

Formelsammlung zur Vorlesung/Prüfung RK, Teil „Korrosion“

1. Massenwirkungsgesetz (MWG):

Für Reaktionen vom Typ $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ gilt:

$$k = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Löslichkeitsprodukt:ta



$$L_{AB} = k_D \cdot [A_m B_n] = [A^+]^m \cdot [B^-]^n$$

Sättigungskonzentration:

$$c_s = m+n \sqrt{\frac{L_{AB}}{m^m \cdot n^n}} \text{ in } \left[\frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right]$$

2. pH-Wert:

$$pH = -\log a_{H_3O^+} \approx -\log c_{H_3O^+} \approx -\log c_{H^+}$$

3. Faraday-Gleichung:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta n_{ges}} = \frac{\Delta Q}{\sum_{i=1}^K \Delta n_i} = \text{const.} = z \cdot F \quad (\text{allgemein}) \text{ mit}$$

Δn : Molmasse = Dm/M [mol], **Q**: Ladungsmenge = $I \cdot t$ [As] = [C]
I: Stromstärke [A], **t**: Zeit [s], **m**: Masse [g]
z: Anzahl der pro umgesetztes Teilchen übergehenden Elektronen [1]
K: Anzahl der an der Elektrode ablaufenden elektrochemischen Reaktionen [1]
F: Faradaykonstante [As/mol] ($F = 96486 \text{ As/mol} = 23,05 \text{ kcal/mol V}$)

$$\Delta m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad \text{Berechnung des Massenverlustes}$$

$$i = \frac{I}{A} \quad \text{Stromdichte} \quad \quad \quad Q = I \cdot t \quad \text{Ladungsmenge}$$

$$v = \frac{M \cdot 86400}{z \cdot F} \cdot i_{Korr} \quad \text{Massenverlustrate in g/m}^2\text{d} \quad (\text{mit } i_{Korr} \text{ in A/m}^2)$$

$$w = \frac{v}{\rho} \cdot 10^{-3} \cdot 365$$

Abtragungsgeschwindigkeit in mm/a (mit ρ in g/cm^3)

4. Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot \exp \left(-\frac{Q}{R \cdot T} \right) \quad (\text{allgemein})$$

5. Gleichung von Butler, Erdevy-Gruz und Vollmer

$$i = K \cdot k \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot U}{R \cdot T}} - k \cdot c_0 \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot U}{R \cdot T}}$$

$\leftarrow \qquad \qquad \qquad \rightarrow$

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} - \frac{c_0}{c_\infty} \cdot e^{\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}} \right)$$

mit $i_0 = k \cdot K^{1-\alpha} \cdot c_\infty^\alpha$ und $\eta = U - U_{GG}$

Es bedeuten: $K = GG\text{-Konstante} = \frac{k^+}{k^-}$, $c_0 = \text{Konz. der Metallionen bei } x = 0$

$k, k = v\text{-Koeffizient (Hin und Rückreaktion)} \Rightarrow i_0$
 $\leftarrow \quad \rightarrow$

$\alpha = \text{Durchtrittsfaktor } 0 < \alpha < 1$, $\eta = \text{Überspannung}$

$i_0 = \text{Austauschstromdichte (Steigung bei } I = 0 \Rightarrow \text{Tafel-Geraden)}$

$R, F, T = \text{wie üblich}$

6. Nernstsche-Gleichung:

$$U_{GG} = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{ox}^v}{a_{red}^v}$$

allgemein

oder
$$U_{GG} = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \sum v_i \ln a_i$$

oder
$$U_{GG} = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c_{Me}^{z+}$$

Metallionenktrode: $c_i = \frac{c_i}{c^0}$

oder
$$U_{GG} = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln p_i$$

Gaselektrode $p_i = \frac{p_i}{p^0}$

mit:
$$U^0 = \frac{\Delta G^0}{z \cdot F} \Rightarrow (\text{Standart-Elektroden-, Normalspannung, Standart-EMK})$$

$$\frac{R \cdot T}{z \cdot F} = \frac{26mV}{z}$$

⇒ ln- Darstellung

$$\frac{R \cdot T}{z \cdot F} = \frac{59mV}{z}$$

⇒ log- Darstellung

Elektrochemische Spannungsreihe

[In 1-molarer Lösung der Metallionen]

Galvanische Spannungsreihe

[In Meerwasser (O₂-gesättigt)]

				U ⁰ [V _{SHE}]			U _R [V _{SHE}]
K ⁺	+ e ⁻	⇌	K	- 2,92	Magnesium		- 1,32
Ca ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Ca	- 2,87	ZnAl4		- 0,94
Na ⁺	+ e ⁻	⇌	Na	- 2,71	Zink		- 0,78
Mg ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Mg	- 2,34	AlMgSi		- 0,78
Al ³⁺	+ 3 e ⁻	⇌	Al	- 1,67	Al 99,5		- 0,67
Zn ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Zn	- 0,76	St 37		- 0,40
Cr ³⁺	+ 3 e ⁻	⇌	Cr	- 0,71	GG-22		- 0,35
Fe ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Fe	- 0,44	CrNi 18 8 (aktiv)	≈	- 0,30
Cd ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Cd	- 0,40	L Sn 60 (Zinnlot)		- 0,28
Ni ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Ni	- 0,25	Pb 99,9		- 0,26
Sn ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Sn	- 0,14	Silberlot i4404		- 0,02
Pb ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Pb		Ms 63		- 0,07
2 H ⁺	+ 2 e ⁻	⇌	H ₂	± 0,00	Cu		+ 0,10
Cu ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Cu	+ 0,34	Monell		+ 0,12
Ag ⁺	+ e ⁻	⇌	Ag	+ 0,80	Cupronickel 70 - 30		+ 0,34
Hg ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Hg	+ 0,85	Ni 99,6		+ 0,46
Pt ⁺⁺	+ 2 e ⁻	⇌	Pt	+ 1,2	CrNi-Stahl (passiv)	≈	+ 0,40
Au ⁺	+ e ⁻	⇌	Au	+ 1,68			

Standardbildungsenthalpien: Tabelle mit einigen ΔG_B^0 - Werten in kcal/mol:

$\Delta G_{B,AgCl}^0$	$\Delta G_{B,Cl_2}^0$	$\Delta G_{B,Cl^-}^0$	$\Delta G_{B,H_2}^0$	$\Delta G_{B,H^+}^0$	$\Delta G_{B,H_2O}^0$
-26,224	0	-31,350	0	0	-56,690
$\Delta G_{B,O_2}^0$	$\Delta G_{B,OH^-}^0$	$\Delta G_{B,Ag^+}^0$	$\Delta G_{B,Cu^{++}}^0$	$\Delta G_{B,Zn^{++}}^0$	
0	-37,595	18,430	15,530	-35,184	

1 kcal = 4,18 · 10³ J

Wirksumme zur Abschätzung der Lochfraßbeständigkeit:

W = % Cr + 3,3 · %Mo + X · %N / X: 0 - 30 = f (Stahlzusammensetzung)