meist feste Deckschichten auf der Oberfläche, die das aggressive Medium im weiteren Verlauf fernhalten, sofern sie selbst chemisch beständig und nicht gasdurchlässig sind.

Problematischer sind ungleichmäßige Korrosionsarten wie **Mulden- und Lochfraß**, bei denen der überwiegende Teil der Oberfläche unversehrt bleibt, während sich an einzelnen Stellen das Metall rasch auflöst. Winzige, leicht zu übersehende Löcher können sich in der Tiefe fortsetzen und selbst starkwandige Rohre und Behälter in kurzer Zeit durchdringen. An solchen Schwachstellen im Gefüge setzen wiederum Risse an, die unter Umständen das völlige Versagen des Bauteils zur Folge haben. Ebenso gut können Korrosionslinien unter Beschichtungen Geflechte bilden, bis sich Material in Placken ablöst.

Befinden sich unterschiedliche Metalle mit entsprechend verschiedenen Korrosionspotentialen gemeinsam in einem **Elektrolyten** und sind sie nicht elektrisch gegeneinander isoliert, entsteht **Kontaktkorrosion**, die vorwiegend das unedlere der beiden Werkstücke angreift. Kupferpartikel, die sich in einer verzinkten Wasserleitung ablagern, lösen das schützende Metall örtlich ab (Bild 2). Auch eine selektive Wirkung auf Legierungskomponenten ist möglich: Aus Messing werden die unedleren Zinkbestandteile ausgeschwemmt, während sich Kupfer wieder abscheidet.

Eine mikroskopische Variante solcher **selektiven Korrosion** entsteht an den Korngrenzen des aus einer Vielzahl einzelner Kristallite bestehenden Werkstoffs. Ursache ist ein Unterschied zwischen den elektrochemischen Potentialen der Korngrenzen und der Körner selbst. So kann sich das Chrom nicht-rostender Chrom-Nickel-Stähle bei starkem Erwärmen - etwa beim Schweißen - an den Korngrenzen mit Eisen und Kohlenstoff verbinden, statt dort eine schützende **Passivschicht** zu bilden. Durch Korrosion geht nun der Zusammenhalt der Kristallite untereinander verloren, und die Festigkeit des Werkstoffs nimmt drastisch ab (**Interkristalline Korrosion = IK**).

Oft genügen dafür recht harmlose Umgebungsbedingungen wie feuchte Luft oder Brauchwasser. Bei der Analyse solcher Schadensfälle zeigt sich meistens, daß geringe Mengen von **Chlor** beteiligt waren, sei es aus der zum Spülen von Leitungen benutzten Reinigungsflüssigkeit oder auch aus der Atmosphäre eines Hallenbades. Deshalb stürzte 1985 eine abgehängte Stahlbetondecke im schweizerischen Uster in ein Schwimmbecken und erschlug zwölf Menschen, seitdem sind in Deutschland nur noch **spezielle Chrom-Nickel-Stähle** für tragende Konstruktionen in solchen öffentlichen Gebäuden zugelassen.

Rißkorrosion

Wirkt zusätzlich eine mechanische Beanspruchung, entstehen Korrosionsrisse plötzlich und ohne eine vorhergehende, von außen zu erkennende Verformung; allerdings bedarf es meist einer längeren Inkubationsphase, an die sich rasches Rißwachstum anschließt. Die mechanischen Spannungen, bei denen Komponenten schließlich brechen, liegen oft erheblich unter denjenigen, die bei der konstruktiven Auslegung für die Materialfestigkeit angenommen wurden. Außerdem kann das Versagen unter Umgebungsbedingungen erfolgen, die im belastungsfreien Werkstoffzustand ungefährlich sind.

Gefürchtet ist die **Rißkorrosion** unter gleichbleibender oder allmählich zunehmender Zugspannung; umgebendes Medium und Wärmebehandlung können den Verlauf maßgeblich beeinflussen. So barst während eines Drucktests für das Apollo-Mondflugprogramm der USA ein Treibstofftank aus einer Titanlegierung. Man hatte für den Versuch statt des hochgiftigen und explosiven Treibstoffgemisches das harmlose Reinigungsmittel Methylalkohol verwendet, doch wie die nachfolgende Untersuchung ergab, neigte die Legierung in hochreinem Methanol zu **Spannungsrißkorrosion**; schon ein Wassergehalt von einem Prozent vermochte den Effekt vollständig zu unterdrücken.



Bild 3:

Durch Tiefziehen von Messingblech lassen sich metallene Hohlkörper wie Blumentöpfe in Serie fertigen. Allerdings verbleiben Spannungen im Material, die in Verbindung mit einem nitrathaltigen Dünger Spannungsrißkorrosion bewirken.

Häufig geht dieser Korrosionsart eine Beschädigung von **Deck- oder Passivschichten** auf der Metalloberfläche voraus - ein örtlich eng begrenzter Angriff ist dann möglich, und es entsteht ein erster Anriß. Die zusätzlich anliegende Zugspannung verformt die unmittelbar an die Rißspitze angrenzenden Bereiche des Werkstoffs und fördert dadurch die weitere Auflösung von Metall, so daß die Gefügestörung schnell in das Innere des Materials wächst. In anderen Fällen dringen Bestandteile des aggressiven Mediums an der Rißspitze vor. Vor allem Wasserstoffatome, die in jeder wäßrigen Lösung enthalten sind, gelangen so in das Innere und schwächen auf noch nicht vollständig geklärte Weise den Zusammenhalt des Werkstoffs - mit der Folge weiteren Rißwachstums.

Für die bei zeitlich wechselnder Belastung mögliche **Schwingungsrißkorrosion**, auch als Korrosionsermüdung bezeichnet, gibt es keine kritischen Grenzbedingungen bezüglich Werkstoff oder Medium. Sie tritt bei praktisch allen Metallen und Legierungen schon in Leitungswasser auf und vermindert deren Festigkeit gegenüber zyklischer Beanspruchung. Die Risse, die sich hierbei bilden, laufen oft relativ glatt und ohne Verzweigungen durch das Material.

Wasserstoff spielt bei beiden Arten eine wichtige Rolle, er kann aber auch ohne gleichzeitige mechanische Belastung das Gefüge auflösen. Das Element gelangt beim **Beizen** von Metallen, beim **Galvanisieren** der Oberflächen, beim Schweißen unter Schutzgas, vor allem aber bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff in das Werkstoffinnere. Letztgenannte Verbindung kommt in Rohöl und Erdgas vor und ist für einen Großteil der Schäden in den Anlagen der petrochemischen Industrie mitverantwortlich. Schwefelwasserstoff entsteht unter anderem durch sulfatreduzierende Bakterien, die unter Sauerstoffabschluß in Ölquellen und -förderanlagen, im Erdboden sowie in den untersten Schichten des Bewuchses von Off-shore-Stahlkonstruktionen leben (**Korrosion durch Mikroorganismen**).

Vorsorgemaßnahmen

Zunehmend sucht man Korrosionsprobleme durch Verwendung nichtmetallischer Materialien wie Kunststoffe zu vermeiden. Doch das allein verlagert das Problem nur: Umgebungseinflüsse und chemischer Angriff werden mittlerweile für etwa 50 Prozent der Schadensfälle bei Kunststoffen verantwortlich gemacht. Elektrochemische Korrosion kommt nicht vor, doch Rißbildung ist möglich. Selbst keramische Werkstoffe wie Porzellan, Steinzeug und oxidische Keramik sind nicht vollständig gegen materialzehrende, chemische Prozesse immun, vor allem dann, wenn sie auch Verschleiß unterliegen.

Um so wichtiger sind vorsorgende Maßnahmen wie die regelmäßige Überwachung technischer Anlagen. Die Wandstärken ganzer Destillationskolonnen in der chemischen Industrie lassen sich mittels Ultraschallcomputertomographie oder radiographischer Durchstrahlung kontrollieren; Sensoren messen unablässig die elektrochemischen Vorgänge im Innern von Reaktionsbehältern und informieren über kritische Vorgänge, bevor die Funktionssicherheit gefährdet wird.

Vor allem aber kann man aktiv in den Korrosionsprozeß eingreifen und beispielsweise die Aggressi-

vität der Umgebung durch den Zusatz eines Hemmstoffs oder **Inhibitors** mindern. In meist geringer Konzentration dem Medium zugesetzt, bildet er beispielsweise eine schützende Deckschicht auf der Metalloberfläche, sei es physikalisch durch Adsorption, sei es durch chemische Bindung. Andere Inhibitoren reagieren mit Bestandteilen der Umgebung; so kann man den Sauerstoffgehalt in einem geschlossenen System wie einer Heizungsanlage mit einem geeigneten Zusatz erheblich senken.

Beim **kathodischen Schutz** steuert man den **Korrosionsstrom** mit einer **Opfer-Anode** oder einem von außen angelegten Gleichstrom. Im ersten Fall benötigt man ein unedleres Metall, dessen Auflösung im Kontakt mit der zu schützenden Oberfläche bewußt in Kauf genommen wird. Dazu dienen bei Schiffen und Meeresbauwerken Magnesium-, Zink- oder Aluminiumelektroden am Rumpf beziehungsweise an Strukturen unter Wasser. Bei erdverlegten Rohren, Schleusen und Wehren, in Behältern und mitunter auch für Meeresbauwerke nutzt man die zweite Möglichkeit.

Bei **passivem Schutz** sucht man die korrosive Umgebung mit einer Deckschicht - beispielsweise aus Lack, Kunststoff, Fett oder Wachs - vom Werkstoff fernzuhalten (vergleiche "Metallische Eigenschaften leitfähiger Polymere durch Dispersion" von Bernhard Weßling, Spektrum der Wissenschaft, Oktober 1995, Seite 110); auch anorganische Materialien wie Oxide, Phosphate, Email oder Metallschichten dienen diesem Zweck. Wurden sie durch Verchromen oder Vernickeln hergestellt, sind sie edler als das zu schützende Material und halten Korrosion fern, solange sie selbst intakt bleiben. Bestehen diese Schichten aus einem unedleren Werkstoff wie bei verzinkten Stahlkonstruktionen, wirken sie gleichsam als Opferanode und geben kathodischen Schutz.

Dem Vermeiden von Korrosionsschäden dienen auch **konstruktive Maßnahmen**. So läßt sich der Stromfluß zwischen Materialpaarungen mit stark unterschiedlichem elektrochemischem Potential durch isolierende Zwischenschichten reduzieren. Allerdings dürfen dabei keine engen Spalte entstehen, in denen sich das aggressive Medium anreichern kann → **Spaltkorrosion**. Vor allem aber sollte man Werkstoffe entsprechend den zu erwartenden Beanspruchungen auswählen. Dafür bietet unter anderem die Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen **DECHEMA (+ GfKorr)** Werkstofftabellen (4500 € !) und Informationssysteme wie das mit Fördermitteln der Bundesregierung entwickelte CORIS; es bündelt das Wissen korrosionsbezogener Datenbanken und Expertensysteme.

Korrosionsprüfungen

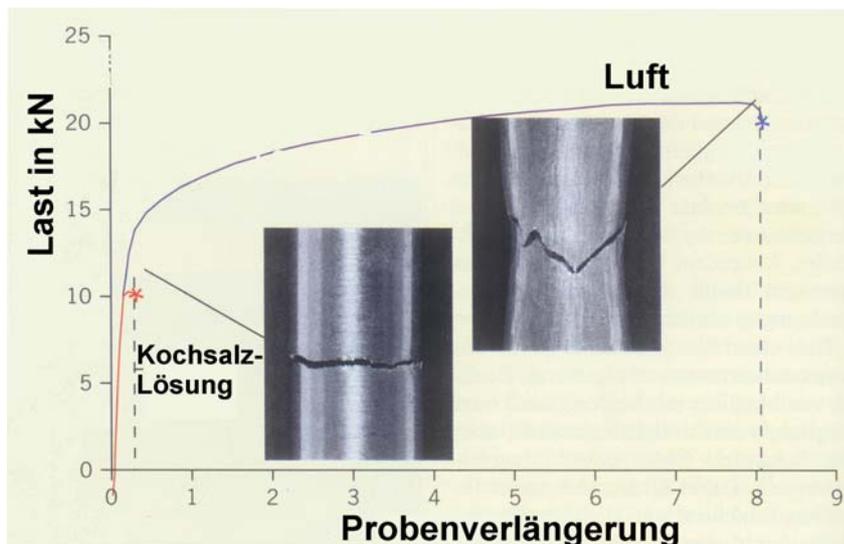


Bild 4:
In Zugversuchen zerreißt man runde Prüfstäbe maschinell und bestimmt die dafür benötigte Kraft als Maß für die Festigkeit des Werkstoffs sowie die kraft abhängige Verlängerung der Probe als Maß für seine Zähigkeit. Hier wurde eine Aluminiumlegierung, wie sie im Flugzeugbau verwendet wird, trockener Luft (blau) und 3,5-prozentiger Kochsalzlösung (rot) ausgesetzt. Die Belastbarkeit nahm in dem korrodierenden Medium drastisch ab. Es repräsentiert ein Worst-Case-Szenario, denn an der tiefsten Stelle des Rumpfs kondensieren mitunter aggressive.

Flüssigkeiten. Im Rasterelektronenmikroskop lassen sich in etwa 130facher Vergrößerung die durch Spannungsrißkorrosion freigelegten Oberflächen der Kristallkörner der Aluminiumlegierung recht gut erkennen. (Aufnahme nicht vorhanden)

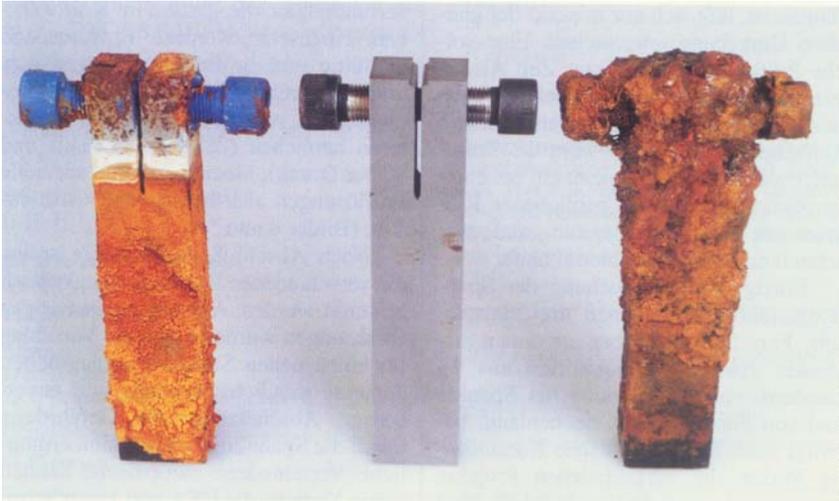


Bild 5

Um das Verhalten mechanisch beanspruchter Stahlbauteile in Meerwasser zu prüfen, wurden Proben davon zunächst solange bei alternierender Krafrichtung belastet, bis sich eine Kerbe zum Riß erweiterte. Diesen hat man dann mittels zweier gegeneinander verdrehter Schrauben definiert vorgespannt und dem Meerwasser ausgesetzt. Nach einem Jahr wurden die Proben wieder entnommen, entlang der Kerbe geteilt und dann eine eventuelle korrosionsbedingte

Rißverlängerung ausgemessen. So läßt sich abschätzen, in welchen Intervallen Inspektionen, Reparaturen oder Austausch von Bauteilen angebracht wären (links: Probe nach einem Jahr in künstlichem, standardisiertem Meerwasser im Labor; Mitte: unversehrte Probe; rechts- nach einem Jahr in der Nordsee).

Wissen über die langfristige Beständigkeit von Werkstoffen erhält man durch vielfältige, teilweise genormte Prüfungen. Die Untersuchungsbedingungen sollen den Verhältnissen im Betrieb möglichst genau nachempfunden sein. Das gilt für den Werkstoff, vor allem aber für Zusammensetzung und Temperatur des Prüfmediums. Problematisch ist die Prüfdauer, denn viele aus den Ergebnissen abgeleitete Vorhersagen sollen über Jahre, Jahrzehnte und - beispielsweise bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle - sogar über Jahrhunderte gültig sein.

So unterliegt die Spannungsrißkorrosion einer Vielzahl von Einflüssen, und die Frage, ob ein neuer Werkstoff in einer bestimmten Umgebung dadurch gefährdet ist, läßt sich nur in exakt der gleichen Umgebung untersuchen. Eine solche Prüfung muß in kurzer Zeit Aussagen zu Vorgängen ermöglichen, die sich in der Praxis über einen langen Zeitraum hinziehen. Ein Beispiel wäre die Frage, unter welchen Bedingungen ein bei einer Inspektion unentdeckt gebliebener Rißkeim zu wachsen beginnt und wie schnell er durch das Material läuft.

Einzig der Untersuchung der Spannungsrißkorrosion dienen drei europäische Forschungsvorhaben, an denen insgesamt etwa 35 Laboratorien aus 14 Ländern, von der Ukraine bis Spanien und von Finnland bis Griechenland, beteiligt sind. Die Europäische Kommission fördert die verschiedenen Projekte mit mehr als zwei Millionen Mark. Fast 1000 Materialproben verschiedener Werkstoffe wurden beziehungsweise werden unter genau definierten Bedingungen geprüft. Die Palette reicht dabei von Aluminiumlegierungen für den Flugzeugbau über nichtrostende Stähle west- und osteuropäischer Produktion, Stähle für den Bau von Druckbehältern, von Fahrwerksgestellen für Flugzeuge oder von Pipelines bis hin zu Schweißverbindungen, die speziell im Kraftwerkbau eingesetzt werden. Entsprechend vielfältig sind die Prüfumgebungen, darunter hochreines Wasser unter den Bedingungen, wie sie in Siedewasserreaktoren herrschen (288 Grad Celsius und 80 bar Druck), Meerwasser und spezielle Prüflösungen aus der Öl- und Gasindustrie (Bilder 4 und 5).

Nach Abschluß der Projekte sollen die verschiedenen **Prüfmethoden** kritisch bewertet werden. Anhand der bisherigen Erfahrungen wurde bereits ein Vorschlag für einen neuen Standard ausgearbeitet, der eine möglichst schnelle und zuverlässige Abschätzung der Gefährdung durch die Spannungsrißkorrosion ermöglicht. Verschiedene europäische Staaten sowie Kanada, die USA und Japan haben ihre Unterstützung für dieses wichtige Vorhaben bereits zugesagt.

Es wird geschätzt, daß schon heute allein durch die konsequente Anwendung der vorhandenen Kenntnisse etwa ein Viertel bis **ein Drittel aller korrosionsbedingten Kosten eingespart** werden könnten. Um so wichtiger ist die bessere Verbreitung dieses Wissens. Hierin sieht auch die 1995 gegründete Gesellschaft für Korrosionsschutz eine ihrer wichtigsten Aufgaben. Dieser gemeinnützige Verein mit Ge-

schäftsführung durch die **DECHEMA (GfKorr)** hat sich neben der Förderung einschlägiger Forschung vor allem das Ziel gesetzt, eine zentrale Anlaufstelle für Fragen der Korrosion und des Korrosionsschutzes zu sein.

Im gleichen Heft (Spektrum der Wissenschaften, Juli 1998) befinden sich noch folgende Artikel:

Korrosion in der Hochtemperaturtechnik

Korrosion bei der Rauchgasreinigung

Korrosion durch Mikroorganismen