

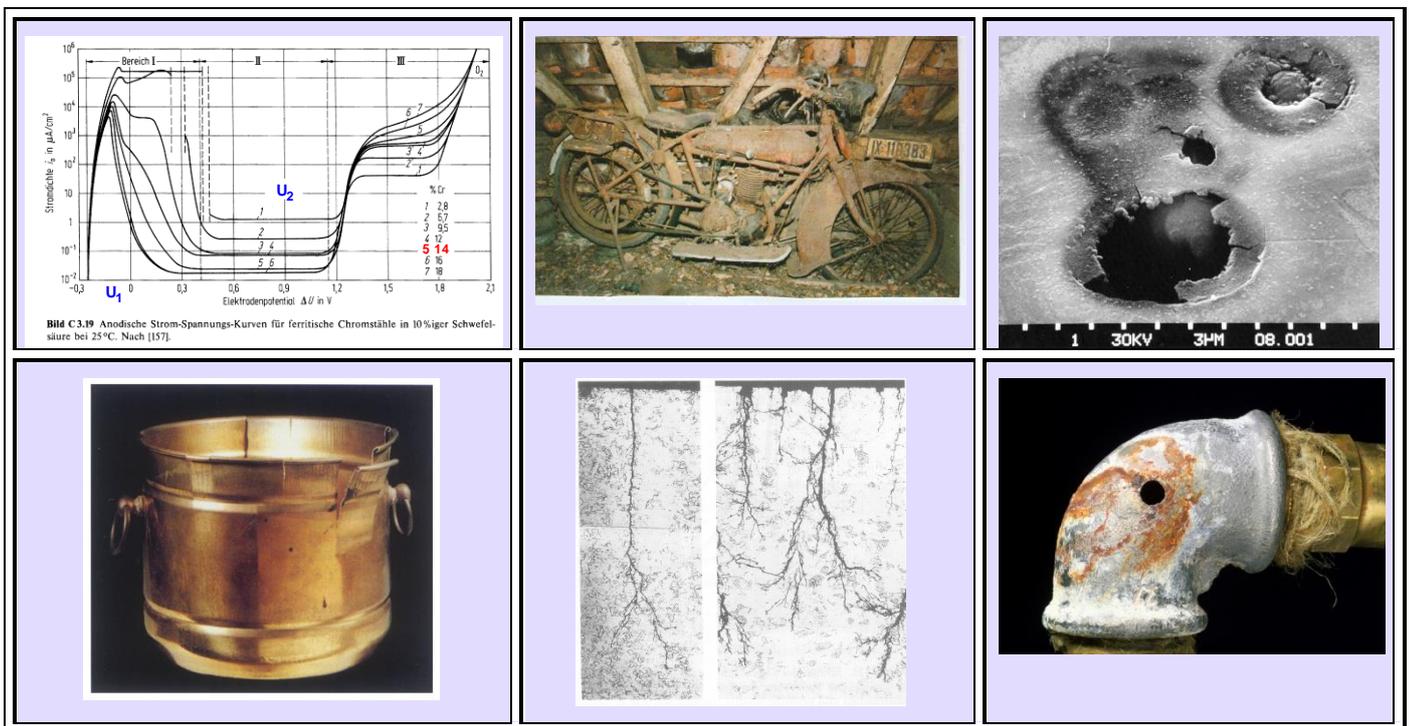
Prof. Dr.-Ing. H.G. Heinrich

Vorlesung KOB "Korrosion und Oberflächentechnik"

**Arbeitsblätter zum Teil 1: Korrosion  
"Einführung in die Korrosion und den Korrosionsschutz der Metalle"**

Die Arbeitsblätter sind bestimmt als vorlesungsbegleitende Unterlagen. Sie enthalten nur einen Teil (bzgl. Anzahl und Inhalt !) der in der Vorlesung besprochenen Folien und sind deshalb zum Eigenstudium des Faches nur bedingt geeignet.

Beachten Sie bitte auch die vorlesungsergänzenden Aufsätze auf meiner [homepage](#) unter



Der Ausdruck des Skriptes auf DIN-A4-Größe und in Farbe ist empfehlenswert !

WS 2015/2016

## Gliederung der Teil-Vorlesung „Korrosionskunde“

(Einführung in die Korrosion und den Korrosionsschutz der Metalle)

- 1. Literaturangaben und Einführung**
  - 1.1 Was bedeutet "Korrosion der Metalle" ?  
[Definition, umwelttechnische und wirtschaftliche Bedeutung, Beispiele → s. auch unter "Aufsätze".. „[Korrosion \(allgemein\)](#)“ auf meiner Homepage]
- 2. Ursache der Korrosion**
  - 2.1 Korrosionsmedien
- 3. Chemische Korrosion (Hochtemperatur-Korrosion)**
  - 3.1 Anwendungsgebiete von HT-Werkstoffen
  - 3.2 T-Einsatzbereiche für HT-Werkstoffen
  - 3.3 Grundlegende Mechanismen der HT-Korrosion
    - 3.3.1 Verzundern von Eisenwerkstoffen + Zeitgesetze
  - 3.4 Weiter Arten der HT-Korrosion
  - 3.5 Zunderbeständige Werkstoffe
  - 3.6 Neuere Entwicklungen
- 4. Elektrochemische Korrosion im GG**
  - 4.1 Chemische Grundlagen
    - 4.1.1 Das MWG
    - 4.1.2 Wasser, pH-Wert
    - 4.1.3 Metalle, Salze, Elektrolyte
  - 4.2 Elektrochemische Grundlagen
    - 4.2.1 Die Phasengrenze Metall/Elektrolyt
    - 4.2.2 Das 1. Faradaysche-Gesetz
  - 4.3 Elektrochemische Reaktionen im Gleichgewicht
    - 4.3.1 Die Nernstsche Gleichung (mit Übungsaufgaben in der VL)
      - 4.3.1.1 Potenzialder NHE
      - 4.3.1.2 Potenzialder Cu-Halbzelle
      - 4.3.1.3 Potenzialder O<sub>2</sub>-Elektrode
        - 4.3.1.3.1 Die Brennstoffzelle
      - 4.3.1.4 Elektrodenarten (Halbzellen, Potenzialder AgCl-Elektrode
        - 4.3.1.4.1 Metall - Metallionen - Elektroden
        - 4.3.1.4.2 RedOx - Elektroden
        - 4.3.1.4.3 Gas – Elektroden (...Brennstoffzelle)
        - 4.3.1.4.4 Elektroden 2. Art (Bezugselektroden)
      - 4.3.1.5 EMK des Daniell-Elementes
        - 4.3.1.5.1 Galvanische Zelle / Elektrolysezelle /Anode, Kathode
    - 4.4 Die Spannungsreihe der Elemente
  - 5. Elektrochemische Reaktionen im Un-Gleichgewicht**
    - 5.1 Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer
    - 5.2 Stromdichte-Spannungs-Kurven
    - 5.3 Elektroden-Hemmungen/Grenzstromdichte
      - 5.3.1 Durchtritts-Überspannung
      - 5.3.2 Diffusions-Überspannung
      - 5.3.3 Überlagerung von Durchtritts- und Diffusions-Überspannung

- 6. Die Korrosion der Metalle**
  - 6.1 Kathodische Teilreaktionen bei der Korrosion der Metalle
    - 6.1.1 Säurekorrosion
    - 6.1.2 Sauerstoffkorrosion
  - 6.2 Die anodische Metallauflösung
    - 6.2.1 Die aktive Metallauflösung
    - 6.2.2 Die passive Metallauflösung → Passivität
      - 6.2.2.1 Der Einfluß der Legierungselemente auf das Korrosionsverhalten nichtrostender Stähle
      - 6.2.2.2 Rechenbeispiel zur Passivität (Abtragsgeschwindigkeit, Massenverlustrate,)
  - 6.3 Kurzzusammenfassung: Grundlagen der Korrosion
  
  - 6.4 Arten (Erscheinungsformen) der elektrochemischen Korrosion
    - 6.4.1 Gleichmäßige Korrosion: Rostbildung (Der Evans-Tropfen)
    - 6.4.2 Lokale Korrosion
      - 6.4.2.1 Spalt- Korrosion
      - 6.4.2.2 Lochfraß-Korrosion
      - 6.4.2.3 Interkristalline Korrosion (IK)
      - 6.4.2.4 Kontaktkorrosion, selektive Korrosion
        - 6.4.2.4.1 selektive Korrosion
      - 6.4.2.5 Korrosion durch Mikroorganismen (MIC)
  
  - 6.5 Korrosionsformen mit gleichzeitigem mechan. und elektrochemischem Angriff
    - 6.5.1 Spannungsriß-Korrosion
    - 6.5.2 Schwingungsriß-Korrosion
    - 6.5.3 Wasserstoffversprödung
    - 6.5.4 Reib-Korrosion (Passungsrost)
    - 6.5.4 Korrosion in strömenden Flüssigkeiten: Erosions- und Kavitations -Korrosion
      - 6.5.5.1 Erosionskorrosion
      - 6.5.5.2 Kavitationskorrosion
- 7. Korrosionsbeständige (Rostfreie)Stähle**
  - 7.1 Übersicht , Alloy Tree
  - 7.2 Einteilung der nichtrostenden Stähle nach dem Gefügebautbau
    - 7.2.1 Ferritische Stähle
    - 7.2.2 martensitische und ausscheidungshärtende Stähle
    - 7.2.3 Austenitische Stähle
    - 7.2.4 Duplex Stähle
  - 7.3 Schweißen von heterogenen Verbindungen – Schaeffler-Diagramm
- 8. Korrosionsprüfungen**
  - 8.1 elektrochemische Korrosionsprüfungen (mit Potenziostat und 3-Elektrodenzelle)
    - 8.1.1 Korrosionsprüfungen auf Lochfraß
    - 8.1.2 Elektrochemische potentiodynamische Reaktivierung (EPR)
  - 8.2 chemische Korrosionsprüfungen
    - 8.2.1 Prüfungen auf SpRK
    - 8.2.2 Prüfungen auf IK
  - 8.3 Klimakammern (+ Kurz-Zusammenfassung der Korrosionsprüfungen)
- 9. Korrosionsschutz**
  - 9.1 Aktiver Korrosionsschutz
    - 9.1.1 Elektrochemischer Korrosionsschutz
      - 9.1.1.1 anodischer Korrosionsschutz

- 9.1.1.2 kathodischer Korrosionsschutz
- 9.1.2 Korrosionsschutz durch Inhibitoren, Rostprimer
- 9.2 Passiver Korrosionsschutz
- 9.2.1 Allgemeines: Korrosionsschutz bei Planung und Konstruktion
- 10. VL-Vorfürhungen, Beispielhafte Schadensfälle (GfKorr-CD)**
- 11. Liste von Fachausdrücken + Literatursammlung**
- 12. Formelsammlung**

Der passive Korrosionsschutz durch Beschichten fällt unter die Teilvorlesung „Oberflächentechnik“

## 1. Literaturangaben und Einführung

Auswahl an Fachbüchern: [eine ausführliche Literaturliste finden am Ende des Skriptes]

1. DIN Taschenbuch 219: Korrosion und Korrosionsschutz  
(ca. 50 DIN-Normen u. techn. Regeln) Beuth-Verlag
2. Elektrochemie I u. II  
Hamann/Vielstich, VCH-Verlagsges.
3. Korrosionsschutz von Stahl - Eine Einführung  
G. Herbsleb Verlag Stahleisen
4. Korrosionsschadenskunde  
H. Gräfen, E. Wendler-Kalsch Springer (VDI)
5. Korrosionskunde im Experiment  
E. Heiz et al. VCH-Verlag
6. Rostfreie Stähle  
P. Gümpel et al. Expert-Verlag
7. DECHEMA-Werkstofftabelle 2014 auf CD-ROM  
→ ausführliche Informationen zur Korrosions- und chemischen Beständigkeit aller technisch wichtigen metallischen, nichtmetallischen und organischen Werkstoffe im Kontakt mit über 1000 korrosiven Medien (Komplettpreis 4310,- € !)

Eine Auswahl aktueller Veröffentlichungen finden Sie unter

<http://gfkorr.de/Literatur+und+Medien/Literaturliste.html>

Eine Vielzahl von Informationen zum Thema Korrosion finden Sie unter

<http://corrosion-doctors.org/index.htm>

Ein kleine Auswahl von Aufsätzen finden Sie auch auf meiner [homepage](#)

Eine Auswahl von Standartwerken finden Sie am Ende des Skriptes.

## 1.1 Was bedeutet "Korrosion der Metalle"

### Korrosion: mögliche Definitionen:

**DIN 50900:** Reaktion eines Werkstoffes

Von der Oberfläche (Umgebung) ausgehende Veränderung (Schädigung) eines Werkstoffes durch chemischen oder elektrochemischen Angriff eines gasförmigen (chemisch) oder flüssigen (elektrochemisch) Mediums.

Theoretisch ist die Korrosion in wässrigen Lösungen = angewandte Elektrochemie = Wissenschaft von den Vorgängen an der Phasengrenze fest/flüssig, d.h. zwischen einem  $e^-$ -Leiter (dem Metall) und einem Ionenleiter (dem Elektrolyten).

Die Elektrochemie befasst sich mit den Beziehungen zwischen elektrischer und chemischer Energie.

Häufige Folge dieser Beeinträchtigungen sind die an Konstruktionen auftretenden Korrosionsschäden, die in den Industrieländern Kosten in Höhe von ca. 4 % des Bruttosozialproduktes verursachen; d.h. allein in der Bundesrepublik ca. **80 Milliarden Euro jährlich**. Bei Anwendung der vorhandenen Kenntnisse könnten ca. 30 – 40 % dieses Betrages eingespart werden.

Im ersten Teil dieser Vorlesung wird kurz auf die Hochtemperaturkorrosion eingegangen und dann als Schwerpunkt die elektrochemische Korrosion von Metallen in wässrigen Lösungen (Elektrolyten) behandelt. Diese verursacht mengenmäßig die mit Abstand größten Korrosionsschäden, s. auch den Aufsatz: „[Korrosion \(allgemein\)](#)“ auf meiner homepage unter „Aufsätze“.



Abb. 1:

Erscheinungsbilder einiger Korrosionsarten, Näheres s. VL.

## 2. Ursache der Korrosion

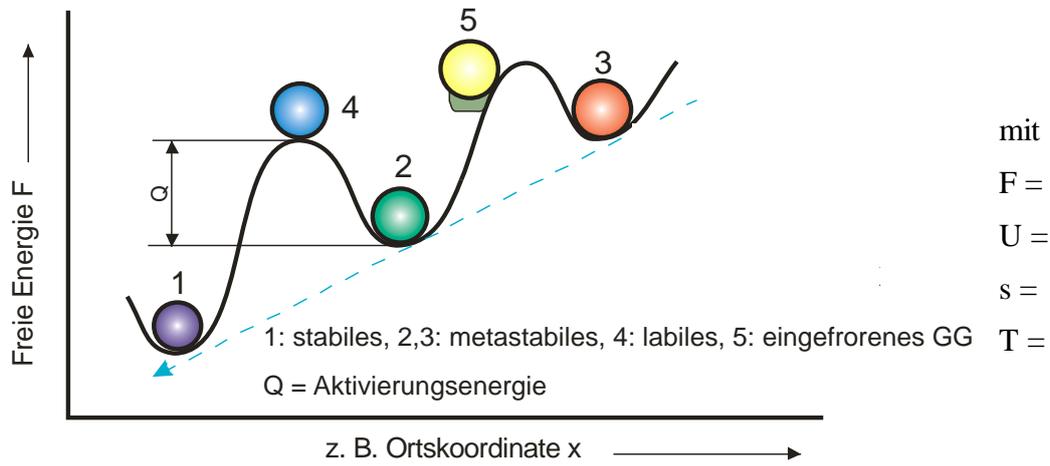


Abb. 2: mögliche E-Zustände → Ursache der Korrosion

⇒ Korrosion ist \_\_\_\_\_ vollständig vermeidbar, jedoch verzögerbar ⇒ Kinetik ⇒ Korrosionsschutz, s.u.

## 2.1 Korrosionsmedien

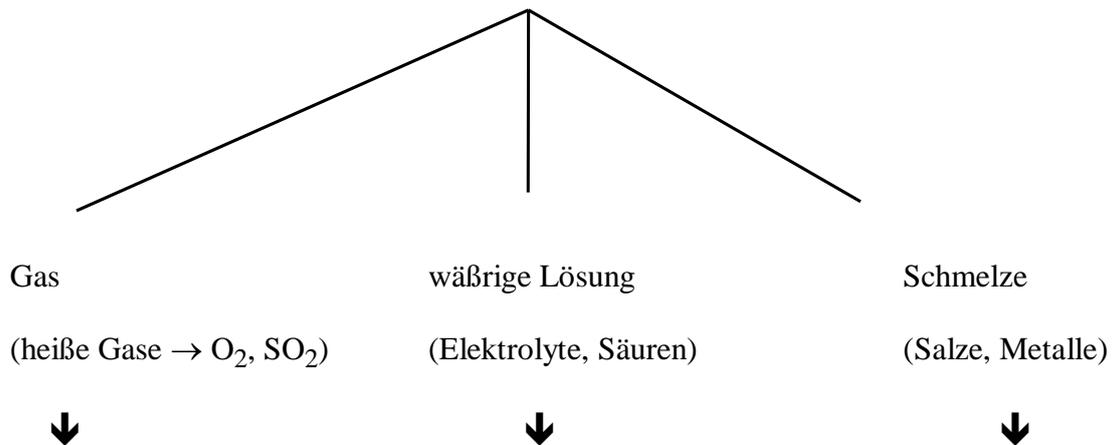


Abb. 3: Korrosionsmedien

Den folgenden Aufsatz aus dem „Spektrum der Wissenschaften“ können Sie [hier](#) herunterladen.

### 3. Chemische Korrosion (Oxidation, Hoch-T-Korrosion)

Warum HT-Werkstoffe ?

Der Wirkungsgrad  $\eta$  thermischer Prozesse (Motoren, Kraftwerke) steigt mit steigender Prozess-T !

#### 3.1 Anwendungsgebiete von Hochtemperaturwerkstoffen:

1 Kraftwerke, Chemische Verfahrens- und Umwelttechnik

- Rohrleitungen
- Reaktoren etc.

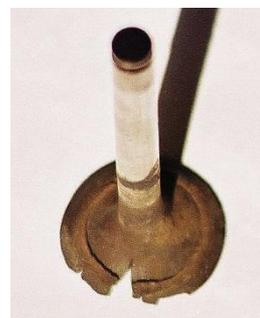


2 Metallurgie, Hüttentechnik

- Öfen
- Kokillen
- Glasherstellung etc.

3 Heiz- und Beleuchtungselemente

- Heizspiralen
- Thermoelemente
- Glühbirnen etc.



4 Kfz-Technik

- Katalysatoren
- Abgasanlage
- Zündkerzen
- Auslassventile etc.

5 Flugzeug- und Raketenkomponenten

- Flugzeugturbinen
- Raketenantriebe
- Wiedereintritt etc.



Abb. 4: HT-Werkstoffe (Einsatzgebiete)

### 3.2 T-Einsatzbereiche für HT-Werkstoffe

#### 1) Metalle

- Hochtemperatur-Al-Legierungen bis 350°C
- Titanlegierungen/warmfeste ferritische Stähle bis 600°C
- austenitische Stähle/Kobaltbasislegierungen bis 1000°C
- Nickelbasis-Superlegierungen bis 1150°C
- hitzebeständige FeCrAl-Stähle bis 1200°C
- Platinlegierungen/refraktäre Metalle bis >1500°C

#### 2) Keramiken (a) und intermetallische Phasen (b)

- (a) z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis ca. 1300°C
- (b) z.B. TiAl bis ca. 800°C

Die maximale Einsatz-T liegt bei ca. 2/3 der Schmelz-T.

Die Lebensdauer aller Werkstoffe ist im HT-Bereich ( $T > T_{\text{Rekristall.}}$ ) begrenzt.

Die Ursachen dafür sind die Veränderungen, die aufgrund der

Thermodynamik (E-Zustand, Phasenstabilität) und der

Kinetik (thermisch aktivierte Vorgänge  $\rightarrow$  Diffusion)

wegen des Vorliegens der hohen Aktivierungs-E. ablaufen

**$\rightarrow$  Bei hohen Temperaturen in technischen Atmosphären**

Dadurch kommt es zur Verminderung des tragenden Querschnitts und damit zur Erhöhung der wirkenden Spannung. Dies führt zusammen mit einem weiteren Schädigungsmechanismus, dem sog. „Kriechen“ (s. WT-VL) durch den sich der Werkstoff -auch bei niedrigen Spannungen - langsam verformt, zur unvermeidbaren Zerstörung des Werkstoffes.

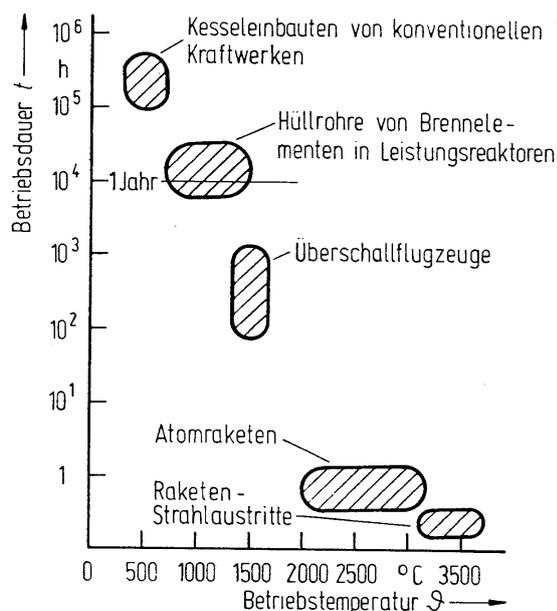


Abb. 5:

Betriebsdauer (Lebensdauer) von Metallen als  $f(T)$

Im Hoch-T-Bereich (ab  $T \approx 0,5 T_S$ ) ist deshalb bei Konstruktionen der Spannungswert aus dem  $\sigma - \epsilon$ -Diagramm nicht mehr aussagekräftig. Die Festigkeit wird zeit- und temperaturabhängig und muss aus „Zeitstand-Diagrammen“ ermittelt werden  $\rightarrow$  s. WT-VL.

## Auftreten und Erscheinungsform der Hoch-T-Korrosion

Hochtemperaturkorrosion ist die Reaktion metallischer Werkstoffe mit heißen Gasen oder wasserfreien Schmelzen, die sich bei hohen Temperaturen aus Belägen sowie Aschen und Aschekomponenten bilden. Ein häufiger Fall der Hochtemperaturkorrosion ist die Verzunderung an Luft, bei der sich abhängig von Metall- und Wandtemperaturen des Bauteils mehr oder weniger protektive Oxidschichten bilden.

Der Unterschied zwischen Hochtemperatur- und „normaler“ Korrosion liegt darin, dass es sich bei ersterer i.A. um eine chemische Reaktion mit der Gasphase (teilweise auch wasserfreie Schmelze), bei letzterer um eine elektrochemische Reaktion in einer flüssigen Phase, dem (i. A. wässrigen) Elektrolyten handelt. In beiden Fällen tritt eine Oxidation (s.u.) auf, die i.A. von der Oberfläche ausgeht aber auch die oberflächennahen Bereiche betrifft.

### Häufige Schäden:

Die häufigsten Schäden durch Hochtemperaturkorrosion werden durch Verschmutzungen auf Oberflächen ausgelöst. Hierzu zählen z. B. Wärmetauscher hinter gas- oder ölbefeuerten Öfen, Überhitzerrohre in konventionellen Kraftwerken, Schaufeln in Gasturbinen etc. Andere Schäden sind auf die Bildung von Sulfiden zurückzuführen, weil Sulfidschichten nur eine geringe Schutzwirkung besitzen.

## 3.3 Grundlegende Mechanismen der HT Korrosion

Prinzipiell unterscheidet man zwei Formen der Hochtemperaturkorrosion, s. Abb. 1 a, b.

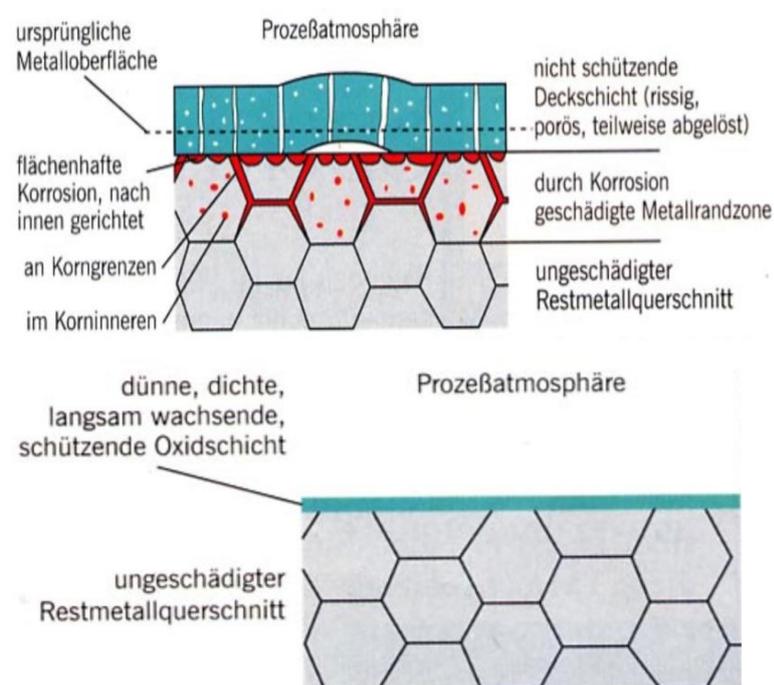


Abb. 6 a, b:

a): Hoch-T-Korrosion  
Typ I

→

b): Typ II

→

**Bei Typ I:** Reaktion mit dem heißen Gas führt zu poröser, rissiger, spröder und voluminöser Schicht auf der Werkstoffoberfläche, auch Angriff der Randzone, s. Abb. 1a. Korrosionsprodukte, i.A. Oxide, Nitride, Carbide, Chloride oder Sulfide entstehen primär entlang der KG. Das Gefüge wird gestört, der Werkstoff verliert an Stabilität und Belastbarkeit (tragender Querschnitt ↓).

**Beim Typ II,** Abb. 1b bildet sich eine dünne, gasdichte und nur langsam weiter wachsende Deckschicht aus Reaktionsprodukten (i.A. Oxide), die darunter liegendes Metall gegen korrodierende Gase abschirmt. Der Angriff setzt sich nicht nach innen fort, und auch der Metallabtrag bei der Deckschichtbildung ist gering (vergleichbar der Bildung einer Passivschicht bei wässriger Korrosion, s.u.). Im Wesentlichen besteht der schützende Belag aus Aluminiumoxid, Chromoxid oder Siliciumoxid, als Reaktionspartner sind also Sauerstoff in der Prozeßatmosphäre und die entsprechenden Metalle als Bestandteil des Werkstoffs in ausreichender Menge erforderlich.

## Oxidation

Die Betrachtung von Oxidationsproblemen muß sowohl vom thermodynamischen als auch vom kinetischen Standpunkt aus erfolgen. Aus thermodynamischer Sicht ist ein notwendiges Kriterium für den Ablauf einer Reaktion das Auftreten einer negativen freien Reaktionsenthalpie, s. Abb. „Ursache der Korrosion“. Mit Ausnahme von Gold sind die G-Werte der Oxidation für alle Metalle bei Zimmertemperatur negativ, d. h. alle Metalle neigen bereits bei Raumtemperatur zur Oxidbildung, die allerdings im allgemeinen wegen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit nicht sichtbar wird.

Die Thermodynamik vermag also Aussagen zu machen, ob eine Oxidationsreaktion ablaufen kann, sie gibt aber keinen Aufschluß über den Mechanismus und die Geschwindigkeit des Prozesses. Die Besonderheit von chemischen Umsetzungen zwischen Gasen und festen Stoffen liegt darin, daß in vielen Fällen feste Reaktionsprodukte entstehen, die sich als Schicht zwischen die Reaktionspartner legen. Der weitere Reaktionsablauf ist dann durch die Diffusion mindestens eines der Ausgangsstoffe durch diese Trennschicht gegeben → zunderbeständige Werkstoffe, s.u.

### 3.3.1 Oxidation von Eisen → Verzunderung

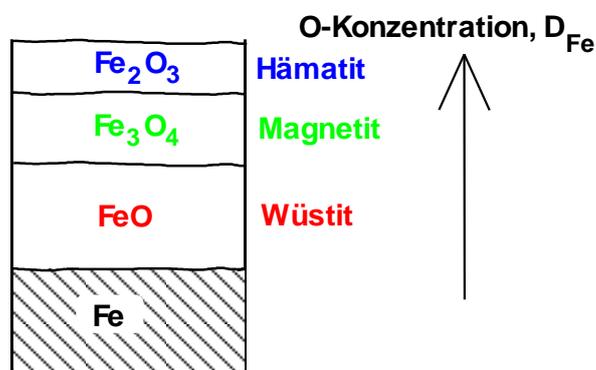


Abb. 7:

Oxidschichtaufbau des Eisens bei  $T > 575 \text{ °C}$  (schematisch)

Es ist zu beachten, daß der Metallgehalt in Metalloberflächennähe am größten ist und gewöhnlich zum Gasraum hin abnimmt

Bis ca. 570 °C kann an Luft von einem Schutz durch die Magnetitschicht ausgegangen werden. Darüber hinaus bildet sich Wüstit, dessen Schutzwirkung wesentlich geringer ist.

Die Oxidation der Eisenwerkstoffe nennt man Verzunderung. Sie kann nach folgenden Gesetzen ablaufen: Linear, parabolisch, logarithmisch, asymptotisch und gemischt parabolisch.

Eine höhere Zunderbeständigkeit besitzen höher Cr-legierte Werkstoffe. Ab einem Chromgehalt von ca. 15 % wird an der Oberfläche eine Chromoxid-Deckschicht gebildet, die bis ca. 1050 °C stabil ist und protektiv wirkt. Zu noch höheren Temperaturen ist für die Ausbildung einer schützenden Deckschicht das Zulegieren von Si und Al neben Chrom erforderlich. Mehr als 4 % Legierungszugabe an Si und Al sind bei Knetlegierungen auf Eisen- oder Nickelbasis aus Verarbeitungstechnischen Gründen kaum möglich.

Ein Stahl gilt als hitze- und zunderbeständig wenn sich bei  $T > 550 \text{ °C}$  eine festhaftend, schützende Schicht auf der Oberfläche bildet und die bei dieser T abgezunerte Metallmenge  $1 \text{ g/m}^2 \text{ h}$  nicht überschreitet.

Die Oxidation der Eisenwerkstoffe nennt man Verzunderung. Sie kann nach folgenden Gesetzen ablaufen: Linear, parabolisch, logarithmisch, asymptotisch und gemischt parabolisch.

### Verzunderung → Zeitgesetze

a) Das lineare Zeitgesetz

$$ds/dt = k_1 \text{ oder}$$



mit  $s$  = Schichtdicke in mm,  $t$  = Zeit in h,  $k_1$  = Werkstoffkonstante in mm/h (Diffusion)

gilt für den Fall, daß die Oxidation immer an der Phasengrenze Metall-Gasraum erfolgen kann. Es bilden sich nur sehr dünne Schichten aus, die dann irgendwann aufplatzen, so dass der Angriff der Gasatome wieder direkt auf der Oberfläche des Metalls erfolgen kann.

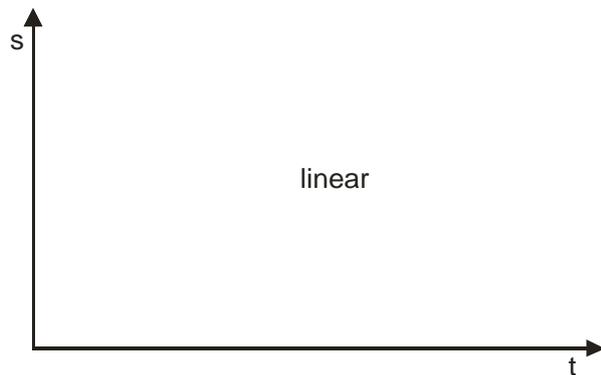


Abb. 8:  
Lineares Zundergesetz

### b) Das parabolische Zeitgesetz

Wird das Schichtwachstum durch den Stofftransport, also durch Diffusion, in der dicker werdenden Schicht bestimmt, dann findet man ein parabolisches Wachstumsgesetz.

Das technisch wichtigste Beispiel dafür ist die **Verzunderung** von Eisenwerkstoffen.

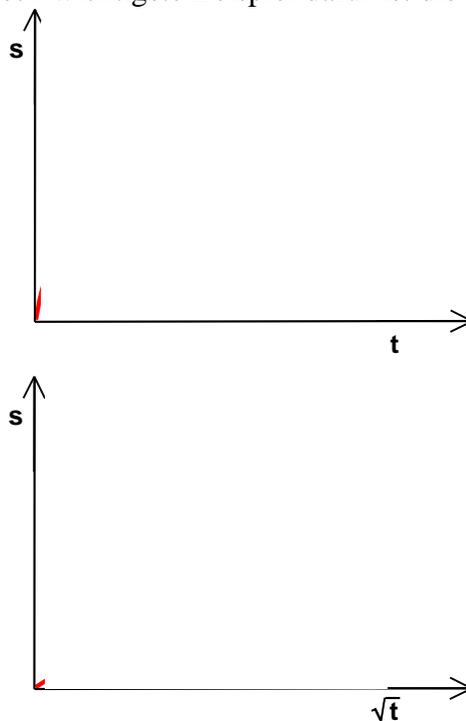


Abb. 9:  
Parabolisches Zundergesetz:



s = Schichtdicke in mm  
t = Zeit in h  
k = Zunderkonstante in  $\text{mm}^2/\text{h}$

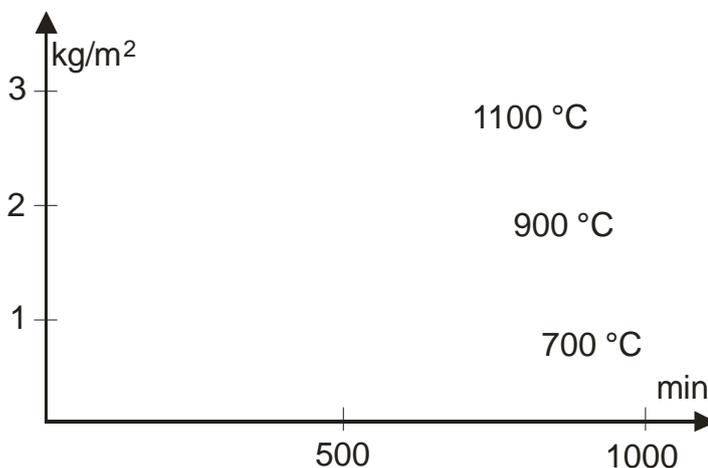


Abb. 10:  
Oxidation des Eisens an Luft  
(Verzunderung)

c) das logarithmische Zundergesetz:

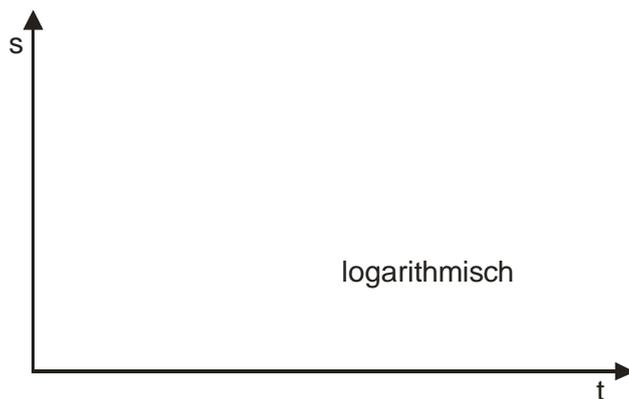


Abb. 11:



für dünne Schichten  
und niedrige T

Bei „tiefen“ Temperaturen beobachtet man das logarithmische Wachstumsgesetz.

Die asymptotische Beziehung ist eine Spielart der Oxidation bei tiefen Temperaturen und wird auf Aufbrechen und Ausheilen des sich bildenden Oxidfilms zurückgeführt. Der Übergang vom logarithmischen Gesetz bei tieferen Temperaturen in das parabolische Zeitgesetz bei höheren Temperaturen hängt vom Metall und von der Beschaffenheit seiner Oberfläche ab. Z. B. liegt die Übergangstemperatur bei Stahl bei ungefähr 200 °C, wenn die Oberfläche durch Schleifen gereinigt wurde und etwas über 300 °C nach der Behandlung mit Wasserstoff.

Die Voraussetzung für die oben genannten Gleichungen ist, dass die Ionenwanderung (Diffusion) proportional dem Konzentrations- (Aktivitätsgradienten) verläuft. Wo diese Voraussetzungen nicht gelten, gelten auch andere Gesetzmäßigkeiten.

Die Diffusion bzw. die Teilchenwanderungen können nun in verschiedener Richtung erfolgen. Es können die Kationen an die Phasengrenze Oxid-Gasraum diffundieren, es können die Anionen an die Phasengrenze Metall-Oxid wandern und es können beide in entgegengesetzte Richtung wandern. Insgesamt ergibt sich, daß die Bruttoreaktion der Metalloxidation durch die folgenden Teilvorgänge bestimmt wird.

### 3.4. Weitere Arten der Hoch-T-Korrosion:

Verbrennungsatmosphären enthalten jedoch neben Sauerstoff häufig auch Spezies, wie z. B. Schwefel oder Chlor, die die Bildung schützender Oxidschichten beeinträchtigen und so einen raschen Abtrag durch Verzunderung auslösen können.

In wasserstoffhaltigen Gasen kann es bei Temperaturen oberhalb 200 °C und bei Wasserstoffpartialdrücken oberhalb von 1 bar zu Druckwasserstoffschädigung in un- und niedriglegierten Stählen kommen → Kraftwerksstähle (13 CrMo44, 15 MoV63, X20 CrMoV 121).

Ammoniakhaltige Synthesegase sind bei Temperaturen oberhalb 350 °C mit der Gefahr der Nitrierung verbunden.

Stark aufkohlende Atmosphären, wie sie z. B. bei Crack- und sowie bei der Abkühlung hoch CO-haltiger Gase (Vergasungs-Prozesse) auftreten, bedingen die Gefahr der Aufkohlung der Anlagenwerkstoffe. Bei Kohlenstoffaktivitäten oberhalb von 1 besteht im Temperaturbereich zwischen rd. 400 und 700 °C die Gefahr der Schädigung durch „**Metal Dusting**“. Das Erscheinungsbild dieser Schadensart ist nicht einheitlich und reicht vom flächigen bis hin zum lochfraßartigen Angriff. Das Korrosionsprodukt, der sog. Coke besteht aus Graphit und feinen Metallpartikeln (dust).

Hochtemperaturkorrosion wird auch durch Aschen und Schmelzen, die sich aus Ablagerungen bilden und, die schützende Oxidschichten zerstören, ausgelöst. Besonders erwähnenswert sind hier Sulfatschmelzen und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-haltige Aschen. Höhere Schwefelgehalte in Gasatmosphären sind bei

höher Ni-haltigen austenitischen Stählen und Ni-Basislegierungen bei Temperaturen oberhalb 600 °C mit der Gefahr der Korrosion durch Nickelsulfidschmelzenbildung verbunden. Metallschmelzen können gleichermaßen sehr aggressiv sein. Sie führen dabei zu allgemeinem flächigen Angriff und bei speziellen Metallkombinationen (z. B. austenitischer Stahl und Zink) zu interkristallinem Angriff verbunden mit einer raschen vollständigen Zerstörung des Bauteils.

Durch chlorhaltige Gase sowie durch CO-haltige Gase unter erhöhtem Druck entsteht Hochtemperaturkorrosion durch die Bildung flüchtiger Metallchloride und Karbonyle.

Die Erscheinungsformen der Hochtemperaturkorrosion sind sehr vielfältig. Sie reichen von der flächigen abtragenden Korrosion über einen loch- oder muldenförmigen Angriff bis hin zu einem rissförmigen trans- oder interkristallinem Angriff. Die Überlagerung von Kriechverformungen (s. VL B-WTK) mit einem Hochtemperaturangriff hat dabei häufig eine rissartige Schadensform zur Folge.

Druckwasserstoffangriff, Nitrierung, Aufkohlung und Karbonnitrierung haben zumeist keinen äußerlich erkennbaren Angriff oder Abtrag zur Folge. Diese Angriffsformen führen jedoch im Einzelnen zu einer starken Beeinträchtigung der mechanischen Belastbarkeit von Bauteilen infolge Entfestigung, Rissbildung und Versprödung.

### Phasengrenzreaktionen

Bei Angriffen von der Werkstoffoberfläche treten folgende Teilschritte auf:

- a) Adsorption der Nichtmetallmoleküle.
  - b) Aufspaltung der Nichtmetallmoleküle unter gleichzeitiger Chemisorption der gebildeten Atome.
  - c) Einbau der chemisorbierten Ionen durch direkten Übertritt in das Gitter.
  - d) Übertritt von Metall aus der Metall- oder Legierungsphase – in Form von Ionen und Elektronen in das Gitter der Deckschicht.
  - e) Reaktion der an der Phasengrenze Metall-Deckschicht eintreffenden Nichtmetallionen mit Metallionen.
2. Diffusion von Kationen und Anionen einzeln oder gegeneinander durch die Deckschicht infolge chemischer Potentialgefälle,
- a) durch das Kristallgitter der Deckschicht über Fehlordnungsstellen, b) längs von Gitterfehlern (Korngrenzen und Leerstellen).

Ferner sind noch die folgenden Faktoren sowohl für den Aufbau als auch für die Zusammensetzung der Deckschicht (Anlaufschicht = dünn; Zunderschicht = dick) von Bedeutung:

3. die thermodynamische Stabilität der sich ausbildenden Deckschicht,
4. der Gittertyp der Deckschicht und seine Ähnlichkeit mit dem Gitter des Metalls bzw. der Legierung (Epitaxie).

Während die Alkali- und Erdalkalimetalle mit Sauerstoff sehr heftig reagieren, ist die Oxidation von z. B. Kupfer und Eisen erst bei höherer Temperatur meßbar. In der ersteren Metallgruppe ist das Volumen des gebildeten Metalloxids kleiner als das Volumen des darunter liegenden Metalls. Es kommt zu einer unvollständigen Bedeckung der Metalloberfläche, zur Bildung von porösen Schichten, die dann noch abplatzen können. Die Oxidation ist also eine Phasengrenzreaktion an der Phasengrenze Metall - Gasraum.

Bei der zweiten Gruppe der Metalle, also Kupfer oder Eisen, ist das Volumen des gebildeten Metalloxids größer als das Volumen des darunter liegenden Metalls. Es kommt zur Ausbildung festhaftender kompakter Deckschichten, die erst bei größeren Schichtdicken abplatzen. Dabei ist entscheidend, dass sich die Gitterabstände der Metallatome im Metall und im Oxid wenig oder gar nicht unterscheiden. Die Beständigkeit dieser Schichten hängt auch noch von den Kräften zwischen Oxid und Metall und von den elastischen Konstanten des Oxids selbst ab.

Wesentlich zur Behandlung von Diffusionsproblemen in solchen heteropolaren Verbindungen ist die Kenntnis vom Aufbau der realen Ionengitter und der möglichen Fehlordnungen.

### Einflussgrößen

Neben Temperatur, Gas-, Schmelzen- und Legierungszusammensetzung haben besonders Oberflächenverschmutzungen einen größeren Einfluss. Eine Kaltverformung der Oberfläche kann besonders bei Legierungen die Bildung schützender Oxidschichten erleichtern. Die Bildung von Ablagerungen aus Verbrennungsgas- und Brennstoffverunreinigungen kann bei Temperaturen  $> \text{ca. } 600 \text{ }^\circ\text{C}$  die Beständigkeitsgrenze hitzebeständiger Werkstoffe, im Vergleich zur Beständigkeit an reiner Luft, um mehrere hundert Grad herabsetzen. Zyklische Fahrweisen mit häufigen Temperaturwechseln können durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Basiswerkstoff und Deckschicht zum Abplatzen letzterer führen.

„Metal dusting“ wird ausschließlich in Gasatmosphären mit einer Kohlenstoffaktivität  $\geq 1$  beobachtet.

### Konstruktive und fertigungstechnische Maßnahmen

Oberflächen sollten bei Inbetriebnahme frei von Verunreinigungen sein. Die Bildung von Ablagerungen wird stark von den Strömungsverhältnissen in der Anlage beeinflusst. Tote Ecken sollten vermieden werden. Ablagerungen von Kohle- und Ölaschen sind bei Temperaturen von etwa  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  besonders aggressiv.

Schwefelhaltige Brennstoffe sollten vollständig mit Luftüberschuss ausgebrannt sein, bevor sie mit metallischen Werkstoffen in Berührung kommen. Dadurch wird die Gefahr einer Sulfidbildung, die die Korrosionsgeschwindigkeit erhöht, verringert. Brenner sind mit ausreichendem Abstand von einer Wand oder Wärmetauscherfläche anzuordnen.

Das kontrollierte Glühen von Legierungen mit Anteilen an Al und/oder Si in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre vor der eigentlichen Inbetriebnahme kann durch die Ausbildung von homogenen Schutzschichten einen positiven Einfluss auf die Lebensdauer haben.

Da die Beständigkeit von Werkstoffen ohne zusätzliche Schutzschicht ganz wesentlich von der Haftung der Deckschichten abhängt, sollten konstruktive Faktoren, die zu mechanischen Spannungen in den Deckschichten führen und dadurch zu Abplatzen führen unbedingt vermieden werden. Dazu zählen u.a. auch scharfkantige Konstruktionsformen.

### Häufige Schäden

Die häufigsten Schäden durch Hochtemperaturkorrosion werden durch Verschmutzungen auf Oberflächen ausgelöst. Hierzu zählen z. B. Wärmetauscher hinter gas- oder ölbefeuerten Öfen, Überhitzerrohre in konventionellen Kraftwerken, Schaufeln in Gasturbinen etc. Andere Schäden sind auf die Bildung von Sulfiden zurückzuführen, weil Sulfidschichten nur eine geringe Schutzwirkung besitzen.

### 3.5 Zunderbeständige Werkstoffe (Stähle)

Entscheidend für die Beständigkeit eines Werkstoffs unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen ist die Stabilität und die Schutzwirkung der auf der Oberfläche gebildeten Oxidschichten.

Hohe Zunderbeständigkeit besitzen höher Cr-legierte Werkstoffe. Ab einem Chromgehalt von ca. 15 % wird an der Oberfläche eine Chromoxid-Deckschicht gebildet, die bis ca.  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  stabil ist und protektiv wirkt. Zu noch höheren Temperaturen ist für die Ausbildung einer schützenden Deckschicht das Zulegieren von Si und Al neben Chrom erforderlich. Mehr als 4 % Legierungszugabe an Si und Al sind bei Knetlegierungen auf Eisen- oder Nickelbasis aus verarbeitungstechnischen Gründen kaum möglich.

Stähle, die im Ofen- und Apparatebau bei erhöhten T eingesetzt werden (mit Anwendungsbeispielen):

10 CrMo 9-10	⇒ Kesselstahl (bis ca. 530 °C)	1.7380
X20 CrMoV 12-1	⇒ Kesselstahl (bis ca. 560 °C)	1.4922
X10 CrAl 7	⇒ Luftvorwärmer, Glühhauben	1.4713
X15 CrNiSi 20-12	⇒ Bleche, Träger, Rohre ( $R_p^{\uparrow}$ )	1.4829
X10 CrNi 32-20	⇒ Rohre für die Erdölindustrie	1.4861
X45 CrNiW 18-9	⇒ Auslaßventil (bis ca. 730 °C)	1.4873
CrAl 25-5	⇒ Heizleiter (bis ca. 1275 °C)	1.4765

Obergruppe: Chemisch beständige Stähle (RSH-Stähle )  
⇒ nichtrostende Stähle + hitzebeständige Stähle

→ Voraussetzung für einen guten Schutz metallischer Grundwerkstoffe vor weiterer Oxidation ...

### 3.6. Neuere Entwicklungen (aus Spektrum d. Wiss, 2008)

Bei verschiedenen industriellen Vergasungsprozessen ist der Sauerstoffgehalt in der Reaktoratmosphäre zu gering, um mit dem Chrom der für solche Anwendungen üblichen Stähle eine Chromoxid-Deckschicht zu bilden. Vielmehr entstehen poröse, rissige und abblätternde Sulfidschichten ohne jede Schutzwirkung (Abb. 10).

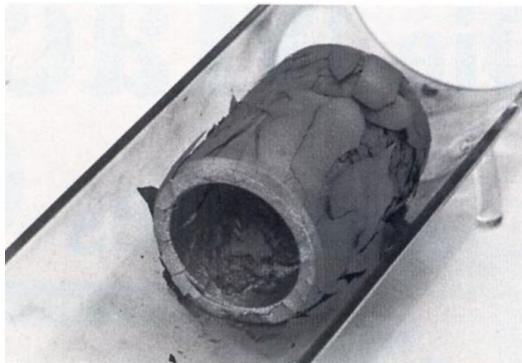


Abb. 12:  
Wärmetauscherrohr, auf dem sich eine poröse, rissige, abblätternde Schicht ohne jegliche Schutzwirkung gebildet hat

#### Schutzschichten aus Titanaluminium

Legierungen mit hohen Anteilen an Aluminium oder Silicium, die entsprechende schützende Oxidschichten bilden würden, scheiden als Vollwerkstoffe für den Großanlagenbau aus weil sie zu teuer und meist sehr spröde sind.

Wie bereits für Triebwerksschaufeln wurden daher neuerdings auch für preiswerte, niedriglegierte Wärmetauscherstähle intermetallische Schichtsysteme entwickelt, die schützende Deckschichten ausbilden. So besteht die intermetallische  $\gamma$ -TiAl-Phase aus jeweils 50 Atomprozent Aluminium und Titan. Obwohl die Materialien für diese Schutzsysteme bislang nur als Vollwerkstoff für leichtgewichtige Bauteile in sauerstoffreichen Atmosphären bei Temperaturen bis 700 Grad Celsius vorgesehen sind, könnte man sie vor allem auch in sehr sauerstoffarmer Umgebung verwenden.

Solche Titanaluminium-Legierungen werden zunächst als Pulver hergestellt. Um sie auf einer Oberfläche aufzubringen schmilzt man sie in einem Plasma und beschleunigt die ionisierten Partikel mittels elektrischer Felder; man spricht vom Plasmaspritzen. Beim Erkalten entsteht die gewünschte Aufschicht und darauf eine sehr dünne, im Wesentlichen aus Oxiden bestehende schützende Deckschicht. Weil sich Beschichtung und Trägerstahl unter Erwärmung ähnlich stark ausdehnen, entstehen keine die Schichthftung mindernden mechanischen Spannungen.

## Der Mikrolegierungseffekt

Die Oxidationsbeständigkeit der Titanaluminium-Phase läßt sich überraschend durch sozusagen homöopathische Dosen von eigentlich die Hochtemperaturkorrosion fördernden Elementen wie Chlor oder Phosphor noch weiter verbessern. Bereits ein hundertstel Prozent an Chlor im Werkstoff senkt nach einer kurzen Inkubationszeit die Oxidationsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen. Offensichtlich katalysiert das Element die Bildung einer reinen Aluminiumoxid-Deckschicht während sonst Titanoxid beigemischt ist. Bis 700 Grad Celsius schützt zwar auch diese Mischung, doch bei höheren Temperaturen wächst der Anteil des Titanoxids immer schneller, mehr und mehr Metall wird abgetragen, und die Deckschicht bietet infolgedessen keinen Schutz mehr. Besteht sie hingegen nur aus sich langsamer bildendem Aluminiumoxid, bleibt ihre Funktion noch weit über 1000 Grad Celsius gewahrt.

Zunächst hat man Chlor in den Werkstoff einlegiert, doch minderte das dessen mechanische Eigenschaften. Derzeit wird das Element entweder aufgedampft oder aber ionisiert, beschleunigt und eingeschossen. Insbesondere die Ionenimplantation ermöglicht, sehr präzise geringe Dosen Chlor in die Werkstoffoberfläche einzulegieren, so dass die mechanischen Vorzüge des Materials insgesamt unverändert bleiben → teuer, aber: Gewichtseinsparungen in der Luftfahrttechnik - das spezifische Gewicht ist nur halb so groß wie das der derzeit als Trägerwerkstoff für Gasturbinenschaufeln verwendeten Nickelbasislegierungen (Superlegierungen) → geringerer Treibstoffverbrauch und verminderte Geräuschentwicklung.

Betriebstemperaturen von mehr als 1000 Grad Celsius sind mittlerweile für metallische Legierungen denkbar - wenige hundert Grad unterhalb ihres Schmelzpunktes! → Eine zusätzliche Keramikschicht (mit schlechter Wärmeleitfähigkeit) senkt die Temperatur an der Metalloberfläche um mehr als 100 Grad und erlaubt deshalb die hohen T. Aber: keramische Schichten sind nicht gasdicht und letztendlich hängt die Gebrauchsdauer davon ab wie oxidationsbeständig die darunterliegende Schutzbeschichtung ist. Korrodiert sie, verliert die Wärmedämmschicht ihre Haftung. Die Folgen sind lokale Überhitzung und stark beschleunigte Hochtemperaturkorrosion - auch hier hat die Deckschicht eine Schlüsselfunktion !

Literatur:

- U.R. Evans: „Einführung in die Korrosion und Oxidation der Metalle“
- H.G. Pfeiffer, H. Thomas: „Zunderfeste Legierungen“
- DIN 17440
- EN 10088 (83 Stähle...)

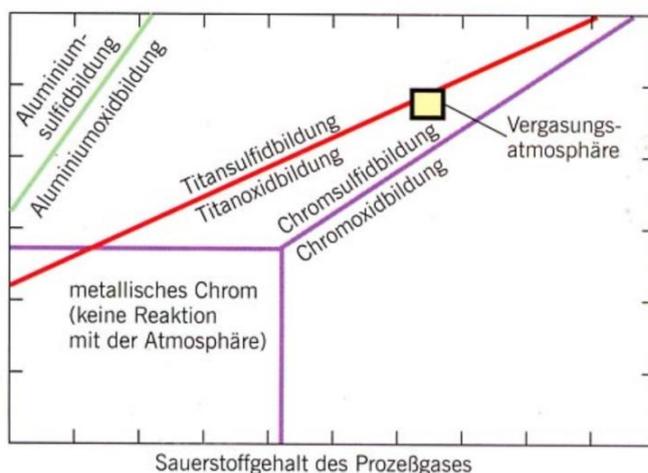


Abb. 13:

Stabilitätsdiagramm für  $T = 700\text{ °C}$  für Gasatmosphären, die sauerstoff- und schwefelhaltige Verbindungen enthalten.

Bereiche der Schutzschichtbildung von Legierungszusätzen aus Al, Cr und Ti.

Gelb: typische Gaszusammensetzung für Kohlevergasung

**ENERGIEFORSCHUNG** Von Bernd Müller, Vdi-nachrichten, 27.8.10

Metalle haben es schwer, überall lauern chemische Substanzen und technische Verfahren, die es rosten, durchlöchern oder zu Pulver zerbröseln wollen. Und die Situation verschärft sich, weil sie immer höhere Temperaturen aushalten müssen. Frankfurter Forscher haben jetzt verblüffende Verfahren gefunden, wie man Metalle trotzdem vor Korrosion schützen kann.

Würde man den Wirkungsgrad aller Kohlekraftwerke weltweit nur um 1 % verbessern, würde das die Atmosphäre um jährlich 200 Mio. t CO<sub>2</sub> entlasten. Moderne Kohlenmeiler arbeiten daher mit höheren Temperaturen. Damit die Stähle den Hitzestress aushalten, müssen sie geschützt werden, heute meist durch einen ausgeklügelten Mix verschiedener Metalle oder - im Falle der noch heißeren Gasturbinen - durch keramische Schutzschichten. Doch die haben Nachteile: Ein Sandwichaufbau führt bei extremen Temperaturen zu mechanischen Spannungen, die Schutzschicht kann abplatzen.

Doch es geht auch anders. vier völlig neue Ansätze aus der Grundlagenforschung, der Dechema. Mit „baldiger“ Anwendung wird gerechnet.



**Strategie Nummer eins** entsprang einem Fehler im Labor: Einer von Schützes Doktoranden hatte Proben aus Titanaluminium mit einem Filzstift markiert und vergessen, die Ziffernvor dem Erhitzen im Ofen mit Alkohol abzuwischen. Nach dem Backen bei 900 °C stellte sich heraus, dass das Metall korrodiert war, nur nicht unter der Beschriftung. Tests ergaben, dass Halogene wie Chlor oder Fluor in der Tinte in die Oberfläche eindringen und die chemischen Prozesse durcheinanderbringen. Die Halogene sorgen dafür, dass sich eine dünne Aluminiumoxidschicht bildet, wie sie auch Aluminium vor dem Rosten schützt.

Weitere Tests waren verblüffend: Ein Abgasturbolader aus halogeniertem Titanaluminium überstand stundenlange Hitze von 1050 °C ohne Makel, während ein nicht-halogenierter Turbolader komplett zerfressen aus dem Ofen kam. Die Erfindung kommt zur rechten Zeit, denn die Automobilindustrie möchte die leichten Metalle gerne in Turboladern einsetzen, die Flugzeugbauer stehen in den Startlöchern.

General Electric hat bereits eine Triebwerksturbine mit Titanaluminium entwickelt. Auch Nickelbasislegierungen, wie sie in Gasturbinen eingesetzt werden, lassen sich mit der Halogenbehandlung schützen.

**Metal Dusting** stellt eine katastrophale Form der Hochtemperaturkorrosion in Atmosphären mit stark erhöhten Kohlenstoffaktivitäten ( $a_c > 1$ ) dar, wenn Metalle wie Fe, Ni, Co und deren Legierungen hoch kohlenstoffhaltigen Energieträgern unter Sauerstoffabschluss ausgesetzt werden, was zum Beispiel bei Vergasungsprozessen, Crack-Prozessen und bei der Abkühlung hoch CO-haltiger Gase der Fall ist. Insbesondere in Atmosphären, wie sie auch bei der Synthese von Ammoniak oder Methanol sowie für die Reduktion von Eisenerz vorliegen wird Metal Dusting beobachtet → WB, Petrochemie, chem. Industrie, Ölbrenner (S-armes Öl...).

Durch Aufkohlung zerfällt das Werkstoffgefüge von Metallen im Temperaturbereich zwischen 400°C – 800°C pulver- oder staubartig in Graphit und Metall-(karbid)partikel dem sog. „Coke“, wodurch ein Verlust der Werkstoffintegrität resultiert, s. Abb. 10. Die Rahmenbedingungen sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

<b>Umgebung:</b>	potentiell aufkohlende und reduzierende Gasphase, mit oder ohne Sauerstoff
<b>Temperatur:</b>	i.d.R. 450°C – 800°C
<b>Erscheinungsform:</b>	Lokale oder allgemeine Grübchenbildung und/oder allgemeiner großflächiger Materialabtrag der Oberfläche; Oberfläche i.d.R. aufgekohlt
<b>Produkt:</b>	Staub oder Pulver bestehend aus Graphit vermischt mit Metall, Metallkarbiden und Metalloxiden

Einflussgrößen: T, t, p, Zusammensetz. von Atmosphäre/Werkstoff,  $\sigma$ -Zustand

Viele Industriebereiche unterliegen dieser korrosiven Schädigung, von denen vorrangig Anlagen der Petrochemie sowie Öfen zur Wärmebehandlung betroffen sind. Damit verursacht Metal Disting weltweit massive Schäden sowie Kosten und bietet großen wirtschaftlichen Anreiz nach ressourcenschonenden Schutzmaßnahmen.



Abb. 14: Metal Disting am Einlassrohr eines Wärmetauschers aus Alloy 800 (aust. hochwarmfeste Ni-Fe-Cr-Leg. mit Zusätzen an C, Al, Ti, Mn und Si)  
A. Al-Meshari, Metal Disting of Heat-Resistant Alloys, Camebridge 2008

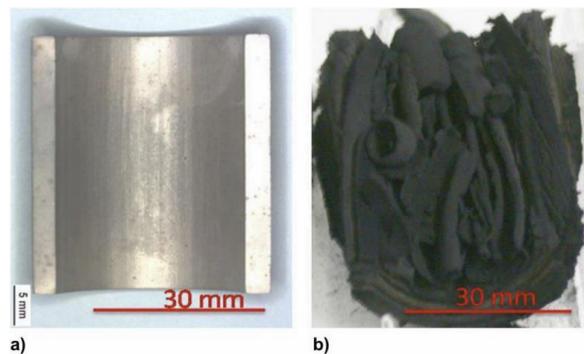
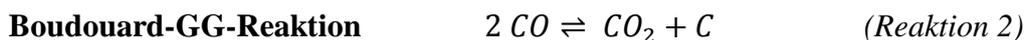
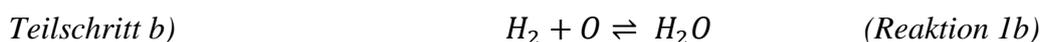
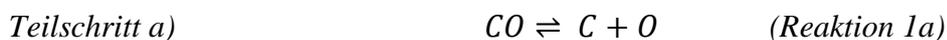
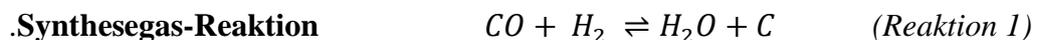


Abb. 15: Zwei Rohrhälften aus 13CrMo44 nach 100h unter Metal Disting Atmosphäre:  
a) Probe mit Ni-Zn-Beschichtung,  
b) unbeschichtete Probe mit starkem MD

Beispiele der ablaufenden Reaktionen am Synthesegas (CO-H<sub>2</sub>) s. nächste Seite:



Da die Diffusion an der Oberfläche beginnt, wird i.A. eine katalytisch inaktive Schutzschicht aufgebracht, die die Diffusion weitgehend verhindert und selbst nicht mit dem C reagiert. Weiterhin ist

zu beachten, dass der Schichtwerkstoff einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat, damit keine Spannungen entstehen, die zum Abplatzen der Schicht führen können.

Auch Hinzufügen von Gasbestandteilen, z.B. S, zur Prozeßatmosphäre können durch bevorzugte Adsorption die C-Diffusion behindern.

Als erfolgreiche Gegenmaßnahme hat sich die „katalytische Vergiftung“ der Metalloberfläche mit Ni-Zin-Beschichtungen erwiesen ( $\rightarrow T_s > 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ ).

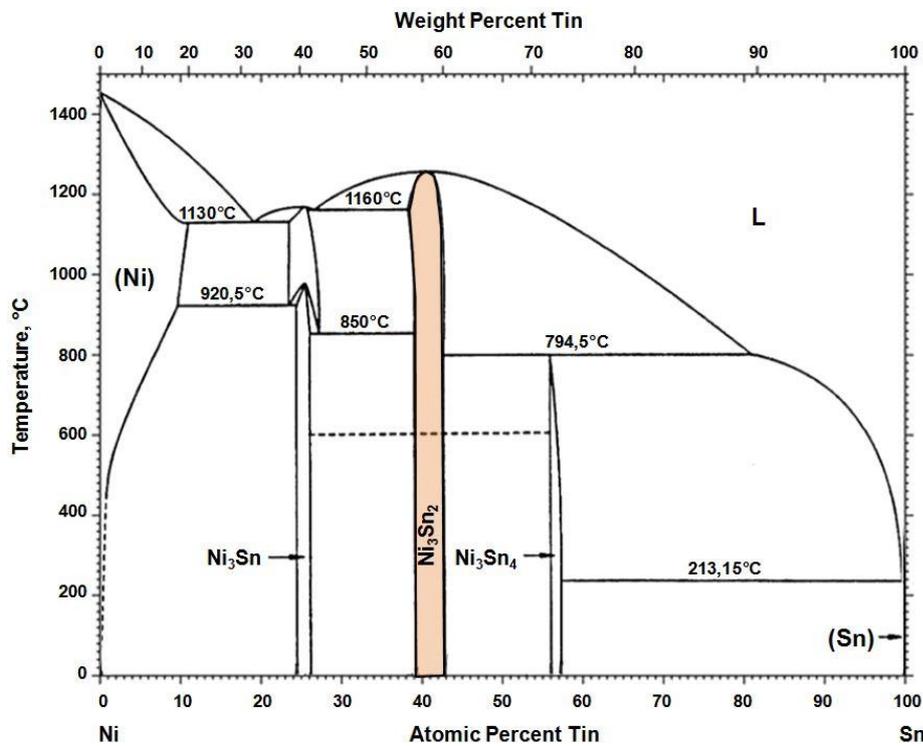


Abb. 16:  
ZSD- Diagramm Ni-Sn

Das Metall wird z.B. in zinnhaltiges Pulver gelegt und bei  $1000\ ^\circ\text{C}$  im Ofen gebacken. Bei Austeniten bildet sich dann eine intermetallische Phase ( $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ ), die nur wenige Atomlagen dünn ist und den Metallkörper nicht verändert, aber ausreicht, um den Angriff der Kohlenstoffatome abzuwehren und damit das Metal-Dusting zu verhindern. Bei Ferriten wird das Substrat zunächst elektrochemisch vernickelt (s. VL), da diese Werkstoffe einen zu geringen Ni-Gehalt aufweisen.

Im Versuchsstadium (2014) werden die Schichten direkt durch thermisches Spritzen von  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Pulver aufgebracht, s. VL Teil 2  $\rightarrow$  Oberflächentechnik. Dabei werden hohe T und lange Diffusionszeiten vermieden.

Schutzschichten gegen Korrosion gibt es heute schon: Sind sie verbraucht, werden die Reste entfernt und die Schicht neu aufgebracht. Doch wann ist die Schutzschicht verbraucht? Das Problem geht **Strategie drei** an: Dechema-Wissenschaftler bringen in einem zweistufigen Prozess eine  $40\ \mu\text{m}$  dicke Reservoirschicht aus ferromagnetischem Aluminiumchromnitrid auf.

Die Schicht schützt die Oberfläche, wird jedoch über tausende Stunden in der Hitze verbraucht. Dabei nimmt auch der Magnetismus ab - fällt das magnetische Feld unter einen kritischen Wert, muss erneuert werden. Allerdings: Das Magnetfeld ist so gering, dass man es bei der heutigen Geometrie der Turbinen noch nicht im laufenden Betrieb messen kann. Eine neue Messtechnik, die in der Entwicklung ist, könnte hier vielleicht helfen.

Bei einem **weiteren Konzept** wird nano- bzw. mikroskaliges Aluminiumpulver über einen Tauchprozess als Vorläuferschicht für eine Wärmedämmschicht auf die Rotorblätter von Gasturbinen aufgebracht. Wärmedämmschichten aus keramischen Verbindungen sind schon heute nötig, weil die Metall- Rotoren in Gasturbinen die Hitze von bis zu  $1400\ ^\circ\text{C}$  sonst gar nicht aushalten würden. Doch in diesem neuen Konzept handelt es sich nicht um eine kompakte Keramiksicht, sondern um einen keramischen Schwamm aus Aluminiumoxid, das sich durch Oxidation aus dem metalli-

schen Aluminiumschwamm der Vorläuferschicht bildet.

Die Entwicklung dieses Schichtsystems ist ein Abfallprodukt der Sprengstoffforschung, wo feinste hochexplosive Aluminiumpulver entwickelt wurden. In einem organischen Binder sind diese aber ungefährlich. Der Binder wird nach Aufbringen der Schicht während der Versinterung des Aluminiumpulvers zu Aluminiumschwamm verdampft. Das Pulver bekommen die Frankfurter eigens aus einem Sprengstoffforschungszentrum im sibirischen Tomsk.

Der Schaum allein würde jedoch nicht ausreichen. Er sorgt nur für die Wärmedämmung. Das Metall darunter korrodiert weiter, weil der Schwamm durchlässig ist. Im gleichen Arbeitsgang diffundiert daher Aluminium unter den keramischen Schaum in den Werkstoff und schützt so das Material auch gegen Korrosion.

- Ideal wäre also eine Kombination verschiedener Strategien, d.h. ein keramischer Schaum und darunter eine ferromagnetische Reservoirschicht, die gleichzeitig als Korrosionsschutz und Verschleißanzeige fungiert.
- Korrosionsschutz sowohl bei hohen und niedrigen (Klima) T als auch in Flüssigkeiten (Elektrolyten) ist somit praktisch Oberflächentechnik ! (→ VL Teil 2).

**Zusammenfassung:**

#### 4. Elektrochemische Korrosion (im GG)

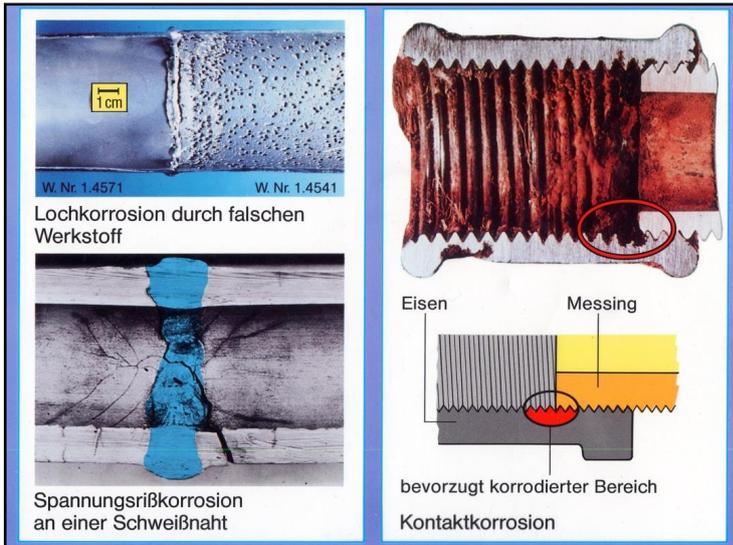


Abb. 17a,b:

6 Beispiele für elektrochemische Korrosion (aber nicht im GG)



Die gezeigten Schadenfälle treten nur im thermodynamischen Un-GG auf. Um deren Ursache zu verstehen, sollte man zunächst einige chemische und werkstoffkundliche Grundlagen in Erinnerung rufen und die Verhältnisse im thermodynamischen GG betrachten, s. nächste Seiten.

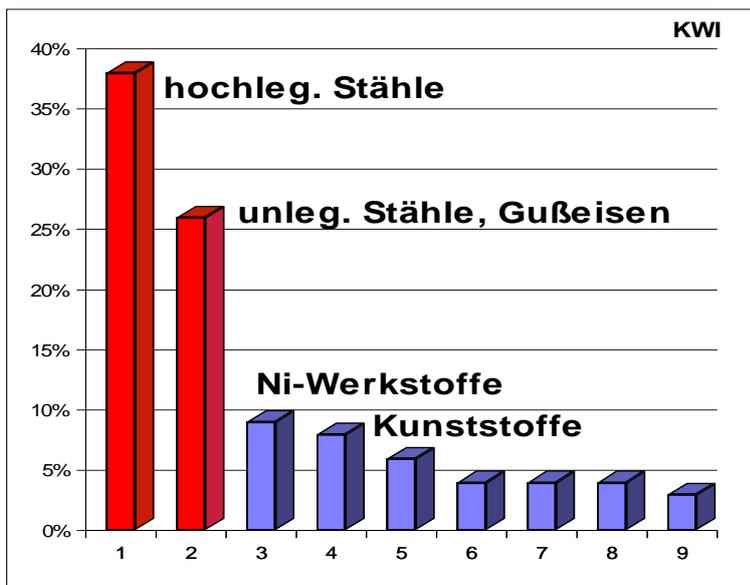


Abb. 18: Korrosionsuntersuchungen (Schadensfälle)

- 5 Cu-Werkstoffe
- 6 Al-Werkstoffe
- 7 Zn, Sn, Pb
- 8 nichtmet. anorg. Werkstoffe
- 9 Sonder- und Edelmetalle

## 4.1 Chemische Grundlagen):

### 4.1.1 Das Massenwirkungsgesetz (MWG):

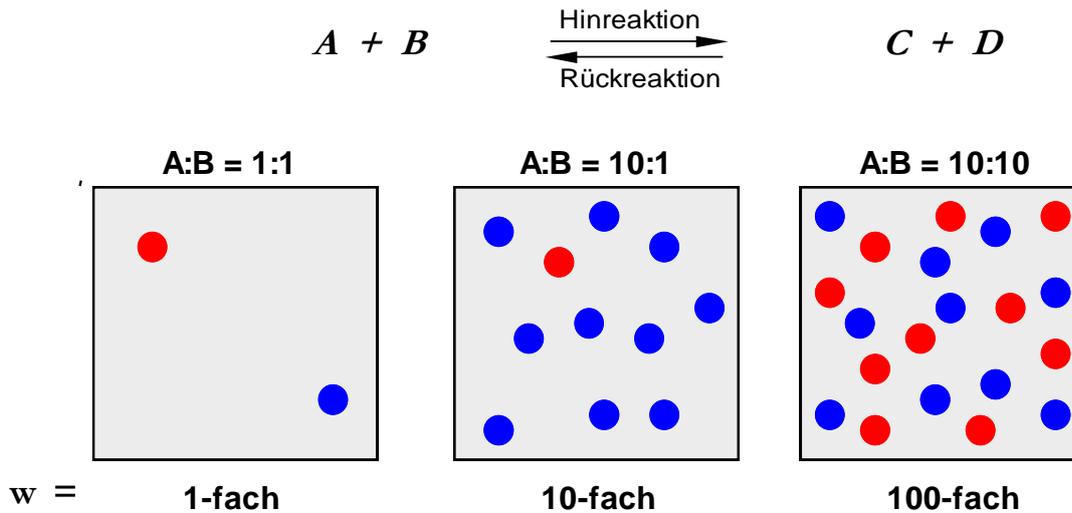


Abb. 19: Zum Massenwirkungsgesetz

Erhöhung der Wahrscheinlichkeit  $w$  eines Zusammenstoßes als

$$f(c_A, c_B) = f([A], [B]) \text{ für } t, T = \text{const.}$$

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = v = f(n_{\text{Zusammenstöße}})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow v_H &= k_H \cdot [A] \cdot [B] \quad \overset{1}{\text{Hinreaktion}} \\ \Rightarrow v_R &= k_R \cdot [C] \cdot [D] \quad \overset{2}{\text{Rückreaktion}} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \Rightarrow v_H &= k_H \cdot [A] \cdot [B] \\ \Rightarrow v_R &= k_R \cdot [C] \cdot [D] \end{aligned}} \right\} \text{Reaktions-}v \sim \text{Produkt der Konzentrationen}$$

$$k_H, k_R = \text{Proportionalitätsfaktoren} = \text{Geschwindigkeitskonstanten} = f(T)$$

Da mit der Zeit  $v_H$  fällt und  $v_R$  steigt, wird im GG  $v_H = v_R$ <sup>3</sup> und damit  $v_G = 0$   
 $\Rightarrow$  GG-Zustand (dynamisches GG).

$$1 + 2 \text{ in } 3 \Rightarrow k_H \cdot [A] \cdot [B] = k_R \cdot [C] \cdot [D] \Rightarrow \frac{k_H}{k_R} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \Rightarrow k = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

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

$\Rightarrow$  MWG:

Wofür sind die GG-Konstanten gut ?

$\Rightarrow$  sie zeigen den Zusammenhang zwischen der Lage des chemischen GG und der Konzentration der Reaktionsteilnehmer. Ein hoher  $k$ -Wert zeigt, daß das GG auf der rechten Seite (der der Reaktionsprodukte) liegt und umgekehrt.

- $k_c, k_p$  zeigen die Abhängigkeit des GG von Konzentration ( $k_c$ ) bzw. Druck ( $k_p$ )
- $k_D$  zeigt den Einfluß von Konz.änderungen auf die Lage des Dissoz.-GG
- $k_S$  gibt die Stärke der Säure an
- $L_{AB}$  z.B. zur Bestimmung der Ionenkonzentration in gesättigter Lösung

Somit kann man die GG-Lage gezielt beeinflussen.

(⇒ Beispiele s. T. d. Chemie, S. 265ff)

Beispiel: Ausfällung einer Salzdeckschicht (Silberchlorid) auf einer Elektrode. Wie hoch war die Ionenkonzentration an der Probenoberfläche mindestens oder wieviel AgCl kann maximal in 1 lit Wasser gelöst werden?

Gegeben:  $L_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{lit}^2} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$

Lösung:

Damit elektrochemische Korrosion auftreten kann, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

- **Werkstoff** = , eingetaucht in
- (meist wässrige) **Lösung** = , in dem ein
- **Salz** gelöst ist.

Im Folgenden wird deshalb auf die einzelnen Bestandteile eines Korrosionssystems und anschließend auf deren Zusammenwirken eingegangen

## 4.1.2 Wasser Aufbau, Leitfähigkeit und wässrige Lösungen/Hydratation

Abb. 20: Aufbau von Wasser

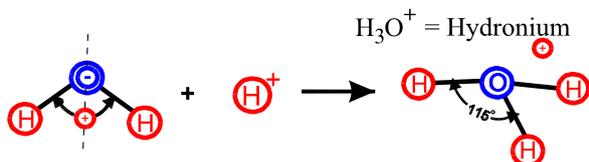
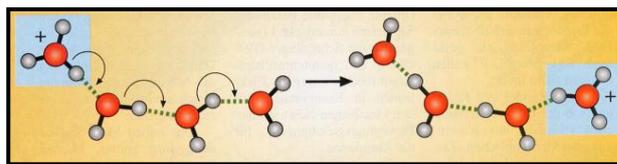
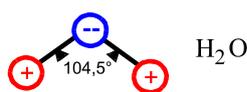
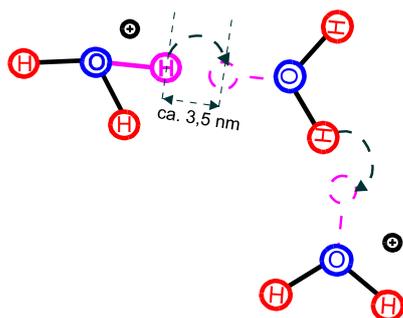


Abb. 21: Wasserstoffbrückenbindung → Leitfähigkeit



Der pH-Wert → Säuregrad einer Lösung, Def.:



(Durch den Bezug auf 1Mol/l ist der pH-Wert dimensionslos)

Je mehr  $\text{H}_3\text{O}^+$  - Ionen eine Lösung enthält, desto saurer ist sie.

Die  $\text{H}_3\text{O}^+$  - Ionen stammen aus der Selbstdissoziation des Wassers nach



(Nachweis: Reines Wasser hat elektrische Leitfähigkeit)

oder aus der Zugabe einer Säure.  $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$

Das Ionenprodukt  $K_w$  des reinen Wassers ergibt sich aus dem MWG zu

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \rightarrow \underline{\underline{K_w}} = K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \underline{\underline{1 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}}}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \underline{\underline{10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}}}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = -\log 10^{-7} = +7 \quad (\text{T} = 22^\circ \text{C})$$

$$\text{pH} = 7 \Rightarrow$$

$$\text{pH} < 7 \Rightarrow$$

$$\text{pH} > 7 \Rightarrow$$

Das GG befindet sich fast vollständig auf der linken Seite der Reaktionsgleichung Protolyse-GG, s.o., so dass 55,55 mol/l (d.h. die Konzentration des Wassers) fast konstant bleibt und in die GG-Konstante einbezogen wird:

→ Der pH-Wert gilt für alle wässrigen Lösungen mit  $c > 1 \text{ mol/l}$ .

### 4.1.3 Metalle, Salze (Elektrolyte)

#### 4.1.3.1 Aufbau der Salze (Ionenbindung)

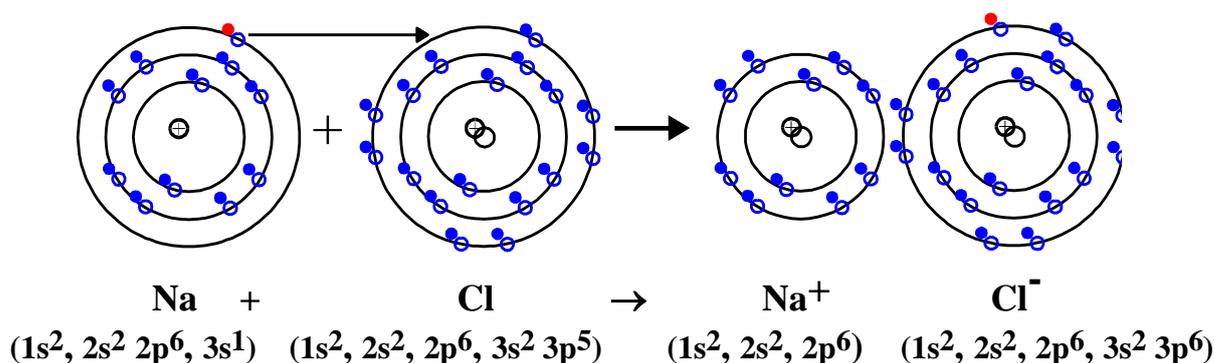


Abb. 22: Aufbau und Elektronenkonfiguration eines Salzes (NaCl)

Assoziation  $\Rightarrow$  räumliches Gitter ( $\Delta$  zu Metallen?)

#### Dissoziation / Solvatation $\rightarrow$ Elektrolyt

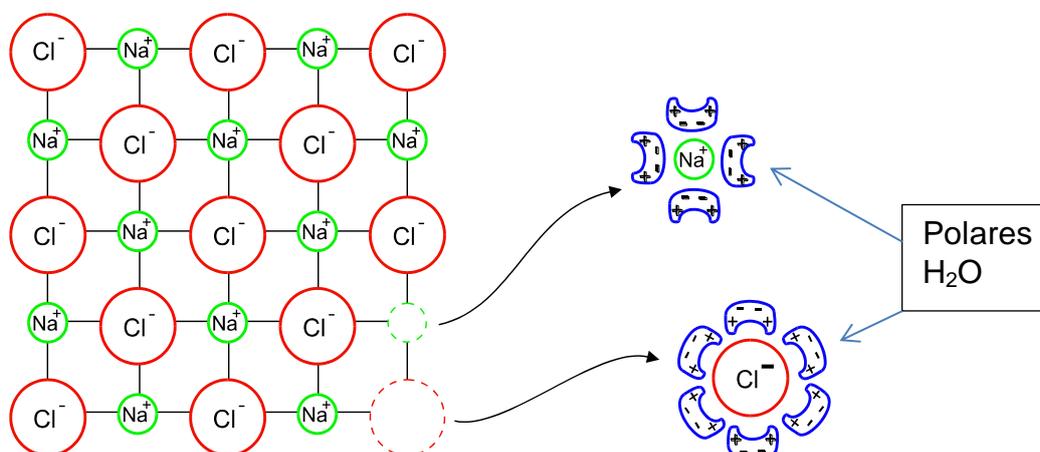


Abb. 23: Gitter eines Salzes und Solvatation der Ionen bei der Dissoziation

	mit $K$	=	elektrostatische Anziehungskraft (Coulomb-Kraft)
	$q_{1,2}$	=	Ladungen
	$r$	=	Abstand der Ladungen
	$\epsilon$	=	Dielektrizitätskonstante (Permittivität)

H<sub>2</sub>O ist ein Lösungsmittel. Viele polare Verbindungen können sich darin lösen, da H<sub>2</sub>O ebenfalls polar ist. Dabei werden die polaren Verbindungen in frei bewegliche Ionen aufgespalten (oben Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>). Die Lösung ist dann ein Elektrolyt, d.h. elektrisch leitfähig durch die geladenen Ionen. Der elektrische Strom wird in der Lösung durch die Ionen transportiert!

#### **Dissoziation – Solvatation (Hydratation):**

Da H<sub>2</sub>O polar ist, s.o., kommt es zur Dipolbildung. Sind die Anziehungskräfte zwischen H<sub>2</sub>O und Salzatomen groß genug  $\Rightarrow$  Dissoziation  $\Rightarrow$  Hydratation (Solvatation)  $\Rightarrow$  Hydrathülle

Wenn Hydratationsenergie > Gitterenergie  $\Rightarrow$  Kristall löst sich. Die Lösung ist eine GG-Reaktion. [Solvatationsenergie  $\hat{=}$   $\Rightarrow$  Abkühlen/Erwärmen (endotherm/exotherm) der Lösung (des **Elektrolyten**)]

$\Rightarrow$  in einer gesättigten Salzlösung liegt ein Teil der Verbindung ungelöst vor.

#### 4.1.3.2 Aufbau der Metalle (Metallbindung)

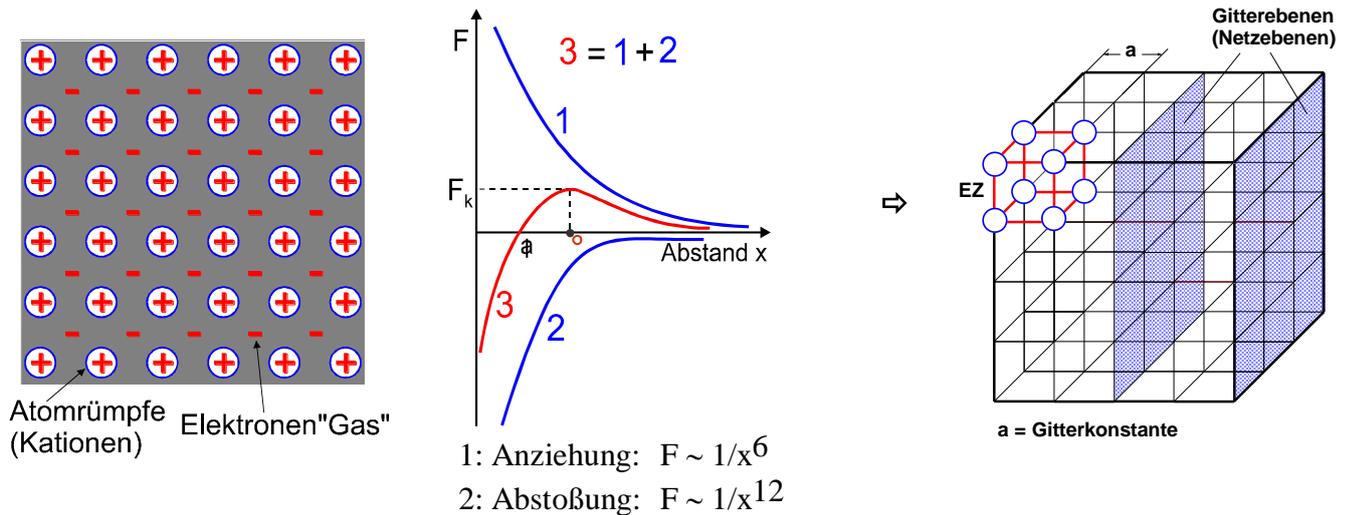


Abb. 24: Aufbau der Metalle:  
links: Metallbindung,

Mitte: wirkende Kräfte,

rechts: Gitteraufbau (ideal)

Die Metallbindung mit ihren „freien“ Elektronen ist eine Ursache für die Leitfähigkeit, die Umformbarkeit und den metallischen Glanz der Metalle aber auch **die Ursache für** \_\_\_\_\_

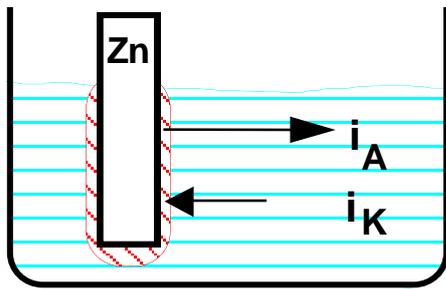
#### Grundbegriffe:

- Als **Elektrolyt** wird eine
- Bei **elektrochemischer Korrosion** besteht ein Korrosionssystem immer
- Die elektrochemische **Korrosion** ist immer verbunden mit der Bildung von

Im Folgenden wird betrachtet was passiert, wenn ein Metall in einen Elektrolyten eintaucht →

## 4.2 Elektrochemische Grundlagen

### 4.2.1 Phasengrenze Metall/Elektrolyt: Entstehung der elektrischen Doppelschicht



wenn:

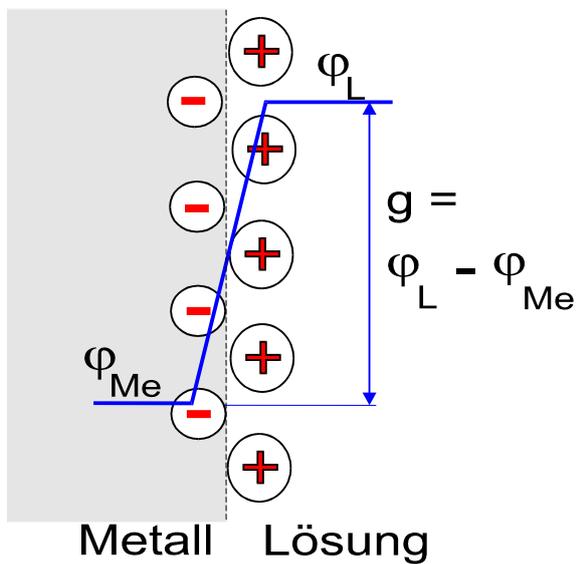


Abb. 25: Entstehung der elektrolytischen Doppelschicht und der Galvanispannung an der PG

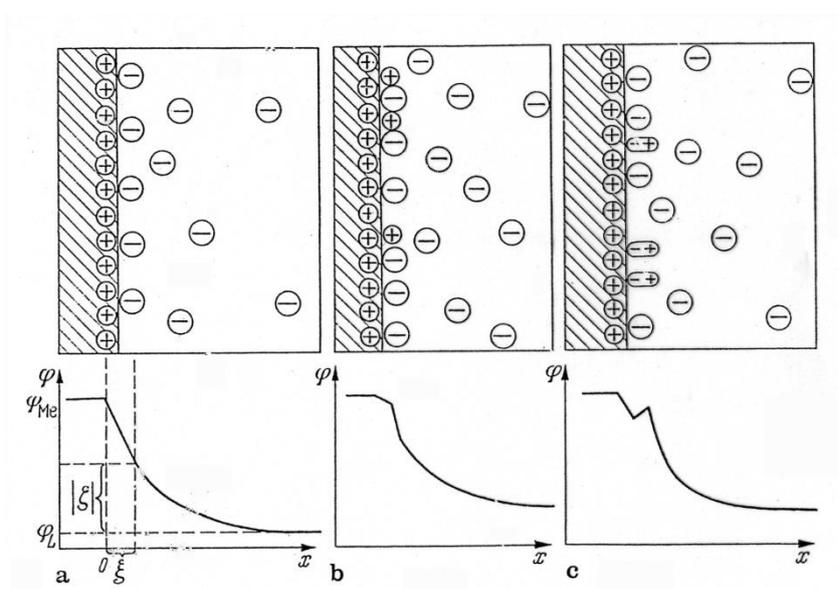


Abb. 26:

Möglicher Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht und Potentialverlauf vor der Phasengrenze

- a: ohne spez. Ionenadsorption
- b: mit spez. Kationenadsorption
- c: mit spez. Dipoladsorption

## 4.2.2 Das 1. Faradaysche Gesetz

Die gesamte an einer Elektrode elektrochemisch umgesetzte Stoffmenge  $\Delta n_{ges}$  in mol einer oder mehrerer Substanzen verhält sich direkt proportional zur umgesetzten elektrischen Ladungsmenge  $\Delta Q$  in As (C) oder:

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

- z: Anzahl der pro umgesetztes Teilchen übergehenden Elektronen  
 F: Faradaykonstante = [As/mol]  
 K: Anzahl der an der Elektrode ablaufenden elektrochemischen Reaktionen

$\Delta n$ :	Molmasse = $\Delta m/M$ = g/[mol]
Q:	Ladungsmenge = $I \cdot t$ [As] = [C]
I:	Stromstärke [A]
t:	Zeit [s]
m:	Masse [g]
z:	Anzahl der pro umgesetztes Teilchen übergehenden $e^-$ [1]
K:	Anzahl der an der Elektrode ablaufenden elektrochemischen Reaktionen:
F:	Faradaykonstante [As/mol]

**F = ?:** → Anzahl der  $e^-$  um 1 Mol einer 1-wertigen Ionensorte zu entladen:

**F =**

Anwendung von Gleichung (1) für die galvanische Abscheidung von Metallen:

Bei der galvanischen Abscheidung von Metallen bildet das zu bearbeitende metallische Werkstück die Kathode, an der die folgende Teilreaktion abläuft:



Definition der Stromdichte i:  $i = \frac{I}{A}$  (2)

I: Stromstärke in mA

A: geometrische Elektrodenoberfläche in  $cm^2$

Die umzusetzende elektrische Ladungsmenge  $\Delta Q$  ergibt sich als Produkt aus dem konstanten Elektrolysestrom I in mA und der Elektrolysezeit  $\Delta t$  in s.

$$\boxed{\Delta Q = I \cdot \Delta t = i \cdot A \cdot \Delta t} \quad (3)$$

Die galvanisch abzuscheidende Stoffmenge  $\Delta n$  eines Metalls ergibt sich als Quotient der Abscheidungs­masse  $\Delta m$  in g und der Molmasse  $M$  in g/mol. Die Abscheidungs­masse  $\Delta m$  lässt sich ausdrücken durch das Produkt aus der Dichte in g/cm<sup>3</sup> und dem Volumen, d.h. der geometrischen Elektrodenoberfläche  $A$  in cm<sup>2</sup> und der Schichtdicke  $d$  des galvanischen Metallüberzuges in cm.

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{M} = \frac{\rho \cdot A \cdot \Delta d}{M} \quad (4)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (2), (3) und (4) in die Gleichung (1) und Auflösung nach der Abscheidungs­masse  $\Delta m$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\Delta m = \frac{z \cdot F \cdot I \cdot \Delta t}{M} \cdot \rho \quad (5)$$

Der Faktor  $M/z \cdot F$  in Gleichung (5) wird als Abscheidungs­äquivalent  $\ddot{A}$  in g/As definiert. Mit Gleichung (5) kann die bei einem bestimmten konstanten Elektrolysestrom  $I$  sich innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls  $\Delta t$  an der Kathode abscheidende Metall­masse  $\Delta m$  errechnet werden.

Beispielaufgabe:

Berechne die Dicke einer galvanisch abgeschiedenen Ni-Schicht auf einer kreisrunden Elektrode mit einem Durchmesser von 5 cm wenn die Stromstärke  $I = 2\text{A}$  und die Dauer der Abscheidung 2 h beträgt. Eventuelle Nebenreaktionen sind zu vernachlässigen.

geg.:  $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g/mol}$ ,  $\rho_{\text{Ni}} = 8,88 \text{ g/cm}^3$ ,  $z = 2$

Lösung:

### 4.3 Elektrochemische Reaktionen im Gleichgewicht

#### 4.3.1 Die Nernstsche Gleichung

Unter einer Elektrode versteht man in der Elektrochemie meist nicht nur das in den Elektrolyten eintauchende Metall, sondern das Zweiphasensystem Metall/Elektrolyt mit der Phasengrenze, an der sich die Elektrodenreaktion abspielt. Anstelle des Ausdrucks Elektrode verwendet man daher oft auch den Begriff "Halbzelle".

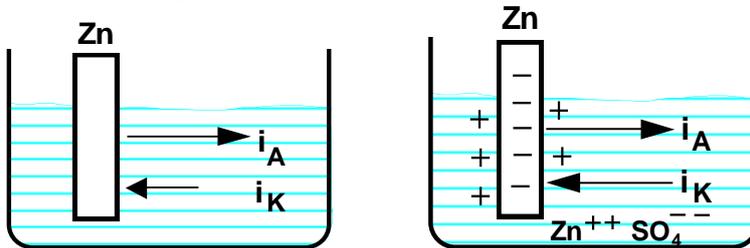
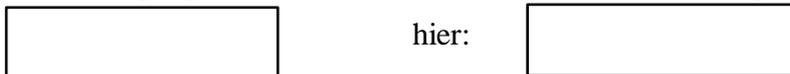


Abb. 27

Halbzelle eines unedlen Metalls

Zur Herleitung der Nernstschen Gleichung soll ein in eine Elektrolytlösung eintauchendes Metallblech betrachtet werden.

Wird eine z.B. als Blech geformte Metallelektrode in eine Elektrolytlösung eingetaucht (z.B. ein Zinkblech in eine wässrige  $ZnSO_4$ -Lösung, s. Abb. 24), so setzt eine Elektrodenreaktion ein, die hier in einem Übergang von  $Me^{z+}$ -Ionen vom Metall in die Lösung besteht,



Dies hat folgenden Grund: Sowohl das Metall (Phase 1) als auch die Lösung (Phase 2) enthält  $Me^{z+}$ -Ionen, jedoch in unterschiedlichem Bindungszustand: In Phase 1 liegen die  $Me^{z+}$ -Ionen des Metallgitters, in Phase 2 die hydratisierten Ionen der Lösung vor  $\Rightarrow \Delta\mu$ .

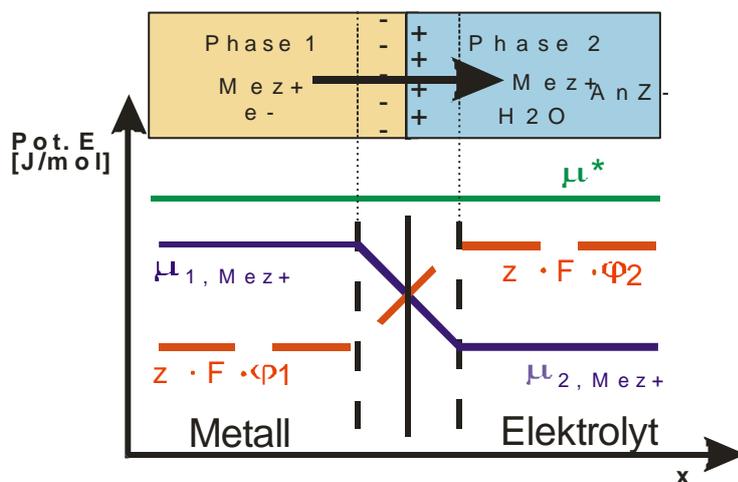


Abb. 28:

Aufbau einer Potentialdifferenz (Galvani-Spannung) an der Phasengrenze Metall / Elektrolyt. Verlauf des el.chem. Pot. im GG

Die chemischen Potentiale der Metallionen in den beiden Phasen sind also voneinander verschieden. Welches der beiden chemischen Potentiale größer ist, ist für die allgemeine Betrachtung unerheblich. Wir wollen annehmen, daß  $\mu_{Me^{z+},1} > \mu_{Me^{z+},2}$  ist, (s. Abb. 28). In diesem Falle werden folglich Metallionen vom Metall in die Lösung übergehen bis  $\mu_{Me^{z+},1} = \mu_{Me^{z+},2}$  (falls rein chemisches Gleichgewicht).

Bereits nach dem Übergang einer sehr kleinen Menge an Metall-Kationen muß die Elektrodenreaktion aber wieder zum Stillstand kommen, da sich durch den Ionenübergang die Lösung positiv gegenüber dem Metall auflädt. Es entsteht also eine der chemischen Potentialdifferenz entgegengerichtete elektrische Potentialdifferenz, die deren Wirkung schließlich kompensiert. Das elektrochemische Gleichgewicht hat sich eingestellt  $\Rightarrow$

$$\mu_{Me^{z+},1}^* = \mu_{Me^{z+},2}^* \quad (1)$$

wobei das elektrochemischen Potenzial  $\mu_i^*$  eines Stoffes  $i$  in der Phase  $j$  wie folgt definiert ist:

$$\mu_i^* = \mu_i + z \cdot F \cdot \varphi_i \quad (2)$$

- $\mu_i^*$ : Elektrochemisches Potenzial in J/mol
- $\mu_i$ : Chemisches Potenzial in J/mol ( $\mu \sim G$ )
- $z$ : Anzahl der übergehenden Elektronen
- $F$ : Faradaykonstante = 96486 As/mol
- $\varphi_i$ : Elektrisches Potenzial in V

Durch thermodynamische Betrachtungen kann man aus diesem GG die Nernstsche Gleichung herleiten.

Für die betrachtete Metallionen-Elektrode (Halbzelle) ergibt sich:

$$U_H = U_H^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Me^{z+}} \quad (3)$$

- $U_H$ : Gleichgewichts - Potenzial in mV
- $U_H^0$ : Standard-Gleichgewichts- (Normal-) Potenzial in mV
- $a_{Me^{z+}}$ : Aktivität der Metallionen im Elektrolyten in mol/l
- $R$ : Allgemeine Gaskonstante = 8,314 J/mol K
- $T$ : in K

Diese **Nernstsche Gleichung** ermöglicht die Berechnung des GG-Potentials der Halbzelle in Abhängigkeit von der Aktivität (Konzentration) der Metallionen in der Lösung (dem Elektrolyten). Ist

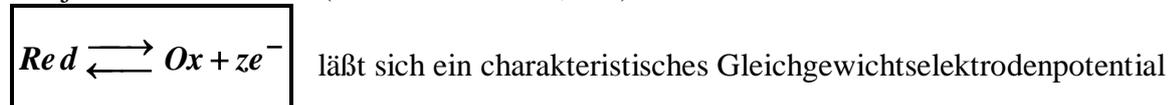
$a_{Me^{z+}}$  in der Lösung = 1, stellt sich das Standard-GG-Potenzial (Normalpotenzial)  $U_H^0$  ein. Dieses kann aus Tabellen entnommen oder aus thermodynamischen Daten berechnet werden:

$$U_H^0 = \frac{\Delta G_B^0}{z \cdot F} \quad (4) \quad \text{mit } \Delta G_B^0 = \text{Standard-Bildungsenthalpie in J/mol oder kcal/mol (tabelliert).}$$

Obige Betrachtungen gelten nur für das thermodynamische GG, berücksichtigen also keine kinetischen Effekte ( $\Rightarrow$  s.u.)!

Die Nernstsche Gleichung für Metallionen-Elektroden (3) kann verallgemeinert werden:

Für jede Redoxreaktion (RedOx-Elektrode, s.u.)



$$U_{H(\text{Red/Ox})} = U_{H(\text{Red/Ox})}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (5) \quad \text{angeben. [} a_{\text{Me}} = 1 \rightarrow (3)\text{]}$$

Dieses ElektrodenPotential kann als Zellspannung einer galvanischen Zelle (s.u.) aus der betreffenden Redoxelektrode und einer NHE (SHE) **als Differenz** gemessen werden.

Einen Spezialfall des reversiblen Elektrodenpotentials stellt das sogenannte NormalPotential

$U_{H(\text{Red/Ox})}^0$  dar, das sich dann einstellt, wenn die Aktivitäten von oxydierter und reduzierter Stufe gleich sind.

Die Gleichung (5) für die Abhängigkeit des GG-Potentials einer RedOx-Elektrode von den Aktivitäten in der Lösung ist auch dann gültig, wenn ungeladene Spezies wie z.B. Gasmoleküle am Ladungsaustausch an der PG teilnehmen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Aktivität eines gelösten Gases seinem Druck in der Gasphase proportional ist. Bringt man den Proportionalitätsfaktor in das StandardPotential  $U_H^0$  ein, so kann bei sog. Gaselektroden statt der Aktivität der Gasdruck der jeweiligen Spezies in die Nernstsche Gln. eingesetzt werden (Beispiel in VL).

Das NormalPotential  $U_H^0$  stellt ein Maß für die reduzierende bzw. oxidierende Wirkung eines Redoxsystems (z. B. Metall/Metallkation) dar! ( $\Rightarrow$  Kontakt-korrosion). Es kann positiv oder negativ

sein. Bezugspunkt ist dabei die per Definition gleich Null gesetzte Spannung der H-Elektrode →

$$U^0_{\text{H}(\text{H}_2/\text{H}^+)} = 0 \text{ V}$$

Ist das Potenziel eines Metalls geringer als das der Wasserstoffelektrode, bezeichnet man das Metall als unedel und umgekehrt.

Im ersten Fall ist die Neigung zur Elektronenabgabe, d. h. zum Übergang in den oxidierten Zustand bei Red (Reduktionsmittel, das oxidiert wird, z. B. ein unedles Metall) kleiner als beim Wasserstoff; im zweiten Falle ist sie größer ⇒ edles Metall.

Somit löst sich bei einem Kontakt unterschiedlicher Metalle beim Vorhandensein eines Elektrolyten (z.B. Regenwasser) das unedlere Metall auf → Kontaktkorrosion, s.u.

Ordnet man die Metalle nach ihren Normalpotentialen, so erhält man die ("Spannungsreihe der Elemente", s.u.).

Die Galvanispannung und somit das NormalPotential und das Gleichgewichts-Potenzialeiner Halbzelle sind grundsätzlich nicht direkt messbar, da bei der Messung eine 2. PG und damit eine weitere Galvani-Spannung an der Messelektrode entsteht.

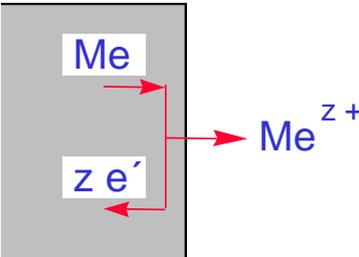
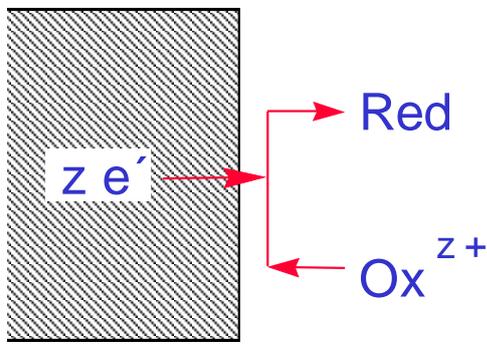
⇒ Halbzelle ⇒ galvanische Zelle / Elektrolysezelle, s.u.

⇒ Elektrochemische Korrosionselemente sind immer galvanische Zellen!

Das nicht messbare NormalPotential der NHE wurde willkürlich zu 0 V definiert und stellt den Nullpunkt der Spannungsreihe der Elemente und den Übergang von Edel- zu Unedelmetallen dar!

Obige Betrachtungen gelten nur für das thermodynamische GG, berücksichtigen also keine kinetischen Effekte (⇒ s.u.)!

### Elektroden 1. Art

<p>A) Metallionen-Elektroden</p> 	<p>Allg.:</p> <p>Beispiel:</p> <p>⇒ Ionen treten durch die Phasengrenze</p> <p>⇒ anodische Reaktion bei der Korrosion</p>
<p>B) RedOx-Elektroden</p> 	<p>Allg.:</p> <p>Beispiel:</p> <p>⇒ Elektronen treten durch die Phasengrenze (inertes Metall)</p> <p>⇒ kathodische Reaktion bei der Korrosion</p>

Elektroden 1. Art sind Halbzellen. Um eine Spannung messen zu können, muss man sie zur vollständigen (galvanischen) Zelle ergänzen (⇒ s.u.)

**Vorbereitung zu den Berechnungen mit der Nernstschen Gleichung (Vereinfachungen):**

**Formel zur Berechnung von  $U^0$ :**

**Einheitengleichung zur Berechnung von  $U^0$ :**

**Berechnung des Terms  $\frac{R \cdot T}{z \cdot F}$ :**

## Übungen zur Nernstschen Gleichung

gesucht:

4.3.1.1 Potenzial der NHE (Beispiel für **Säurekorrosion**, Elektrode ?)

4.3.1.2 Potenzial der Cu-Halbzelle (Elektrode ?)

4.3.1.3 Potenzial der Sauerstoffelektrode (Beispiel für **Sauerstoffkorrosion**, Elektrode ?)

4.3.1.4 Potenzial der Silberchloridelektrode (Beispiel für **Bezugs-Elektrode**, Elektrode ?)

4.3.1.5 Spannung (EMK) des Danielle-Elementes (**Korrosionselement, Batterie**, Elektrode ?)

Tabelle mit einigen  $\Delta G_B^0$ -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
$\Delta G_{B,O_2}^0$	$\Delta G_{B,OH^-}^0$	$\Delta G_{B,Ag^+}^0$	$\Delta G_{B,Cu^{++}}^0$	$\Delta G_{B,Zn^{++}}^0$	$\Delta G_{B,Fe^{++}}^0$
0	-37,595	18,430	15,530	-35,184	-20,30

Zu Aufg. 4.3.1.1 GG-Reaktion:

Lösungen der Aufgaben 1) – 5) → s. VL..und unter „[Sauerstoffelektrode](#)“



Zu Aufgabe 3:

### 4.3.1.3 Die Brennstoffzelle

E-Gewinnung durch katalytische Zersetzung von H<sub>2</sub>:

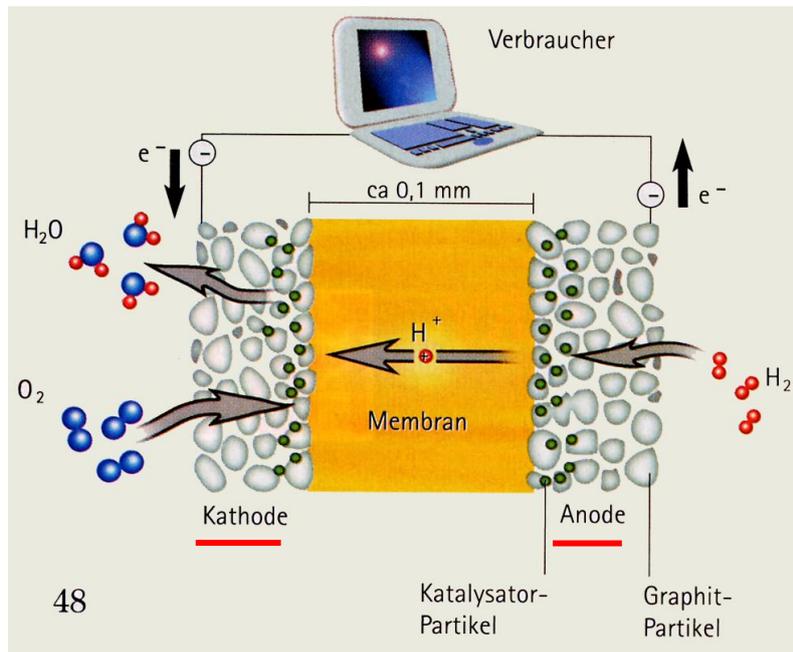
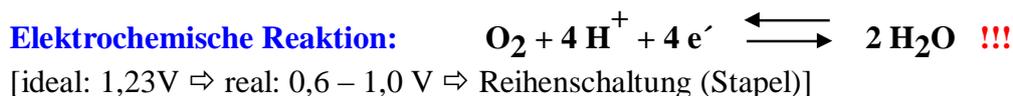


Abb. 29:  
Brennstoffzelle  
(Prinzipskizze,  
hier: fester Elektrolyt)



Verschiedene Arten von Brennstoffzellen:

Name	Betriebs-T	Elektrolyt	Brennstoff	$\eta$ in %	Anwendungen
AFC	80 °C	KOH	H <sub>2</sub>	63	Verkehr (PKW, LKW...)
PEM	80 °C	Festpolymer	H <sub>2</sub>	60	" + Elektro(klein)geräte...
PAFC	200 °C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Erdgas...	ca. 40	Heizkraftwerke
MCFC	650 °C	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Erdgas...	ca. 50	Kraftwerke
SOFC	1000 °C	ZrO <sub>2</sub> (Y-dot.)	Erdgas...	ca. 60	Kraftwerke

#### Vorteile:

Erzeugt elektrische + thermische Energie, hoher Wirkungsgrad, gutes Teillastverhalten, modulare Bauweise, geeignet für zentral und dezentral, geringe Schadstoffemission, keine Schallemission, wenig bewegte Teile.

#### Probleme:

(noch) geringe Lebensdauer,  
(noch) hohe Kosten  
Aber im LKW/PKW 2015 schon  
käuferlich

## Typen der Brennstoffzelle:

### Protonenleitende Brennstoffzellen (PEMFC):

**Proton Exchange Membrane Fuel Cells** sind am besten geeignet für mobile Anwendungen - etwa Pkw und Busse - durch ihre Arbeitstemperatur zwischen ca.  $-20\text{ °C}$  und  $+60\text{ °C}$  und hohe Leistungsdichten. Sie können mit Wasserstoff und Luftsauerstoff betrieben werden.

### Alkalische Brennstoffzellen (AFC)

Bei **Alkaline Fuel Cells** dient als Elektrolyt Kalilauge. Diese Zellen haben den höchsten Wirkungsgrad, müssen jedoch mit reinem Wasserstoff und reinem Sauerstoff betrieben werden. Die Kalilauge ist sehr ätzend, daher verbietet sich diese Zelle für den Alltag. Einsatzgebiete sind etwa die Raumfahrt oder U-Boot-Technik.

### Phosphorsaure Brennstoffzellen (PAFC)

**Phosphoric Acid Fuel Cells** arbeiten mit  $200\text{ °C}$  heißer Phosphorsäure als Elektrolyt und eignen sich vor allem für dezentrale Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen. Sie werden bereits in einigen 200-kW-Demonstrationsanlagen eingesetzt, haben aber nur einen begrenzten Wirkungsgrad.

### Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCR)

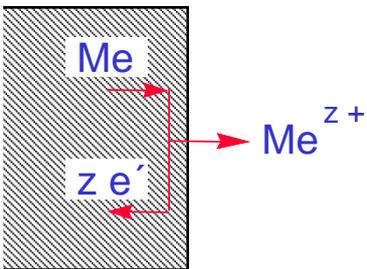
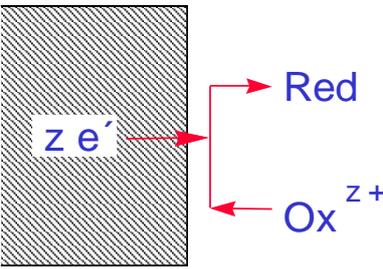
**Molten Carbonate Fuel Cells:** Bei Temperaturen um  $650\text{ °C}$  werden sie mit geschmolzenen Karbonaten als Elektrolyt betrieben. Sie eignen sich auch für Kohlegas, also für dezentrale Kraftwerke. Dieser Zelltyp wird in einigen Jahren marktreif sein.

### Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC)

**Solid Oxide Fuel Cells:** Der Elektrolyt ist ein fester Stoff, nämlich Zinkoxid. Mit einer Arbeitstemperatur von  $1000\text{ °C}$  versprechen die Zellen bei der Kraft-Wärme-Kopplung einen besonders hohen Wirkungsgrad. Wegen der hohen Temperatur ist noch erheblicher Entwicklungsaufwand nötig.

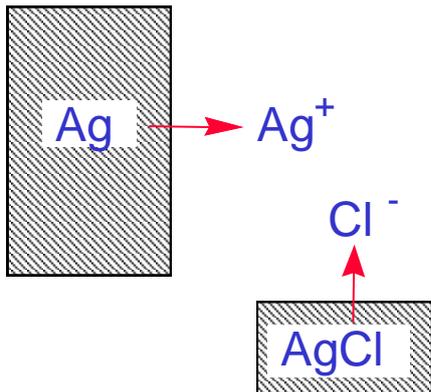
⇒ s. auch Aufsatz auf homepage: „[Brennstoffzelle](#)“

**Zur Erinnerung: Elektroden 1. Art**

<p>Abb. 30: Metallionen-Elektroden</p> 	<p>Allg.: <math>Me \Leftrightarrow Me^{z+} + z e^{-}</math>                  Beispiel: <math>\Leftrightarrow</math></p> <p>⇒ Ionen treten durch die Phasengrenze                  ⇒ !</p>
<p>Abb. 31: RedOx-Elektroden</p> 	<p>Allg.: <math>Ox^{z+} + z e^{-} \Leftrightarrow Red</math>                  Beispiel: <math>\Leftrightarrow</math></p> <p>⇒ Elektronen treten durch die Phasengrenze (inertes Metall)                  ⇒ !</p>

sind Halbzellen. Um eine Spannung messen zu können, muss man sie zur vollständigen (galvanischen) Zelle ergänzen.

**Elektroden 2. Art**

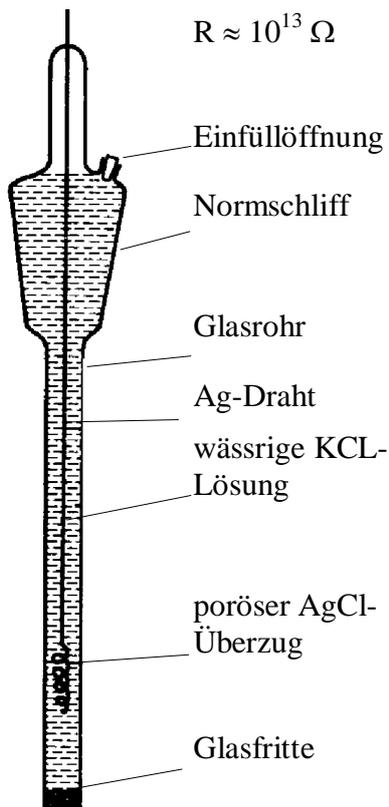
<p>Abb. 32: Silberchlorid-Elektrode</p> 	<p>Beispiel:</p> <p><math>Ag \Leftrightarrow Ag^{+} + e^{-}</math> (el.-chemisch)  <math>Ag^{+} + Cl^{-} \Leftrightarrow AgCl</math> (chemisch)</p> <hr/> <p><math>Ag + Cl^{-} \Leftrightarrow AgCl + e^{-}</math></p> <p>⇒ Referenzelektroden bei elektrochemischen Messungen</p>
---	--

sind Metallionen-Elektroden, bei denen die potentialbestimmende Metallionenaktivität ( $a_{Me^{z+}} \Rightarrow$  Nernst) der Lösungsphase im Gleichgewicht mit einer 2. festen Phase (schwerlösliches Salz) steht.

Beispiele s. nächste Seiten

Aufg. 4.3.1.4: Spannung der Silberchlorid-Elektrode (Bezugselektrode)

Aufbau:



Berechnungsbeispiel für die Ag/AgCl-Elektrode:

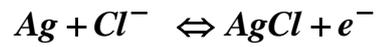
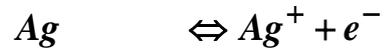


Abb. 33: Aufbau einer Bezugselektrode

Ergebnis:

## Am häufigsten benutzte Bezugs- (Referenz)- Elektroden

Halbzelle	Bemerkungen	Elektrodenvorgang	Volt
Ag/AgCl/Cl <sup>-</sup> (Silber-Silberchlorid-Elektrode)	$a_{Cl^-} = 1$	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,2224
	gesättigt KCl*		+0,1976
	KCl ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )*		+0,2368
	KCl ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ )*		+0,2894
Hg/Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> (Kalomel-Elektrode)	$a_{Cl^-} = 1$	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	+0,2682
	gesättigt KCl*		+0,2415
	KCl ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )*		+0,2807
	KCl ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ )*		+0,3337
Pb/PbSO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Bleisulfat-Elektrode)	$a_{SO_4^{2-}} = 1$	$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,276
Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (Quecksilbersulfat-Elektrode)	$a_{SO_4^{2-}} = 1$	$Hg_2SO_4 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,6158
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ( $c = 0,5 \text{ mol/L}$ )		+0,682
	gesättigt K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *		+0,650
Hg/HgO/OH <sup>-</sup> (Quecksilberoxid-Elektrode)	$a_{OH^-} = 1$	$HgO + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg + 2OH^-$	+0,097
	NaOH ( $c = 1 \text{ mol/L}$ )*		+0,140
	NaOH ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ )*		+0,165

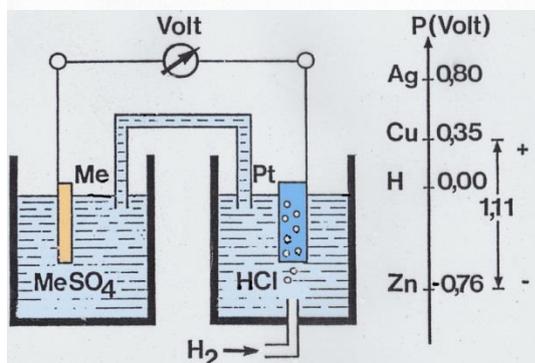


Abb. 34:  
Potenzialmessung gegen eine Wasserstoffelektrode → messtechnische Bestimmung des Standardpotenzials  $U^0$

Übung: Berechnen Sie die EMK der Kalomel-Elektrode

Gegeben:  $\Delta G_{B,Cl}^0 = -31,35 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$

Ergebnis:  $U^0 = 0,267 \text{ V}$

#### 4.3.1.4.1 Die Spannungsreihe der Elemente

##### Elektrochemische Spannungsreihe

[In 1-molarer Lösung der Metallionen]

			$U^0$ [VSHE]
$K^+$	$+ e^- \rightleftharpoons$	$K$	- 2,92
$Ca^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Ca$	- 2,87
$Na^+$	$+ e^- \rightleftharpoons$	$Na$	- 2,71
$Mg^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Mg$	- 2,34
$Al^{3+}$	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	$Al$	- 1,67
$Zn^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Zn$	- 0,76
$Cr^{3+}$	$+ 3 e^- \rightleftharpoons$	$Cr$	- 0,71
$Fe^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Fe$	- 0,44
$Cd^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Cd$	- 0,40
$Ni^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Ni$	- 0,25
$Sn^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Sn$	- 0,14
$Pb^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Pb$	- 0,13
$2 H^+$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$H_2$	$\pm 0,00$
$Cu^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Cu$	+ 0,34
$Ag^+$	$+ e^- \rightleftharpoons$	$Ag$	+ 0,80
$Hg^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Hg$	+ 0,85
$Pt^{++}$	$+ 2 e^- \rightleftharpoons$	$Pt$	+ 1,2
$Au^+$	$+ e^- \rightleftharpoons$	$Au$	+ 1,68

##### Galvanische Spannungsreihe

[In Meerwasser ( $O_2$ -gesättigt)]

	$U_R$ [VSHE]
<b>Magnesium</b>	- 1,32
<b>ZnAl4</b>	- 0,94
<b>Zink</b>	- 0,78
<b>AlMgSi</b>	- 0,78
<b>Al 99,5</b>	- 0,67
<b>St 37</b>	- 0,40
<b>GG-22</b>	- 0,35
<b>CrNi 18 8 (aktiv)</b>	$\approx$ - 0,30
<b>L Sn 60 (Zinnlot)</b>	- 0,28
<b>Pb 99,9</b>	- 0,26
<b>Silberlot 4404</b>	- 0,02
<b>Ms 63</b>	- 0,07
<b>Cu</b>	+ 0,10
<b>Monell</b>	+ 0,12
<b>Cupronickel 70 - 30</b>	+ 0,34
<b>Ni 99,6</b>	+ 0,46
<b>CrNi-Stahl (passiv)</b>	$\approx$ + 0,40

Die angegebenen U-Werte- können in einer galvanischen Zelle gegen die NHE = SHE als 2. Halbzelle gemessen werden.

Die elektrochemische Spannungsreihe kann auch mit Hilfe der Nernstschen Gleichung berechnet werden, s.o.

zu Aufg. 4.3.1.5: Spannung (EMK) des Daniell-Elementes

4.3.1.5.1 Definitionen: Galvanische Zelle / Elektrolysezelle / Anode – Kathode

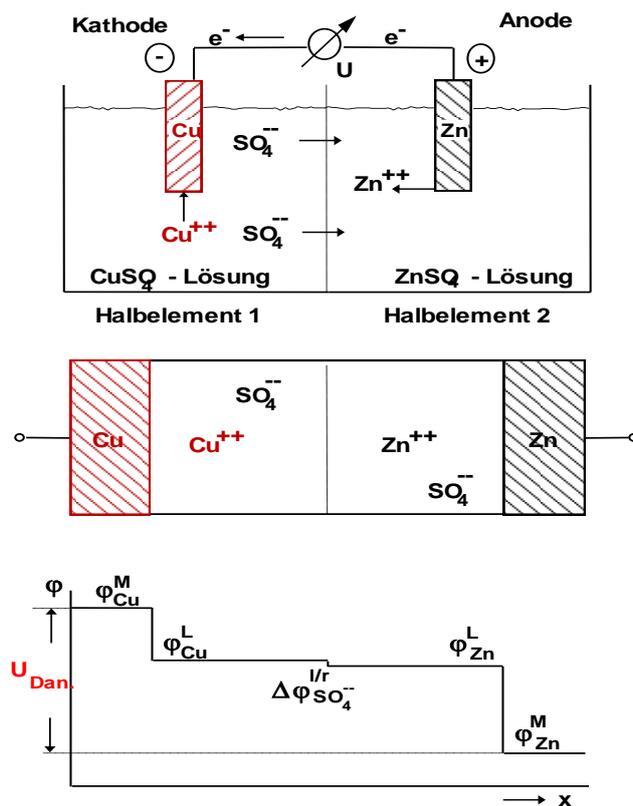


Abb. 35: Aufbau und Potentialverlauf des Daniell-Elementes

**Definition** eines galvanischen Elementes:

**Definition** eines Elektrolysevorganges:



### Galvanisches Element: Definition von Plus-Pol und Minus-Pol:

Eine galvanische Zelle wird immer von außen betrachtet.

Der **Plus-Pol** ist diejenige Elektrode, an der Elektronenmangel vorhanden ist, wo also durch eine elektrochemische Reduktionsreaktion Elektronen verbraucht werden.

Somit gilt: Die **Kathode** einer galvanischen Zelle ist gleich dem **Plus-Pol**.

Der **Minus-Pol** ist diejenige Elektrode, an der Elektronenüberschuß vorhanden ist, wo also durch eine elektrochemische Oxidationsreaktion Elektronen erzeugt werden.

Somit gilt: Die **Anode** einer galvanischen Zelle ist gleich dem **Minus-Pol**.

### Elektrolysezelle: Definition von Plus-Pol und Minus-Pol

Eine Elektrolysezelle wird immer von innen betrachtet.

Der Pluspol ist diejenige Elektrode, an der Elektronenmangel vorhanden ist, weil sie durch eine äußere Spannungsquelle positiv polarisiert wird. Dadurch wird an dieser Elektrode eine elektrochemische Oxidationsreaktion von außen erzwungen.

Somit gilt: Die **Anode** einer Elektrolysezelle ist gleich dem **Plus-Pol**.

Der **Minus-Pol** ist diejenige Elektrode, an der Elektronenüberschuß vorhanden ist, weil sie durch eine äußere Spannungsquelle negativ polarisiert wird. Dadurch wird an dieser Elektrode eine elektrochemische Reduktionsreaktion von außen erzwungen.

Somit gilt: Die **Kathode** einer ist gleich dem **Minus-Pol**.

### Zusammenfassung:

**Anode:**

**Kathode:**

**Oxidation:**

**Reduktion:**

Elektrode:	Anode:	Kathode:
Reaktion:		
Galvanische Zelle:		
Elektrolysezelle:		

Das **Oxidationsmittel**

Das **Reduktionsmittel**

Beispiel:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2 e'$

Oxidationsmittel ? =

Reduktionsmittel ? =

(wichtig für die Lösung der Nernstschen Gleichung, s.u.)

(Metallionenabscheidung)

(Metallauflösung → Ionen)

zu Aufgabe 4.3.1.5: EMK des Daniell-Element es  $\Rightarrow$  Galvanisches Element

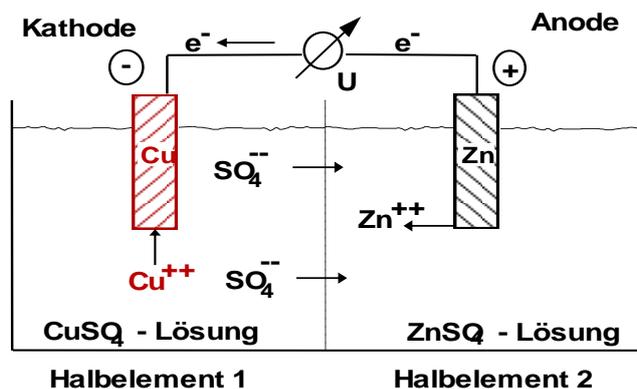


Abb. 36: Aufbau eines Galvanischen Elementes (Daniell-Element)

Für das Daniell-Element lauten die Nernstschen Gleichungen:

Redox-Paar 2 (Oxidation)

Redox-Paar 1 (Reduktion)

Gesamtreaktion:

$U^0 = \frac{\Delta G_B^0}{z \cdot F}$  ist hier nicht  $U^0$  einer Halbzelle, sondern der Gesamtreaktion! Es gilt: (rechts - links wenn Reaktion in freiwillig ablaufender Richtung hingeschrieben ( $e^-$  auf der rechten Seite); reine, feste Metalle werden nicht berücksichtigt  $\Rightarrow \Delta G_{B, Met.}^0 = 0 \Rightarrow$

Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn man die Elektroden einzeln betrachtet:

$$U_{Zn} = U_{Zn}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Zn^{2+}} = \quad V \quad (\text{für } a_{[Zn^{2+}]} = 1 \text{ mol/l})$$

$$U_{Cu} = U_{Cu}^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln a_{Cu^{2+}} = \quad V \quad (\text{für } a_{[Cu^{2+}]} = 1 \text{ mol/l})$$

$$U_{\text{Daniell}} \approx +0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = \underline{1,10 \text{ V}_H}$$

- ⇒ Bei den berechneten Potenzialen (Nernst) ist o.g. Reaktion im thermodynamischen GG !  
Bei höheren Potenzialen läuft sie von links nach rechts (Oxidation)  
Bei niedrigeren Potenzialen läuft sie von rechts nach links (Reduktion)  
(s. auch i-U-Kurven: Metallauflösung, Metallabscheidung → s.u.)
- Die Galvanispannung und somit das Normal-Potenzial und das Gleichgewichts-Potenzial einer Halbzelle sind grundsätzlich nicht direkt meßbar, da bei der Messung eine 2. PG und damit eine weitere Galvani-Spannung an der Meßelektrode entsteht →  $\Delta U$  (Bezugselektrode)
- ⇒ 2 Halbzellen ⇒ galvanische Zelle / Elektrolysezelle
- 

⇒ **Elektrochemische Korrosionselemente sind immer**

- ⇒ Die Beschreibung der Kinetik (des Ablaufs) einer Korrosionsreaktion ist deshalb nicht mit Hilfe der

Eine Annäherung für den Fall, daß nur die Durchtrittsreaktion der Ionen durch die Phasengrenze v-bestimmend ist, bietet die Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer → nächstes Kapitel

## Zusammenfassung „Bis hierher:“

Betrachtung des Systems Metall/Elektrolyt (Halbzelle) sowie galvanische Zelle mit Hilfe der Nernstschen Gln, d.h. im thermodynamischen GG.

### Jetzt:

Übergang vom GG zur eigentlichen Korrosion (im Un-GG, aber auf dem Weg zum GG) → Erläuterung des Korrosionsvorganges am Beispiel der Säurekorrosion des Fe:



Beim Korrosionsvorgang:

Fe gibt  $e^{-}$  ab, wird also oxidiert, ist demnach das **Reduktionsmittel**

$\text{H}^{+}$  nimmt  $e^{-}$  auf, wird also reduziert, ist demnach das **Oxidationsmittel**

Fände nur die Reaktion (1) statt, käme es nach kurzer Zeit zur Einstellung des th.-dyn. GG.

$\mu_{\text{Fe}^{++}\text{Me}}$  wäre zwar  $> \mu_{\text{Fe}^{++}\text{Lösung}}$ , der dadurch hervorgerufene Auflösungsprozess würde aber durch den Aufbau der Potentialdifferenz (Ladungstrennung → **Galvani-Spannung**) zum Stillstand gebracht → konstantes elektrochemisches Potenzial  $\mu^{*}$ .

Ist jedoch eine Reduktionsreaktion an der PG Metall/Elektrolyt möglich, deren Potentialedler ist als das der **Metallionenelektrode** (s.o.), werden die in Gleichung (1) erzeugten  $e^{-}$  verbraucht\*. („Die negativen  $e^{-}$  wandern (im Metall) zu den positiven  $\text{H}^{+}$ -Ionen“ →  $\text{H}_2$ -Entwicklung → **RedOx-Elektrode**). Dadurch kann die der Auflösung entgegenwirkende Potentialdifferenz nicht aufgebaut werden. Wegen  $\mu_{\text{Fe}^{++}\text{Me}} > \mu_{\text{Fe}^{++}\text{Lösung}}$  gehen jedoch immer mehr

$\text{Fe}^{++}$ -Ionen in Lösung (und versuchen, solange noch  $\text{H}^{+}$ -Ionen in der Lösung vorhanden sind, vergeblich das GG einzustellen) ⇒ **Korrosion**

$U_{\text{GG}}$  der Reaktionen (1) und (2) können mit Hilfe der **Nernstschen Gleichung** (s.o.) als  $f(\text{Aktivität bzw. Partialdruck})$  berechnet werden.

### Im Folgenden:

Beim Korrosionsvorgang stellt sich jedoch der thermo-dyn. GG-Zustand nicht ein; d.h. Fe geht solange in Lösung wie noch  $\text{H}^{+}$ -Ionen vorhanden sind (Hemmungen / Folgereaktionen (s.u.) vernachlässigt). Dabei ist die Geschwindigkeit des Auflösungsprozesses abhängig von der sich einstellenden Spannung ⇒  $i = f(U)$ . Diesen Zusammenhang gibt die **i-U-Kurve** (die Kennlinie des Korrosionssystems) wider. Sie berücksichtigt im Gegensatz zur Nernstschen Gleichung die Kinetik der Korrosionsreaktion und kann, z.B. mit Hilfe eines **Potenziostaten**, s.u., im Labor gemessen werden.

Für den Fall, dass nur die Durchtrittsreaktion der Metallionen durch die Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend ist, wird die i-U-Kurve durch die **Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer** beschrieben. Daraus geht hervor, dass, im Gegensatz zur E-Technik der Zusammenhang zwischen U und I (i) nicht linear (E-Technik:  $I = \sim \cdot U$ ) sondern exponentiell (Elektrochemie:  $I \sim e^U$ ) ist, s. ab nächste Seite.

\* ⇒ Bildung von **Anode** und **Kathode**. Dies kann an der Oberfläche der korrodierenden Probe (Lokalelemente) oder an einem leitend verbundenen anderen Metall passieren.

## 5. Elektrochemische Reaktionen im Un-Gleichgewicht

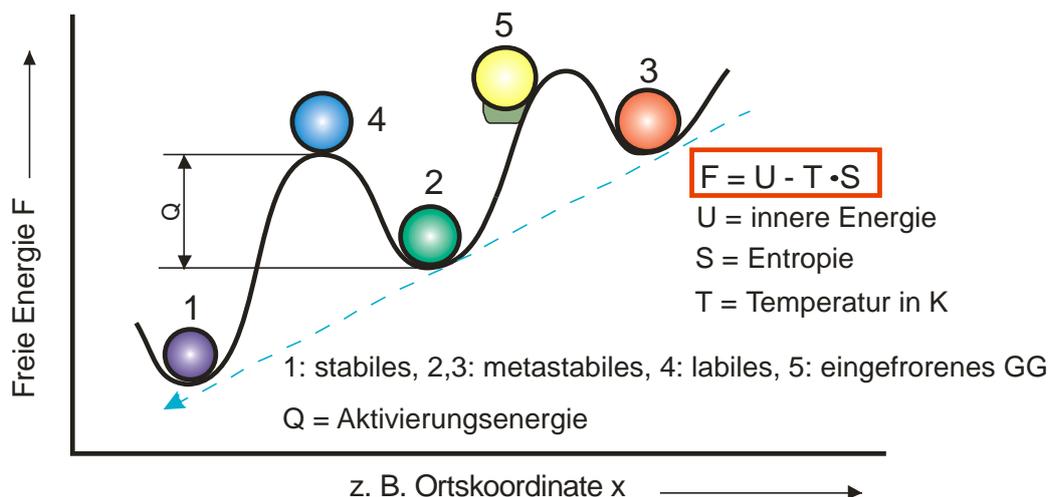


Abb. 37: Energiezustände

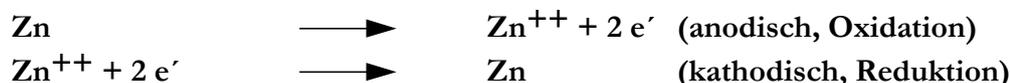
In der (unbelebten) Natur streben alle Vorgänge in Richtung Gleichgewicht, d.h. in Richtung niedriger Energie.

Dies gilt auch für die Korrosion der Metalle, bei der die Metallionen (Metallbindung !) den niedrigsten Energiezustand anstreben.

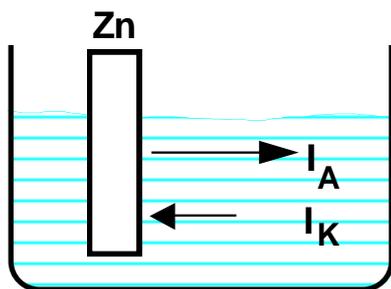
Eine Komplikation dabei ist, dass sie die Phasengrenze fest/flüssig überwinden müssen, s. nächste Abb.

### [Halbzelle eines unedlen Metalles](#)

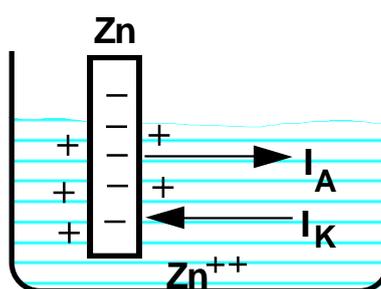
Zur Erinnerung: Elektrochemische Reaktion:



Beginn der Reaktion:  $I_A > I_K$



Gleichgewicht:  $I_A = I_K$



## 5.1 Die Gln. von Butler, Erdey-Gruz und Volmer\* $\Rightarrow$ Nernst

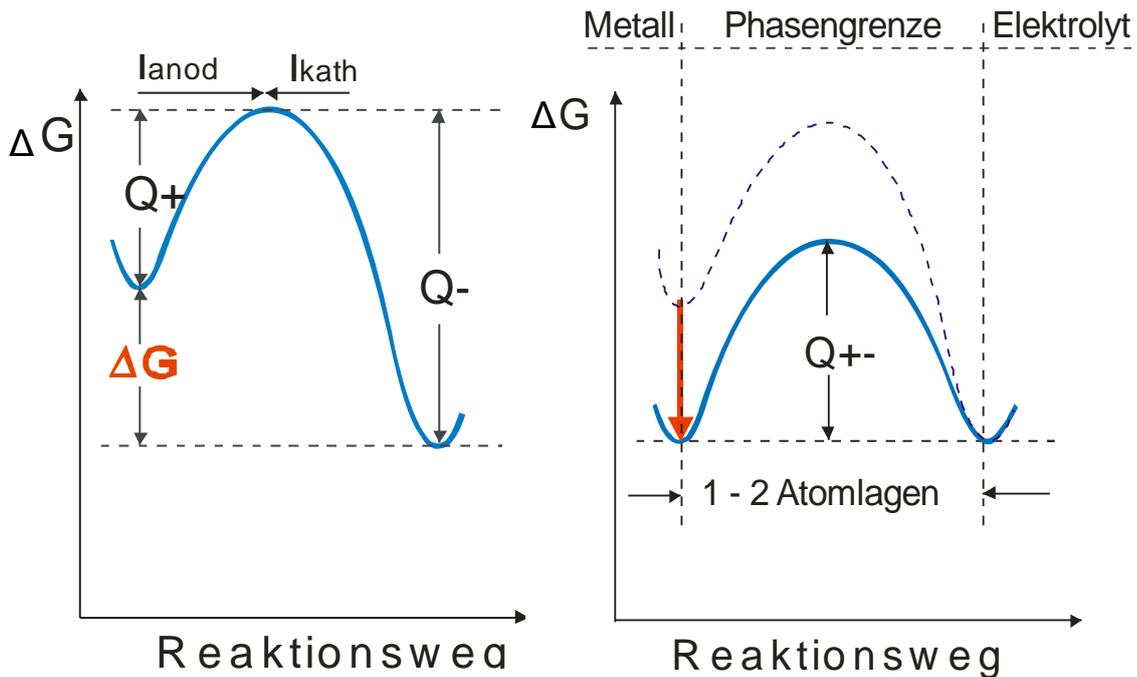


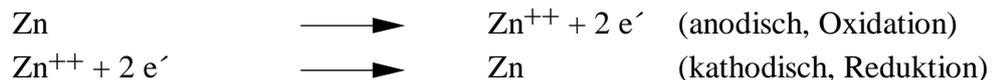
Abb. 38: Energieverlauf an der Phasengrenze fest/flüssig (links Un.GG, rechts GG)

Aufgrund der Verhältnisse an der PG (s. Abb.) zeigen elektrochemische Reaktionen eine exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Stromdichte) von der Elektrodenspannung.

**Ohmsches Gesetz:**  $I \sim U \Rightarrow$  in Metallen

**Gln. von B., E-G. und V.:**  $I \sim e^U \Rightarrow$  in Elektro-Chemie  $\Rightarrow$  ?

Dies wird durch die Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer wiedergegeben, z.B. für die Reaktion:



Die Kennlinie (Stromdichte-Spannungs-Kurve) setzt sich aus einer anodischen und einer kathodischen Teil-Stromdichte-Spannungs-Kurve zusammen. Für ein reines Metall gilt, wenn die Durchtrittshemmung geschwindigkeitsbestimmend ist:

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

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

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

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

$\alpha =$  Durchtrittsfaktor  $0 < \alpha < 1$ ,  $\eta =$  Überspannung

$i_0$  Austauschstromdichte (Steigung bei  $I = 0 \Rightarrow$  Tafel-Gerade),  $R, F, T =$  wie üblich

Im GG gilt:  $i = 0, c_\infty = c_0 = c, U = U_{GG}, k = k \leftarrow \rightarrow \Rightarrow$

$$i = K \cdot \exp \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T} - c \cdot \exp \frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T} = 0$$

$$K \cdot \exp \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T} = c \cdot \exp \frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T} = c \cdot \exp \frac{-z \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \cdot c \cdot \exp \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}$$

$$\frac{K}{c} = \exp \frac{-z \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \Rightarrow \ln \frac{K}{c} = \frac{-z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}$$

$$\boxed{-E = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{K}{c}} \Rightarrow \boxed{E = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c}{K}}$$

Dies entspricht der Nernstschen Gleichung, die üblicherweise folgendes Aussehen hat (Sie wird i.a. thermodynamisch aus der Gleichheit der el.chem. Potentiale der Metallionen im Metall und im Elektrolyten abgeleitet, s.o. und auf meiner [homepage](#)):

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

oder 
$$U_{GG} = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a^{\nu}_{ox}}{a^{\nu}_{red}}$$
 allgemein

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

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

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

Dabei ist  $U^0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c^0}{K}$  (im Vergleich zu B., E-Gr. U. V., s.o.)

mit:  $U^0 =$  (Standard-Elektrodenspannung, Normalspannung, Standard-EMK)

**Berechnete Stromdichte-Spannungs-Kurven nach der Gleichung von Butler, Erdey-Gruz u. Volmer**

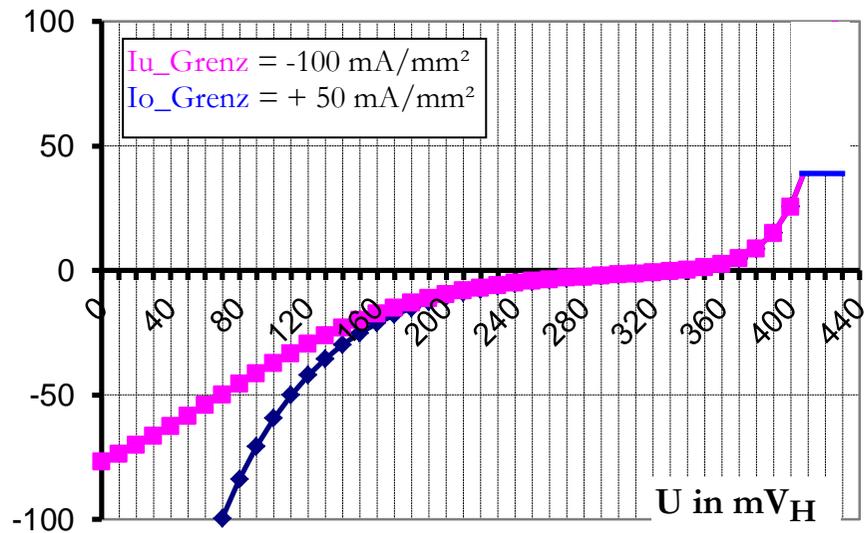
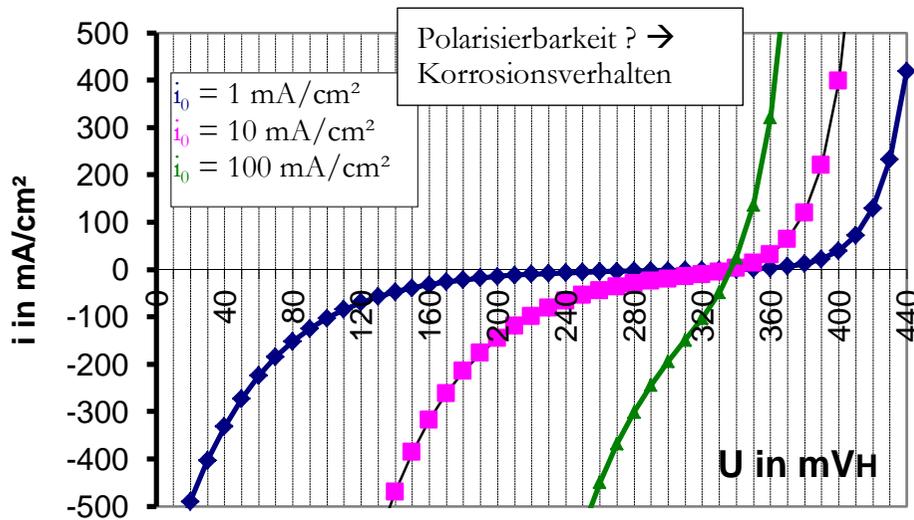
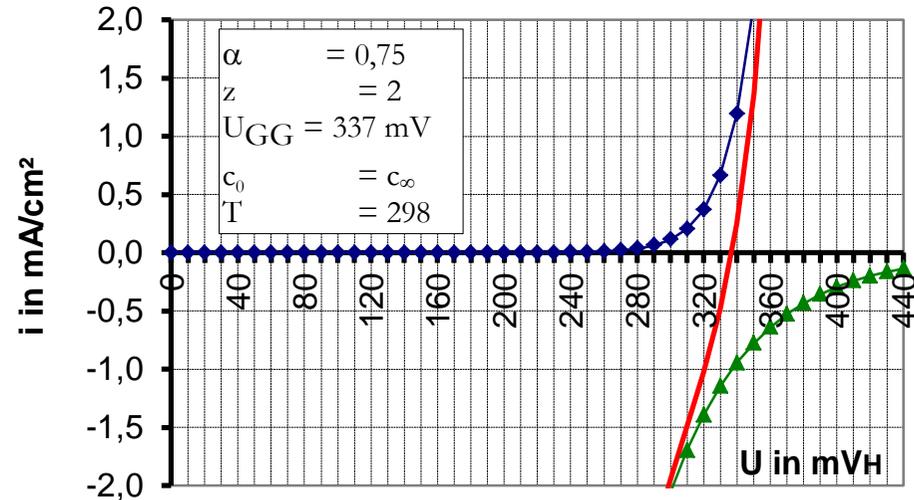
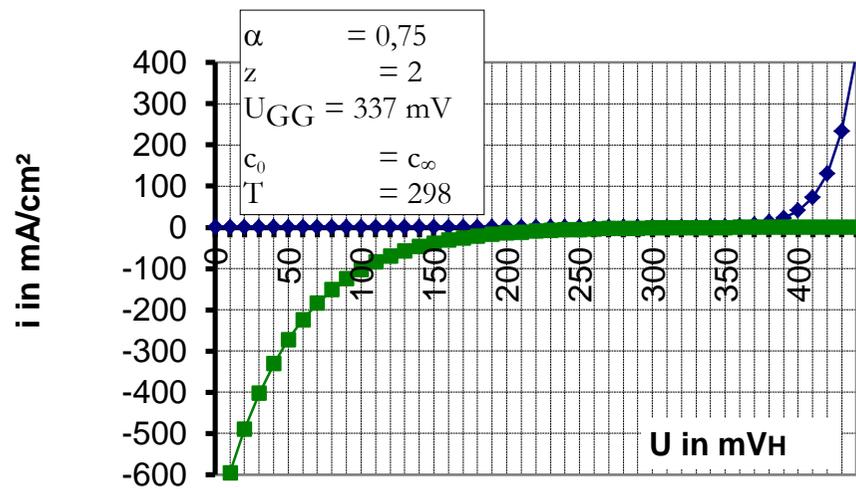


Abb. 39: Halbzelle: Anodische und kathodische Stromdichten sowie die Gesamtstromdichte in Abhängigkeit der Überspannung

## 5.2 Stromdichte-Spannungs-Kurven

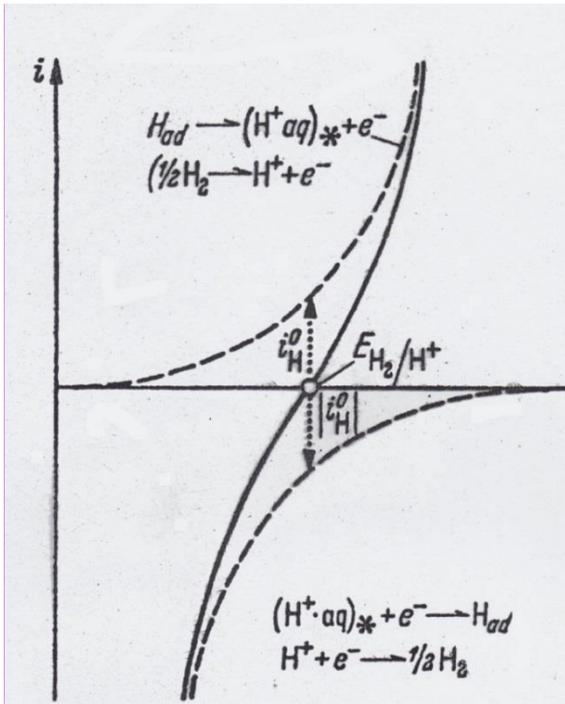
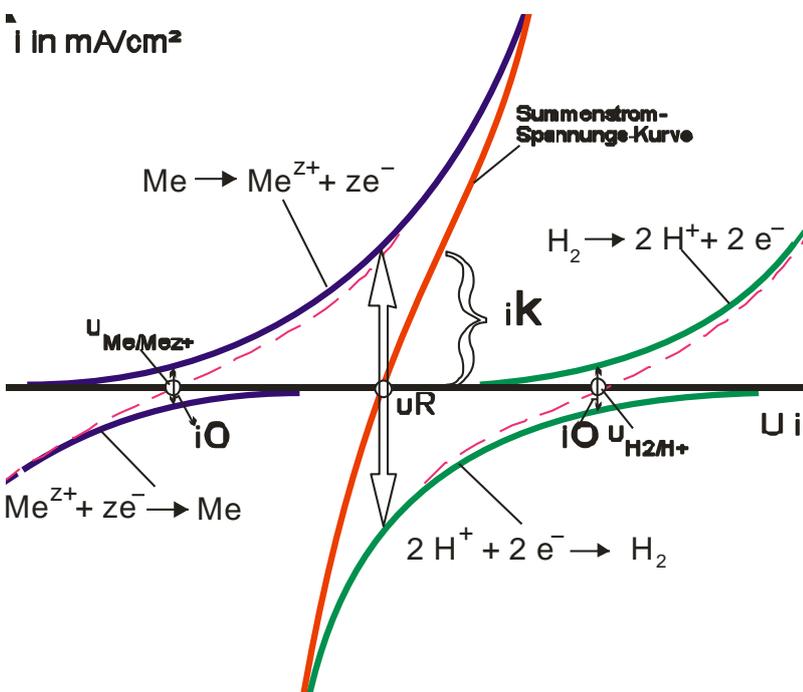


Abb. 40: i-U-Kurve einer Halbzelle

Überlagerung der anodischen Teilstrom-Spannungskurve der Wasserstoffionisation und der kathodischen Teilstrom-Spannungskurve der Wasserstoffabscheidung in der Umgebung des Gleichgewichts-Elektrodenpotenzials  $U_{H_2/H^+}$  einer Wasserstoffelektrode

### 5.2.1 Die aktive Metallauflösung unter $H_2$ -Entwicklung (Säurekorrosion)

Die aktive anodische Metallauflösung zeigt entsprechend der Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer eine exponentielle Abhängigkeit von der Elektrodenpotential.



Ohmsches Gesetz:  $I \sim U \Rightarrow$  in Metallen

Gln. von B., E-G. und V.:  $I \sim e^U \Rightarrow$  in Elektro-Chemie ( $\Rightarrow ?$ )

Abb. 41: Vollständiges Stromdichte-Spannungs-Diagramm einer unter  $H_2$ -Entwicklung gleichmäßig korrozierenden Metallelektrode (unedles Metall, schematisch)

Begriffe:

Summen-i-U-Kurve, anodische / kathodische Teil-i-U-Kurve, Austauschstromdichte, Korrosionsstromdichte, Ruhepotential, GG-Potential...

## 5.2.2 pH-Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit (Säurekorrosion)

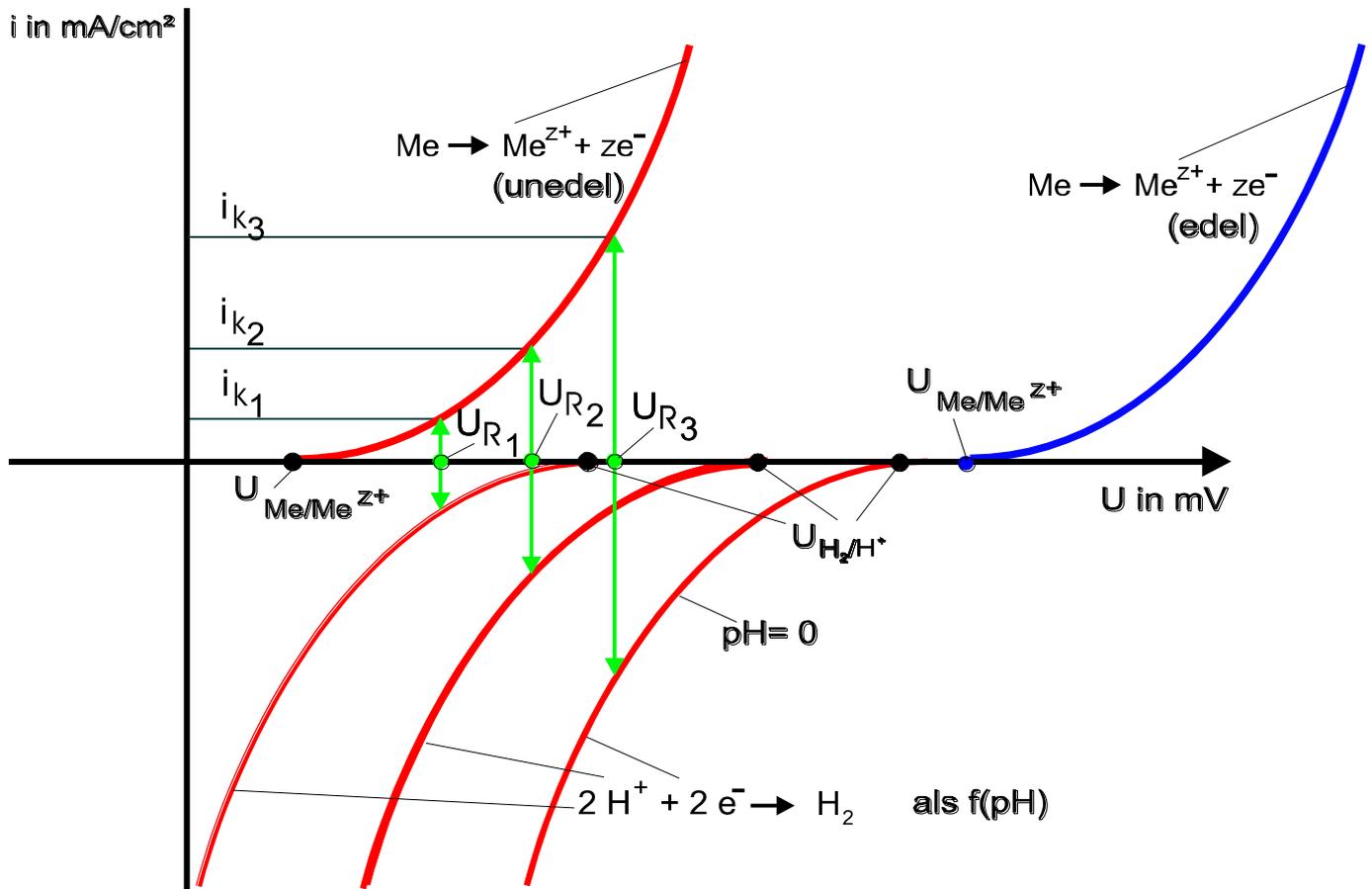


Abb. 42: Die aktive Metallauflösung unter Wasserstoffentwicklung als  $f(\text{pH}) \Rightarrow U_{\text{R}}, i_{\text{k}}$  als  $f(\text{pH})$

Das Diagramm gilt für:

- gleichmäßig korrodierende Metallelektrode
- anodische Teilreaktion ist  $\neq f(\text{pH})$ .
- nicht oxidierende Säuren

(eingezeichnet nur anod. + kath. Summen- $i$ - $U$ -Kurven)

Wie verhält sich ein Edelmetall ?

### 5.3 Elektrodenhemmungen/Grenzstromdichte

Die bisher besprochenen  $i$ - $U$ -Kurven haben einen (idealen)  $e$ -funktionsförmigen Verlauf, da der Durchtritt der Ionen durch die PG der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist (Gln. von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer). Jede Korrosionsreaktion besteht jedoch aus 3 Teilschritten, die alle für die Korrosionsreaktion  $v$ -bestimmend sein können, so das  $i$ - $U$ -Kurven unterschiedlich aussehen können.

1. Antransport der angreifenden Agenzien
2. Reaktion an der PG
3. Abtransport der Korrosionsprodukte / Bildung von Deckschichten

⇒ 1. - 3. bewirken Abweichungen vom th.-dyn. GG bei Stromfluß ⇒ „\_\_\_\_\_“

man unterscheidet: A)

B)

C)

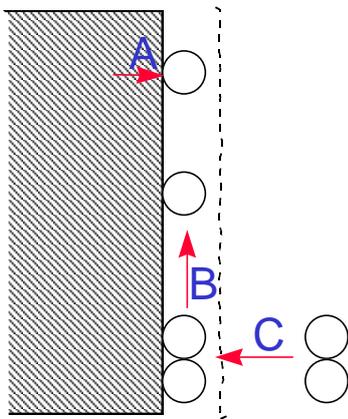


Abb. 43: Elektrodenhemmungen:

Beispiele:

- 1) Austauschstromdichte / Tafelgerade (s. Gln. von Butler u. Volmer)
- 2) kathodische Diffusions-Grenz- $i$  (s.  $O_2$ -Elektrode)
- 3) anodische Grenz- $i$  durch Ausfall einer Salzsicht (s.u.)

zu 3): Die Teilchenflußdichte ( $j$ ) an der Phasengrenze ist der Stromdichte der  $e'$  ( $i$ ) proportional. Es gilt nach Faraday:  $i = z \cdot F \cdot J$ . Wenn die Teilchenbewegung in der Diffusionsschicht nur durch Diffusion erfolgt, gilt das 1. Ficksche Gesetz:  $J = -D \cdot dc/dx$ . Die Kombination der beiden Gleichungen ergibt:

$$i = -z \cdot F \cdot D \cdot dc/dx$$

Damit ist  $i$  proportional zum Konzentrationsgradienten bei  $x = 0$ , .h.an der Probenoberflächers. Abb. 44:

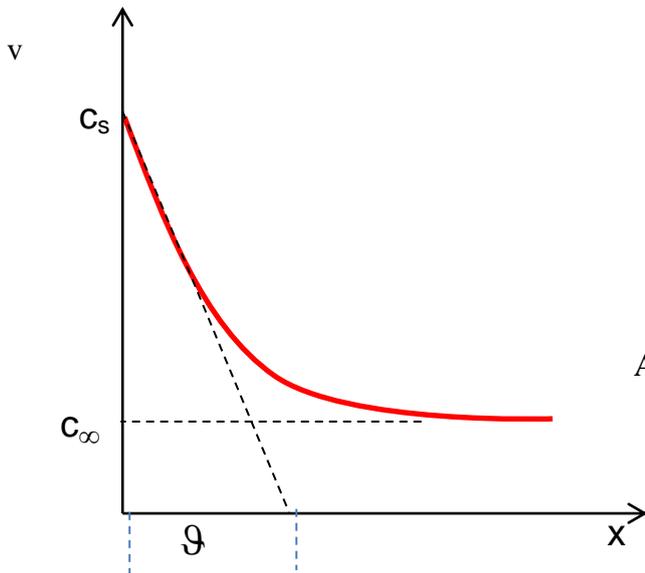


Abb. 44: Konzentrationsverlauf vor der Anode bei Vorhandensein einer festen Deckschicht  $\delta$  = Diffusionsschichtdicke = Nernstsche Schicht ( $\delta \sim x/10$  mm)

Wird an der Oberfläche  $c_s$  erreicht (Löslichkeitsprodukt), fällt eine Salzdeckschicht aus. Damit gilt für die anodische Grenzstromdichte:



Diese Beziehung ist von Bedeutung für die praktische Durchführung von Elektrolysen, da sie eine Berechnung des maximal möglichen Elektrolysestroms gestattet. Außerdem kann im Bereich der anodischen Grenzstromdichte das „Elektropolieren“ durchgeführt werden, ein Verfahren zur Einebnung von Oberflächen, s. Teil 2 der VL sowie Veröffentlichungen auf meiner [homepage](#).

d.h. wird die Diffusionsschicht dünner, steigt die Stromdichte  $\Rightarrow$  Konvektion (Rühren).

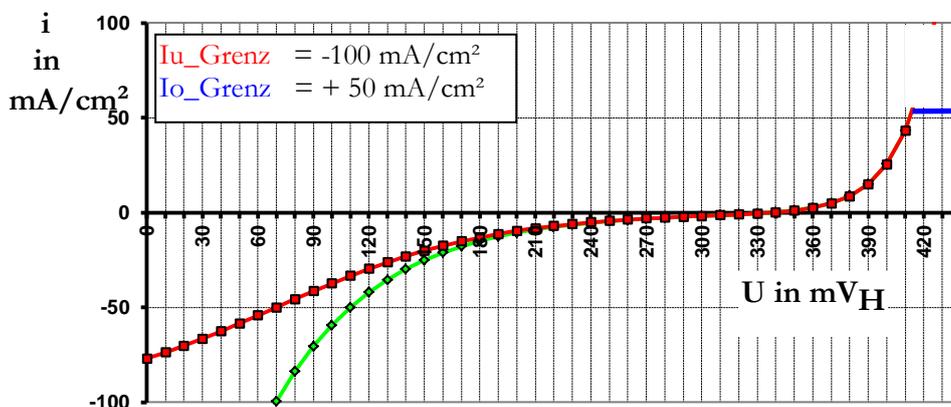


Abb. 45:  
Beispiel 1:  
gerechnete  $i$ - $U$ -Kurve (grün) mit anodischer (blau) und kathodischer (rot) Grenzstromdichte

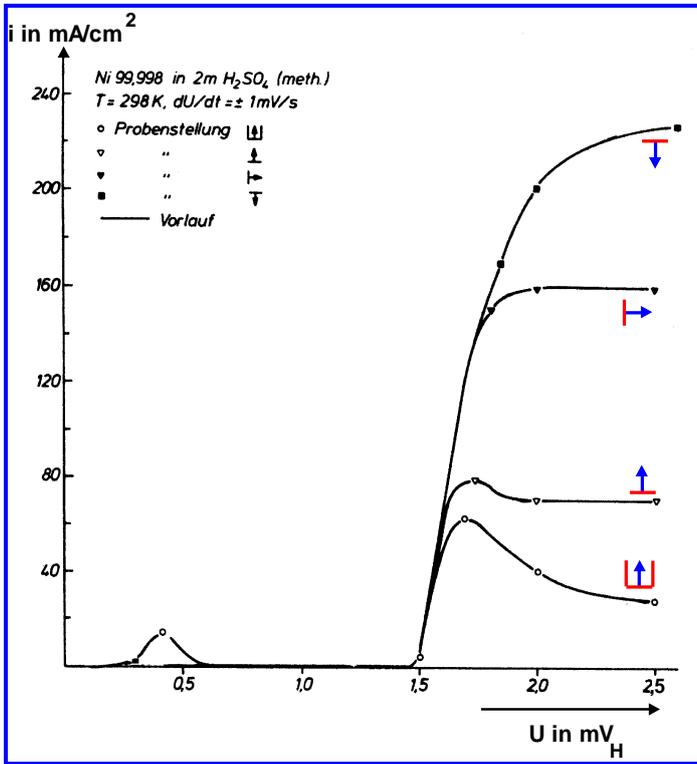


Abb. 46:  
 Beispiel 2:  
 i-U-Kurve von Ni in meth. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 in Abhängigkeit von der Proben-  
 stellung (

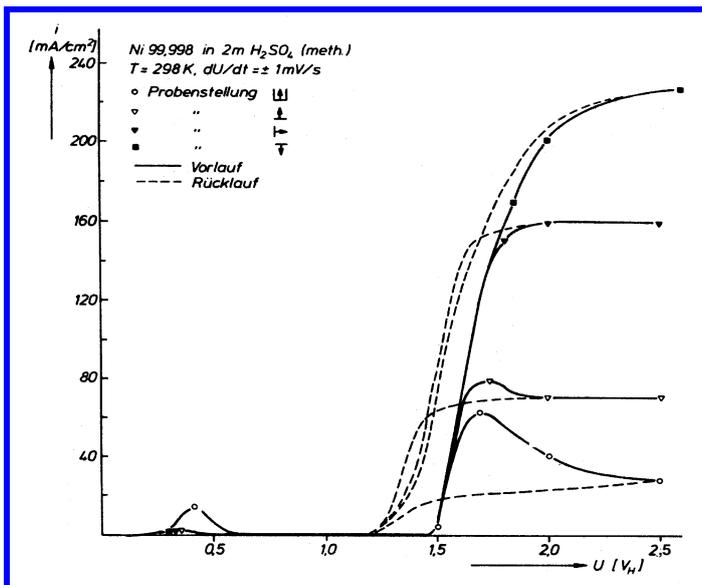


Abb. 47:  
 wie oben, jedoch Vor- und Rücklauf  $\Rightarrow$  thermo-  
 dyn. GG nicht erreicht

Kathodische Grenzstromdichten sind von Bedeutung für die praktische Durchführung von Elektrolysen, da sie eine Berechnung des maximal möglichen Elektrolysestroms gestattet.

Im Bereich der anodischen Grenzstromdichte kann das „Elektropolieren“ durchgeführt werden, ein Verfahren zur Einebnung von Oberflächen, s. auch vorstehende Abb. sowie Teil 2 der VL (Oberflächentechnik) und Veröffentlichungen auf meiner homepage.

### 5.3.1 Die Durchtrittsüberspannung (Ableitung für Interessierte)

Ein Metallion, das vom Metall in die Lösung übertritt, muß stets eine größere oder kleinere Potentialschwelle überwinden. Innerhalb des Metalles oder der Lösung ist das Metallkation als Gitterion bzw. als hydratisiertes Ion Bestandteil stabiler Phasen und daher relativ energiearm. Innerhalb der Helmholtzschen Doppelschicht gehört es aber einerseits nicht mehr dem Metallgitter an, andererseits ist es noch nicht vollständig hydratisiert. In diesem Übergangszustand besitzt es also eine höhere potentielle Energie  $E_{p,\ddot{u}}$ . Trägt man daher die potentielle Energie  $E_p$  des Metallions entlang seines Weges vom Metall zur Lösung auf, so erhält man etwa den in der Abbildung gezeichneten Verlauf.

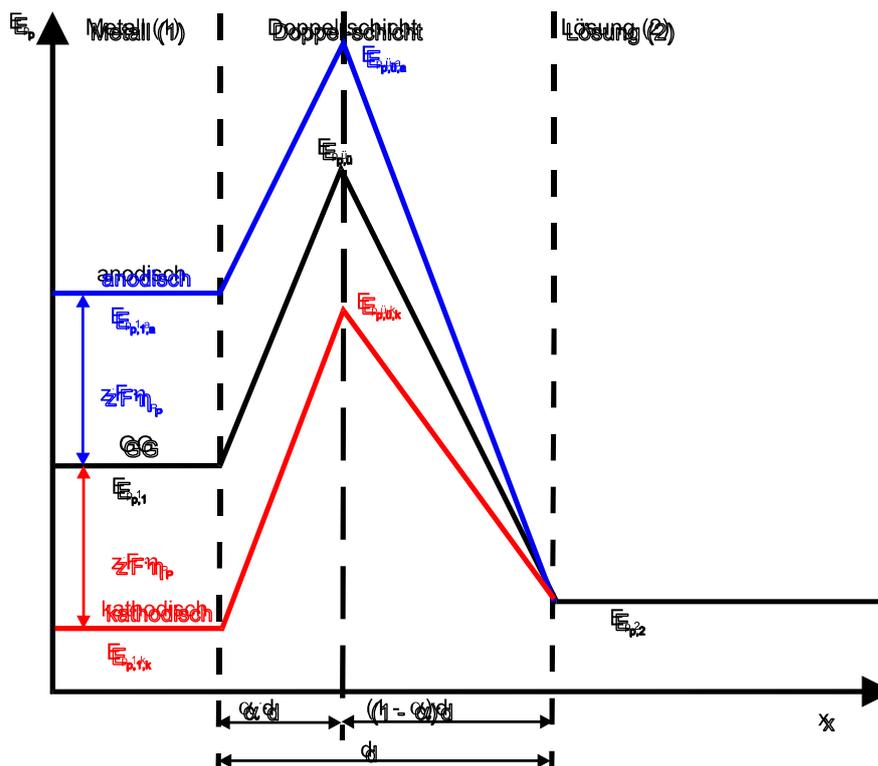


Abb. 48:: Verlauf der potentiellen Energie innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht

Die Potentialschwelle der Höhe  $E_{A,I}^* = E_{p,\ddot{u}} - E_{p,I}$  (1), die der elektrochemischen Aktivierungsenergie entspricht, kann ein Ion nur dann überwinden, wenn es eine gleich große oder größere kinetische Energie aufweist, d. h. nur die energiereicheren Metallionen können vom Metall in die Lösung übertreten. Die anodische Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{A,a}$ , mit der die Metallionen von der metallischen Phase 1 in die flüssige Phase 2 übertreten, wird umso größer sein, je mehr Ionen mit ausreichender kinetischer Energie vorhanden sind.

Nach dem Boltzmannschen Energieverteilungssatz ist nun der Bruchteil der Teilchen mit einer Energie

$E_{kin} \geq E_{A,I}^*$  proportional zum Term  $e^{-\frac{E_{A,I}^*}{R \cdot T}}$ . Es wird also auch die Reaktionsgeschwindigkeit für

die anodische Reaktion  $r_{A,a} = k_{a,0} \cdot e^{-\frac{E_{A,I}^*}{R \cdot T}}$  (2) sein.

Ebenso wie die Metalloberfläche enthält auch die Lösung Ionen, die energiereich genug sind, um unter Überwindung der Potentialschwelle  $E_{A,2}^* = E_{p,\ddot{u}} - E_{p,2}$  (3) in kathodischer Richtung ins Metall überzutreten, wobei die entsprechende kathodische Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_{A,k} = c_{Me^{z+}} \cdot k_{k,0} \cdot e^{-\frac{E_{A,2}^*}{R \cdot T}} \quad (4) \text{ ist.}$$

$k_{a,0}$  und  $k_{k,0}$  sind dabei die entsprechenden Proportionalitätskonstanten für die anodische bzw. für die kathodische Reaktion.

Da die anodische und die kathodische Reaktionsgeschwindigkeit einer anodischen Stromdichte  $i_a$  bzw. einer kathodischen Stromdichte  $i_k$  entsprechen, kann man diesen Sachverhalt auch folgendermaßen darstellen: Durch die Phasengrenze fließt dauernd ein Strom, der sich aus einem anodischen und einem kathodischen Teilstrom zusammensetzt:  $i = i_a + i_k$  (5).

Prinzipiell gilt dies auch für das elektrochemische Gleichgewicht, da in diesem Zustand aber weder Auflösung noch Abscheidung des Metalles erfolgt, muß  $i = 0$ , d. h.  $i_{a,GG} = -i_{k,GG} = i_0$  (6) sein.

Im Gleichgewicht treten die Metallkationen also weiterhin zwischen Metall und Lösung über. Die elektrochemischen Aktivierungsenergien  $E_{A,1}^*$  und  $E_{A,2}^*$  haben jedoch im Gleichgewicht solche Werte, daß in der Zeiteinheit genauso viel Ionen in anodischer wie in kathodischer Richtung übergehen. Wie das chemische Gleichgewicht ist auch das elektrochemische ein dynamisches Gleichgewicht. Der Absolutbetrag der beiden Teilstromdichten  $i_0$  im Gleichgewicht wird als **Austauschstromdichte** bezeichnet.  $i_0$  ist umso größer, je niedriger die hemmende Potentialschwelle im elektrochemischen Gleichgewicht ist. Die Austauschstromdichte stellt also ein Maß für die **Durchtrittshemmung** der Elektrodenreaktion dar: Nach dem Eintauchen des Metalles in die Lösung stellt sich das elektrochemische Gleichgewicht umso schneller ein, je größer  $i_0$  ist.

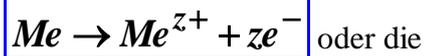
Belastet man nun die Elektrode anodisch, so wird das elektrische Potenzial  $\varphi_1$  der Metallphase gegenüber dem Gleichgewichtszustand um die Überspannung  $\eta$  angehoben. Dadurch wird auch die potentielle Energie der Metallionen in der Metallphase verändert, denn diese besteht aus einem chemischen und einem elektrischen Anteil:  $E_{p,1} = E_{Ch,1} + z \cdot F \cdot \varphi_1$  (7).

Die potentielle Energie des Metallions im Metall nimmt somit um  $\Delta E_p = z \cdot F \cdot \eta$  (8) zu. Da die potentielle Energie des Übergangszustands  $E_{p,\ddot{u}}$  durch die Überspannung nur etwa halb so stark zunimmt, wird die elektrochemische Aktivierungsenergie  $E_{A,1}^*$  für den Durchtritt der Metallionen von der Phase 1 nach der Phase 2 verringert. Dadurch wird der Anteil der Ionen, die zur Überwindung der Potentialschwelle fähig sind, erhöht, d. h. wenn eine anodische Überspannung vorgegeben wird, ist  $i_a > i_0 = i_{a,GG}$ . Dagegen wird die elektrochemische Aktivierungsenergie  $E_{A,2}^*$  für den Durchtritt der metallischen Kationen von Phase 2 nach Phase 1 größer. Der kathodische Teilstrom wird also kleiner als im Gleichgewichtsfall:  $|i_k| < i_0 = |i_{k,GG}|$ . Somit ist die Gesamtstromdichte  $i = i_a + i_k = i_a - |i_k| > 0$  für  $\eta > 0$ .

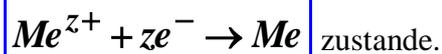
Wie die Abbildung zeigt, sind die Verhältnisse bei Vorgabe einer negativen Überspannung gerade umgekehrt:  $E_{A,1}^*$  wird vergrößert,  $E_{A,2}^*$  verkleinert, d. h. es ist  $i_a < i_0, |i_k| > i_0 = |i_{k,GG}|$  und somit  $i = i_a + i_k = i_a - |i_k| < 0$  für  $\eta < 0$ .

Durch Vorgabe einer anodischen oder kathodischen Überspannung werden also die elektrochemischen Aktivierungsenergien der beiden gegenläufigen Vorgänge an der Phasengrenze jeweils so verändert, daß der anodische bzw. der kathodische Vorgang überwiegt. Dadurch kommt als Bruttovorgang, der sich nach außen bemerkbar macht, entweder die

anodische Metallauflösung



kathodische Metallabscheidung



Aus diesen Überlegungen kann man auch den quantitativen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Durchtrittsüberspannung ableiten:

Die Abnahme der Aktivierungsenergie für den anodischen Teilvorgang ist proportional zur vorgegebenen Überspannung.

Andererseits ist  $i_a$  proportional zu  $e^{-\frac{E_{A,1}^*}{R \cdot T}}$ , also muß die anodische Stromdichte exponentiell mit der Überspannung zunehmen:

$$\boxed{i_a = i_0 \cdot e^{k \cdot \eta}} \quad (9).$$

Der Proportionalitätsfaktor muß dabei die Austauschstromdichte  $i_0$  sein. Denn im Gleichgewicht bei  $\eta = 0$  muß  $i_a = i_{a,GG} = i_0$  sein.

Entsprechend ergibt sich

$$\boxed{i_k = -i_0 \cdot e^{-k' \cdot \eta}} \quad (10).$$

$k$  und  $k'$  sind Konstanten. Für den Gesamtstrom bei der Überspannung  $\eta$  gilt also

$$\boxed{i = i_0 \cdot (e^{k \cdot \eta} - e^{-k' \cdot \eta})} \quad (11).$$

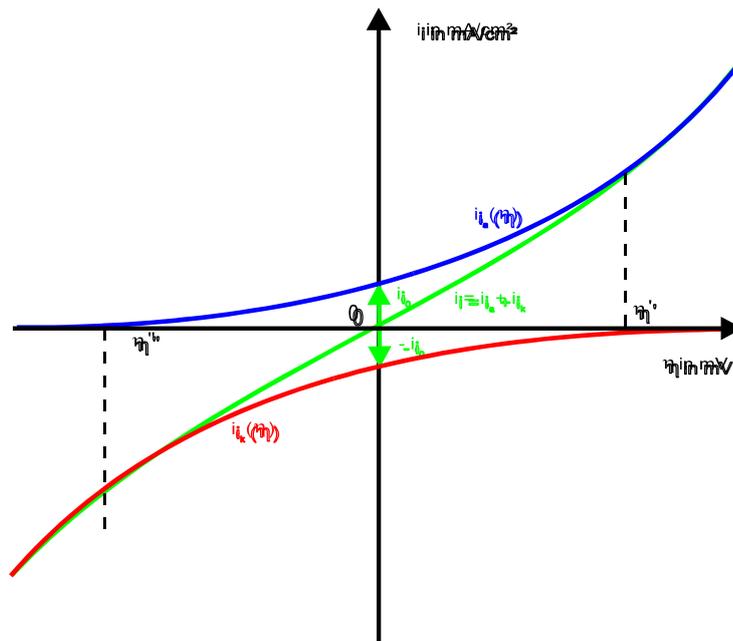


Abb. 49: Anodische und kathodische Stromdichten sowie die Gesamtstromdichte in Abhängigkeit der Überspannung

In der Abbildung sind die anodische und die kathodische Stromdichte sowie die daraus durch graphische Addition erhaltene Gesamtstromdichte in Abhängigkeit der Überspannung dargestellt. Wie man den Kurven entnehmen kann, ist für anodische Überspannungen  $\eta \geq \eta'$ ,  $i_k \approx 0$ , d. h.

$$i \approx i_a = i_0 \cdot e^{k \cdot \eta}.$$

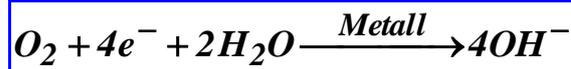
Weiterführung  $\Rightarrow$  Tafelgeraden...

### 5.3.2 Die Diffusionsüberspannung (Ableitung für Interessierte)

Der Transport der Reaktionspartner vom Lösungsinneren an die Phasengrenze und der Abtransport der Reaktionsprodukte von dort ins Lösungsinnere, also die Vorgänge, die der Durchtrittsreaktion vor- bzw. nachgelagert sind, weisen auch Hemmungen auf. Diese Hemmungen sind die Ursache der Diffusionsüberspannung  $\eta_D$ .

Bei der Ableitung der Gesetze der Diffusionsüberspannung soll angenommen werden, daß an der betrachteten Elektrode die Durchtrittsüberspannung vernachlässigbar klein ist (sehr große Austauschstromdichte), daß also nur Diffusionsüberspannung auftritt und die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 sind ( $a_i \approx c_i$ ).

Wir betrachten die kathodische Reduktion von in Wasser gelöstem Sauerstoff an einer Metallelektrode.



Diese setzt an einer Metallelektrode ein, sobald das elektrische Potenzial der Elektrode um eine negative Diffusionsüberspannung  $\eta_D$  gegenüber dem Gleichgewichtswert gesenkt wird. Durch die Bildung von Hydroxidionen nimmt die Sauerstoffkonzentration vor der Elektrodenoberfläche ab und zwar so lange, bis ein stationärer Wert  $c_{O_2}^*$  erreicht ist. Daran ändert sich auch dann nichts, wenn die Lösung gerührt wird, denn es bleibt immer eine an der Elektrodenoberfläche haftende Schicht übrig, die nicht durchmischt wird. Die Dicke  $\delta$  dieser Diffusionsschicht ist von der Stärke der Konvektion abhängig. Bei intensiver Rührung ist  $\delta \approx 10^{-3} \text{ cm}$ . In der Lösung bildet sich also ein Konzentrationsgefälle aus, wie es - stark idealisiert - im Abb. 33

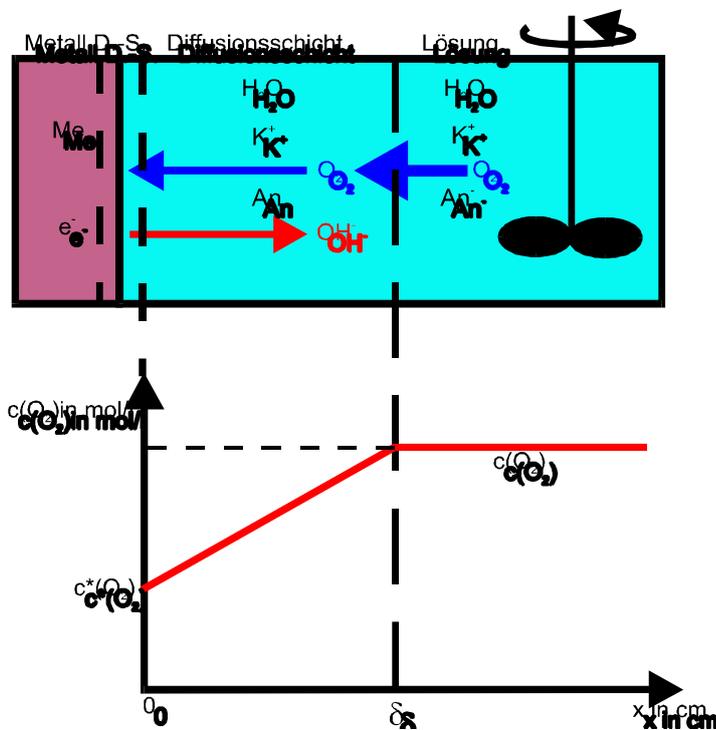


Abb. 50  
Zur Diffusionsüberspannung

dargestellt ist. Die Konzentration  $c_{O_2}^*$  wird durch die - willkürlich vorgebbare - Überspannung  $\eta_D$  bestimmt. Der Zusammenhang zwischen  $c_{O_2}^*$  und  $\eta_D$  ergibt sich folgendermaßen:

Vor der Belastung der Elektrode ist an dieser das Gleichgewichtspotential

$$E_{H,rev} = E_{H,0} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{O_2}}{c_{OH^-}^4} \quad (1) \text{ eingestellt.}$$

Gibt man nun das Elektrodenpotential  $E_H < E_{H,rev}$ , d. h. die negative Diffusionsüberspannung

$\eta_D = E_H - E_{H,rev}$  (2) vor, so kommt es zur Konzentrationsabnahme an der Phasengrenze durch die Reduktion von Sauerstoffmolekülen. Das bedeutet aber, daß für die Phasengrenze auch das Gleichgewichtselektrodenpotential abnimmt, da dieses nach der Nernstschen Gleichung von der Konzentration  $c_{O_2, \text{Phasengrenze}}$  abhängt. Der stationäre Wert der Phasengrenzkonzentration  $c_{O_2}^*$  ist dann erreicht, wenn das zugehörige Gleichgewichtspotential  $E_{H,rev}^*$  gleich dem vorgegebenen Elektrodenpotential  $E_H$  ist:

$$E_{H,rev}^* = E_{H,0} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{O_2}^*}{c_{OH^-}^4} = E_H \quad (3)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3) und (1) in die Gleichung (2) erhält man:

$$\eta_D = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c_{O_2}^*}{c_{O_2}} \quad (4) \text{ oder } c_{O_2}^* = c_{O_2} \cdot e^{-\frac{z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}} \quad (5).$$

Weiter kann die  $O_2$ -Konzentration nicht mehr absinken, weil das Gleichgewichtspotential eingestellt ist, das zu der an der Phasengrenze gegebenen Konzentration gehört. Falls nun keine  $O_2$ -Moleküle aus dem Lösungsinnern nachgeliefert würden, würde nach Einstellung der stationären Phasengrenzkonzentration  $c_{O_2}^*$  kein Strom mehr durch die Elektrode fließen. Tatsächlich diffundieren aber auf Grund des Konzentrationsgefälles dauernd Sauerstoffmoleküle aus dem Lösungsinnern an die Phasengrenze. Diese neu hinzukommenden Moleküle würden das an der Phasengrenze eingestellte Gleichgewicht stören und werden daher mit der Geschwindigkeit reduziert, mit der sie an der Phasengrenze ankommen. Die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Stromstärke läßt sich also angeben, wenn man die Geschwindigkeit des Transportvorgangs kennt.

Für einen Diffusionsvorgang kann man nun die Geschwindigkeit nach dem [ersten Fickschen Gesetz](#) be-

rechnen: 
$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (6).$$

$dn$  ist dabei die Stoffmenge an Sauerstoffmolekülen, die in der Zeit  $dt$  durch die Querschnittsfläche  $A$  diffundiert. Die Diffusionsgeschwindigkeit  $dn/dt$  ist nach diesem Gesetz also der Fläche  $A$ , durch die die Diffusion erfolgt, und dem treibenden Konzentrationsgefälle  $dc/dx$  proportional. Die Proportionalitätskonstante  $D$  in  $m^2/s$  wird als [Diffusionskoeffizient](#) bezeichnet.

Das erste Ficksche Gesetz kann allerdings nur dann ohne weiteres auf die Transportvorgänge vor der Elektrode angewandt werden, wenn es sich bei diesen um reine Diffusionsvorgänge handelt, d. h. wenn sie ausschließlich auf Grund des Konzentrationsgefälles  $\frac{dc_{O_2}}{dx}$  in der Lösung und nicht durch Migration (Transport geladener Teilchen im elektrischen Feld) erfolgen.

Die differentielle Form des 1. Faradayschen Gesetzes lautet:

$$dQ = I \cdot dt = z \cdot F \cdot dn \quad (7) \text{ bzw. } I = z \cdot F \cdot \frac{dn}{dt} \quad (8).$$

Durch Einsetzen von Gleichung (6) in Gleichung (8) erhalten wir:

$$I = -z \cdot F \cdot D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (9).$$

Nimmt man - wie im Bild - ein lineares Konzentrationsgefälle an, so ist

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_{O_2} - c_{O_2}^*}{\delta} \quad (10)$$

Somit ist 
$$i = \frac{I}{A} = -\frac{z \cdot F \cdot D \cdot c_{O_2}}{\delta} \cdot \left(1 - \frac{c_{O_2}^*}{c_{O_2}}\right) \quad (11).$$

Aus Gleichung (11) folgt, daß der Strom einen bestimmten Maximalwert nicht übersteigen kann, der dann erreicht ist, wenn die stationäre Konzentration des potentialbestimmenden Moleküls an der Phasengrenze auf  $c_{O_2}^* = 0$  abgesunken ist.

Dieser sogenannte **Diffusionsgrenzstrom**  $i_{Gr}$  ergibt sich also zu

$$i_{Gr} = -\frac{z \cdot F \cdot D}{\delta} \cdot c_{O_2} \quad (12).$$

Diese Beziehung ist von Bedeutung für die praktische Durchführung von Elektrolysen, da sie eine Berechnung des maximal möglichen Elektrolysestroms gestattet (s. a. Abb. 38 + Kap. „Elektropolieren“).

Einsetzen von Gleichung (12) in Gleichung (11) ergibt:

$$i = i_{Gr} \cdot \left(1 - \frac{c_{O_2}^*}{c_{O_2}}\right) \quad (13).$$

Der durch die Elektrode tretende Strom wird

also durch die Konzentration der durchtrittsfähigen Moleküle bzw. Ionen an der Phasengrenze bestimmt. Da diese aber nach Gleichung (5) von der vorgegebenen Überspannung  $\eta_D$  abhängt, ist die Stromdichte also eine Funktion von  $\eta_D$ . Diese Funktion, die Stromdichte-Spannungs-Kurve einer Elektrode mit reiner Diffusionsüberspannung, erhält man durch Einsetzen von Gleichung (5) in Gleichung (13):

$$i = i_{Gr} \cdot \left(1 - e^{\frac{z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}}\right) \quad (14) \text{ oder } \eta_D = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_{Gr}}\right) \quad (15).$$

Somit ergibt sich für das ElektrodenPotential  $E_H = E_{H,rev} + \eta_D$  (16) der Elektrode bei der Stromdichte  $i$ :

$$E_H = E_{H,0} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \left(\ln c_{O_2} + \ln\left(1 - \frac{i}{i_{Gr}}\right)\right) \quad (17).$$

Alle diese Beziehungen wurden für kathodische Belastung abgeleitet. Sie gelten aber ebenso für den anodischen Bereich. Aus den Formeln ergibt sich

für anodische Belastung ( $\eta_D > 0$ ):

$$c_{O_2}^* > c_{O_2}; \quad i > 0 \text{ oder} \quad I > 0,$$

für kathodische Belastung ( $\eta_D < 0$ ):

$$c_{O_2}^* < c_{O_2}; \quad i < 0 \text{ oder} \quad I < 0.$$

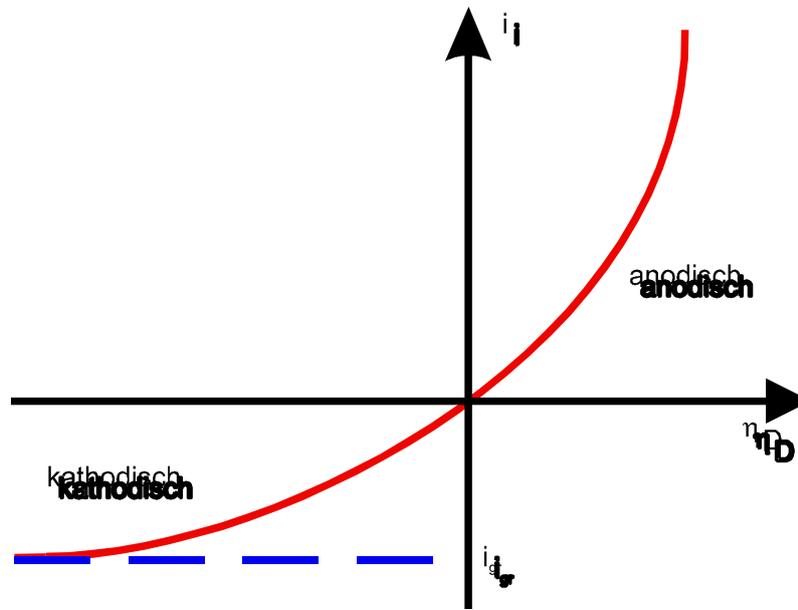
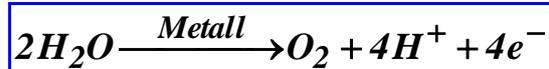


Abb. 51: Stromdichte-Spannungs-Kurve (schematisch)

Bei graphischer Darstellung der Gleichung (15) erhält man erhält man die Stromdichte-Spannungs-Kurve im obigen Bild.

Die Kurve zeigt, daß bei anodischer Belastung kein Grenzstrom auftritt. Dies ist verständlich, denn in diesem Fall kommt es an der Elektrodenoberfläche nicht zur Verarmung der Lösung an einem Reaktionspartner, da nach der Reaktionsgleichung



nur Wassermoleküle an der Elektrodenoberfläche reagieren. Diese sind in einer wäßrigen Lösung aber immer im Überschuß vorhanden. Der kathodische Grenzstrom wird nach Gleichung (15) exakt erst bei  $\eta_D = -\infty$ , nahezu jedoch schon bei relativ kleinen kathodischen Überspannungen erreicht.

### 5.3.3 Überlagerung von Durchtritts- und Diffusionsüberspannung

Im allgemeinen sind sowohl die Durchtrittsreaktion als auch die vor- und/oder nachgelagerten Diffusionsvorgänge gehemmt, so daß eine vorgegebene Überspannung als Summe aus Durchtritts- und Diffusionsüberspannung betrachtet werden muß:  $\eta = \eta_P + \eta_D$  (18).

Durch  $\eta_P$  wird der Durchtritt der potentialbestimmenden Ionen durch die Phasengrenze gegen die

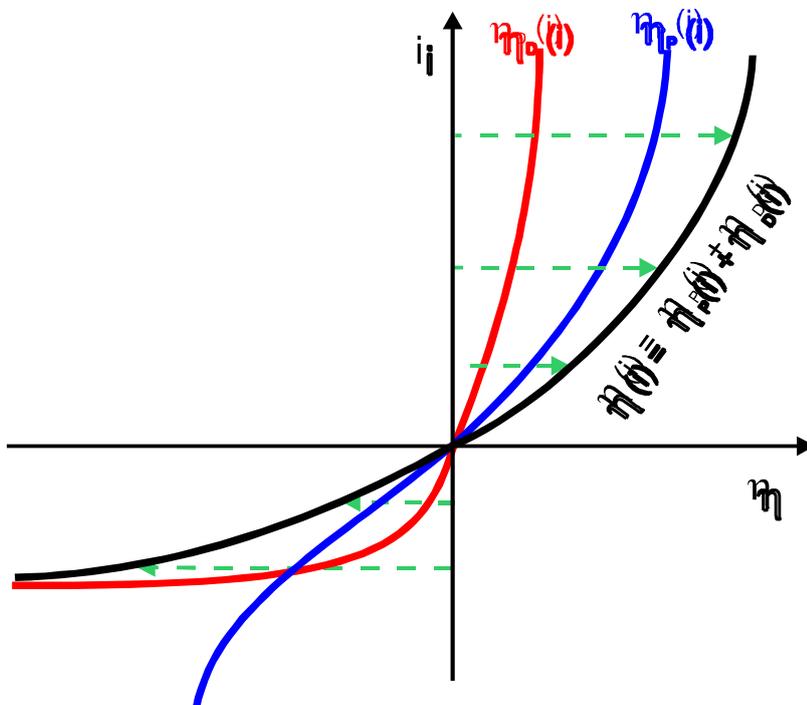


Abb. 52:

i-U-Kurve bei Überlagerung von Durchtritts- und Diffusionsüberspannung

hemmende Potentialschwelle erzwungen, durch  $\eta_D$  die Andiffusion der Reaktionspartner bzw. die Abdiffusion der Reaktionsprodukte. Spielen beide Hemmungen eine Rolle, so wird bei Vorgabe einer bestimmten Überspannung ein kleinerer Strom fließen, als wenn durch die gleiche Überspannung nur eine der beiden Hemmungen zu überwinden wäre.

Zur Stromdichte-Spannungs-Kurve einer Elektrode, an der beide Hemmungen zu berücksichtigen sind, kann man auf graphischem Wege kommen, indem man für jede Stromdichte entsprechend Gleichung (18) die Durchtrittsüberspannung  $\eta_P$  und die Diffusionsüberspannung  $\eta_D$  addiert. Wie die obige Abbildung zeigt, ist die  $i$ - $\eta$ -Kurve für kleines  $i$  der  $\eta_P$ - $i$ -Kurve ähnlich, für großes  $i$  der  $\eta_D$ - $i$ -Kurve. Für kleine Stromdichten ist also die Durchtrittshemmung bestimmend, da die erforderlichen Mengen der Reaktanten unter diesen Verhältnissen durch die Diffusion leicht nachgeliefert werden können. Bei großen ist dies nicht mehr der Fall; daher wird der Diffusionsvorgang geschwindigkeitsbestimmend.

## 6. Die Korrosion der Metalle

### 6.1 Häufigste kathodische Teilreaktionen bei der Korrosion der Metalle

**Für den Elektronenverbrauch bei der elektrochemischen Korrosion sind hauptsächlich nur 2 kathodische Teilreaktionen verantwortlich:**

#### 6.1.1. Die Wasserstoffelektrode $\Rightarrow$ Säurekorrosion

Unter einer Wasserstoffelektrode versteht man ein Platinblech, das in eine wässrige Lösung mit  $\text{pH} = 0$  eintaucht und mit Wasserstoffgas umspült wird, das unter einem Druck von 1 bar steht. Die Gleichung für das elektrochemische Gleichgewicht lautet (s. auch oben unter Nernstscher Gleichung):

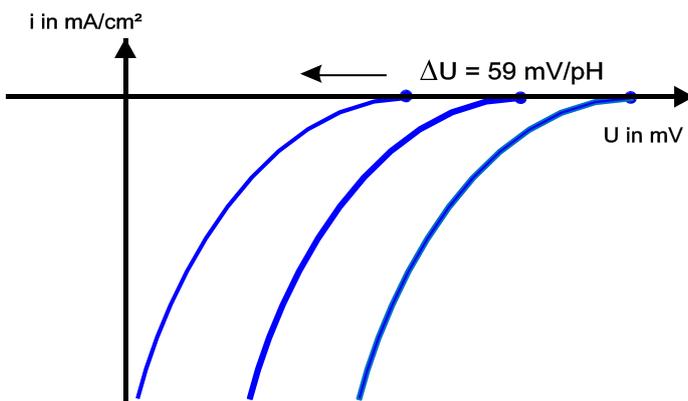
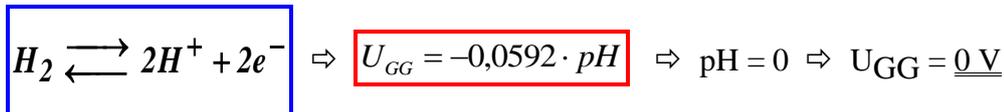


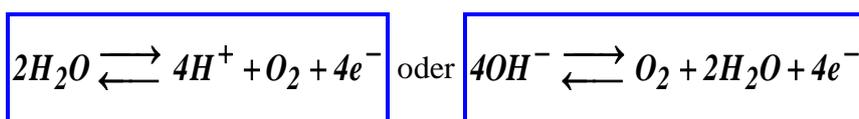
Abb. 53:

Kathodische Teil-Stromdichte-Spannungs-Kurve der **Wasserstoffelektrode**

#### 6.1.2 Sauerstoffkorrosion $\Rightarrow$ die Sauerstoffelektrode

Unter einer Sauerstoffelektrode versteht man ein Platinblech, das in eine wässrige Lösung mit  $\text{pH} = 1$  eintaucht und mit Sauerstoffgas umspült wird, das unter einem Druck von 1 bar steht.

Die Gleichung für das elektrochemische Gleichgewicht lautet (s. auch oben unter Nernstscher Gln):



$$U_{GG} = 1,23V_{NHE} - 0,0592 V_{NHE} \cdot \text{pH} \Rightarrow \text{pH} = 0 \Rightarrow U_{GG} = \underline{1,23\text{ V}}$$

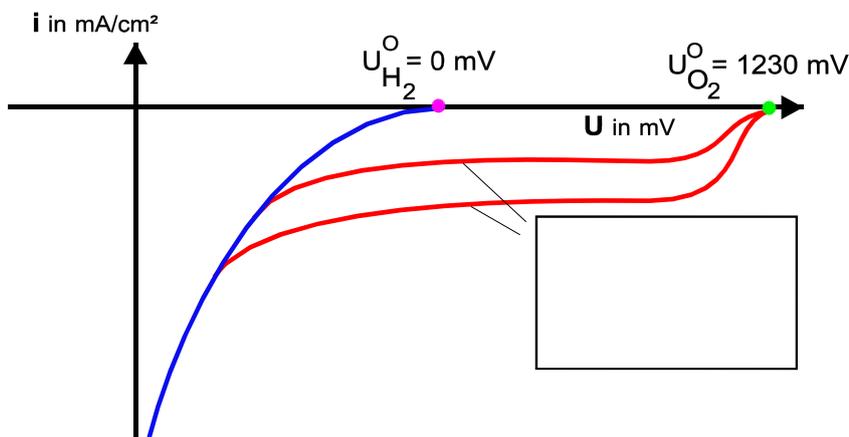


Abb. 54:

Kathodische Teil-Stromdichte-Spannungs-Kurve der **Sauerstoffelektrode**

## 6.2 Die anodische Metallauflösung

### 6.2.1. Die aktive Metallauflösung (ungehemmt):

Die aktive anodische Metallauflösung zeigt entsprechend der Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer eine exponentielle Abhängigkeit von der Stromdichte.

Ohmsches Gesetz:  $I \sim U \Leftrightarrow$  in Metallen

Gln. von B., E-G. und V.:  $I \sim e^U \Leftrightarrow$  in Elektro-Chemie  $\Leftrightarrow$  ?

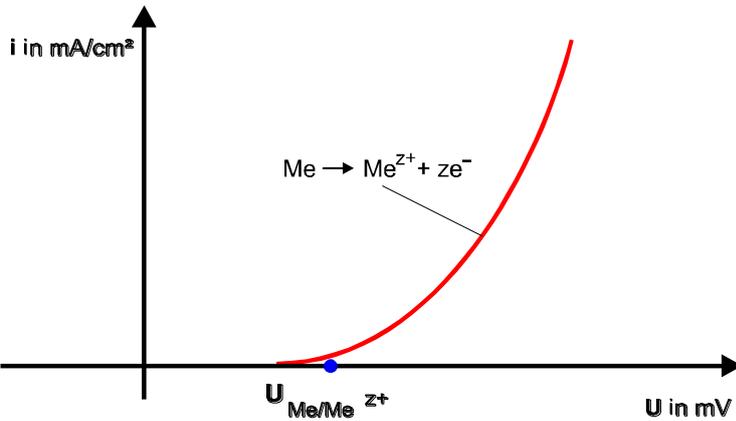


Abb. 55: Anodische Teil-Stromdichte-Spannungs-Kurve der aktiven Metallauflösung

### 6.2.2. Die aktiv/passive Metallauflösung (gehemmt): $\rightarrow$ Passivität

Die aktive/passiven anodische Metallauflösung zeigt zunächst die gleiche Charakteristik wie die rein aktive. Durch Sekundärreaktionen kippt das Verhalten bei einer bestimmten Spannung und es kommt zur **Passivierung**  $\rightarrow$  Grundlage für \_\_\_\_\_

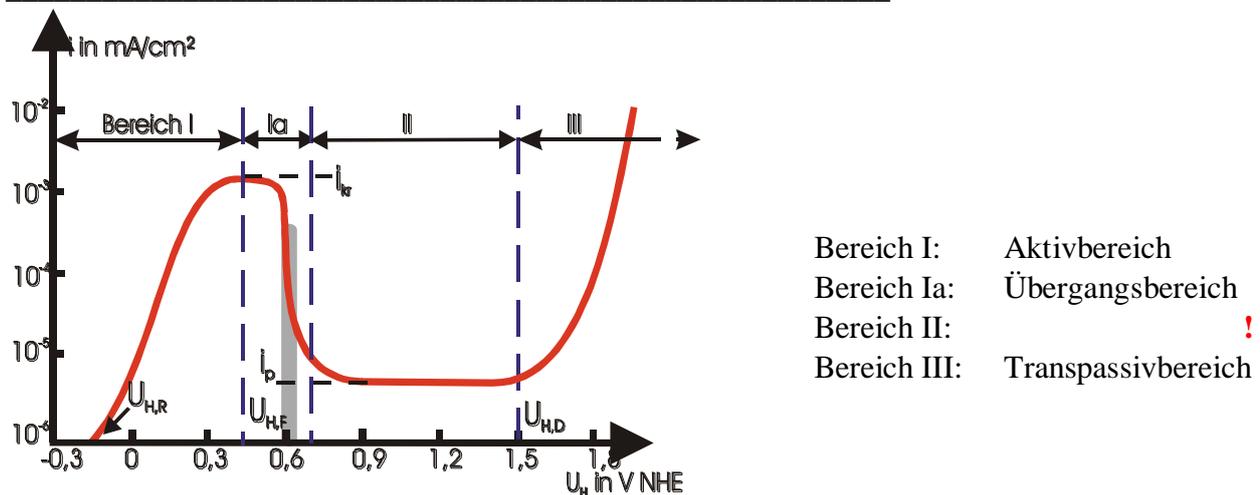


Abb. 56: Anodische Teil-Stromdichte-Spannungs-Kurve der aktiv/passiven Metallauflösung

$i_{kr}$ : kritische anodische Stromdichte in  $\text{mA/cm}^2$

$i_p$ : Passivstromdichte in  $\text{mA/cm}^2$

$U_{H,R}$ : RuhePotential in  $\text{V NHE}$

$U_{H,F}$ : Flade-Potential in  $\text{V NHE}$

$U_{H,D}$ : DurchbruchPotential in  $\text{V NHE}$

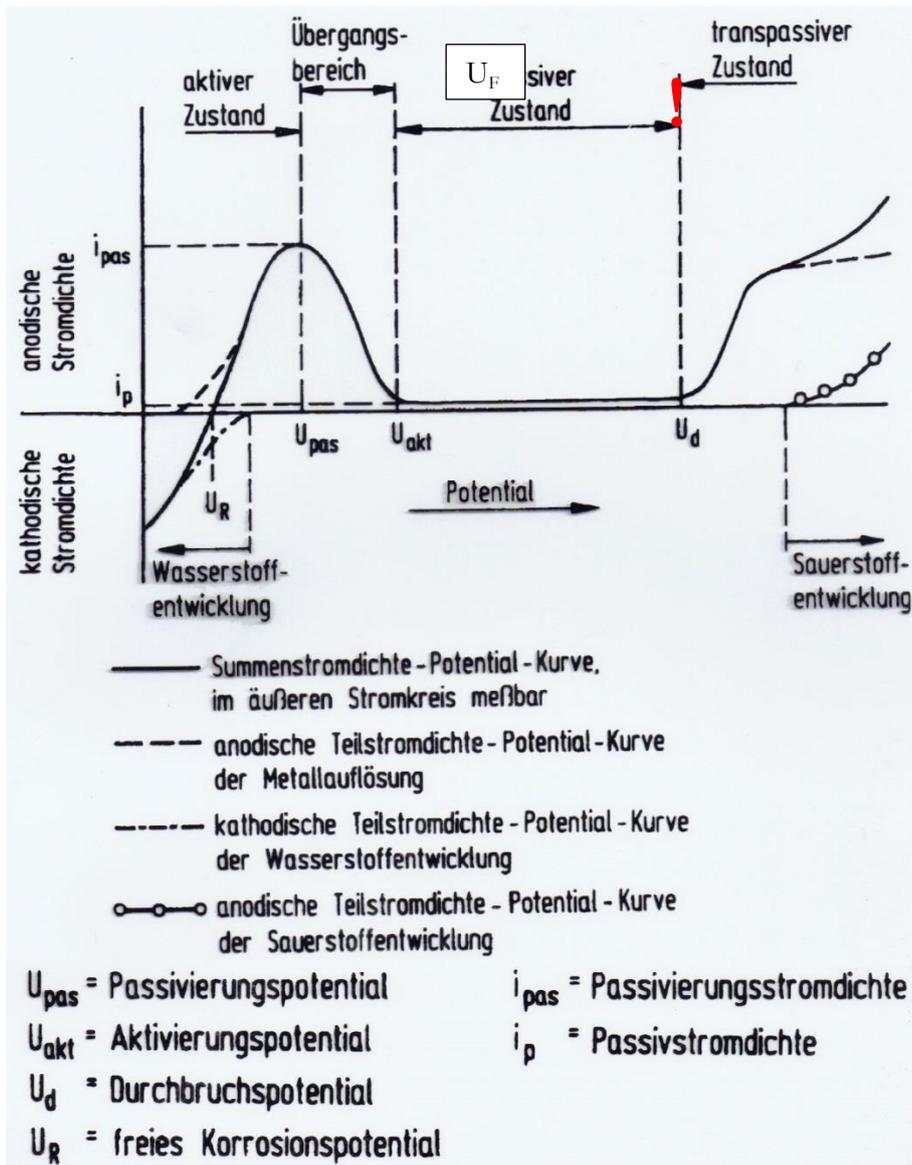
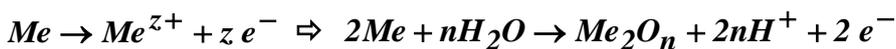


Abb. 577:  
i-U-Kurve eines passivierbaren Metalls (schematisch)

Typ. Reaktion:



Diese oder eine ähnliche Reaktion (Salzdeckschicht...) bei  $U > U_F$

$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2 e^-$  wenn Deckschicht e'-leitend. Sonst  $i = \text{konst.}$  bis Funkendurchschlag (Salzdeckschicht)

Im Passivbereich: Ionenwanderung durch die Deckschicht  $\Rightarrow i_{pass}$ .

wenn  $d < 1 \text{ nm}$ : Tunneleffekt (Passivschicht e'-leitend)

wenn  $d > 2 \text{ nm}$ : Halbleitereigenschaften der Passivschicht

Bei Fe:  $Fe_2O_3$ -Schicht mit  $Fe_3^+$  Ionentransport

## Die Stromdichte-Spannungs-Kurve (Passivität)

Je nach Ausbildung der  $i$ - $U$ -Kurven kann es zu verschiedenen Arten der Passivität kommen, s. Abb. 46

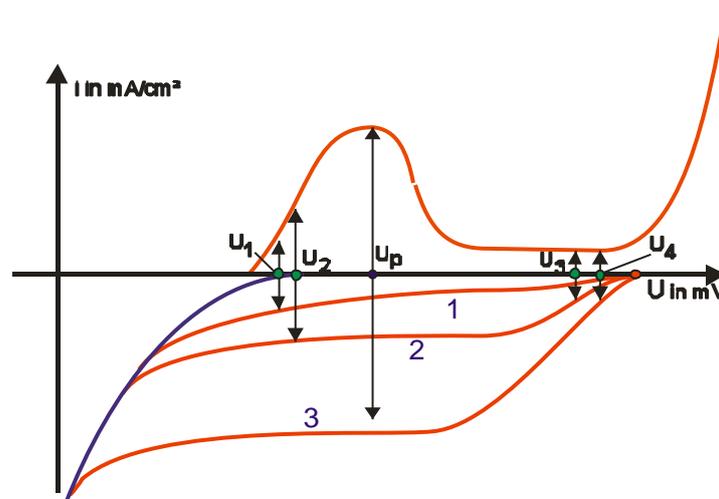


Abb. 58: Abhängigkeit des Korrosionspotentials von der kathodischen Teilreaktion ( $U_1 - U_4$ : Ruhepotentiale bei unterschiedlichen kathodischen Teil- $i$ - $U$ -Kurven)

- |                 |                        |
|-----------------|------------------------|
| 1 $\Rightarrow$ | $\Rightarrow U_1$      |
| 2 $\Rightarrow$ | $\Rightarrow U_2, U_3$ |
| 3 $\Rightarrow$ | $\Rightarrow U_4$      |

### 6.2.2.1 Der Einfluß von pH-Wert und Leg.elementen auf das Korrosionsverhalten nichtrostender Stähle

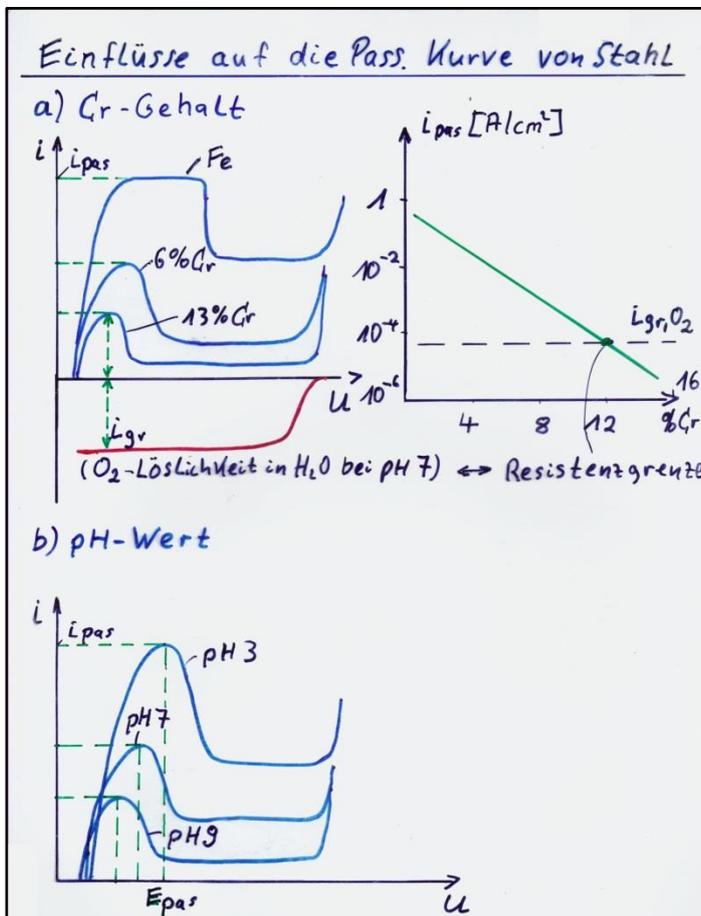


Abb. 59:  
Einflussgrößen auf die Passivbereiche

$i_{\text{pass}} \uparrow$	$\rightarrow f(\text{pH} \downarrow)$
$\% \text{Cr} \uparrow, \text{pH} \uparrow$	$\rightarrow i_{\text{pass}} \downarrow$
	$\rightarrow U_{\text{pass}} \downarrow$
	$\rightarrow \text{Passivbereich} \uparrow$

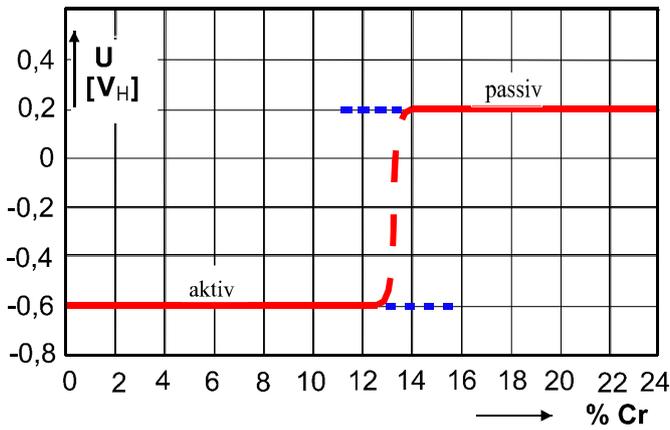


Abb. 60  
 Potenzial von Fe-Cr-Legierungen in 1 n Ferrosulphat-Lösung  
 13 % Cr = \_\_\_\_\_

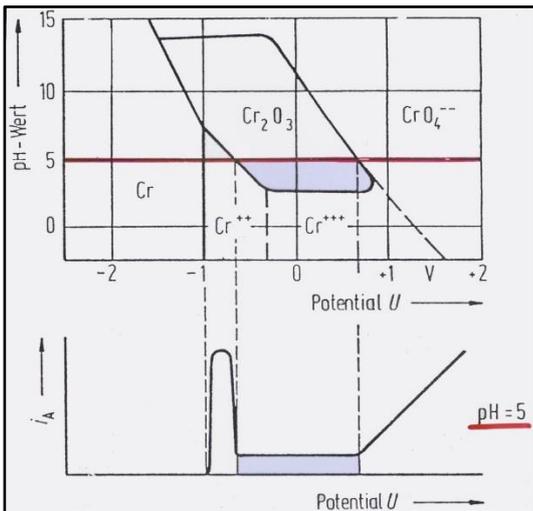


Abb. 61:  
 Pourbaix-Diagramm und i-U-Kurve von Cr in sauren Lösungen

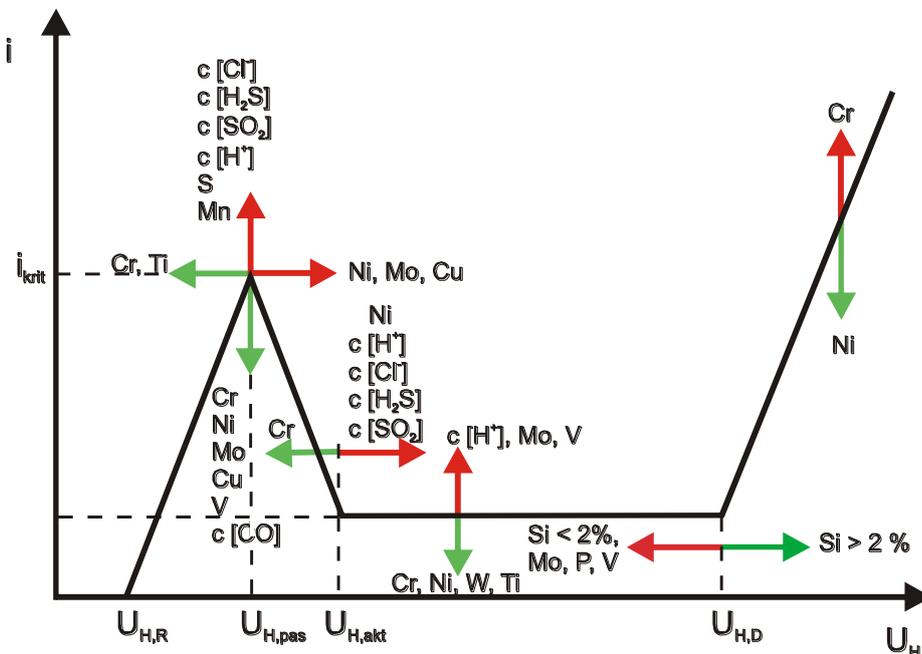


Abb. 62: Einfluß der Legierungselemente und des Angriffsmittels auf das Korrosionsverhalten von nichtrostenden Stählen bzw. Stahlgüssen (schematisch)

- \_\_\_\_\_ Beeinflussung
- \_\_\_\_\_ Beeinflussung

- $U_{H,R}$ : RuhePotential bei Aktivkorrosion
- $U_{H,pas}$ : Passivierungspotential: Passivität, wenn  $U_{H,R} > U_{H,pas}$
- $U_{H,akt}$ : Aktivierungspotential: Passiver Stahl wird durch Änderung der Korrosionsbedingungen (Mediumskonzentration, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit) aktiv, wenn  $U_{H,R} < U_{H,akt}$
- $U_{H,D}$ : Durchbruchpotential: Übergang zur Transpassivität

Die **kritische Stromdichte**  $i_{krit}$  (auch Passivierungsstromdichte genannt) wird verringert durch:

- Erhöhung des Gehaltes an **Cr, Ni, Mo, Cu, V**,
- Verringerung des Gehaltes an **Mn, S**,
- niedrige Temperatur,
- niedrige Konzentration an Wasserstoffprotonen ( $H^+$ ), Schwefeldioxid ( $SO_2$ ), Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ), Chloridionen ( $Cl^-$ ), Kohlenmonoxid ( $CO$ ).

Der Einfluss dieser Faktoren kann so weit gehen, dass die Abtragungsrate im Aktivzustand technisch vernachlässigbar wird.

Die **Passivstromdichte**  $i_p$  wird verringert durch:

- Erhöhung des Gehaltes an **Cr, Ni, W, Ti**,
- Verringerung des Gehaltes an **V, Mo**,
- niedrige Konzentration an Wasserstoffprotonen im Medium.

Die **Stromdichte im transpassiven Bereich** wird erniedrigt durch:

- Verringerung des **Cr**anteils,
- Erhöhung des **Ni**anteils.

Das **Passivierungspotential**  $E_{H,pas}$  wird verlagert

zu negativeren Potentialen durch **Cr** und **Ti** und  
zu positiveren Potentialen durch **Ni, Mo** und **Cu**.

Das **Aktivierungspotential**  $E_{H,akt}$  wird verlagert

zu negativeren Potentialen durch **Cr** und  
zu positiveren Potentialen durch **Ni** und durch Wasserstoffprotonen ( $H^+$ ), Chloridionen ( $Cl^-$ ), Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) und Schwefeldioxid ( $SO_2$ ) im Medium.

Das **Durchbruchpotential**  $E_{H,D}$  verändert sich

zu negativeren Potentialen durch **Mo, P, V**, und **Si** (< 2 %) zu positiveren Potentialen durch **Si** (> 2 %)

Die einzelnen Legierungselemente besitzen verschiedene phasenstabilisierende Wirkungen. Man unterscheidet zwischen

- Ferritbildnern: **Cr, Al, Ti, Ta, Si, Mo und V** und
- Austenitbildnern: **Ni, C, Co, Mn und N**

### 6.2.2.2 Übung zur Passivität: Berechnung genormter Korrosionsgrößen:

Berechne Massenverlustrate und Abtraggeschwindigkeit eines passivierbaren ferritischen Stahles

a) im Aktivbereich = Bereich I      b) im Passivbereich = Bereich II

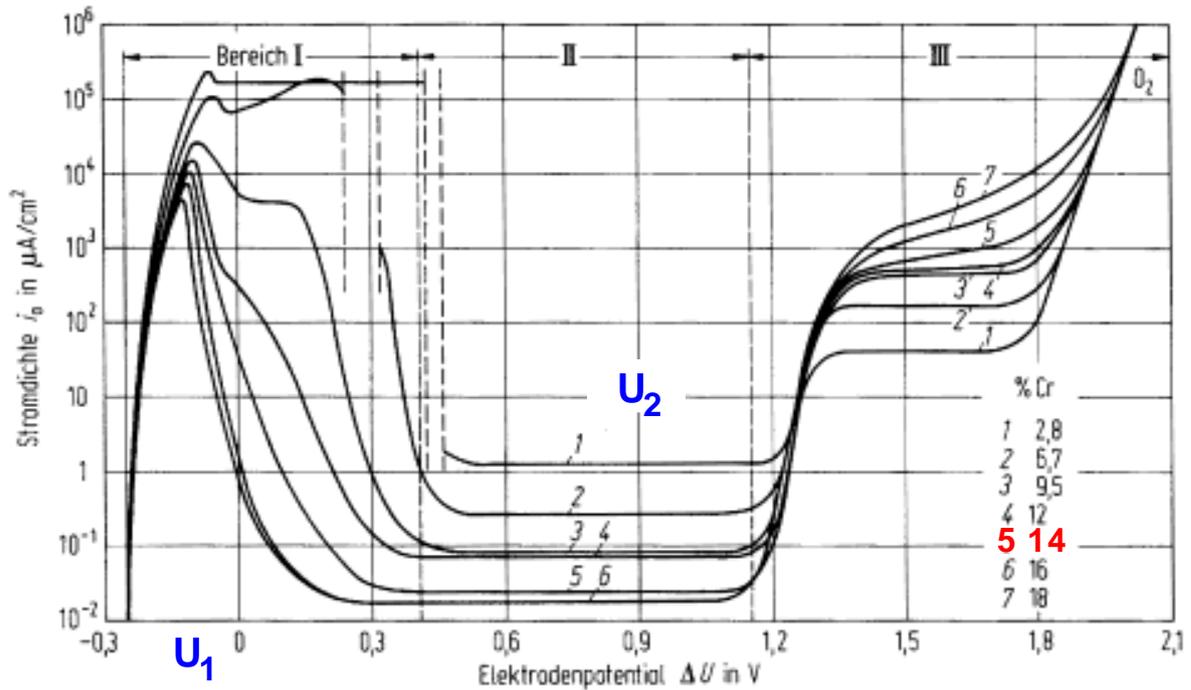
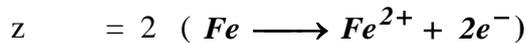


Abb. 63: nodische Strom-Spannungs-Kurven für ferritische Chromstähle in 10%iger Schwefelsäure bei 25°C. Nach [157].

Gegeben: obige i-U-Kurven von ferritischen Chromstählen

$$\rho_{\text{Fe}} = 7,8 \text{ g/cm}^3,$$

$$M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g/mol},$$



v, w genormt  
in DIN 50900 T1

Gesucht:

-- Zeit bis 1mm Abtrag erfolgt ist

-- Abtraggeschwindigkeit (Dickenverlust pro Jahr)= w

-- Massenverlustrate (pro m² und Tag) = v

(a) bei  $U_1 = -0,1\text{V}$  und (b)  $U_2 = +0,9\text{V}$  für einen ferritischen Cr-Stahl mit 14% Cr

Lösung 1) („zu Fuß“): zunächst t bis 1 mm Abtrag (dann Normwerte)

### Formeln zur Berechnung der Abtragsgeschwindigkeit $v$ und der Massenverlustrate $w$

In der Werkstofftechnik ist die Berechnung der auf die geometrische Oberfläche  $A$  eines metallischen Werkstückes bezogenen Massenverlustrate  $v$  mit der Einheit  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  von Bedeutung, die

durch Korrosion verursacht wird. Diese ist folgendermaßen definiert:

$$v = \frac{I}{A} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{I}{A} \cdot m$$

Unter Berücksichtigung des Faraday-Gesetzes (s.o.) in der Form

$$\Delta m = \frac{M \cdot I \cdot \Delta t}{z \cdot F} \quad \text{mit } I = \text{Stromstärke in } A \text{ erhält man folgenden Zusammenhang:}$$

$$v = \frac{I}{A} \cdot \frac{M \cdot I \cdot \Delta t}{z \cdot F} \cdot \frac{1}{\Delta t} \Rightarrow v = \frac{M \cdot i_{\text{korr}}}{z \cdot F} \quad \text{mit } v \text{ in } \left[ \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad \text{wenn } i_{\text{korr}} \text{ in } \left[ \frac{A}{\text{m}^2} \right]$$



$$\text{mit } v \text{ in } \left[ \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right] \text{ wenn } i_{\text{korr}} \text{ in } \left[ \frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right]$$

Als Stromdichte wird die Korrosionsstromdichte  $i_{\text{Korr}}$  in A/m<sup>2</sup> eingesetzt, die durch Messung von Stromdichte-Spannungs-Kurven experimentell ermittelt werden muß.

Will man die durch Korrosion verursachte Abtragsgeschwindigkeit  $w$  in mm/Jahr eines metallischen Werkstoffes berechnen, so dividiert man die obige Gleichung nur durch die Dichte  $\rho$  des Metalls in g/cm<sup>3</sup> und erhält dann:

$$w = \frac{v}{\rho} \text{ in } \left[ \frac{\text{g} \cdot \text{cm}^3}{\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{g}} \right] = \left[ \frac{\text{cm}^3}{10^4 \text{cm}^2 \cdot \text{d}} \right] = \left[ \frac{10^{-3} \text{mm}}{\text{d}} \right]$$

$$w = \frac{v}{\rho} \cdot 10^{-3} \cdot 365 \text{ in } \left[ \frac{\text{mm}}{\text{a}} \right] \text{ mit } \rho \text{ in } \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \text{ und } v = \frac{g}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}$$

Bei der Benutzung solcher „fertiger“ Formeln immer besonders auf die Einheiten achten !

Lösung 2) mit fertigen Formeln nach DIN:



### 6.3 Korrosion: Kurzzusammenfassung der Grundlagen

- Durch Korrosion entstehen jährlich Schäden
- Ursache für die Korrosion ist das Bestreben, den
- Verzunderung ist die chemische Reaktion
  
- Elektrochemische Korrosion der Metalle ist nur möglich
  
- Das 1. Faradaysche Gesetz
  
- Das Nernstsche Gesetz ermöglicht.
  
- Die Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Volmer
  
  
- Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode stellen die primären
  
- Sekundärvorgänge (Elektrodenhemmungen) bestimmen
  
- Passivierbare Metalle zeigen.
  
- Das Passivverhalten der Stähle hängt stark von den
  
- Das Phänomen der Passivität ermöglichte

## 6.4 Erscheinungsformen der Korrosion

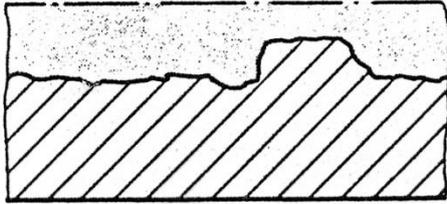


Abb. 64:

**A) Gleichmäßige (und muldenförmige) Korrosion**

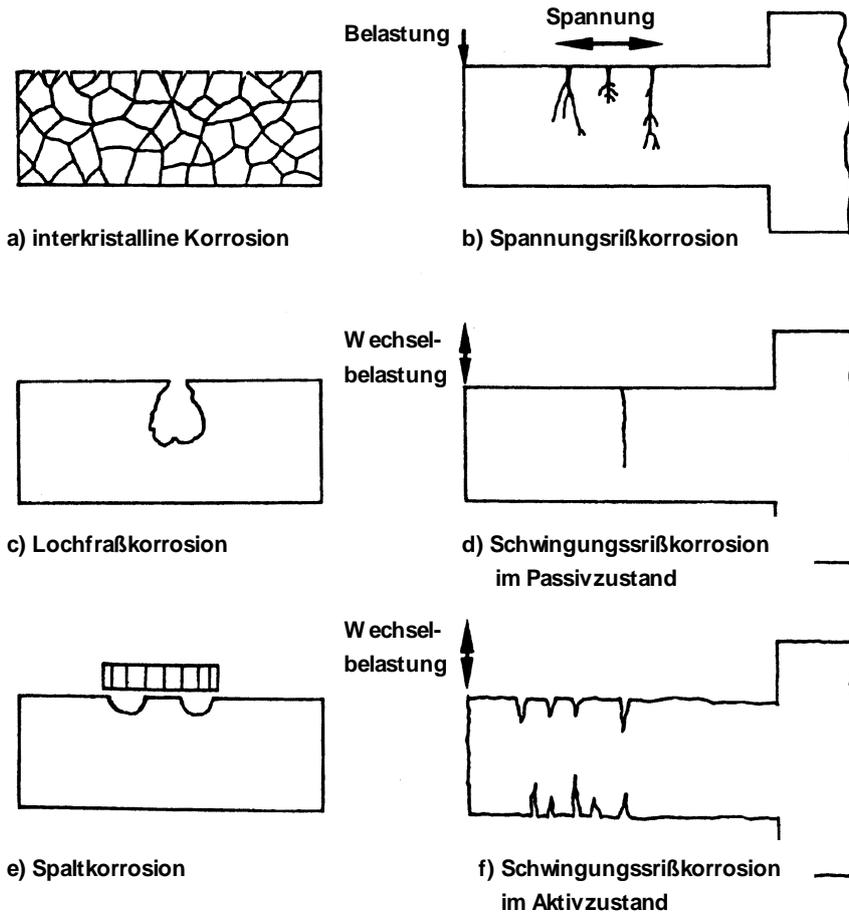


Abb. 65: **B) örtliche Korrosion** typische Erscheinungsformen bei nichtrostenden Stählen (schematisch)

### Erscheinungsformen:

- Spaltkorrosion ( - )
- Lochkorrosion (Lfr)
- interkristalline Korrosion (IK)
- Spannungsrißkorrosion (SprK)
- Schwingungsrißkorrosion (SchwrK)
- Kontaktkorrosion, selektive Korrosion

### Normen (Auswahl):

- DIN EN 12502 T4
- DIN 50918
- DIN 50914, SEP1877
- DIN 50922, DIN 50915
- ISO 11782
- DIN 50919

## 6.4.1 Gleichmäßige Korrosion

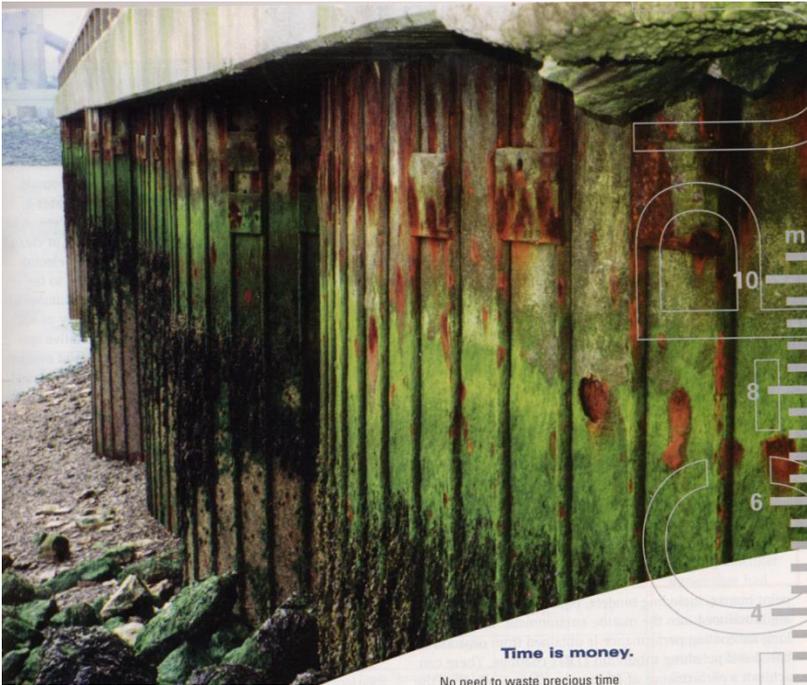


Abb. 66:

Spundwand in Boulogne-sur-Mer (Frankreich)

(Korrosion + Bewuchs)

12000 m<sup>2</sup>, 10m Gezeitenhöhe (⇒ trocken / nass), kathodischer Schutz (s.u.) vorgesehen



Abb. 67: Muldenförmige und örtliche Korrosion

### Allgemeiner, flächiger Korrosionsabtrag:

Wenn keine Passivfilm- oder Deckschichtbildung vorhanden ist unterliegt der Werkstoff einem korrosiven Angriff, der sich auf die gesamte, medienbenetzte Oberfläche auswirkt. Der Korrosionsabtrag wird durch die Messung des Massenverlustes nach dem Auslagern von Proben in einem Korrosionsmedium bestimmt. Hier sind die flächenbezogene Massenverlustrate  $v$  in  $\text{g/m}^2\cdot\text{d}$  und die integrale Abtragungsgeschwindigkeit  $w$  in  $\text{mm/a}$  für den Werkstoffeinsatz aussagekräftig.

Ein Werkstoff gilt als einsetzbar, wenn  $w \leq$

### Beispiel: Rosten:



Abb. 68: Gleichmäßige Flächenkorrosion an einer Preßluft-Tauchflasche  
→ **Rostbildung**

Das Prinzip der Rostbildung kann in einem Experiment während der Vorlesung veranschaulicht werden → Evans-Tropfen, s.VL.

#### 6.4.1.1. Korrosion unter einem Salzwassertropfen (Evans-Tropfen)

##### Versuchsvorbereitung:

Es werden in einem Erlenmeyerkolben 3 g Natriumchlorid und 2 ml 1% ige-Phenolphthaleinlösung mit 100 ml Wasser und einigen Körnchen Kaliumhexacyanoferrat versetzt.

Bemerkung: Bei manchen Wasserqualitäten kann es nötig werden, dieser Lösung über wenige Minuten Sauerstoff mittels Druckluft über einen Schlauch zuzuführen, um einen einwandfreien Versuchsverlauf zu gewährleisten.

##### Versuchsdurchführung:

Das Eisenblech (Baustahl) wird mit Schmirgelpapier gereinigt und ein Tropfen der vorstehenden Lösung aufgebracht. Mit dem Mikroskop werden die Veränderungen auf der Metalloberfläche beobachtet.

Versuchslaufzeit: ca. 20 - 30 Minuten

##### Beobachtungen:

Die blanke Oberfläche des Eisenbleches verändert sich. Es zeigen sich blaue und rote Bereiche in der Lösung sowie eine rostbraune Zone im Inneren des Tropfens.

##### Deutung:

Die im und unter dem Tropfen ablaufenden Teilreaktionen der Eisenkorrosion sind in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

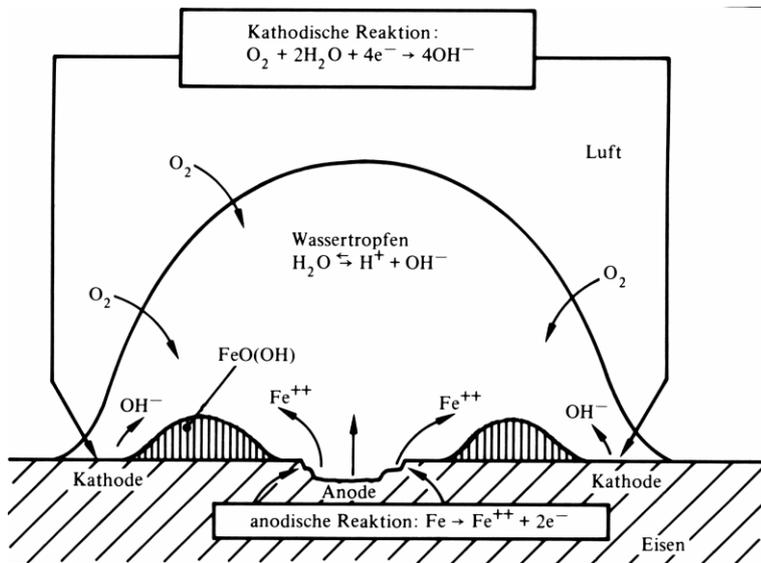


Abb. 69:

„Evans-Tropfen“ → Prinzip der Rostbildung

Im Zentrum des Tropfens läuft überwiegend die anodische Auflösung des Eisens nach



In Lösung reagieren die  $Fe^{2+}$ -Ionen mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Ionen zu der blauen Verbindung „Turnbulls-Blau“.

Die freiwerdenden Elektronen fließen durch das Metall zum Tropfenrand, wo besonders im Bereich der Dreiphasengrenze Luft/Tropfen/Eisen die Sauerstoffreduktion nach



Die Anhebung des pH-Wertes führt dort zur Rotfärbung des Phenolphthaleins.

In der Folgereaktion werden nach



die 2-wertigen zu 3-wertigen Eisenionen oxidiert, die dann nach



rotbraun gefärbtes Eisenoxidhydroxid bilden. Dieses wird als „Rost“ bezeichnet.

Ergebnis: In der Mitte des Tropfens bildet sich eine Mulde. Um diese herum wächst ein rostbrauner Ring aus Rost. In der Mitte des Tropfens fällt der pH-Wert, am Rande steigt er.

Dies ist ein Beispiel für die Korrosion freier Oberflächen. Wasser, das gleichzeitig auch den Sauerstofflieferanten darstellt, dient hier als Elektrolyt.

Nach dem gleichen Prinzip läuft die Bildung von Konzentrationselementen und die Spaltkorrosion (s.u.) ab. Bei letzterer kommt verschärfend noch die Hydrolyse hinzu, s.u.

#### 6.4.1.2 Atmosphärische Korrosion

Die atmosphärische Korrosion führt in der Regel zu einer ebenmäßigen Korrosion. Sie ist stark vom Werkstoff und von der Qualität der umgebenden Luft abhängig. Daher unterscheidet man zwischen Land-, Stadt-, Industrie- und Seeluft. Besonders starken Einfluss auf die Korrosionsgeschwindigkeiten haben folgende Faktoren:

##### Legierungsbestandteile

Bei Stahl haben Cu, P, Cr, Mn, Ni und C eine Verbesserung der Beständigkeit zur Folge, die insbeson-

dere bei Kombination stark steigen kann. S und Si haben einen negativen Einfluss.

Bei Aluminium haben die meisten Legierungsbestandteile eine Verbesserung der Beständigkeit zur Folge.

Aus Messing kann das Zink selektiv herausgelöst werden.

### Luftfeuchtigkeit

Die Luftfeuchtigkeit hat den größten Einfluss auf die atmosphärische Korrosion, der Schwellenwert liegt bei 60-70 % relativer Luftfeuchte. Besonders kritisch ist die Bildung von Schwitzwasser, das sich mit Verunreinigungen aus der Luft an-reichert und sich vorrangig an rauen Stellen bildet, s. auch vorige Abb. Starke Temperatur- bzw. Feuchtigkeitsschwankungen führen zu einem ständigen Bilden und Abtrocknen von Tautropfen auf der Oberfläche. Hierdurch wird die Korrosion stark gefördert.

#### 6.4.1.3 Weitere Einflußgrößen (chemisch) sind:

### Staub und Ruß

Staub bildet zum einen Kondensationskeime auf der Oberfläche, zum anderen kann er bei poröser Struktur als Schwamm wirken, der Luftfeuchte lange bindet. Auch können aggressive Salze aus dem Staub herausgelöst werden und die Korrosion fördern. Ruß ist besonders bedenklich, da er auf Eisen als Kathode wirkt und somit zur Lokalelementbildung beiträgt. Den Einfluß der Luftverunreinigung auf die atmosphärische Korrosion zeigt die nächste Abbildung.

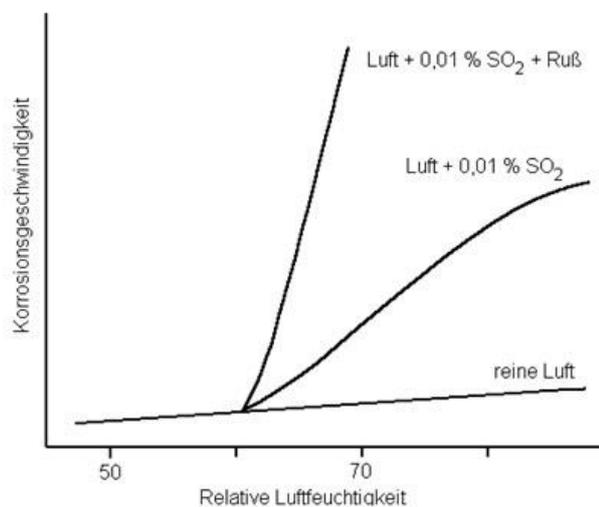


Abb. 70:

Einfluß der Luftverunreinigung auf die atmosphärische Korrosion von Stahl

### Schwefeldioxid und andere schwefelhaltige Verunreinigungen

Schwefeldioxid wirkt als Katalysator der Eisenkorrosion, da das entstehende Eisen(II)-sulfat unter Bildung von Schwefelsäure und Eisenoxid hydrolysiert. Die so gebildete Schwefelsäure kann erneut metallisches Eisen angreifen, dadurch wird der Schutzfilm auf der Oberfläche zerstört. Die Korrosion wird erst gestoppt, wenn das Sulfat abgewaschen wird oder sich basisches Eisen(III)-sulfat bildet, das unlöslich ist.

### Chloride

Chloride wirken ähnlich wie Sulfate. Allerdings wird ihre Bedeutung in der Atmosphäre in der Regel überschätzt, da sie nur in sehr geringen Konzentrationen vorliegen. Ausnahmen sind nur in unmittelbarer Meernähe und in der Nähe von säure- oder chlorverarbeitender Industrien. Auch die Salzsäurebäder in Betrieben führen zur Beschleunigung der Korrosion, da in deren Umgebung sehr hohe Chloridkonzentrationen vorkommen. Hier ist für eine geeignete Absaugung zu sorgen.

### Stickstoffhaltige Verbindungen

Stickoxide stellen aufgrund ihrer geringen Konzentration in der Regel kein Problem dar, obwohl sie prinzipiell einen ähnlichen Einfluss wie Schwefeldioxid haben und insbesondere durch ihre oxidierende Eigenschaft die Wirkung von Schwefeldioxid drastisch verstärken können.

Ammoniak wirkt aufgrund seiner basischen Eigenschaft bei Stahl eher korrosionshemmend.

Die starken Korrosionserscheinungen in der Nähe von landwirtschaftlichen Betrieben sind auf die Bildung von Ammoniumsalzen zurückzuführen, die stark korrosionsfördernd wirken. Für Kupfer und Aluminium sind Ammoniak und Amine starke Korrosionsgifte, die zu einer raschen Zerstörung des Bauteils führen können.

→ Einflussgrößen für die abtragende Zerstörung durch elektrochemische Korrosion an Luft sind:

--

--

--

-- chemische

Bei der **Muldenkorrosion** wird ebenfalls die gesamte Werkstoffoberfläche korrodiert, jedoch mit örtlich unterschiedlichen Korrosionsgeschwindigkeiten. In der Regel liegen dann Deckschichten mit örtlich unterschiedlichen Schutzeigenschaften vor. Muldenkorrosion wird häufig an unlegierten oder niedriglegierten Stählen in der Atmosphäre oder in neutralen wässrigen Lösungen beobachtet.

#### Ursache:

Es bestehen Korrosionselemente mit anodischen und kathodischen Bereichen, die unterschiedlichen Korrosionsfortschritt bewirken und im Wesentlichen aus Werkstoffinhomogenitäten, mediumsseitig aus unterschiedlichen Konzentrationen oder durch zonenmäßig unterschiedlichen Bedingungen, wie Temperatur, Strahlung usw. herrühren.

#### Rostentfernung

Die Entfernung von Rost ist chemisch oder mechanisch möglich. Der Vorteil der chemischen Verfahren liegt im geringeren Arbeitsaufwand, der Nachteil in höheren Investitionen und der Unverträglichkeit einiger Werkstoffe (z.B. Aluminium). Auch ist bei hochkritischen Bauteilen die Gefahr der Wasserstoffversprödung, s.u, nicht zu unterschätzen.

#### Mechanische Verfahren:

Bürsten, Schleifen (manuell oder maschinell), Strahlen, Flammstrahlen

#### Chemische Verfahren:

**Beizen** mit inhibierten Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Mischsäuren), ggf. auch Entrosten mit stark alkalischen Mitteln. Die oben genannten Beispiele gelten für Eisenwerkstoffe, analoge Verfahren gibt es aber auch für alle anderen Metalle. Dabei ist allerdings eine andere Auswahl der Säure bzw. des Schleifmittels nötig. So kann Aluminium in Natronlauge oder Phosphorsäure gebeizt werden, während bestimmte Aluminiumlegierungen Fluoride benötigen. Bei Kupfer wird in der Regel Salpetersäure eingesetzt, auch wenn es inzwischen HNO<sub>3</sub>-freie Verfahren gibt. Sämtliche Mittel zur Rostentfernung sind z.B. bei der Firma SurTec erhältlich. Aber Vorsicht:

**Beachte: Beizen schwächte Schweißnähte im Kraftwerk** (VDI nachrichten, Duisburg, 13. 8. 2010)

Kesselausfall im Kohlekraftwerk - das bedeutet Anlagenausfall mit immensen Folgekosten. Im neuen Steinkohlekraftwerk Duisburg-Walsum gab es unerwartete Probleme schon beim Probelauf. Ein hochbelastbarer Spezialstahl zeigte Schwächen im Schweißnahtbereich der Kesselrohre. Die Ursache für die Mängel liegt beim Beizen des Stahles, sagen die Experten

Der Schreck saß tief am 30. März 2010: Während eines Erprobungsbetriebes trat Wasserdampf aus undichten Schweißnähten des Kessels in Block 10, dem neuen Steinkohlekraftwerksblock Duisburg-Walsum. Es ist das zweite Kraftwerk, in dem ein Spezialstahl großflächig verbaut wird, der fachmännisch "7CrMoVTiB10-10" heißt und kurz "7CrMo" genannt wird. (bis T = 535 °C)



Der TÜV hat den sehr hitzeresistenten Spezialstahl als Kesselstahl zertifiziert. Betreiber könnten mit ihm Dampf erzeugen, der beim Eintritt in die Dampfturbine einen Druck von rund 280 bar hat und rund 600 °C heiß

ist. Der Kessel in Walsum ist auf der Hochdruckseite für rund 600 °C und einen Druck von 274bar ausgelegt. Zum Vergleich: In bestehenden Kraftwerken liegt die Dampftemperatur bei 540 °C und der Druck bei 260 bar. Aufgrund der höheren Temperaturen und des höheren Drucks soll der Walsumer Kraftwerksblock einen Wirkungsgrad von nahezu 46 % erreichen.

Nach den Leckagen handelten die Betreiber sofort. Sie ließen alle Nähte röntgen und fanden rund 1500 Fehlstellen!!! Dabei zeigten sich interessante Details. Die Fehlstellen waren nicht gleichmäßig verteilt. Sie traten nur bei Schweißnähten an Rohren aus dem Spezialstahl 7CrMo auf. Fehlstellen traten jedoch nicht überall auf, wo dieser Stahl verbaut worden war, sondern nur in den Membranwänden im oberen Bereich des 105 m hohen Kessels, genauer: zwischen 40 m und 87 m Höhe, wo die Materialbelastung am größten ist. Immerhin: Am Kesselgerüst hängt der Kessel mit einem Gewicht von 5400t, ein Teil des Gewichts wird über die Membranwände abgetragen. Andererseits gibt es bereits Praxiserfahrungen mit diesem Stahl:

Einige Quadratmeter wurden seit Mitte der 90er Jahre in verschiedene Kraftwerksblöcke eingebaut. Probleme gab es keine.

Warum aber tropfte es in Walsum? Das Schweißen konnte als Fehlerquelle schnell ausgeschlossen werden. Die Lecks traten bei Hersteller und bei Baustellenschweißnähten auf. Die Stahlrohre wurden etwa vom Meeraner Dampfkesselbau zu Membranwänden weiterverarbeitet, die dann auf der Baustelle zur fertigen Kesselwand zusammengeschweißt wurden. Auch der Spezialstahl konnte die Spannungsrisskorrosion nicht allein verursacht haben. Der Stahl ist eine Weiterentwicklung des seit Jahrzehnten im Kesselbau eingesetzten Stahls 10CrMo9-10 und enthält keine neuen chemischen Bestandteile.

Die Leckagen wurden hingegen von der "wasserstoffinduzierten Spannungsrisskorrosion" verursacht. D.h. drei Dinge müssen hier zusammenkommen: Werkstoff, reaktiver Wasserstoff und hohe mechanische Spannung.

Auslöser für die Leckagen war das Beizen des Kessels mit verdünnter Flusssäure. Wasserstoffionen lagern sich dabei an die Stahloberfläche und werden in neutrale, aber reaktive Wasserstoffatome umgewandelt. Im Normalfall verbinden sich zwei dieser Atome zu gasförmigem Wasserstoff, der mit der Beizlösung heraus gespült wird und keine weiteren Probleme verursacht.

Im Walsumer Prozess war diese Reaktion gestört", erklärte Husemann. Ein "Rekombinationsgift" - genauer: Schwefelwasserstoff - habe das Verbinden zweier Wasserstoffatome behindert. Dieses Molekül hat sich aus einem Zusatzstoff zur Beize gebildet. Dieser Zusatzstoff hat den Zweck, übermäßigen Materialabtrag zu verhindern. Warum sich Schwefelwasserstoff überhaupt bilden konnte, ist jedoch noch unklar.

Die Folge: 1000-mal mehr atomarer Wasserstoff konnte in den Nahtbereich eindringen. Was im Nahtbereich genau geschah, ist zwar noch unklar. Doch fügen sich zwei Wasserstoffatome in dem Werkstoffgefüge des Nahtbereiches zu gasförmigem Wasserstoff zusammen, könnte es nach seiner Meinung zu Mikrorissen kommen, die sich dann unter Beanspruchung zu Rissen wie in Walsum ausweiten.

Der Fehler ist gefunden, jetzt sucht man nach einer Lösung. Zurzeit wird ein Beizverfahren entwickelt, das eine wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion wie in Walsum ausschließt. Man ist optimistisch, dass dies in wenigen Wochen gelingt.

## 6.4.2 Erscheinungsformen der lokalen Korrosion

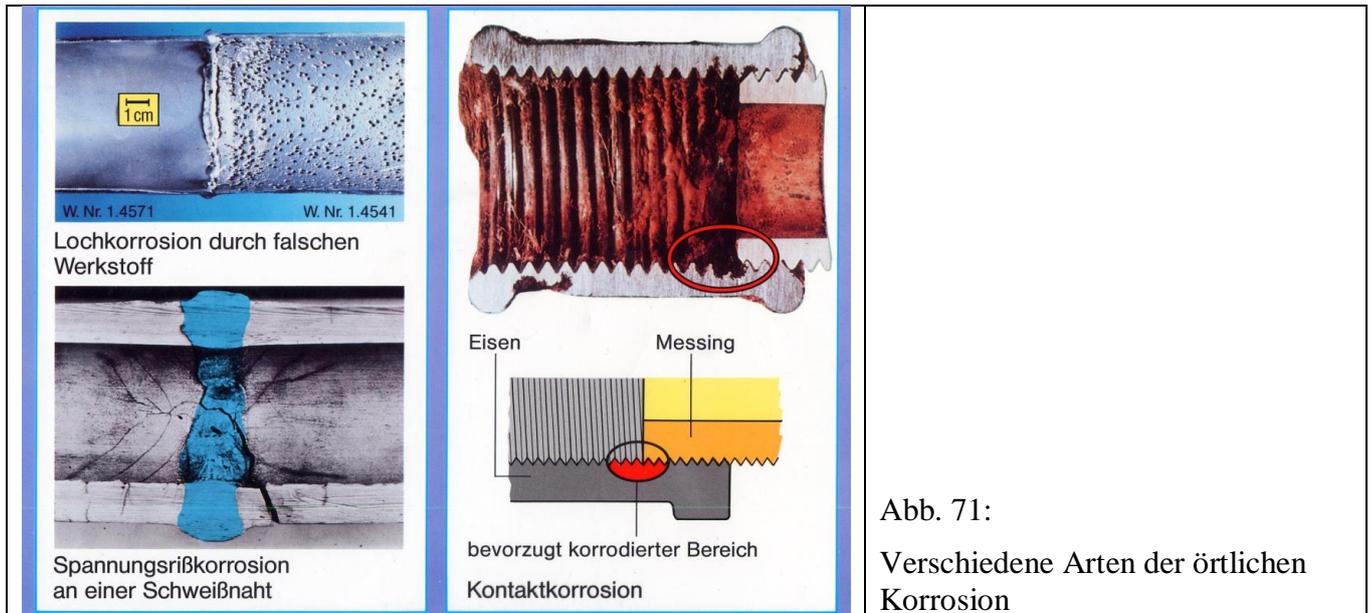


Abb. 71:  
Verschiedene Arten der örtlichen Korrosion

### 6.4.2.1 Spaltkorrosion: Belüftungs-/Konzentrationselement

Spaltkorrosion tritt auf im Zusammenhang mit konstruktiven Spalten, Flanschen, Dichtungen, Stoffablagerungen. Dabei wird primär der Spaltgrund und sekundär die gesamte Spaltoberfläche korrodiert.

**Ursache:** Die  $O_2$ -Konzentration im Spalt ist geringer als die außerhalb (Diffusion...). Dadurch steht der Werkstoff mit unterschiedlichen Elektrolyten in Kontakt und es entsteht ein elektrochemisches Element ( ), dessen Anode (im Inneren des Spaltes) sich auflöst. Die äußeren Flächen bleiben dagegen passiv (Kathode) und stehen für die die Korrosion antreibende Reaktion des Sauerstoffs zur Verfügung. Von außen ist oft keine Korrosion erkennbar !

Für Stahl: Im Spalt (Lokalanode) geht Eisen in Lösung, die Elektrolytlösung im Spalt wird durch Hydrolyse (s.u.) der Korrosionsprodukte sauer. Die bei der Eisenauflösung frei werdenden Elektronen werden von dem gelösten Sauerstoff unter Bildung von Hydroxyl-Ionen an den kathodischen Stellen außerhalb des Spaltes aufgenommen.

Die folgende Abb. zeigt die Ursache anhand von i-U-Kurven.

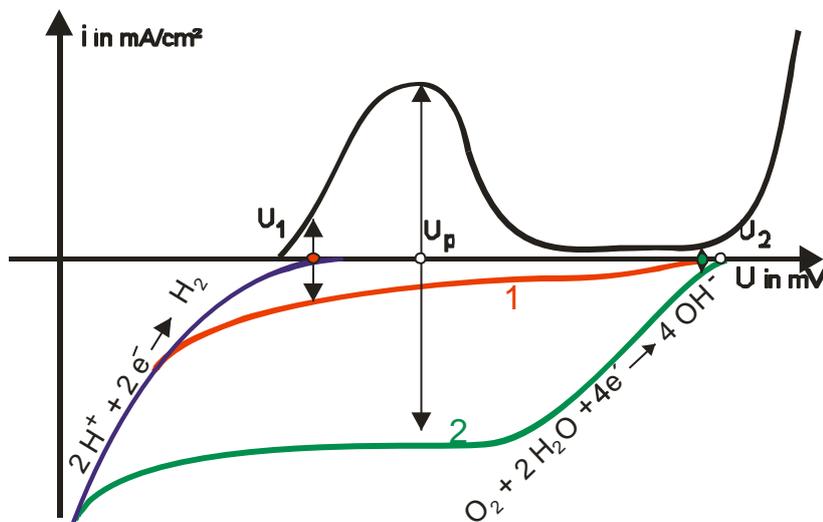


Abb. 72: Belüftungselement in i-U-Kurvendarstellung

**1**  $\Rightarrow$  geringes  $O_2$ -Angebot (**hinten im Spalt**)  $\Rightarrow$  aktive Metallauflösung

**2**  $\Rightarrow$  hohes  $O_2$ -Angebot (**vorn im Spalt**)  $\Rightarrow$  Passivität

Auftreten bei:

Beispiele:

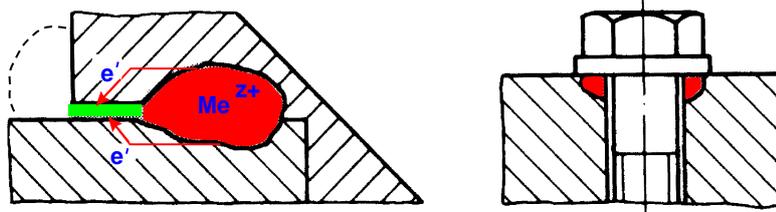


Abb. 73:

Spaltkorrosion in konstruktivem Spalt (links) oder unter einer Schraubenverbindung (schemat.)

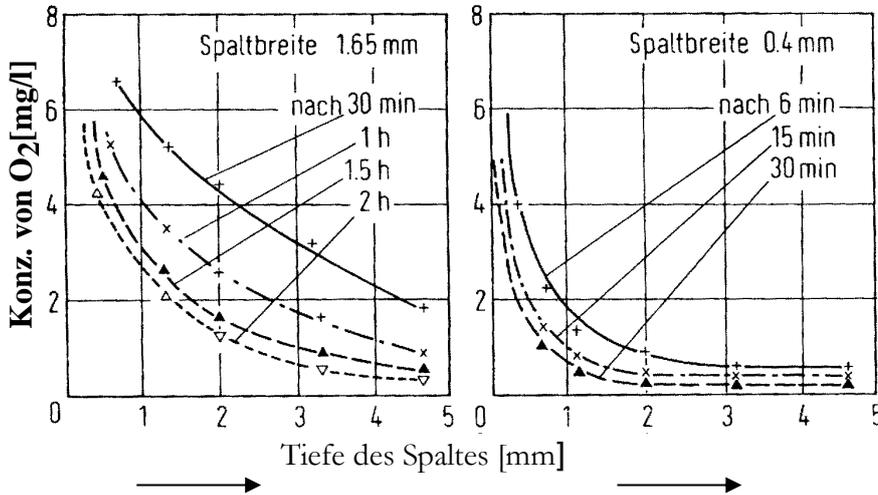


Abb. 74:

Abhängigkeit der  $O_2$ -Verarmung von der Spaltbreite und -tiefe

Bei der Spaltkorrosion liegt neben dem Belüftungs-Element (s.o.) eine zusätzliche **Hydrolyse**-Reaktion, die insbesondere bei Anwesenheit von  $Cl^-$ -Ionen korrosionsverschärfend wirkt, s. Abb. 64 (⇒ Lochfraß)

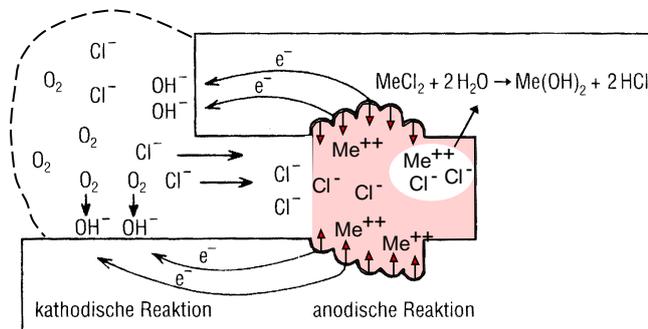


Abb. 75: ⇒ es kommt zur Ansäuerung des Elektrolyten im Spalt (Loch), z.B. nach



⇒ nichtrostende Stähle, Al-Legierungen

### Schadensfälle durch Spaltkorrosion:

An ungünstig gestalteten Schweißnähten, wie Kehl- und V-Nähten, von Verbindungsschweißungen nichtrostender Stähle wird häufig Spaltkorrosion beobachtet, wenn Wurzelfehler vorliegen und die Nahtwurzel mit korrosiven Medien in Berührung kommt. Spaltkorrosion ist ebenfalls häufig an Flan-

schen zwischen Dichtung und Flanschoberfläche sowie an konstruktiv bedingten Spalten mit geeigneter Spaltgeometrie zu beobachten (Rohreinschweißungen, nicht durchgeschweißte Stegbleche etc.). Außerdem wird sie an Dichtflächen zwischen bewegten Teilen, bevorzugt allerdings beim Stillstand der Maschine, beobachtet.

Unter Ablagerungen an z. B. Wärmetauscherrohren oder in schlecht durchströmten Apparateanteilen sind Spaltkorrosion ähnliche Erscheinungen möglich.

Beispiele s. nächste Abb.



Abb. 76:  
Spaltkorrosion zwischen einem Flansch aus nichtrostendem Stahl und einer IT-300-Dichtung,  
Elektrolyt: Brunnenwasser,  $T = 70\text{ °C}$ ,  
 $t = 4\text{ Jahre}$



Abb. 77:

Spaltkorrosion an der Pressverbindung von Rohren aus Nichtrostendem Stahl.

Ein typisches Kennzeichen ist der flächige, wie geätzt wirkende Werkstoffabtrag im Spaltbereich



Vermeidung von Spaltkorrosion:

### 6.4.2.2 Lochkorrosion (Lochfraß, Lfr)

Lfr tritt primär an passivierbaren Werkstoffen auf (hochlegierte Stähle, Al- und Ti-Leg.). Dabei kommt es zur punktuellen Zerstörung der Passivschicht durch Adsorption von Anionen, meist  $\text{Cl}^-$ . An Schwachstellen der Passivschicht bilden sich Löcher, die in die Tiefe wachsen, s. auch (<http://homepages.fh-regensburg.de/~heh39273/aufsatz.php>). Ähnlich wie bei der Spaltkorrosion bildet sich im Lochinneren ein anders zusammengesetzter Elektrolyt. Es gibt verschiedene Erscheinungsformen (Morphologie) der Lfr-Korrosion, s. nächste Abbildungen.

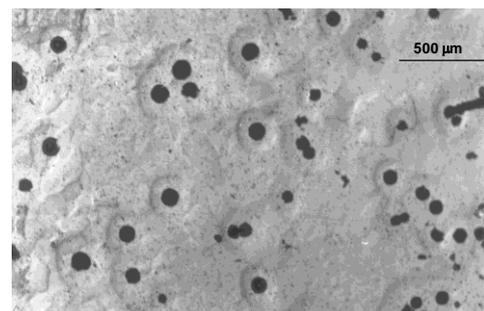


Abb. 78: Al99,99: links Ausgangsoberfläche (elektropoliert, s.u.); rechts Lfr durch  $\text{Cl}^-$  Ionen (LIM)

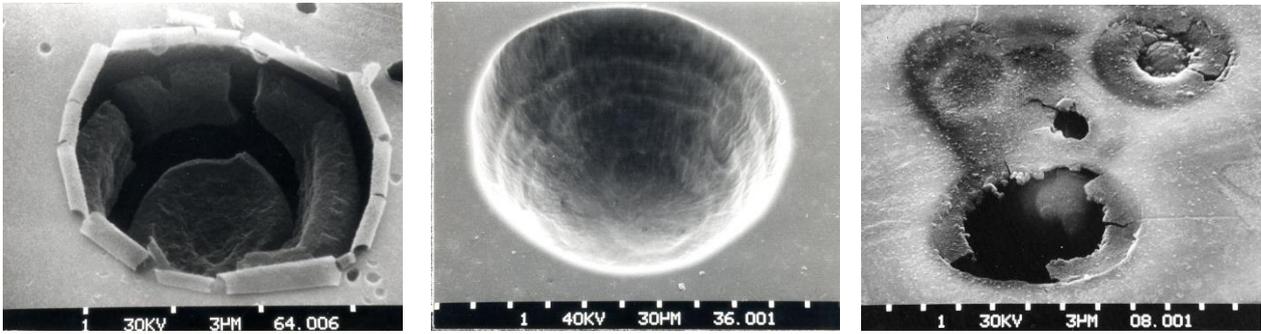


Abb. 79: Erscheinungsformen der Lfr-Korrosion von Al99,99 durch  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  - Ionen (REM) Näheres zu den Versuchsbedingungen in VL und auf meiner [homepage](#) .

**Lfr-Korrosion: möglicher Mechanismus** (teilweise aus: „Rostfreie Stähle“, Paul Gümpel, expert-verlag)

Ein Lochkorrosionsangriff an passiven Werkstoffen wird eingeleitet durch eine Wechselwirkung zwischen den Chloridionen und der Passivschicht. Über die Art dieser Wechselwirkung bestehen verschiedene Vorstellungen. Es kommt letztlich zu einer punktuellen Perforation der Passivschicht mit der Folge, dass an diesem Lochkorrosionskeim eine Metallauflösung einsetzt.

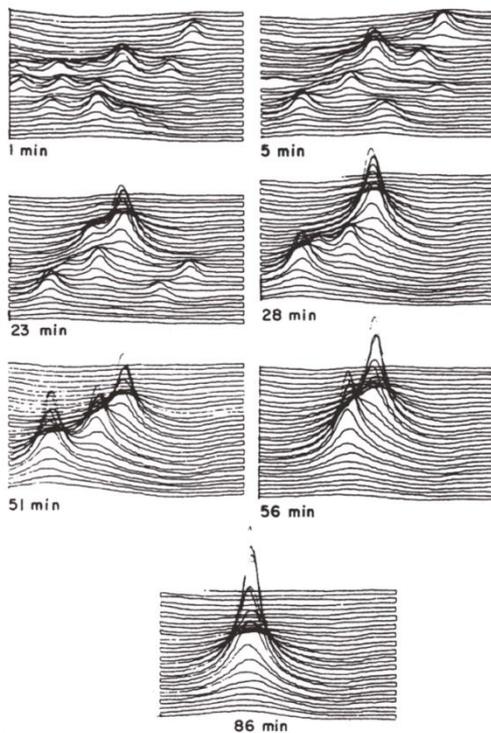
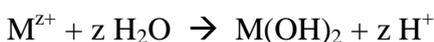


Abb. 80:

Stromdichtevertielung auf einer Probe des Werkstoffs 1.4301 in  $\text{FeCl}_3$ -Lösung als Indikator für Repassivierung bzw. Wachstum von Lochkorrosionskeimen

Ein Lochkorrosionsangriff an passiven Werkstoffen wird eingeleitet durch eine Wechselwirkung zwischen den Chloridionen und der Passivschicht. Über die Art dieser Wechselwirkung bestehen verschiedene Vorstellungen. Es kommt letztlich zu einer punktuellen Perforation der Passivschicht mit der Folge, dass an diesem Lochkorrosionskeim eine Metallauflösung einsetzt.

Der Lochkorrosionskeim kann spontan repassivieren oder zu einer Lochfaßstelle weiterwachsen (Abb. 80). Im letzteren Fall führt die lokale Metallaufösung zunächst zur Ausbildung einer Materialvertiefung, in der sich die in Lösung gegangenen Metallionen anreichern und in die zur Wahrung der Ladungsneutralität negative Ionen wandern, vornehmlich Chloridionen. Es bildet sich ein Lokalelektrolyt mit hohen Konzentrationen an Metall- und Chloridionen sowie einen durch Hydrolyse der Metallionen nach



sehr niedrigen pH-Wert. Dieser aggressive Lokalelektrolyt verhindert eine Repassivierung; mit Erreichen der Sättigung an Metall- und Chloridionen bedeckt sich vielmehr der Lochgrund schließlich mit einem Salzfilm. Die kathodische Gegenreaktion zur anodischen Metallauflösung läuft außerhalb der Lochfraßstelle ab. Häufig ist es die Reduktion von Sauerstoff auf der übrigen passiven Metalloberfläche. Der Mechanismus der Lochkorrosion ist damit gekennzeichnet durch die Ausbildung eines Korrosionselementes mit dem Lochinneren als Anode. Dieses Element produziert wesentliche Bedingungen, die für seine Stabilität erforderlich sind, wie etwa den sauren, chloridionenreichen Lokalelektrolyten im Lochinneren, s. Abb. 75.

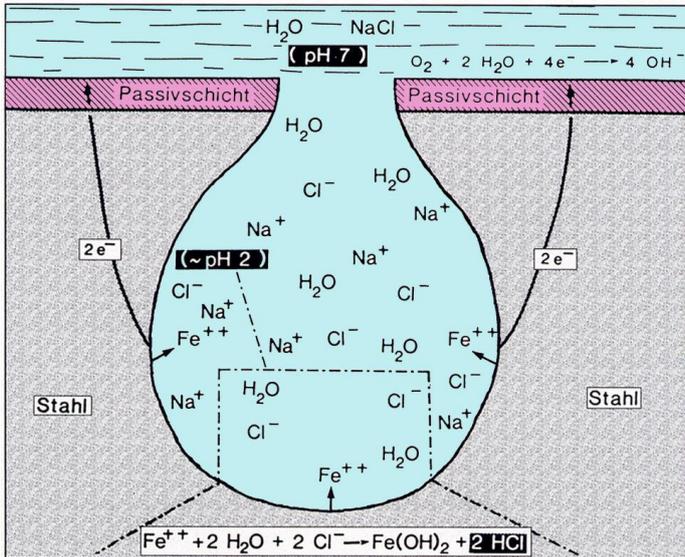


Abb. 81:

Korrosionselementbildung bei der Lochfraßkorrosion. Absenkung des pH-Wertes im Anodenraum durch Hydrolyse (ähnlich wie bei der Spaltkorrosion)

Wenn das Korrosionsmedium nicht selber extrem hohe Chloridionenanteile aufweist, ist die Chloridionenkonzentration im Lochinneren höher als in dem äußeren Korrosionsmedium. Der Aufbau und die Aufrechterhaltung dieses Konzentrationsgradienten ist nur möglich durch ein Potentialgefälle in gleicher Richtung, welches eine Chloridionenmigration entgegen dem Konzentrationsgradienten ermöglicht. Sinkt das äußere Potential unter einen kritischen Wert, kann die hohe Chloridionenkonzentration im Lochinneren nicht aufrechterhalten werden, und das Korrosionselement bricht zusammen → Repassivierung. Dieser Sachverhalt ist ein wesentlicher Grund für die entscheidende Bedeutung, die das Potential für das Auftreten von Lochkorrosion an nichtrostenden Stählen besitzt.

Der bereits erwähnte Einfluß des Potentials auf das Auftreten von Lochkorrosion läßt sich anhand der Stromdichte-Potential-Kurve eines nichtrostenden Stahls in einer Natriumchlorid-Lösung veranschaulichen (Abb. 82):

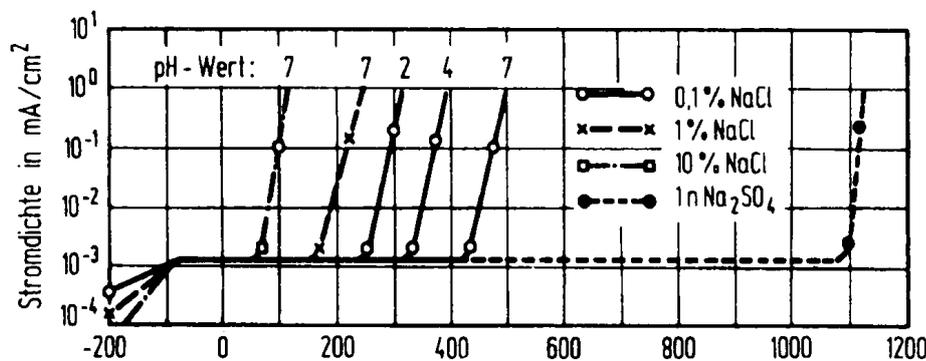


Abb. 82:

i-U-Kurven von 1.4541 in NaCl-Lösungen bei T = 25 °C

Ausgehend von niedrigen Potentialen wird zunächst ein Potentialbereich durchlaufen, in dem noch keine Lochkorrosion auftritt und nur die konstant niedrige Passivstromdichte verzeichnet wird. Hieran anschließen kann sich ein Potentialbereich, in dem Stromspitzen auftreten, die immer wieder auf den Wert des Passivstroms abfallen. Sie sind auf spontan wieder repassivierende Lochkorrosion zurückzu-

führen. Mit weiter steigendem Potenzialtritt stabile Lochkorrosion auf, die sich in einem starken Stromanstieg zu erkennen gibt. Sie läßt sich durch Absenken des Potentials wieder repassivieren, allerdings muß hierfür das Potential, bei dessen Überschreiten stabile Lochkorrosion eintritt, oft weit unterschritten werden. Für das Auftreten von Lochkorrosion lassen sich somit verschiedene kritische Potentiale unterscheiden:

- kritisches Potenzial für spontan repassivierende Lochkorrosion
- kritisches Potenzial für stabile Lochkorrosion
- kritisches Potenzial für die Repassivierung von stabiler Lochkorrosion

### Lfr-Korrosion: Untersuchungsverfahren

In der i-U-Kurve ist die Lochbildung durch einen steilen Anstieg der i im Passivbereich gekennzeichnet, s. Abb:

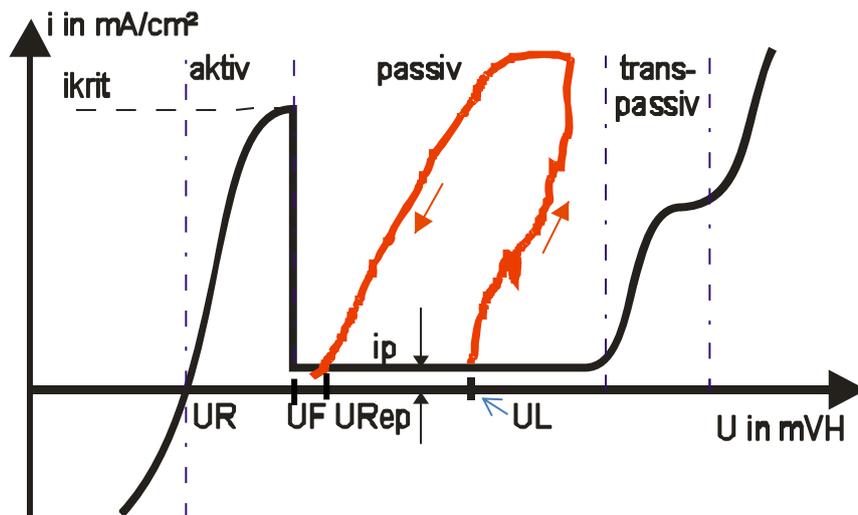


Abb. 83:

i-U-Kurve bei Lochfraß

$U_{Rep}$ :

kritisches LfrPotential= Schutz-Potential (Repassivierung)

$U_L$ : Lochkeimbildungspotential  
 $U_F$ : Fladepotential

Man erhält eine Aussage über die Anfälligkeit eines Werkstoffes gegen Lochfraß durch Potentialvergleich:

	stabiler Lochfraß →
	kein Lochfraß
	instabiler Lochfraß →

Bei hohen Konzentrationen an Chlorid- und Sulfidionen sowie bei hoher Temperatur kann sich das LochfraßPotential in den Bereich der aktiven Korrosion verschieben.

### Lfr-Korrosion: Einflussgrößen

Bei Stählen hängt die Lfr-Beständigkeit primär vom Gehalt an Cr und Mo ab. Als Maß für die zu erwartende Lfr-Beständigkeit eines Stahles kann folgende **Wirksumme** W angenommen werden:

W =

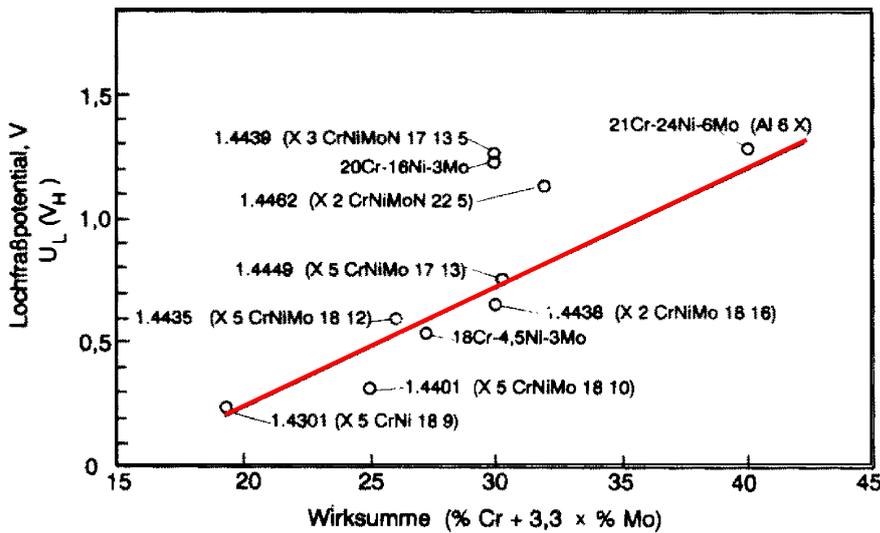


Abb. 84:  
LochfraßPotential=  
f(Wirksumme) für  
Stähle in 1m NaCl

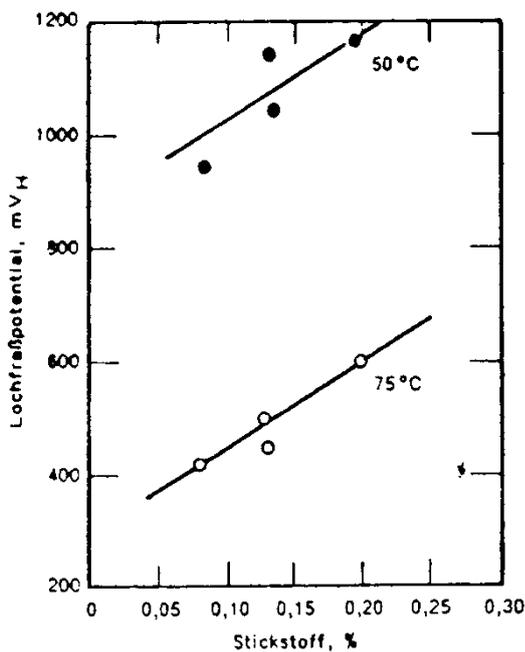


Abb. 85: Einfluß von N auf die Lfr-Beständigkeit des Werkstoffes 1.4536 bei unterschiedlichen Temperaturen

### Häufige Schäden und deren Ursachen

An passiven Werkstoffen sind Schäden stets auf das Überschreiten des Lochfraßpotentials im konkret vorliegenden Angriffsmittel zurückzuführen. Gründe hierfür liegen vielfach in einer ungenügenden Beständigkeit des Werkstoffes. Besonders häufig sind mangelhafte Konstruktionen (Bildung von Toträumen mit stagnierenden Bedingungen) sowie Fertigungsfehler, insbesondere fehlerhafte Schweißungen, mangelhafte Schutzgasführung und unterlassenes Beizen zum Zwecke der Entfernung von Oxidfilmen oder Zunderschichten.

### Lfr-Korrosion: Schadensfälle

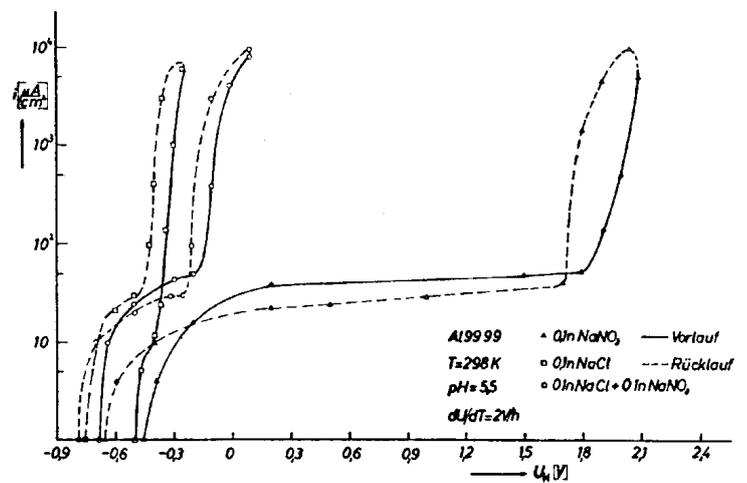


Abb. 86:  
Einfluß von Elektrolytbestandteilen i.d.F. eines Inhibitors (NaNO<sub>3</sub>) auf die Lfr-Beständigkeit von Reinst\_Al

Abb. 87:  
Lfr-Korrosion (Typ I) an einem Cu-Rohr einer Hausinstallation (Trinkwasser)

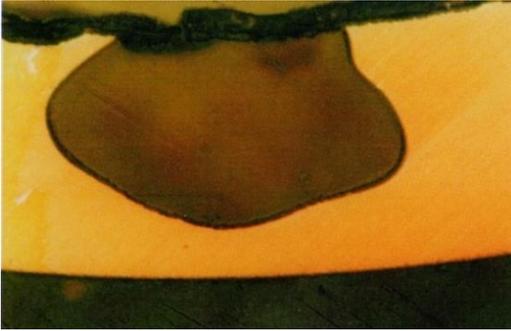


Abb. 88:  
Lfr-Korrosion (Typ II) an einem Cu-Rohr einer Hausinstallation mit Korrosionsprodukten

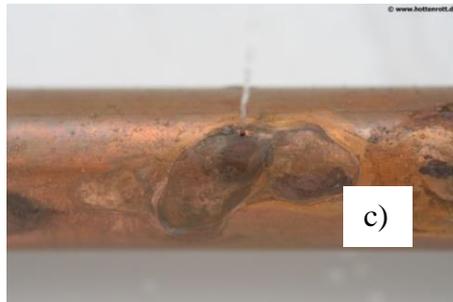
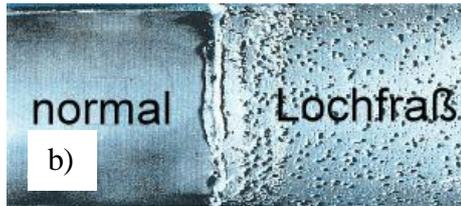
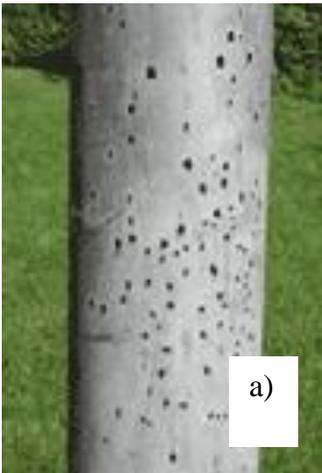
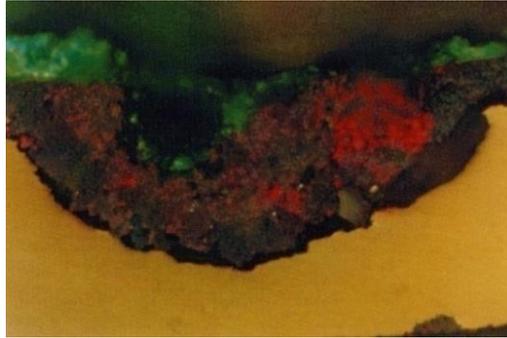


Abb. 89 a,b,c):

Lfr-Korrosion an wasserführende Leitungen:

- a), b) Eisenwerkstoffe
- c) Cu in Hausinstallation

### Lfr-Korrosion: Vermeidung

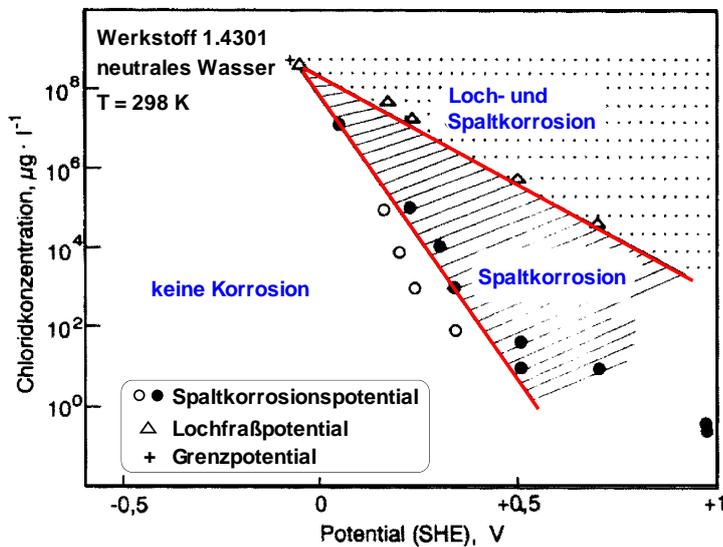


Abb. 90:

Beständigkeitsdiagramm für 1.4301 in  $\text{Cl}^-$ -haltigen Wässern

→ Was ist gefährlicher:  
Lfr- oder Spaltkorrosion ?

Weiterführend:

„[Lochfraßkorrosion des Al](#)“

Weitere REM-Bilder zur Lochmorphologie des Lochfraß'am Al (aus, Diplomarbeit Heinrich)

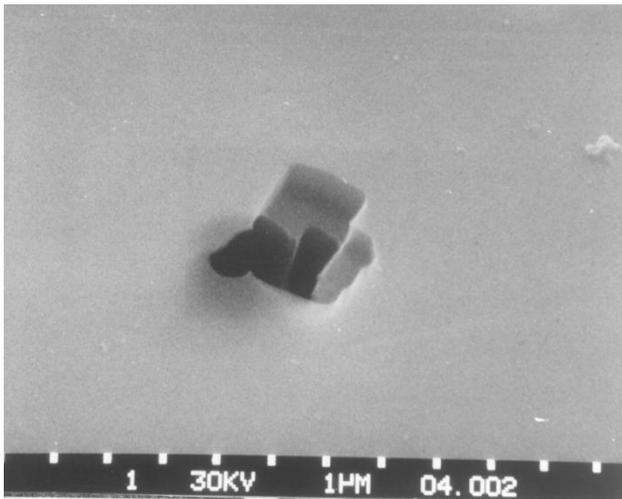


Abb. 91:

0,03 n NaCl

$i = 0,8 \text{ mA/ cm}^2$

$T = 298 \text{ K}$

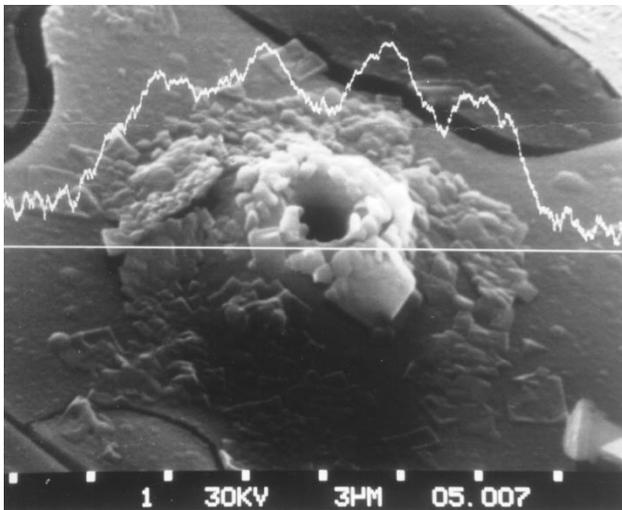


Abb. 92: verdeckter Lfr

0,1 n NaCl

$i = 0,8 \text{ mA/ cm}^2$

$T = 343 \text{ K}$

Linescan auf Cl eingestellt

.

### 6.4.2.3 Interkristalline Korrosion (IK)

Diese Korrosionsart tritt auf, wenn ein für die Beständigkeit wichtiges Legierungselement als Folge einer Verbindungsbildung mit einem Begleitelement seine erwünschte Eigenschaft örtlich nicht mehr auf den Werkstoff übertragen kann.

Das bekannteste Beispiel ist das Abbinden von Chrom in unstabilisierten nichtrostenden Stählen, Nickel- und Titanlegierungen durch gelösten Kohlenstoff in Form von Korngrenzenkarbiden.

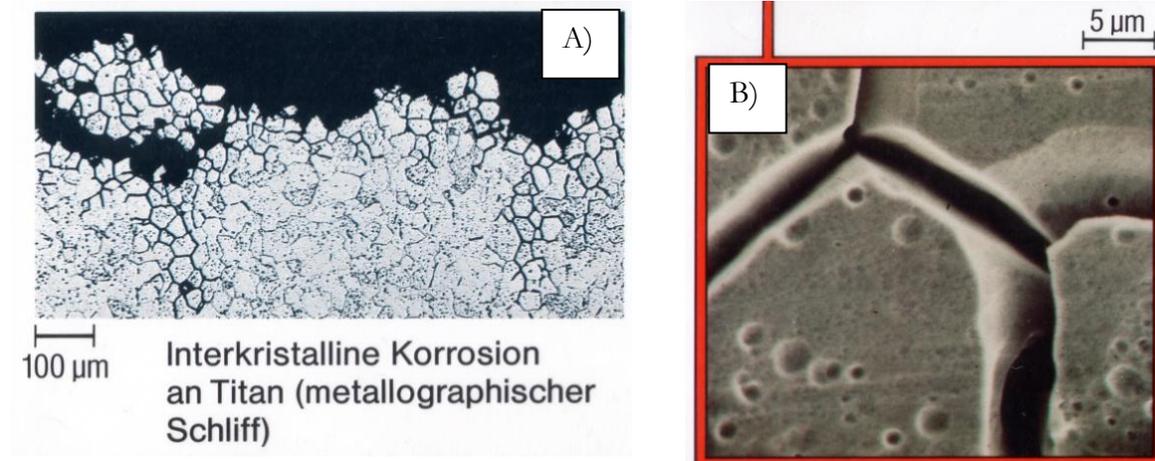


Abb. 93: Erscheinungsform der IK:  
 A) LIM-Aufnahme Querschliff  
 B) REM-Aufnahme (Aufsicht)

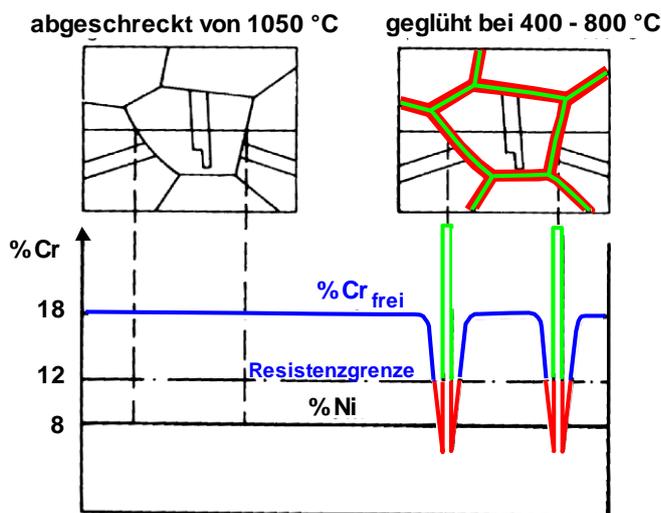


Abb. 94:  
 Konzentrationsverläufe für Cr und Ni im Gefüge austenitischer CrNi-Stähle mit  $Cr_{23}C_6$ -Ausscheidungen in den Korngrenzen

Bei der IK kommt es durch Diffusionsvorgänge im Bereich der Korngrenzen zu einer Verminderung des Korrosionswiderstandes. Diese Bereiche bilden die Anode  $\Rightarrow$  aktive Metallauflösung. Es kommt zum "Kornzerfall".

- 
- 
-

**IK: ZTA-Schaubilder, Stabilglühen**

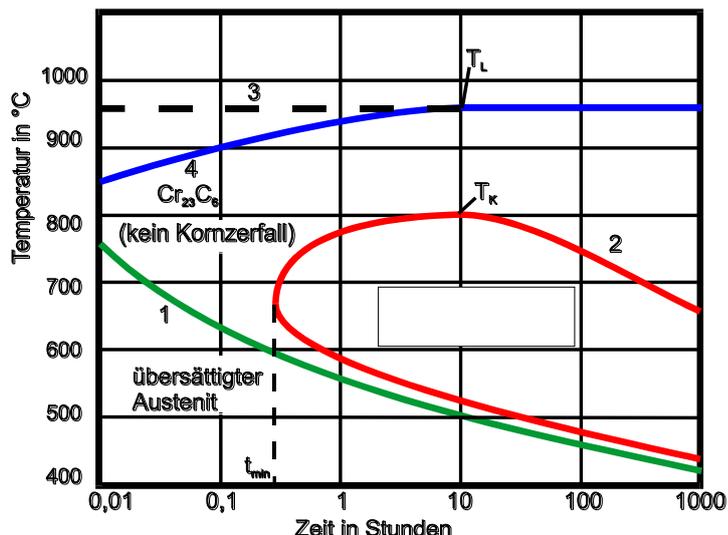


Abb. 95:  
ZTA-Schaubild eines Austenits (schematisch)

Beim Verweilen innerhalb der von der roten Kurve umschlossenen Fläche ist die Chrom-carbid-Ausscheidung so stark ( $Cr < 13\%$  → Resistenzgrenze), dass infolgedessen ein Korrosionsangriff in den angrenzenden Säumen an den Korngrenzen eintritt ⇒ **IK**.

**Erklärung:**

$T > T_3$ :

$T = T_4$ -Verlauf:

$T = T_1$ -Verlauf:

**Begründung:**

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs ist wesentlich größer als die Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms. Dadurch ergeben sich an den Korngrenzen beidseitig angrenzende Säume mit einem abgesenkten Gehalt an im Grundgefüge gelöstem Chrom. Folglich ist dort der Werkstoff nicht mehr fähig einen geschlossenen Oxidfilm (Passivschicht) zu bilden. Es kommt zu einem lokalen Korrosionsangriff im Saum entlang der Korngrenzen. Die Folge davon ist der Kornzerfall durch interkristalline Korrosion wegen der Unterschreitung der Resistenzgrenze.

Die interkristalline Korrosion kann bei allen nichtrostenden Eisen-Basis-Werkstoffen und bei Titan-Werkstoffen auftreten. Sie tritt auf, wenn der Werkstoff dabei im Temperaturbereich von

$450\text{ °C} \leq T \leq 900\text{ °C}$

verweilte ⇒ **ZTA-Diagramm**, s. Abb. 95 bis 98, des jeweiligen Werkstoffes, z.B. nach dem Schweißen in der WEZ, beim  $\sigma$ -arm-Glühen oder bei langsamer Abkühlung.

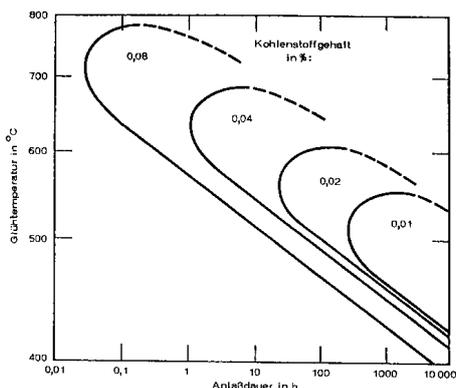


Abb. 96:  
ZTA-Schaubild: Einfluß des C-Gehaltes

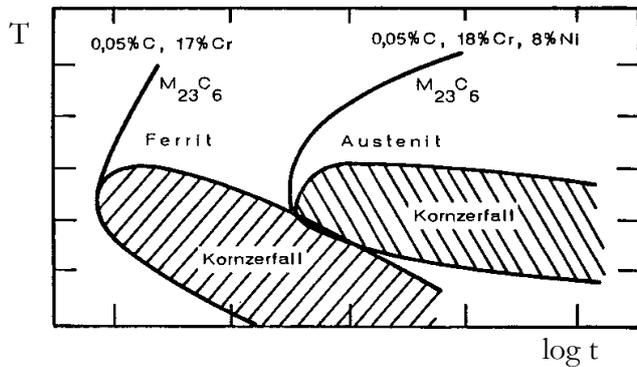


Abb. 97:  
ZTA-Schaubild: Vergleich Austenit / Ferrit  
→

### IK: Messerlinienkorrosion (Spezialfall „knife-line-attack“)

Bei stabilisierten Austeniten gehen beim Schweißen die Stabilisatoren (z.B. Ti  $\Rightarrow$  TiC) in Lösung. Beim Schweißen einer weiteren Lage kommt es zur **Sensibilisierung** im Bereich neben der Schweißnaht. Dort bildet sich eine linienartige IK-empfindliche Zone, s. Graphik

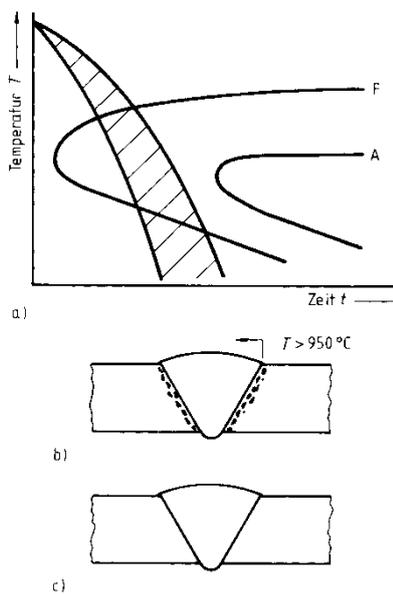
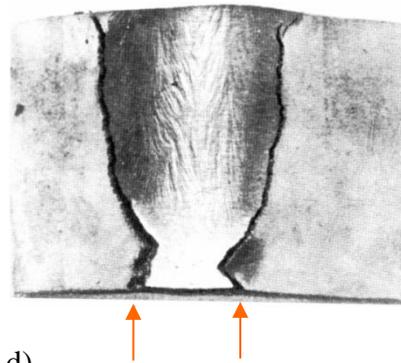


Abb. 98:  
Messerlinienkorrosion



d)  
1.4571-Schweißnaht mit Messerlinienkorrosion

B/S, 4.104

- a) ZTA-Schaubild Austenit / Ferrit mit Abkühlkurve n. d. Schweißen
- b) Ferrit-Schweißnaht mit Carbidausscheidungen
- c) Austenit- Schweißnaht ohne Carbidausscheidungen  
 $\Rightarrow \alpha/\gamma: \Delta$  (Löslichkeit, D), jedoch  $\rightarrow$  d)
- d) Austenit- Schweißnaht mit Messerlinienkorrosion !

Mechanismus: Bei  $T > 1100^\circ\text{C}$  löst sich TiC beträchtlich, so dass die Stabilisierung verloren geht, wenn anschließend schnell abgekühlt wird und die TiC-Bildung unvollständig bleibt. Bei einer weiteren Erwärmung (nächste Lage,  $\sigma$ -arm-Glühen) kann sich dann aus kinetischen Gründen  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$  bilden ( $\Rightarrow$  Sensibilisierung) obwohl die TiC-Bildung thermodynamisch eher stattfinden müsste.  
 $\Rightarrow$  Optimale Bedingungen für die CrC-Bildung (kinetisch) gerade in dem Bereich neben der Schweißnaht.

## IK: weitere Schadensfälle

### 1.) Wärmetauscher

Die Lamellenwendel eines Wärmetauschers aus dem Werkstoff 1.4301 haben sich vom Trägerrohr gelöst und zeigen starke Rostbildung, s. Abb. 99



Abb. 99:  
Wärmetauscher nach IK-Angriff

Der Wärmetauscher wurde mit Rauchgas beaufschlagt.

In den rostbraunen Belägen war neben den Korrosionsprodukten ein hoher Sulfatanteil zu finden. Die metallographische Untersuchung hat Kornzerfall erkennen lassen, was die Folge selektiver Auflösung der Korngrenzen ist. Dieses Angriffsbild ist auch im Querschliff deutlich erkennbar, s. Abb. 100.

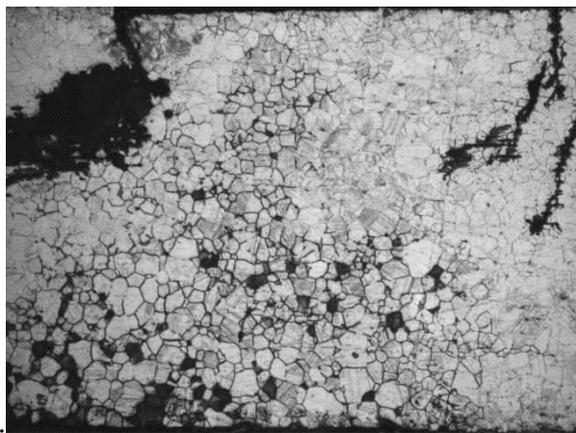


Abb. 100:  
Schadensfall IK  
Gefüge mit aufgelösten KG, fehlender Körnern  
und Rißbildung

Es liegt daher offenbar interkristalline Korrosion vor, die durch die Schwefelsäure verursacht wird, welche im Zuge des Herunterfahrens solcher Feuerungsanlagen typischerweise entsteht. Dieses Korrosionsbild lässt darauf schließen, dass der Werkstoff im sensibilisierten Zustand vorliegen muss. Das bedeutet, dass er zu lange zu hoher Temperatur ausgesetzt, d.h. überhitzt worden war. Unter solchen Bedingungen bildet sich Chromcarbid und die Korngrenzen verarmen an Chrom. Solch ein Werkstoff ist nicht mehr säurebeständig.

### 2.) Kreiselpumpe

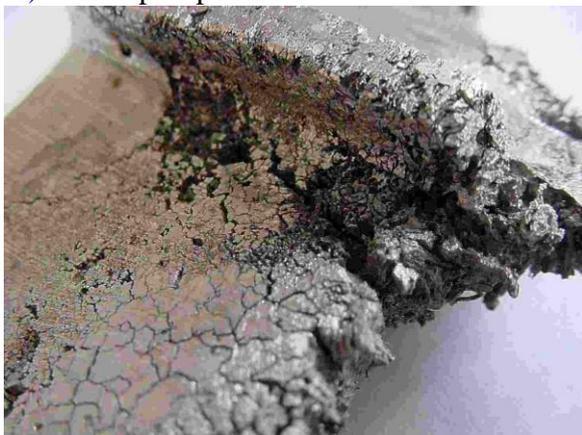


Abb. 101:  
Interkristalline Korrosion am Laufrad einer Kreiselpumpe aus 1.4408  
Überrest des durch interkristalline Korrosion zerstörten Laufrades.

Nach drei Monaten in einer 30 % Salpetersäure völlige Zerstörung des Laufrades durch interkristalline Korrosion, ausgelöst durch zweifelhafte Werkstoffwahl und unzureichende Wärmebehandlung.

### 3.) 3-D Aufnahme

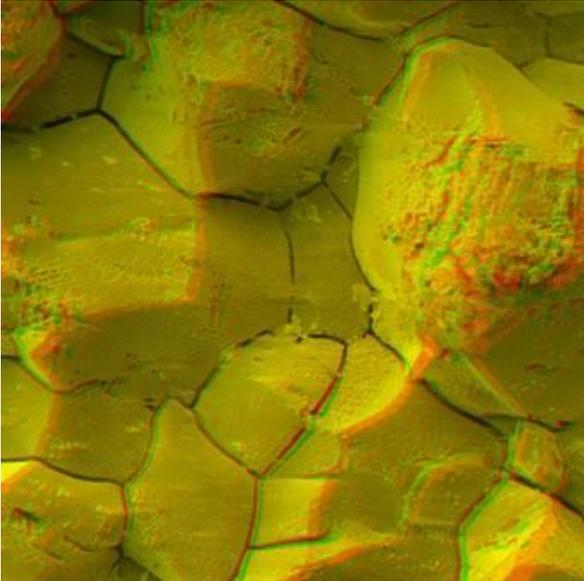


Abb. 102:

Gefüge eines Bruches durch IK → 3D mit Rot-Grün-Brille → VL

### IK: Vermeidung



Beachte:  $\Delta$  bei unstabilierten Austeniten, stabilisierten - und Ferriten !

Interkristalline Korrosion wird auch bei Nickel-, Kupfer-, Zink- sowie Zinnlegierungen beobachtet. Auch hier hängt der Angriff mit der Entstehung von Korngrenzenausscheidungen bei bestimmten Wärmebehandlungen oder Fertigungsschritten zusammen.

Weiterführender Aufsatz: „[Interkristalline Korrosion](#)“

### 6.4.2.4 Kontaktkorrosion (Bimetallkorrosion)

Tritt auf wenn

2 Metalle

in einem

Es bildet sich ein galvanisches Element, dessen Anode sich auflöst. Der elektrochemisch edlere Werkstoff wirkt als Reaktionsfläche für eine kathodische Reduktion, s. Abb. 103-106.

Erscheinungsbild: ungleichförmiger, meist grabenförmiger Flächenabtrag, s.u.

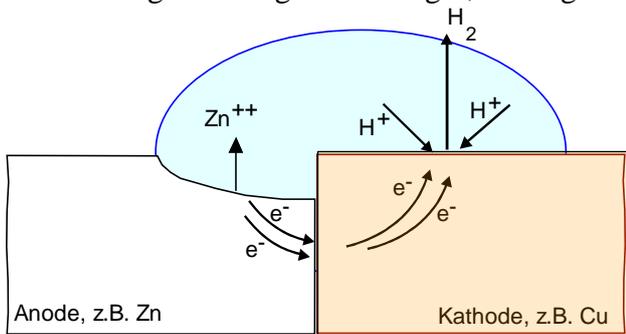


Abb. 103: Beispiel für ein Kontaktkorrosionselement

### Kontaktkorrosion: Erläuterung anhand von i-U-Kurven

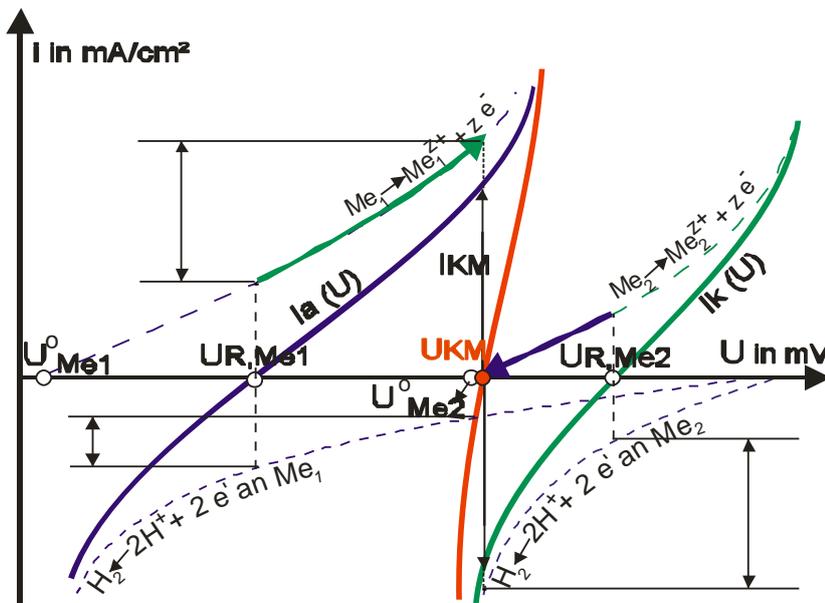


Abb. 104:

Kontaktkorrosion anhand von i-U-Kurven; Kurzschlußelement (kein Kurzschlußelement nächste Abb.)

Es bedeuten für beide Metallelektroden (a = anodisch, k = kathodisch):

$I_a(U), I_k(U)$  = Summen-Strom-Potentialkurven der Metalle

---, - - - = anodische Teilstrom-Potentialkurven

$U^{\circ}_{Me1}, U^{\circ}_{Me2}$  = Gleichgewichtspotentiale Metall 1 und 2

$U_{R,Me1}, U_{R,Me2}$  = Ruhepotentiale (Korrosionspotentiale)

$I_{KM}$  = Korrosionsstromdichte des Kontaktelementes

$U_{KM}$  = Korrosionsmischpotential

— = meßbare Summenstrom-Spannungskurve des Kontaktelementes

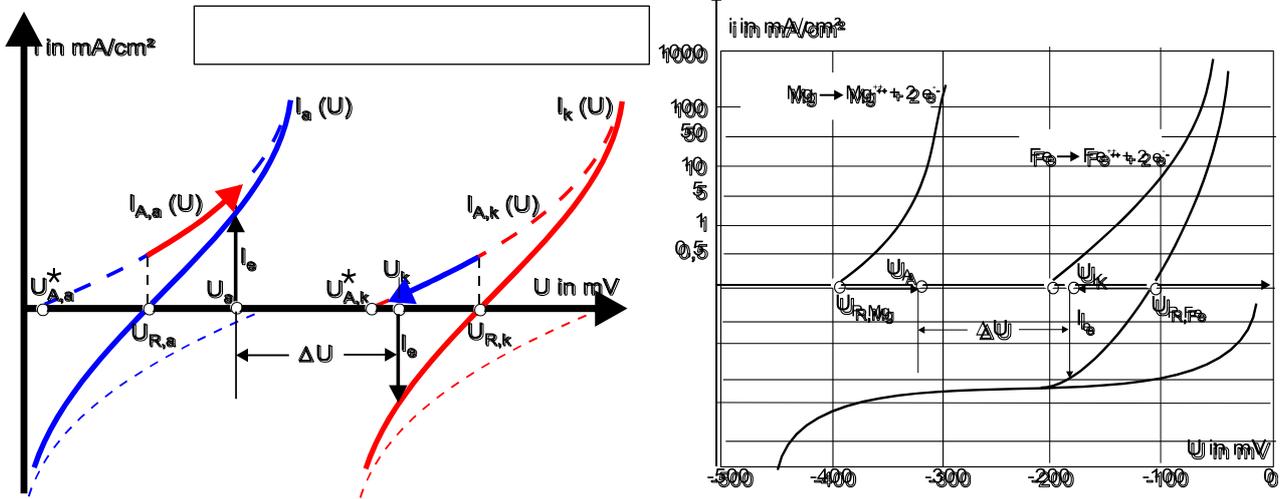


Abb. 105 Kontaktkorrosions-Element ohne Kurzschluß.

Es bedeuten für beide Metallelektroden (a = anodisch, k = kathodisch):

$I_a(U), I_k(U)$  = Summen-Strom-Potentialkurven

$I_{A,a}(U), I_{A,k}(U)$  = Anodische Teilstrom-Potentialkurven

$U_{A,a}^*, U_{A,k}^*$  = Gleichgewichtspotentiale

$U_{R,a}, U_{R,k}$  = Ruhepotentiale

$I_e$  = Elementestrom

$R_M$  = Elektrolytwiderstand

$\Delta U = I_e \cdot R_M$  (wenn  $R_M \rightarrow 0 \Rightarrow \Delta U \rightarrow 0 \Rightarrow$  Einstellung eines Mischpotentials  $U_{KM}$ )

Der Korrosionsabtrag ( $I_{KM}, I_e$ ) am unedleren Werkstoff wird bestimmt durch:

- Die Aggressivität des Mediums (Konzentration von Elektrolyten, T),
- die Leitfähigkeit  $\lambda$  des Mediums. Bei hoher Leitfähigkeit erfolgt ein konzentrierter Abtrag unmittelbar an der Kontaktstelle. Bei niedriger Leitfähigkeit ist der Korrosionsangriff auf eine größere Fläche des unedleren Werkstoffes verteilt,
- das Flächenverhältnis:  $\frac{A_K}{A_A} =$  Oberfläche des edleren Werkstoffes  
Oberfläche des unedleren Werkstoffes

Beim Korrosionsvorgang ist der anodische Strom  $I_A$  gleich dem kathodischen Stromdichte  $I_K$ .

$I_A = I_K$  Daraus folgt:  $i_A \cdot A_A = i_K \cdot A_K$  oder



$i_A$ : Anodische Stromdichte in mA/cm<sup>2</sup>

$i_K$ : Kathodische Stromdichte in mA/cm<sup>2</sup>

Ist  $\frac{A_K}{A_A} \gg 1$  (d. h. kleine anodische Korrosionsfläche), so folgt daraus ungünstiger Weise ein starker

Korrosionsabtrag →

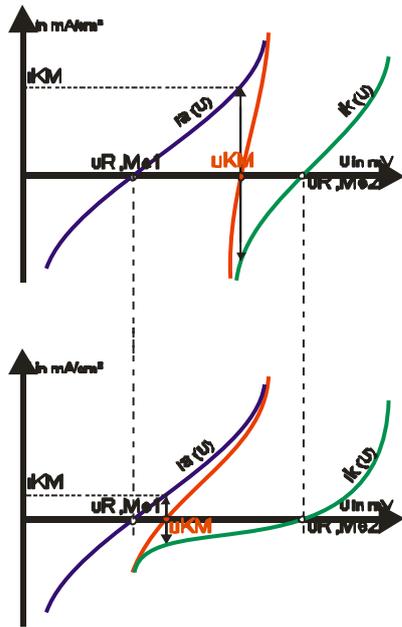


Abb. 106

$i_{KM} = f(\text{Form der } i\text{-}U\text{-Kurve}) \Rightarrow$  individuelle Prüfung...

Unterschiedliche Korrosionsstromdichten trotz gleicher Werkstoffe ! (gleiche Pot.Differenz !)

→ eine exakte Beurteilung einer Werkstoffkombination ist nicht mit Hilfe der U-Reihe der Elemente möglich...

### Kontaktkorrosion: Schadensfälle



Abb. 107:

Heizungsverteiler aus Messing, Rohre aus Stahl  
→ Rostbildung → Undichtigkeit → s. VL

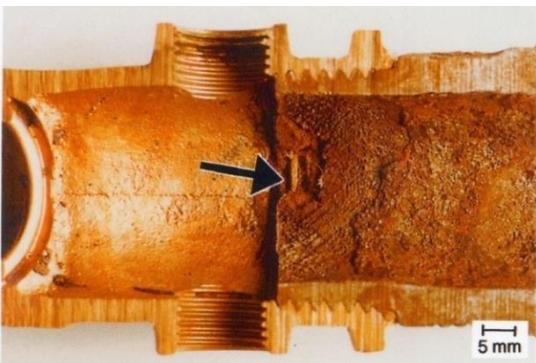


Abb. 108:

Kontaktkorrosion in einer Hausinstallation:  
Mischbauweise Cu-Zn-Leg – unleg. Stahl

## Häufige Schäden

Kontaktkorrosionsschäden werden durch die Paarung artverschiedener Metalle und ein großes Flächenverhältnis von Kathode zur Anode gefördert. Bei Anwendung von Isolierstoffen können Schäden auftreten, die auf ungenügende Berücksichtigung der Isolierstoffeigenschaften zurückzuführen sind.

## Kontaktkorrosion → wichtige Einflussgrößen, Vermeidung,

Elektrolytleitfähigkeit, Flächenregel, Form der i-U-Kurven, Isolierung.

### Vermeide:

- Elektrolytleitfähigkeit hoch →  $\Delta U$  klein →  $I_e$  groß (s. Abb.105)
- Großes Verhältnis Kathode : Anode → **Flächenregel**, s.o.

**Beachte**, falls unterschiedliche Werkstoffe (Metalle) nötig sind:

1. Nur Werkstoffe paaren, deren Korrosionspotentiale sich möglichst wenig unterscheiden.
2. Das großflächigere Teil muß aus dem unedleren, korrosionsanfälligeren Material bestehen.

Vollständige Verhinderung möglich wenn komplette elektrische Trennung (Isolation) der Metalle, s. Abb. 106.

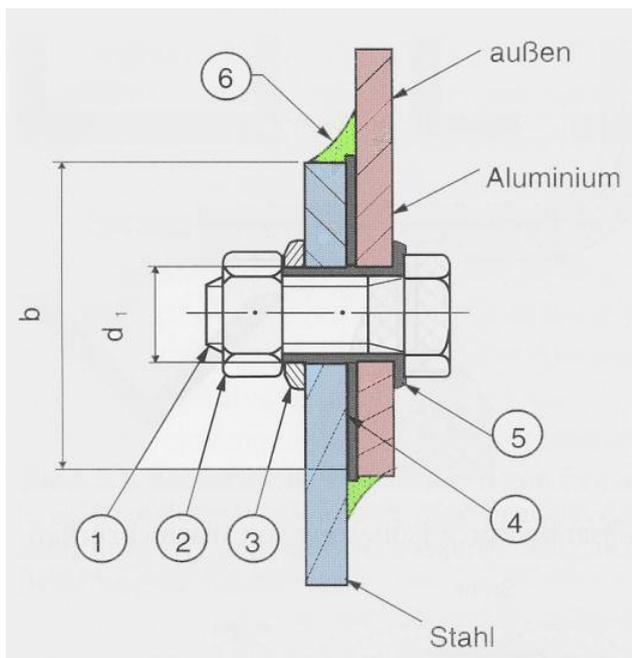


Abb. 109

Beispiel für korrosionssichere Schraubenverbindung:

- 1 verzinkte oder rostfr. Schraube
- 2 verzinkte oder rostfreie Mutter
- 3 Federring
- 4 Dichtscheibe aus Neopren
- 5 Kragenhülse aus Nylon
- 6 dauerelastische Dichtmasse

→

**Beachte:** Individuelle Prüf. nach DIN 50919 nötig, da Form der i-U-Kurven enormen Einfluss hat, s. Abb. 95.

#### 6.4.2.4.1 Selektive Korrosion (Kontaktkorrosion/2)

Die Mehrphasigkeit metallischer Werkstoffe kann funktionsbezogen angestrebt werden. Beispielsweise haben zweiphasige austenitisch-ferritische, nichtrostende Stähle einige Anwendungsvorteile gegenüber einphasigen austenitischen Stählen. Mehrphasigkeit kann allerdings in spezifischen Korrosionsmedien zu selektiver Korrosion führen, wie die nachstehenden speziellen Erscheinungsformen zeigen.

Bei der selektiven Korrosion handelt es sich um eine Kontaktkorrosion im Mikrobereich, die zwischen einzelnen, unterschiedlich beständigen Gefügephasen abläuft. Sie tritt auf:

- vor allem an Buntmetallen (Messing, Bronzen)
- hochlegierten Duplex-Stählen

Hier sind die Unterschiede in den chemischen Zusammensetzungen der Gefügephasen besonders hoch ⇒ große Potentialunterschiede.

Der Korrosionsangriff ist nur vermeidbar durch:

- eine hohe Korrosionsbeständigkeit der schwächsten Gefügephase (bei hochlegierten Werkstoffen),
- weniger aggressives Medium (niedrige Elektrolytkonzentration, niedrige Temperatur),
- bei manchen Werkstoffen läßt sich durch Lösungsglühen und rasches Abkühlen der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der Einzelphasen etwas ausgleichen.

#### □ Entzinkung des Messings:

Diese Korrosionsart stellt sich an zweiphasigen Kupfer-Zink-Legierungen (Messing) bevorzugt bei Zinkgehalten > 30 Mass.-% ein. In der Regel wird die (unedlere) Zn-reiche  $\beta$ -Phase herausgelöst, die (edlere) Cu-reiche  $\alpha$ -Phase wird kathodisch geschützt.

Nach erfolgtem Auflösen der  $\beta$ -Phase (CuZn-Mkr geht als Ganzes in Lösung) wird das darin vorhandene Kupfer wieder galvanisch abgeschieden. Cu scheidet sich wieder ab (Kathode → schwammartig), Zn (Anode) wird durch den Elektrolyten abgeführt. Die geometr. Form bleibt erhalten. Festigkeit ↓

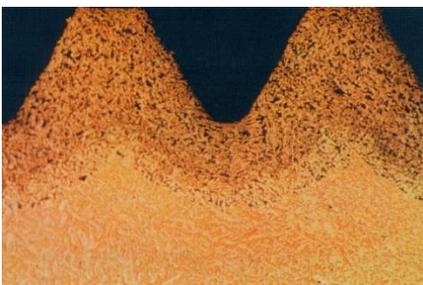


Abb. 110:  
Entzinkung an einem Cu-Zn-Gewinde

Bei eher lokalem Angriffsfortschritt spricht man von Pfropfenentzinkung, bei flächigem Angriff von Lagenentzinkung. Besonders erstere Variante kann zum Durchbruch führen.

Entzinkung kann in chloridhaltigen und sauren Elektrolyten auftreten. Feinkörnige Gefüge sind weniger anfällig als Gefüge mit größerem Korn.

Elektrolyte: Wasser (Meer-, Fluß-, Leitungs-); kann auch durch Lötmittelreste verursacht werden.

⇒ korrosionsträge (wetterbeständige) (Korten-)Stähle: 0,2% Cu + P ⇒ gleicher Mechanismus ⇒ Einbau des Cu-Niederschlags in die Oxidschicht

#### □ Spongiose (lat. spongius = Schwamm) =

Diese Korrosionsart stellt sich bei Grauguss mit Lamellengrafit als Folge der Ausbildung galvanischer Mikroelemente zwischen dem (edleren) Grafit/Zementit/Phosphid-Eutektikum und der (unedleren) ferritisch-perlitischen Grundmasse in sauerstoffarmen Angriffsmitteln (Böden, Wasser) ein. Hierbei

kommt es zum selektiven Auflösen der ferritisch-perlitischen Grundmasse; in der Folge findet ein Festigkeitsverlust des Bauteils statt

**Auftreten:** Tritt bei erdverlegten Rohren oder bei in Hohlkästen aufgehängten Brückenrohren auf. Dabei handelt es sich um eine Langzeitschädigung, die durch geringe Gehalte an Säuren oder Chlor im Erdreich, wie es in feuchten Gegenden, in Meeresnähe oder in der Nähe zu chemischen Betrieben vorkommt, unterstützt wird.

**Mechanismus:** wenn die Deckschicht („Gusshaut“) mangelhaft ausgebildet ist: Fe geht über in Rost ( $\text{FeOOH}$ ), das zurückbleibende Graphitgerüst („Graphitierung“) + Phosphideutektikum bilden die Kathode; Ferrit + Perlit bilden die Anode, d.h. werden aufgelöst  $\Rightarrow$  Gewicht  $\downarrow$ , Form bleibt erhalten; Farbe = schwarz-grau)  $\Rightarrow$  Festigkeit  $\rightarrow 0$  (mit dem Messer schneidbar)!

Elektrolyte: Salzlösungen, schwache Säuren, saures Erdreich, gipshaltiger Lehm boden,  $\text{O}_2$ -armes Tiefenwasser

#### Schadensfälle:

Graphitierung (Spongiose) an Kreiselpumpen aus Grauguss.

Beide folgenden Bilder zeigen stark geschädigte Laufräder aus Grauguss, bei denen sich innerhalb von einem Jahr eine weit fortgeschrittene Graphitierung entwickelt hat. In beiden Fällen löste ein Abfall des pH-Wertes durch organische Säure diese selektive Korrosion aus.



Abb. 111:  
stark graphitisiertes Laufrad



Abb. 112:  
durch Graphitierung verursachte Zerstörung  
der Deckscheibe

#### ❑ Entaluminierung

Diese Korrosionsart stellt sich an zweiphasigen Aluminium-Kupfer-Legierungen (Aluminiumbronze) bevorzugt bei Aluminiumgehalten  $< 5$  Mass.-% ein. In der Regel wird die (unedlere) Al-reiche  $\beta$ -Phase herausgelöst, die (edlere) Cu-reiche  $\alpha$ -Phase wird kathodisch geschützt. Diese Korrosionsart setzt im Allgemeinen einen aggressiven Elektrolyt voraus, kann jedoch auch im Kontakt mit verunreinigtem Feuchtdampf auftreten.

Nach dem Auflösen der  $\beta$ -Phase wird das darin vorhandene Kupfer galvanisch wieder abgeschieden. Durch Vermindern des tragenden Querschnitts kann es zum mechanischen Versagen des betroffenen Bauteils kommen.

#### ❑ Ferritkorrosion und Austenitkorrosion

In austenitisch-ferritischen, nichtrostenden Stählen liegen funktionsbezogen zwei Gefügephasen unterschiedlicher Zusammensetzung im Kontakt miteinander vor. In Ausnahmefällen kann es in spezifischen Elektrolyten zur Bildung von Mikroelementen als Folge dieses Kontaktes und zum selektiven Abtrag einer Phase im Mikrobereich kommen. Diese Korrosionsart erstreckt sich auf den gesamten,

vom Elektrolyt benetzten Oberflächenbereich des Werkstoffs. Die mechanische Festigkeit des Werkstoffs wird durch diese Schadensart beeinträchtigt.

#### ❑ **$\delta$ -Ferrit-Korrosion**

In austenitischen, nichtrostenden Stählen ist das Vorhandensein von einer geringen Menge von  $\delta$ -Ferrit erwünscht, weil dadurch beim Schweißen die Neigung zur Heißrissbildung vermindert wird. Diese in die austenitische Matrix eingelagerte Phase kann von spezifischen Elektrolyten selektiv angegriffen werden. Dies führt zum Versagen technischer Systeme, wenn der  $\delta$ -Ferrit nicht inselförmig, sondern als durchgehender Saum parallel zur Schweißnaht in der Matrix eingelagert ist.

#### ❑ **Korrosion als Folge unerwünschter Werkstoffheterogenitäten**

Herstellungsbedingte Heterogenitäten bei an sich homogenen Werkstoffen sind unerwünscht, da sie in spezifischen Elektrolyten zu selektiver Korrosion führen können. Hierbei handelt es sich zumeist um die Auswirkung von herstellungs- oder beanspruchungsbedingten Elementkonzentrationsgradienten im Gefüge. Bei bestimmten Werkstoffen, z. B. Aluminium-Magnesium-Legierungen, werden Korngrenzenausscheidungen direkt angegriffen.

#### ❑ **Seigerungskorrosion**

Bedingung für das Auftreten dieser Korrosionsart sind in Ebenen parallel zur Oberfläche ablaufende Entmischungsvorgänge im Werkstoffinneren während des Herstellungsprozesses (Seigerungen). Diese und die sich in ihrer Folge ergebenden Ausscheidungen sind die Voraussetzung für die Entstehung von galvanischen Mikroelementen bei einem Kontakt mit spezifischen Elektrolyten. Um diese Mikroelemente zur Wirkung kommen zu lassen, muss allerdings der Querschnitt freigelegt werden, da sich diese Entmischungsvorgänge nicht an den Oberflächen abspielen. Der Korrosionsfortschritt erfolgt also von Schnittflächen ausgehend in Richtung der Zeilen parallel zur Oberfläche.

#### **Mechanismus**

Voraussetzungen für das Auftreten aller Arten der selektiven Korrosion sind immer Inhomogenitäten im Gefüge der metallischen Werkstoffe. Diese wirken im Korrosionssystem als galvanische Mikroelemente, in denen die unedleren Bereiche vorzugsweise aufgelöst werden.

#### **Einflussgrößen**

Neben der chemischen Zusammensetzung des korrosiven Mittels bestimmen Zusammensetzung, Größe und Verteilung der korrosionsanfälligeren Gefügebestandteile oder Werkstoffbereiche das Ausmaß der selektiven Korrosion. Diese Gefügebestandteile oder Werkstoffbereiche liegen entweder im Werkstoff stets vor oder entstehen bei der Verarbeitung, z. B. durch Wärmebehandlung, mechanisches Bearbeiten, Schweißen.

#### **Konstruktive und fertigungstechnische Maßnahmen**

Die wesentliche Maßnahme gegen das Auftreten von selektiver Korrosion sind die geeignete Wahl und Verarbeitung der Konstruktionswerkstoffe.

Zur Verminderung interkristalliner Korrosion ist die Wärmebehandlung auf den Werkstoff abzustimmen, damit die geschilderten Veränderungen an den Korngrenzen (Ausscheidungen) vermieden werden. Neben jeder Art von Glühung sind auch alle anderen Fertigungsverfahren zu beachten, die mit Wärmeeinwirkung verbunden sein können, z. B. Löten, Schweißen, Umformen. Außerdem ist die Betriebstemperatur und ihre Einwirkdauer auf die Bauteile zu berücksichtigen.

### 6.4.2.5 Mikrobiell beeinflusste Korrosion (MIC)

MIC - (Microbially Influenced Corrosion) auch „Biofouling“ genannt, tritt meist in stagnierenden oder langsam fließenden, biozidfreien Wässern auf. Bei nicht zu hohen Temperaturen können Mikroorganismen an der vom Wasser berührten Werkstoffoberfläche haften. Durch Wachstum und Vermehrung kommt es dabei über einzelne Ansiedlungen zur Bildung eines primären Films bis zu einem makroskopischen Bewuchs. Ähnliche Vorgänge können auch in Erdböden ablaufen.

Im Prinzip können alle Werkstoffe durch mikrobiologische Vorgänge geschädigt werden. Die Erscheinungsformen sind daher derart vielfältig, dass spezifische Formen nicht angegeben werden können. Beschränkt auf metallische Werkstoffe kann im wesentlichen Flächenkorrosion, Loch- und Muldenkorrosion, Spaltkorrosion, aber unter gewissen Umständen auch Spannungsrisskorrosion beobachtet werden.

→ MIC tritt bei fast allen technisch eingesetzten Werkstoffen [Fe-, Al-, Cu-, Ni-Legierungen sowie Nichtmetallen (Glas, Keramik, Metalle und Polymere)] auf, da Biofilme nahezu allgegenwärtig sind  
→ schätzungsweise 20 % aller Korrosionsschäden werden durch MIC (mit-) verursacht.

#### Mechanismus:

Besiedelung technischer Oberflächen (Biofilmbildung) durch:

Bakterien, Algen, Pilze ⇒ Biofilm [gelartige, schleimige Grundmasse (**EPS = Extrazelluläre Polymere Substanz**) mit eingebetteten Mikroorganismen]

Die auftretende Korrosion hat thermodynamisch die bekannten Grundlagen, s.o. Die Mikroorganismen beeinflussen den Korrosionsvorgang durch ihren Stoffwechsel.

Dort, wo sie wachsen, verändern sie lokal den pH-Wert (nachgewiesene Veränderungen bis zu pH 2!), das Redoxpotential, die Konzentration an Sauerstoff und gelösten Salzen, d.h. die Parameter, die aus (elektro-) chemischer Sicht für Korrosion verantwortlich. Dies führt zur Verschiebung des freien Korrosionspotentials, was wie in Abb.113 + 114 zu sehen, z.B. zu Lfr führen kann:

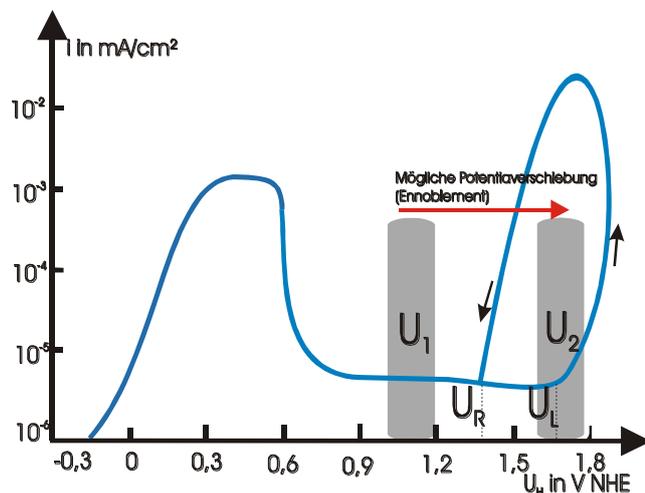


Abb. 113:

- $U_1$ : freies Korr.pot. ohne Biofilm
- $U_2$ : freies Korr.pot. mit Biofilm
- $U_L$ : Lochbildungspotenzial
- $U_R$ : Repassivierungspotenzial

Für den Einsatz von nichtrostenden Stählen ist es entscheidend, dass das freie Korrosionspotential nicht in dem Bereich einer Lochfraßgefährdung, d.h.  $U > U_R$  in Abb. 113 liegt, bzw. dass die Stähle nicht in diesen Bereich hinein polarisiert werden. Genau dies bewirken jedoch die Mikroorganismen in bestimmten Biofilmen. Abb. 114 zeigt hierzu die Veränderung des freien Korrosionspotentials einer Probe aus nichtrostendem Stahl in einer mit Bakterien aus einer schadhaften Rohrprüfanlage angeimpften Prüflösung im Vergleich mit einer nicht angeimpften Lösung. Zusätzlich ist auch die Potentialkurve von angeimpftem Rheinwasser dargestellt.

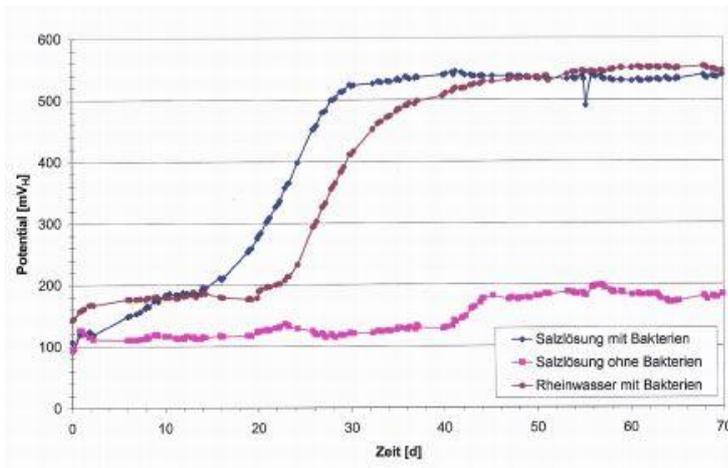


Abb. 114:  
Einfluß des Mediums und des Animpfmateri- als auf den Potentialanstieg

In den angeimpften Prüflösungen findet eine Besiedelung der Metalloberfläche mit Biofilm statt und nach einer kurzen Inkubationszeit steigt das freie KorrosionsPotential an. Ausgehend von einem Potential, wie es in einem sterilen Medium mit gleicher Zusammensetzung vorliegen würde, erhöht sich das Potential innerhalb weniger Tage sehr stark, um sich auf einem deutlich höheren Niveau wieder zu stabilisieren.

Die durch MIC verursachten Schäden nehmen deutlich zu. Die Details der Ursachen sind noch weitgehend unbekannt, weil die analytischen Nachweise schwierig sind. Einige der Spezies sind vermutlich noch gar nicht mit der Laborwissenschaft in Kontakt gekommen.

### Einflußgrößen

Das Korrosionsverhalten hängt ab von: (Pfeilrichtung bedeutet Verschlechterung)

<input type="checkbox"/> T, pH-Wert	<input type="checkbox"/> O <sub>2</sub> -Gehalt
<input type="checkbox"/> Konvektion	<input type="checkbox"/> Lichtverhältnisse
<input type="checkbox"/> Gehalt an Anionen und Kationen	<input type="checkbox"/> organische Substanzen, Mikrobiologie

- ⇒ Laborversuche nur eingeschränkt aussagefähig, da Korrosionsverhalten in jedem Meer, Fluß- oder Kühlwasser anders
- ⇒ Versuche vor Ort...

Durch Bewuchs kann auch der Zutritt von Sauerstoff verlangsamt oder die Bildung von Deckschichten unterstützt werden.

### MIC tritt auf in:

- ,
- ,
- ,

### Folgen:

Korrosion ,

- ⇒ auch ohne el.chem. Wirkung können Schäden auftreten:
  - Kurzschluss bei Leiterbahnen (Chips),
  - Behinderung des Wärmeübergangs bei Wärmetauschern,

- Erhöhung des Fließwiderstandes bei Schiffen,
- Nahrungsmittelindustrie (Verunreinigungen)

### Schadensfälle:

**Beispiel 1:** Kühlwasserkreislauf ( $T < 50\text{ °C}$ ) aus rostfreiem (passivierbarem) Stahl: Korrosionsschäden unter Biofilm obwohl der Stahl unter den gegebenen Bedingungen normalerweise beständig ist. Nach Übertragen des Biofilms auf andere Stellen korrodierten diese ebenfalls.

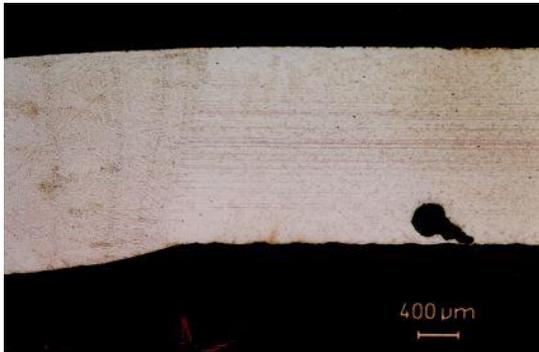


Abb. 115:  
Lochfraß in einem rostfreien Stahl; hell: Metall, dunkel: Einbettmasse



**Beispiel 2:** Kreiselpumpe aus Grauguss

Abb. 116  
Weit fortgeschrittene Graphitierung an einer in einem Kühlwasserkreislauf eingebauten Reservepumpe nach 4 Jahren → völlig graphitierter Überrest des Laufrades. (MIC + Erosion, s.u.)

Starke Belagbildung durch Mikroorganismen, wodurch sich durch Sauerstoffabschluß der Oberflächen und säurebildende Bakterien ideale Bedingungen zur Entwicklung einer Graphitierung ergaben. Die parallel eingebaute, baugleiche und im Dauerbetrieb arbeitende Betriebspumpe wies nach 4 Jahren keine nennenswerten Schäden auf.

### Beispiel 3:

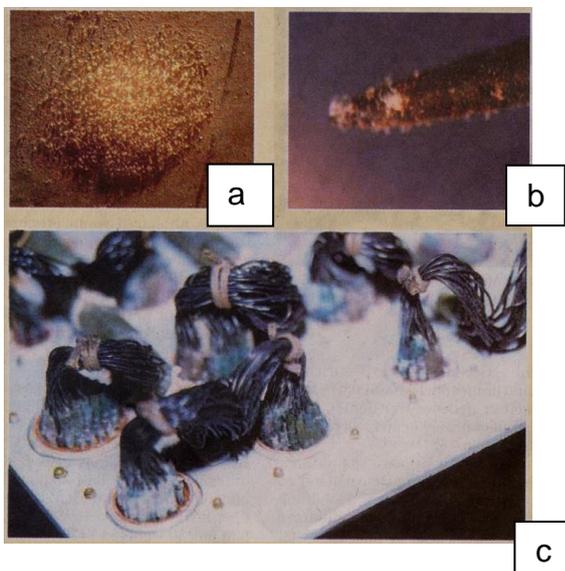


Abb. 117:  
Mikroorganismen greifen Ti an (a) zerfressen die Nadel eines Brandsensors (b) und beschädigen Kabelverbindungen (c, Kunststoff)

**Beispiel 4:** Mikroorganismen erzeugen  $H_2SO_4$  durch Oxidation von  $H_2S$  mit Hilfe von Luftsauerstoff  
 ⇒ Betonkorrosion:  $CaSO_4$ -Bildung, s. Folie in VL (kein Metall).

**Beispiel 5:** Meerwasser: Dort können sich pflanzliche u./o. tierische Organismen an der Werkstoffoberfläche ansiedeln. Je nach deren Aufbau und Stoffwechsel kann die Korrosion gefördert oder vermindert werden.

**Beispiel 6:** Anaerobe Fäulnisprozesse, die z. B. zu  $NH_3$ -Bildung führen, können bei Kupfer zu Spannungsrisskorrosionsbildung führen.

**Weitere häufige Schadensbereiche:** Rohrleitungen, Kühlkreisläufe, Kühltürme, Wasser- und Öltanks sowie Einrichtungen der Offshore Öl- und Gasgewinnung.

**Spez. Problematik:** Meeresbewuchs auf Schiffskörpern. Führt primär zur Erhöhung des hydrodynamischen Widerstandes (bis zu 40 %) ⇒ ca. 72 Mio. t Mehrverbrauch an Kraftstoff. Bisherige Lösung: Biozide (z.B. Tributylzinn = TBZ) werden in Beschichtung des Schiffskörpers eingearbeitet ⇒ „Anti-fouling“-Schichten. Lösen sich dann langsam im Meerwasser! Zusätzlich: Regelmäßige (max. 5 a) Reinigung des Schiffskörpers (Roboter...).

Andere Lösungen werden untersucht: US, Ionisierung des Meerwassers, oberflächenenergiearme Beschichtungen auf Silikonbasis ⇒ leicht zu säubern, evtl. selbstreinigend.

(Kreiselpumpen sind neben einwirkenden korrosiven, thermischen und abrasiven Einflüssen besonders starken Belastungen durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten und mechanischen Kräften ausgesetzt. Daher sind sie, verglichen mit statischen Anlagekomponenten, weitaus stärker gefährdet.

Dies gilt nicht nur für Chemienormpumpen, sondern auch für scheinbar harmlose Einsatzfälle wie beispielsweise zur Förderung von Trinkwasser und Brauchwasser.

Die häufigste, bei Kreiselpumpen anzutreffende Korrosionsart ist die Erosionskorrosion, s.u.).

### Gegenmaßnahmen:

Edlere Werkstoffe, regelmäßiges Säubern (z.B. mechanisch )

lebensfeindliches Milieu schaffen aber: Biozide + Antibiotika nicht nachhaltig wirksam

Oberflächenbehandlung:

- Vermeiden des Anhaftens, z.B. durch „Nano-Layers“
- Aufbringen bestimmter organischer Stoffe, die verhindern, dass sich weitere Zellen ansiedeln („Footprint-Effekt“, s. auch Lit. auf homepage, s.u.)

### Ergänzung:

Beispiele von Mikroorganismen: sulfat-, ammonium- und nitrid-reduzierende Bakterien, aerobe- und mesophile Bakterien, Thiobacillen, Ammoniak- und Säurebildner, Eisen- und Manganoxidierer etc.

Mechanismus: evtl. Nutzung der Potentialdifferenz oder Oberflächenenergie an der Phasengrenze als Energiequelle für Stoffwechselaktivitäten der Bakterien.

Bakterien sind allgegenwärtig (und damit auch MIC), denn es gibt:

thermophile	bis 116 °C		
kryophile	< - 10 °C		
barophile	bis 1000 bar	(Erdölborungen)	
holophile	bis 210 bar (Osmot.)	(Salinen → rötlich)	

acidophile	pH < 0 und > pH 13		
aerobe	mit O <sub>2</sub>		
anaerobe	leben ohne O <sub>2</sub>		

(Redox-Pot.: anaerob: -450 – 60 mV, aerob: 60 mV – 850 mV)

sehr komplexes Gebiet, bisher nur teilweise erforscht s. auch [hier](#).

Weitere Unterlagen:

„Korrosion durch Mikroorganismen“, Spektrum der Wissenschaften 07/98, S. 108 ff.

„Bekämpfung bakterieller Biofilme“, Spektrum der Wissenschaften 12/01, S. 58 ff. Diesen Aufsatz finden Sie leicht bearbeitet auch unter dem Titel „[Biofilme](#)“ auf meiner Homepage unter „Aufsätze“. Der Korrosionsaspekt ist dabei nur einer von vielen bei der Wirkung von Biofilmen → interessant, auch in Bezug auf ihren Körper...!

Weiterhin finden Sie 2 Aufsätze, 1 Werbeprospekt und einen Vortrag der 3-Länder-Korrosionstagung „Mikrobiell beeinflusste Korrosion“ als mp3-file auf meiner [homepage](#).

### **Schutz vor MIC: Beispiel → Keramik-Polymer-Beschichtung mit Breit-Band-Biozid**

→ Korrosionsschutz durch Oberflächentechnik (aus Firmenprospekt)

Keramik-Polymer-Beschichtung mit Breit-Band-Biozid Ceram Kote ist eine hochresistente Innenbeschichtungen für Tanks zur Lagerung von Rohöl sowie allen Sorten von Kohlenwasserstoffen mit einem Langzeitschutz gegen Mikroben-induzierte Biokorrosion (MIC) entwickelt.

Die unter Ausschluss von Luft/Sauerstoff eintretende anaerobe Korrosion wird durch Sulfat-reduzierende Bakterien (SRB) hervorgerufen. Erwiesenermaßen bewirkt die anaerobe Biokorrosion im Vergleich zur atmosphärischen Korrosion eine 10-fach höhere Oxidationsrate. Die Bakterien bilden dabei im Bodenbereich des gefüllten Tanks Biofilme, welche sich rasant ausbreiten und durch die Anreicherung von interbakteriellen Abbauprodukten den besiedelten Untergrund zerstören. Die SRB siedeln sich vorrangig als tuberkelförmige Kolonien in zirkulationsarmen Nischen an. Optimale Gegebenheiten finden sie in Rissen, Spalten und Poren der Tankbeschichtung im unteren, gefüllten Teil des Tanks.

Zur Aufrechterhaltung ihres Sauerstoff-unabhängigen Stoffwechsels produzieren die SRB giftigen Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S). Ausgelöst wird die Biokorrosion durch das Enzym Hydrogenase, welches die SRB absondern. Dieses Enzym baut den schützenden Wasserstoff-Film auf der Eisenoberfläche des Tanks ab. Gleichzeitig findet eine Reihe von RedOx-Vorgängen statt, bei denen Eisen(II)sulfid entsteht, welches eine schwarze Kruste um den Rosttuberkel bildet. Durch weitere physikalisch-chemische Reaktionen wird selbst hochwertiger Stahl zersetzt.

Eine Tankinnenbeschichtung schützt zeitlich begrenzt gegen den Einfluss des Biofilms. Jedoch entstehen in jeder Beschichtung durch Druck- und Zugspannungen infolge von Temperaturgradienten oder durch mechanische Belastung alterungsbedingte Risse im Nano- und Mikrometerbereich, die einem Angriff der SRB nicht mehr standhalten können.

In diesen Mikrorissen dringen die Bakterien bis zum Substrat vor. Durch ihre Stoffwechselprodukte (Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure und Salpetersäure) entsteht die sogenannte Biokorrosion, welche gegenüber herkömmlicher Korrosion eine 10-fach höhere Oxidations-Rate aufweist. Rosttuberkel und daraus resultierender, rasch fortschreitender Lochfraß sind die Folge, s. auch folgende Abb.

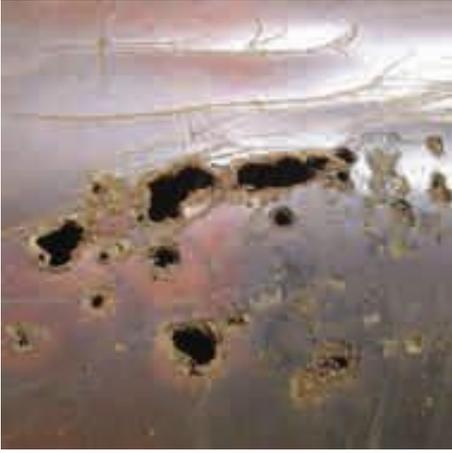


Abb. 118:  
Lochfraß, ausgelöst durch anaerobe Biokorrosion



Abb. 119:  
Fortgeschrittene anaerobe Korrosion durch SRB



Abb. 120:  
Betonauswaschungen durch chemischen Angriff des im Bodenbereich eines Tanks entstehenden Schwefelwasserstoffs

### **Auswirkungen:**

Das Phänomen „biogener Lochfraß“, der auf den ersten Blick wie gewöhnlicher Rost aussieht, führt zur Verkürzung der Lebensdauer von Tankanlagen, verbunden mit Energieverlust und Stillstandzeiten bis hin zum Totalausfall. Experten-aussagen zufolge sind 20 % aller korrosionsbedingten Kosten auf mikrobielle Materialzerstörung zurück zu führen. Bei der CeramKote-Schutzbeschichtung ist ein Breit-Band-Biozid in nanokristalliner Form mit Keramikfüllstoffen in einer Polymermatrix kombiniert. Nach dem Aufbringen der Tankinnenbeschichtung bleibt der biozide Wirkstoff zunächst in der Polymermatrix fest verkapselt, so dass die beschichtete Oberfläche vorerst nicht antibakteriell aktiv und daher physiologisch unbedenklich ist. Aufgrund erwähnter Effekte (Alterung, temperaturbedingte Spannungen, mechanische Belastungen) bilden sich Mikrorisse in der Beschichtung. Erst dann werden durch das Aufbrechen der lokalen Oberfläche nur im Riss die Biozid-Kristalle freigelegt und entfalten ihre Wirkung entlang der Flächen im gesamten Mikroriss.

Durch den bestehenden Depot-Effekt ist lang anhaltender biozider Korrosionsschutz gegen anaerobe Bakterienstämme in den Mikrorissen gegeben. Somit wird Lochfraß gezielt und langfristig verhindert, s. Abb. 121.

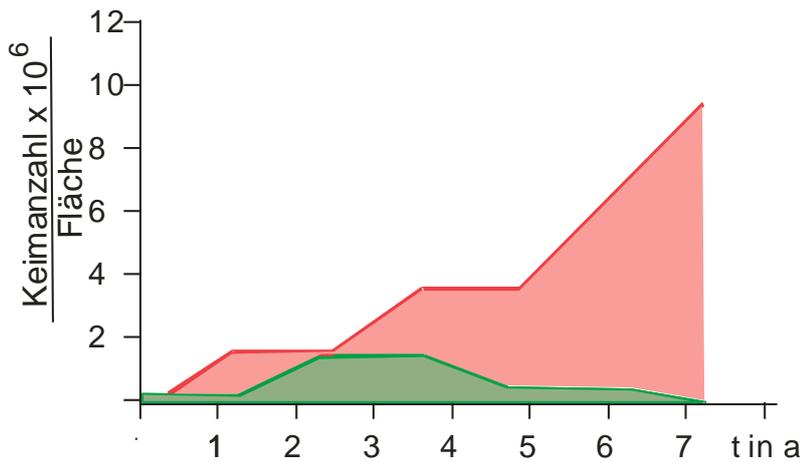


Abb. 121: Keimzahl ohne und mit Ceram-Kote-Beschichtung als f(t)

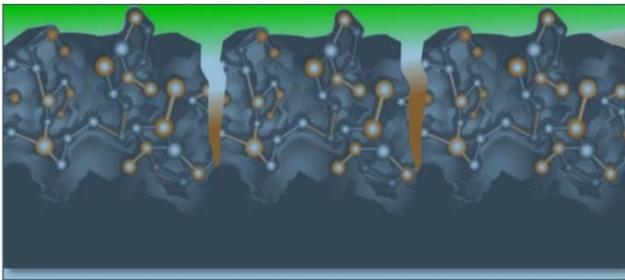


Abb. 122: Wirkungsweise der patentierten Keramik-Polymer-Beschichtung

Sobald Mikrorisse in der Beschichtung entstehen, werden die Biozid-Kristalle gesprengt und entfalten ihre Wirkung im gesamten Riss. Die SRB werden vor der Ansiedelung abgetötet. Der Depot-Effekt der speziellen Biozid-Kristalle gewährt lang anhaltenden bioziden Schutz ohne merkliche Auswaschungen

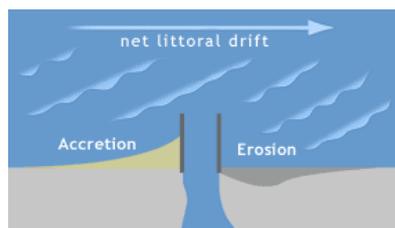
#### Produktvorteile (laut Hersteller)

- höchstmöglicher Korrosionsschutz (?)
- überragende Haftung
- extreme Abriebfestigkeit
- hohe Schlagfestigkeit
- sehr gute Biegeflexibilität
- 100 % lösemittelfrei
- exzellente Chemikalien- & Wärmebeständigkeit
- direkte Anwendung auf Stahl, Edelstahl, Beton
- hohe Applikationskostensparnis
- einfachste Verarbeitung
- einfachste Reparatur
- extreme Lebensdauer

#### Anwendungsgebiete

- Tanks für Erdöl, Kohlenwasserstoffe, Chemikalien
- Behälter für Trinkwasser & Lebensmittel
- Spezielle Tanks für Harnstoffe (Ad-Blue), Bio-Öle
- Biogas-Fermenter
- Faultürme
- Produktionsbehälter aller Art
- Abwasserbehälter
- Brücken und Stahlbau
- Rohrleitungen und Pipelines
- Schwimmbadfilter
- Maritime Bauwerke z.B. :
  - Schiffe und Offshore Plattformen
  - Tanks und Behälter für Schiffe
  - Spundwände und Hafenanlagen
  - On- und Offshore Anlagen und Strukturen
  - Jetties (Hafendamm, Anlegesteg, s. Abb.) und Verladebojen

Abb. 123: „Jetties“



## Anwendungsbeispiele:



Abb. 124:  
Lagertanks für Transformator-Öl, Innen- und Außen-  
beschichtung



Abb. 125:  
Entgasungstank, Gas-Raffinerie, Innenbeschichtung



Abb. 126:  
Kondensat-Abscheider, Gas-Raffinerie, Innenbeschich-  
tung



Ähnliche Problematiken können in Biogasanlagen auf-  
treten:

Abb. 127:  
Biogas-Fermenter, Innenbeschichtung Betonboden ge-  
gen SRB-Bakterien

**Beispielbericht:** Bakterien greifen Eisen an (aus vdi-n 02.03.04)

Die Auflösung von Eisen durch Mikroorganismen ist ein komplexer elektrochemischer Prozess. Dieser macht sich nicht so sehr als flächige Korrosion, sondern eher als Lochfraß bemerkbar und kann in Pipelines kostspielige Schäden verursachen. Hauptverursacher sind so genannte sulfatreduzierende Bakterien.

Bei diesen Bakterien gibt es genau genommen zwei Korrosionsmechanismen, berichten die Max-Planck-Forscher. Der eine Korrosionsmechanismus führt dazu, dass die Bakterien das in natürlichen Wässern häufige Sulfat zu Schwefelwasserstoff reduzieren. Diese faulig riechende, aggressive und giftige Substanz greift in der Folge das Eisen an.

Der zweite Korrosionsmechanismus ist weniger erforscht: Sulfatreduzierende Bakterien verwenden nämlich auch Wasserstoffgas, um Sulfat zu reduzieren. Weil sich auf Eisen in Wasser langsam Wasserstoffgas als Produkt bildet, wurde lange angenommen, dass dessen Verbrauch durch die sulfatreduzierenden Bakterien die Auflösung des Metalls im Wasser beschleunigt. "Im Falle der Biokorrosion von Eisen ist diese Vorstellung offensichtlich aber nicht haltbar", berichten die Forscher. Alles spricht dafür, dass sie im engen Kontakt mit dem Eisen diesem direkt Elektronen entziehen. Der Elektronenentzug aus Eisen bedeutet Korrosion.

Unbekannt ist aber weiterhin noch, wie ein Elektronenfluss zwischen Eisen und Bakterienzellen zustande kommt. "Wenn man die Biochemie versteht, wird man auch gezielter forschen können, um Schutzmaßnahmen zu entwickeln", berichten die Experten.

### Korrosionsarten/Normen

#### **allgemein:**

**Korrosionsarten, Begriffe ...**

#### **Normen (Auswahl):**

**DIN 50900, T1-3**

#### **elektrochemisch: (bisher)**

<input type="checkbox"/> <b>Spaltkorrosion</b>	<b>DIN ( - )</b>
<input type="checkbox"/> <b>Lochkorrosion (Lfr)</b>	<b>DIN 50918</b>
<input type="checkbox"/> <b>interkristalline Korrosion (IK)</b>	<b>DIN 50914, SEP1877</b>
<input type="checkbox"/> <b>Kontaktkorrosion</b>	<b>DIN 50919</b>
<input type="checkbox"/> <b>selektive Korrosion</b>	<b>DIN 50914, DIN 50921</b>
<input type="checkbox"/> <b>Korrosion durch Mikroorganismen</b>	<b>DIN ( - )</b>

#### **elektrochemisch + mechanisch (im Folgenden)**

<input type="checkbox"/> <b>Spannungsrißkorrosion (SprK)</b>	<b>DIN 50922, DIN 50915</b>
<input type="checkbox"/> <b>Schwingungsrißkorrosion (SchwrK)</b>	<b>DIN ( - )</b>
<input type="checkbox"/> <b>Reibkorrosion (Passungsrost)</b>	<b>DIN 51802</b>
<input type="checkbox"/> <b>Wasserstoffversprödung</b>	<b>DIN 50969</b>
<input type="checkbox"/> <b>Erosion, Kavitation</b>	<b>EN ISO 8044</b>

## 6.5 Korrosion durch elektrochemische + mechanische Belastung

### 6.5.1 Spannungsrißkorrosion (SprK)

#### □ Spannungsriß-Korrosion (SprK)

Rißbildung durch gleichzeitiges Einwirken eines Angriffsmittels und einer Zugspannung. Rißstart mechanisch.

Die Spannungsrissskorrosion wird von allen örtlichen Korrosionsarten am meisten gefürchtet, weil sie schnell zur Werkstoffzerstörung führt. Unter der gleichzeitigen Einwirkung von Zugspannungen in oberflächennahen Bereichen eines Bauteils (Schweißnähte, Kratzer, Riefen etc.) und korrosivem Medium wird Rissbildung hervorgerufen. Sie läuft häufig ohne messbaren Materialabtrag und ohne sichtbare Korrosionsprodukte ab, so dass der Korrosionsbeginn und der Korrosionsfortschritt sich häufig jeglicher Kontrolle entziehen. Das kennzeichnende Erscheinungsbild von Spannungsrissskorrosion sind die je nach Angriffsmittel und Legierungssystem inter- oder transkristallinen, verformungslosen Risse, die mehr oder weniger verzweigt senkrecht zur Hauptnormalspannung in den Werkstoff hineinlaufen. Der Rissverlauf kann gelegentlich auch an der Oberfläche schon verzweigt sein, s. Abb. 130).

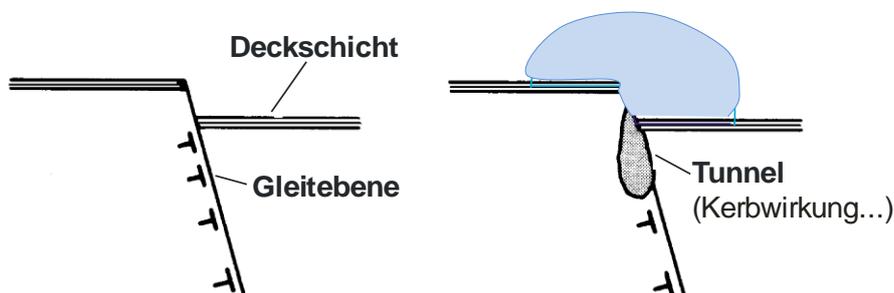


Abb. 128: möglicher Mechanismus zur Entstehung von SprK an Deckschichten

Anodische SprK tritt bei Unterbrechung der schützenden Deckschicht (i.A. Passivschicht) auf. An Versetzungsaustrittspunkten kommt es zur Tunnelbildung → die Spitze bildet die Anode (Metallauflösung + Ansäuerung (Hydrolyse) +  $\text{Cl}^-$ -Anreicherung), passive Oberfläche = Kathode (→ s. auch Lfr- und Spaltkorrosion).

Kathodische SprK wird durch atomaren H (z.B. bei kathodischer Polarisation oder...) hervorgerufen → HISC (Der H diffundiert schnell ein und kann bei gleichzeitiger Wirkung von Zugspannung (auch  $< R_p$ ) zur Versprödung und Rißbildung führen, s. auch H-Versprödung, Abb. 138, 139).

**Besonders gefährdet** sind ferritische Stähle mit  $HV > 240$  und Schweißverbindungen! Die meisten Schadenfälle sind an Standartausteniten (18/10 CrNi oder 17/12/2 CrNiMo durch Produkte mit  $c_{\text{Cl}^-} \leq 100$  ppm aufgetreten).

**Erscheinungsform:** trans- oder interkristalline SprK tritt bei Stählen (bei Austeniten i.A. im sensibilisierten Zustand), aber auch bei Ti, Zr und Kunststoffen. auf!



Abb. 129:

Nitridinduzierte SprK an einem Cu-Rohr

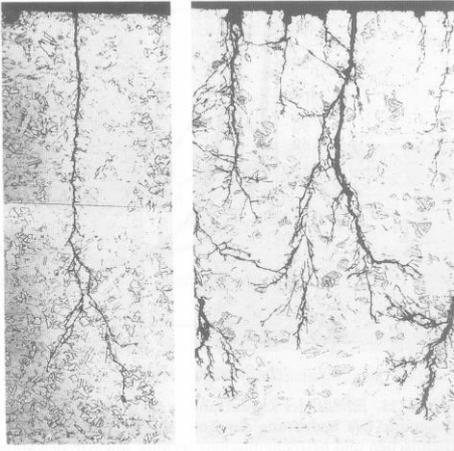


Abb. 130

SprK an austenitischen CrNi-Stählen:

Links: niedrige mech. Nennspannung

Rechts: hohe mech. Nennspannung

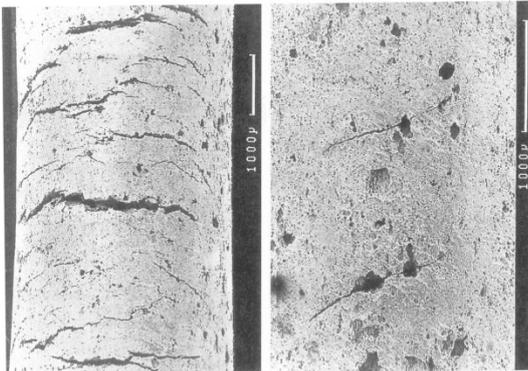


Abb. 131

Lochfraßinduzierte SprK an einem Befestigungsteil einer  
Decke eines Hallen-Mineralbades\*

Werkstoff: X5CrNi18-10 (V2A), Werkstoff-Nr. 1.4301,  
[auch bei 1.4571 (V4A) und 1.4306]

(\*SprK im Hallenbad: Bildung von Me-Chloriden. Diese nehmen Luftfeuchtigkeit auf, was zu Elektrolytfilmen mit extrem hoher  $\text{Cl}^-$ -Konzentration führen kann. Dann auch SprK bei 20 – 30 °C !!! Ist die Luftfeuchtigkeit zu niedrig, bleibt das Salz trocken, ist sie zu hoch wird der Elektrolyt verdünnt).

**Einflußgrößen** sind werkstoffspezifisch, u.a.: Werkstoffzusammensetzung und -zustand, Medium (insbesondere  $\text{Cl}^-$ -haltige und stark alkalische Lösungen bei austenitischen CrNi-Stählen),  $\sigma$  (auch Eigen- $\sigma$ ),  $\varepsilon$ , T etc.

Weitere Schadensbeispiele:



Abb. 132:

Interkristalline SprK eines C-armen Betonstahles in einer  $\text{NO}_3^-$ -haltigen Decke eines Viehstalles



Abb. 133:

SprK kann bei allen (!) metallischen Werkstoffen auftreten, z.B. bei tief-gezogenen Messinghohlkörpern [hier durch innere Spannungen + Anionen (Nitrationen aus Dünger)]

**Einflußgrößen** sind werkstoffspezifisch, u.a.: Werkstoffzusammensetzung und -zustand, Medium (insbesondere  $\text{Cl}^-$ -haltige und stark alkalische Lösungen bei austenitischen CrNi-Stählen),  $\sigma$  (auch Eigen- $\sigma$ ),  $\varepsilon$ , T etc.

### Vermeidung von SprK (Auswahl):

- Konzentration↓ des spezifischen Mediums, primär  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $(\text{NO}_3^-)$
- Werkstoff in nicht sensibilisiertem Zustand einsetzen,
- Spannung↓, (auch Eigen- $\sigma$ )
- $T$ , z.B.  $< 50\text{ }^\circ\text{C}$  (außer bei extrem hoher  $\text{Cl}^-$ -Konzentration)
- Vermeidung von best. Metallchloriden + best. Luftfeuchtigkeit
- % Ni↑
- Druck- $\sigma$  in Oberfläche (Kugelstrahlen, Rollen...)

### Schwingungsrißkorrosion (SwrK):

Tritt auf bei gleichzeitiger Einwirkung von mechanischer Wechselbeanspruchung und Korrosion. Es tritt eine (meist) transkristalline Rissbildung ein. Bei nichtrostenden Stählen unterscheidet man zwischen Schwingungsrissskorrosion im Aktivzustand und Schwingungsrissskorrosion im Passivzustand. Befindet sich die Oberfläche im aktiven Zustand, tritt eine Vielzahl von Rissen auf; die Bruchfläche ist in der Regel zerklüftet. Verharrt die Metalloberfläche im passiven Zustand, so entsteht im Allgemeinen ein einzelner Anriss, der zum Bruch führt (glatte Bruchfläche mit Schwingungstreifen). Die Intensität der Schwingungsrissskorrosion nimmt mit abnehmender Lastwechselfrequenz im Allgemeinen zu, bei hohen Frequenzen nähert sich das Schadbild dem eines reinen Ermüdungsbruches.

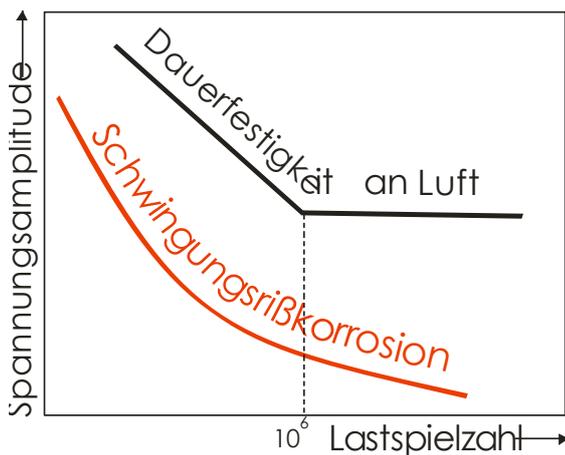


Abb. 134: Vergleich von Wöhler-Kurven (schematisch)

### Mechanismus:

Risse durch In- und Extrusionen der Gleitbänder( $\perp$ ). Rißspitze löst sich anodisch auf  $\Rightarrow$  Bruch tritt immer auf, s. Abb. 130, da Deckschichtbildung langsamer als Reaktivierung der Gleitebenen  $\Rightarrow$  **kein spezifischer Elektrolyt nötig (Wasser...)**!

### Häufige Schäden

Lochkorrosionsstellen sind häufig Ausgangspunkte für Schwingungsrissskorrosion, vorwiegend bei passivierbaren Werkstoffen. Kerbstellen und Schweißverbindungen sind ebenfalls bevorzugte Stellen, von denen Risse ausgehen.

Schadensfälle sind aufgetreten im Maschinen- und Apparatebau, Schiffsbau, bei Dampfturbinen, Wärmetauschern, Rohrleitungen usw., d.h.

Ursachen für die mechanischen Schwingungen sind:

- Druckschwankungen infolge Änderung des Innendruckes bei Rohrleitungen und Behältern.
- Änderungen im Strömungsverlauf infolge ungleichmäßiger Dampf- oder Flüssigkeitsströmung an Ventilen usw.
- Systemveränderungen, die als Folge unterschiedlicher Ausdehnung von Behältern und Rohrleitun-

gen in einer Chemieranlage auftreten.

- Häufiges An- und Abfahren einer Anlage.
- Äußere Einflüsse, z.B. Vibration, die von Kompressoren, Pumpen, Turbinen, Ventilen usw. ausgehen.
- Temperaturwechsel, besonders an örtlich begrenzten Stellen.
- Zügeigenspannungen.

→ Kerben und Oberflächenfehler

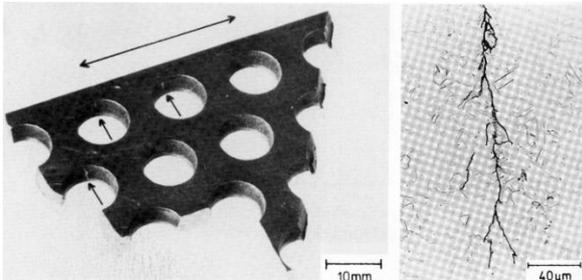


Abb. 135:

SwrK an einem gestanzten Lochblech aus 1.4541 (X6CrNiTi18-10)

Abb. 135 zeigt einen Ausschnitt von einem Lochblech eines Trommelfilters. Während einer Umdrehung wird jedes Blech einmal durch Unterdruck beansprucht und wieder entlastet. Im Produkt ließen sich geringe Mengen an Chloridionen nachweisen ( $T = 45\text{ °C}$ ). Unter dieser Beanspruchung sind an den Blechen Stegtrennungen aufgetreten. Die Schadensaufklärung ergab, daß an dem gestanzten Lochrand vorhandene Zügeigenspannung die Einleitung der SwrK begünstigt hat.

Lösung: ?

**Vermeidung** von SwrK → wie bei SprK, insbesondere:  Spannungsamplitude ↓,  Konzentration ↓ (primär von  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), evtl kathodischer. Schutz, s.u.

Auch ohne Korrosion können Schwingungsbrüche entstehen. Diese zeigen oft Rastlinien:



Abb. 136:

Schwingbruch einer Steuerstange: Rastlinien, schmaler Restbruchstreifen



Abb. 137:

Schwingbruch einer Getriebewelle,  $\text{Ø } 90\text{mm}$ , Rastlinien, große Restbruchfläche

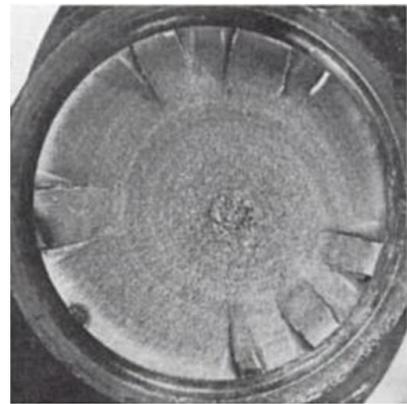


Abb. 138:

Schwingbruch einer Schneckenwelle,  $\text{Ø } 40\text{mm}$ , umlaufende Biegung, kleine Restbruchfläche

:

**H-Versprödung** (früher: kathodische SprK): **Kurzfassung**

**Mechanismus:** Eindiffundieren von atomarem H beim Beizen/Galvanisieren/Schweißen ⇒ Rekombi-

nation  $H + H \rightarrow H_2$  oder  $4H + C = CH_4 \Rightarrow p \uparrow \uparrow \Rightarrow$  Zähigkeit  $\downarrow \Rightarrow$  Rißbildung (verzögert, s. Abb. 138; Riß wird durch vorgelagerte elektrochemische Reaktion ermöglicht)

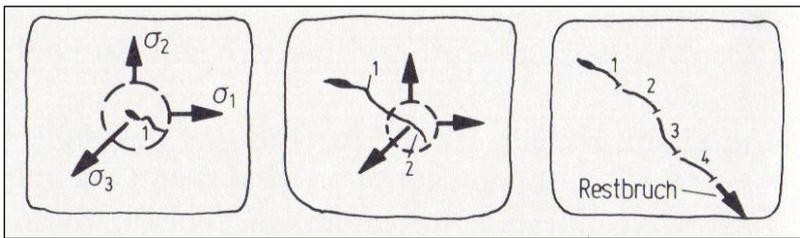


Abb. 139: Möglicher Mechanismus zur Entstehung verzögerter Rißbildung

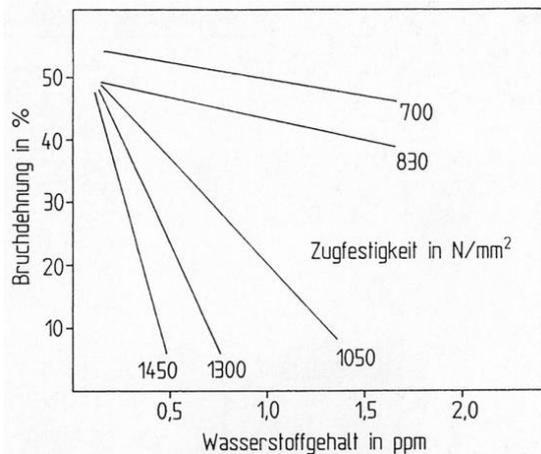


Abb. 140.

Bruchdehnung = f(% H, Rm)

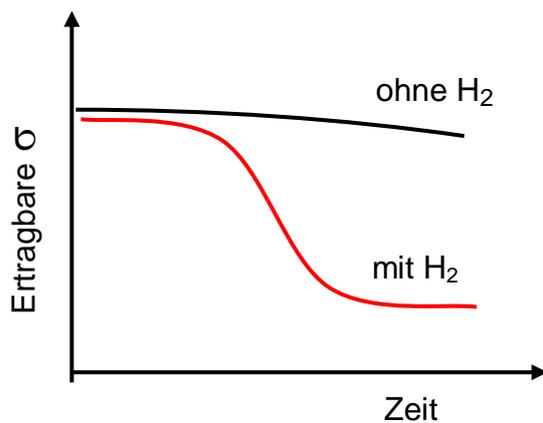


Abb. 141:

Ertragbare Spannung bei der verzögerten Rißbildung als f(t)

Erscheinungsform im Bruchbild s. Abb. 142.

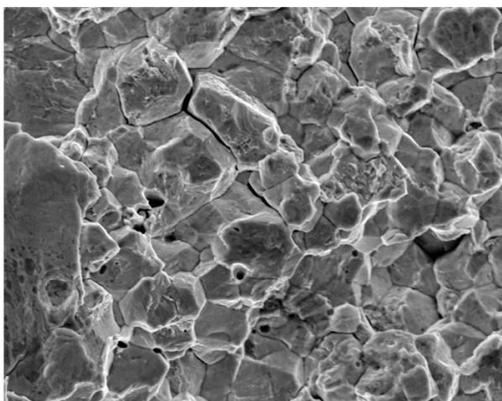


Abb. 142:

spröder Bruch in Stahl, erzeugt durch Wasserstoffversprödung. Kennzeichen sind aufklaffende Korngrenzen, Mikroporen und "Krähenfüße".

**Anfällig:** insbesondere Cu-Werstoffe und hochfeste Stähle (krz)!, s. Abb.142

**wenig anfällig:** Austenite (Cr,Ni...)  $\rightarrow$  kfz  $\rightarrow$  D  $\downarrow$   $\rightarrow$  Werkstoffe der H-Technik

Abhilfe: „Soaking“ →

!

## Details:

### Erscheinungsform

Wasserstoffinduzierte Werkstoffschädigungen treten abhängig von der Temperatur in unterschiedlichen Erscheinungsformen auf. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 220 °C werden bei un- und niedriglegierten Stählen Entkohlung und innere Zerstörung des Werkstoffverbundes durch innere Rissbildung beobachtet. Auch bei sauerstoffhaltigen Kupferqualitäten kommt es zu solchen inneren Zerrüttungen des Werkstoffs durch Rissbildung in wasserstoffhaltiger Atmosphäre bei hohen T (> 500 °C).

Bei Temperaturen unterhalb von ca. 150 – 200 °C kann Wasserstoff in un- und niedriglegierten Stählen aber auch in Aluminiumlegierungen Blasenbildung hervorrufen, die runde oder ovale Erhebungen an der Oberfläche bewirkt. Wasserstoff kann jedoch auch zur Bildung verformungslos spröder Risse in ferritischen Stählen und zur Versprödung in den Metallen der Gruppe IV b und V b des periodischen Systems führen.

### Mechanismus

Die Werkstoffschädigung wird grundsätzlich durch in den Werkstoff eindiffundierenden oder bei der Verarbeitung eingebrachten atomaren Wasserstoff hervorgerufen. Bei erhöhten Temperaturen kommt es zum Vorliegen von atomarem diffusiblem Wasserstoff im Metallgitter im Gleichgewicht mit dem Partialdruck an molekularem Wasserstoff in der Gasphase.

Der im Werkstoff vorhandene Wasserstoff reagiert mit Bestandteilen im Werkstoff unter Bildung unlöslicher Reaktionsprodukte, die einen erheblichen Innendruck ausüben und den Werkstoffverbund durch innere Rissbildung zerstören. Betroffen sind hierdurch un- und niedriglegierte Stähle, bei denen der Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb ca. 220 °C eine Methanisierung mit dem im Gefüge vorhandenen Kohlenstoff hervorruft. Bei sauerstoffhaltigem Kupfer kommt es bei Temperaturen oberhalb 500 °C zur Bildung von H<sub>2</sub>O-Molekülen.

Bei tiefen Temperaturen unterhalb von ca. 150 – 200 °C ist die Quelle für den Wasserstoff im Werkstoff im allgemeinen der in der kathodischen Teilreaktion eines elektrochemischen Angriffs gebildete atomare Wasserstoff, insbesondere dann, wenn Promotoren der Wasserstoffadsorption, wie z. B. H<sub>2</sub>S vorhanden sind. Bei ferritischen Stählen kann dieser Wasserstoff zur Blasenbildung aber auch zur Versprödung und zur Bildung von spröden Rissen infolge wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion führen. Auch bei Nickelbasislegierungen wurden eingeschränkte Verformbarkeiten nach Wasserstoffbeladung festgestellt. Bei den Metallen Ti, Zr und Hf sowie V, Nb und Ta hat der eindiffundierende Werkstoff eine Hydridbildung mit dem Metall zur Folge, die eine starke Versprödung des Werkstoffs bewirkt.

Eine mögliche weitere Quelle des Wasserstoffeintrags stellt auch das Schweißen der Werkstoffe dar. Insbesondere bei Lichtbogenschweißprozessen führen feuchte und nicht ordnungsgemäß getrocknete Elektroden und Schweißhilfsstoffe, wie z. B. Schutzgase, zum Eintrag von Wasserstoff, der sich dann oft in der Bildung von Rissen in Schweißverbindungen und niedriglegierten Stählen äußert.

### Einflussgrößen

Wasserstoffpartialdruck, Temperatur, Werkstoffhärte bei un- und niedriglegierten Stählen, Reinheitsgrad des Werkstoffs

### Druckwasserstoffangriff und Wasserstoffkrankheit

Druckwasserstoffangriff ist eine Angriffsform, die bei un- und niedriglegierten Stählen im Wasserstoffservice bei Temperaturen oberhalb ca. 220 °C und Wasserstoffpartialdrücken oberhalb von rd. 0,7 bar beobachtet wird. Der im Werkstoff vorhandene atomare Wasserstoff reagiert mit dem im Stahl vorliegenden Kohlenstoff unter Methanbildung. Der Verlust an Kohlenstoff bedingt eine Entfestigung, die Bildung von Methan erfolgt unter Ausbildung eines hohen Drucks, durch den Risse entlang der Korngrenzen entstehen. Durch Zulegieren von Chrom lässt sich die Stabilität der Karbide im Werk-

stoff und damit auch dessen Druckwasserstoffbeständigkeit erhöhen. Die Beständigkeitsgrenzen der un- und niedriglegierten Stähle sind in dem sogenannten Nelson-Diagramm zusammengefasst. Sie basieren auf langzeitigen Betriebserfahrungen im Wasserstoffservice. Das Diagramm wird dabei regelmäßig von dem American Petroleum Institute überprüft und die Grenzlinien bei Bedarf korrigiert.

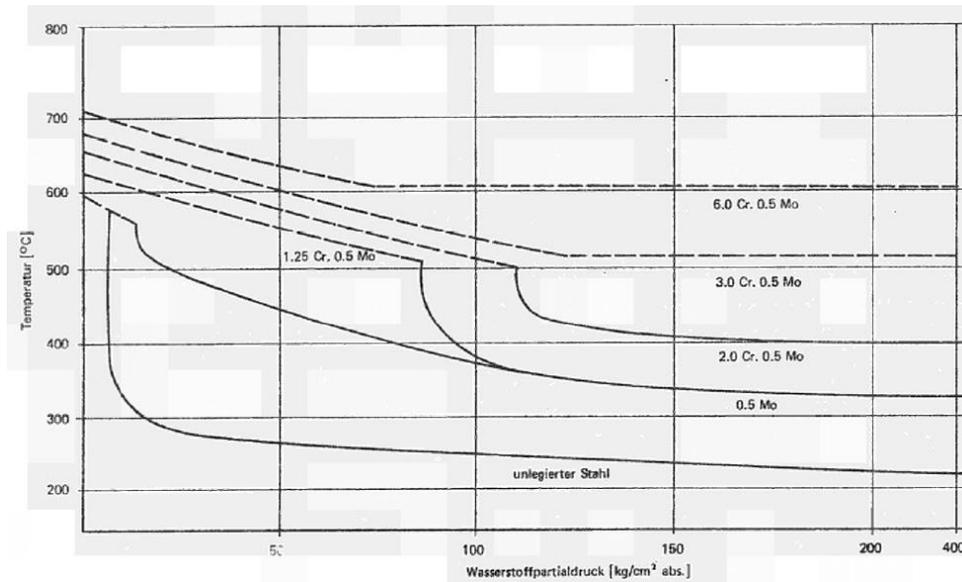


Abb. 143:  
Nelson-Diagramm

In den Gebieten oberhalb der durchgezogenen Liniensind Schäden durch Wasserstoffangriff aufgetreten. Die gestricheltenLinien geben die Grenzen für die Randentkohlung an. Es ist erkennbar, wie bereits niedrige Legierungsanteile von Chrom und Molybdän die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoffangriffreduzieren. Bei einem Gehalt von 6 % Chrom und 0,5 % Molybdän tritt kein Wasserstoffangriff mehr aufBei Temperaturen oberhalb 580 °C wird im Wasserstoffservice eine Oberflächenentkohlung bei un- und niedriglegierten Stählen beobachtet.

Die Wasserstoffkrankheit bei sauerstoffhaltigen Kupferlegierungen äußert sich ebenfalls in einer inneren Zerrüttung durch Rissbildung des Werkstoffs. Hier jedoch hervorgerufen durch den Innendruck der Bildung von H<sub>2</sub>O-Molekülen.

### Blasenbildung

Adsorbierte Wasserstoffatome diffundieren bei un- und niedriglegierten Stählen in Bereiche hinein, wo das Metallgitter ein erhöhtes Lösungsvermögen für Wasserstoff hat. An Störstellen, wie z. B. an Einschlüssen, Ausscheidungen, Poren und anderen inneren Oberflächen findet Rekombination zu molekularem Wasserstoff statt. Bei Reineisen und Stählen niedriger Festigkeit führt dies durch das Entstehen hoher Drücke an diesen Stellen zur Blasenbildung. Blasenbildung wird beispielsweise beim Beizen von Stählen (Beizblasen) beobachtet. Das Ausmaß der Schädigung und die Tiefe der Zone, in der Blasen auftreten, nehmen mit ansteigender Festigkeit der Stähle ab. Blasenbildung nach entsprechendem Mechanismus treten auch bei Al-Legierungen auf.

### Risse

Risse durch Wasserstoff treten vor allem im Bereich von Schweißverbindungen in un- und niedriglegierten Stählen auf. Zum einen liegen hier Eigenspannungen durch den Schweißprozess vor, zum anderen treten hier im allgemeinen in der Wärmeeinflusszone auch harte bainitische oder martensitische Gefügebestandteile auf. Der diffusible atomare Wasserstoff reichert sich dabei bevorzugt in den durch Zugspannungen dilatierten Gitterbereichen an. Die Wirkung des Wasserstoffs bei der Rissbildung wird auf zwei Mechanismen zurückgeführt. Zum einen kann es zur Rekombination des atomaren zum molekularen Wasserstoff kommen. Dies ist an Zweitphasen, wie Einschlüssen, im Gefüge möglich. Die Rekombination bedingt die Bildung eines erheblichen Innendrucks. Der zweite Mechanismus läuft auf die Störung der Gitterbindung des Metalls durch den atomaren Wasserstoff hinaus. Mit zunehmender Festigkeit und Härte werden die un- und niedriglegierten Stähle empfindlicher gegenüber einer was-

serstoffinduzierten Rissbildung. Stähle mit Härten unterhalb 240 HV gelten als unempfindlich. Aus diesem Grund wird dieser Grenzwert für Grundwerkstoffe und Schweißverbindungen oft spezifiziert.

### Hydridbildung

Die Metalle der Gruppen IV b (Titan, Zirkonium, Hafnium) und V b (Tantal, Vanadium, Niob) können durch die Bildung von festen Hydridschichten an der Oberfläche oder durch Hydridausscheidungen im Werkstoffinneren geschädigt werden. Bei Anlegen einer äußeren Zugspannung kann Sprödbbruch erfolgen.

Eine Gefahr der Versprödung durch Hydridbildung liegt bei diesen Metallen immer dann vor, wenn ihre ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit überfordert wird. Der bei elektrochemischen Reaktionen gebildete atomare Wasserstoff wird aus dem Elektrolyten leicht aufgenommen, da bei einem Korrosionsangriff eine deckschichtfreie Oberfläche vorliegt. Dies ist u. a. der Grund dafür, dass bei den Sondermetallen die zulässige Abtragsrate auf 0,02 mm/a die Beständigkeitsgrenze darstellt. Bei Tantal kann der Gehalt an Wasserstoff durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit abgeschätzt werden. Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt sinkt die Leitfähigkeit.

Die bei Stählen als Promotoren der Wasserstoff-Absorption wirkenden Verbindungen, wie z. B.  $H_2S$  oder HCN, sind bei dieser Werkstoffgruppe nicht wirksam. Eine Wasserstoffaufnahme ist aber darüber hinaus möglich, wenn die Metalle in elektrisch leitender Verbindung mit anderen Werkstoffen sind, die freie Korrosionspotentiale im stark kathodischen Bereich besitzen. Bei korrosiver Beanspruchung sollten unvermeidbare Verbindungen mit unedleren Werkstoffen daher durch Isoliermaßnahmen elektrisch voneinander getrennt werden.

### Konstruktive und fertigungstechnische Massnahmen

Vermeidung von Elementbildung bei der Verbindung unterschiedlicher Werkstoffe. Eliminierung von Promotoren. Optimierung der Werkstoffauswahl. Trocknung von Schweißzusatz- und -hilfsstoffen.

### Korrosion in strömenden Flüssigkeiten → Erosion, Kavitation

#### Erosionskorrosions:

Zusammenwirken von mechanischer Oberflächenabtragung (Erosion) und elektrochemischer Korrosion. Tritt auf in strömenden Flüssigkeiten, insbesondere im Bereich von Turbulenzen, s. Abb. 118 und 119.

Verstärkt wird die Erosion in strömenden Dispersionen, d.h. Lösungen, in denen Feststoffpartikel transportiert werden. Diese wirken abrasiv, es kommt zur Zerstörung der Deckschicht und der Werkstoff wird elektrochemisch angreifbar.

Nichtrostende Stähle und Stahlgussorten reagieren besonders empfindlich gegen hochkonzentrierte Säuren, die im Ruhezustand nicht oder nur gering korrosiv wirken.

Kupferlegierungen sind besonders empfindlich gegen anwesende Oxidationsmittel.

**Erscheinungsbild** meist glatte, furchenartige Vertiefungen in Strömungsrichtung, s. folgende Abb.

#### Schadensfälle:

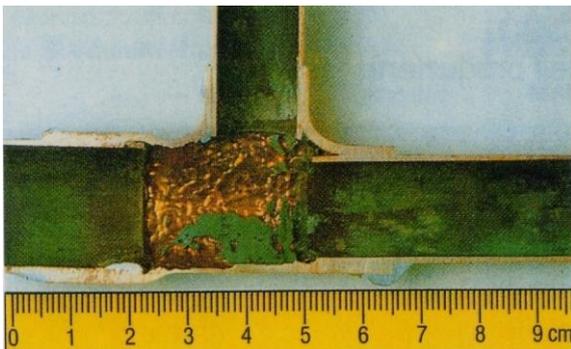


Abb. 144:

Erosionskorrosion an einem T-Stück einer Hausinstallation aus Cu

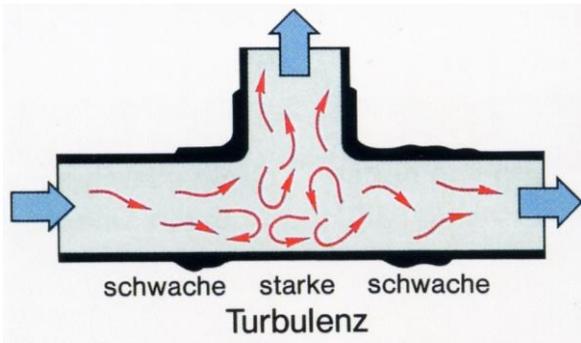


Abb. 145:  
Darstellung des Strömungsverlaufes an einem T-Stück, (zur obigen Abb.)

Die mit Abstand häufigste bei (Kreisell)-Pumpen anzutreffende Korrosionsart ist die Erosionskorrosion, ausgelöst durch hohen Strömungsgeschwindigkeiten und Turbulenzen, s. folgende Abb..



Abb. 146:  
beginnende Erosionskorrosion an der Welle aus 1.4462 einer vertikalen Kreiselpumpe nach 5 Monaten in hochkonzentrierter Schwefelsäure

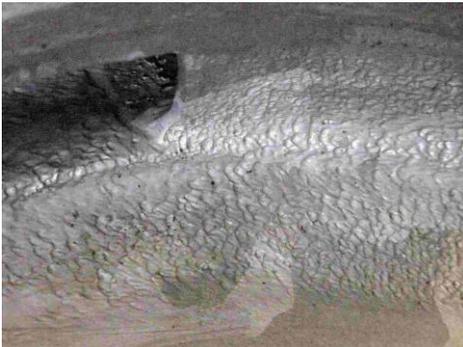


Abb. 147:  
deutliche Erosionskorrosion im Gehäuse einer Kreiselpumpe aus 1.4539 nach 4 Jahren in 300°C heißer Fettsäure



Abb. 148:  
starke, durch Chloride ausgelöste und hohe Feststoffkonzentration beschleunigte Erosionskorrosion am Gehäuse einer Panzerpumpe aus gehärtetem Stahlguss  
Einsatz: Tiefbau, Tunnelbau, Bergbau und auch Kies und Natursteinwerke Das sind Arbeitsfelder, in denen hochabrasive Schlämme gefördert werden müssen. Durch Werkstoffe und konstruktiven Aufbau sind die Maschinen speziell für die hohe Beanspruchung konzipiert.



Abb. 149:

durch Erosionskorrosion völlig zerstörter Gehäusedeckel einer Kühlwasserpumpe aus einer Aluminiumbronze nach 2 Jahren in Brackwasser



Abb. 150:

Erosions-Korrosion, spezielle kegelförmige Erscheinungsform

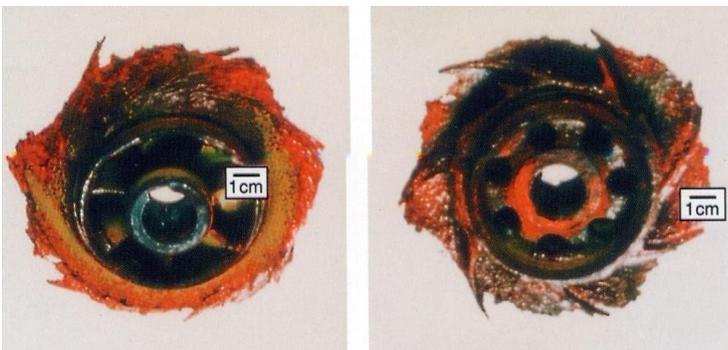


Abb. 151:

Erosions-Korrosion an einem Pumpenrad aus Grauguss

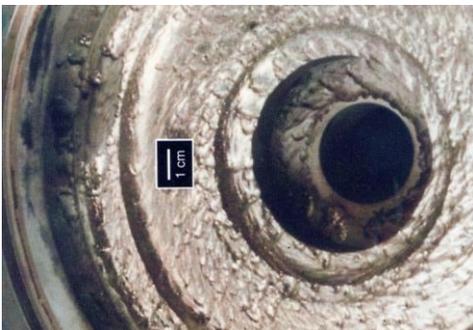


Abb. 152:

Erosions-Korrosion an einem Pumpengehäuse aus hochlegiertem, nicht-rostenden Stahlguss

Schäden auch an Rohrböden, Rohrwänden, Rohrbündelwärmetauschern, Rohrkrümmern

Vermeidung:

- Optimierung der Strömung: Strömungs- $v \downarrow$ , (Strömungsquerschnitte  $\uparrow$ ) aber  $\rightarrow$  Strömungs- $v$  einige cm/s  $\rightarrow$  Ablagerungen  $\rightarrow$  Stillstandskorrosion !
- Erhöhung von Krümmungsradien in Rohrleitungsbogen
- Vermeidung von:
  - direkter Wandanströmung in Apparaten,  $\rightarrow$  durch Einsatz von Prallblechen
  - plötzlichen Querschnittsübergängen (Schweißnahtüberhöhungen oder Wurzel durchhängen)
  - gestörten Strömungen (hydraulische Maßnahmen),
  - Turbulenzen

sowie Schutz der Oberfläche durch Beschichtungen und Überzüge

## □ **Kavitationskorrosion:**

Zusammenwirken von Flüssigkeitskavitation (mechanisch) und elektro-chemischer Korrosion. Tritt auf in Strömungen oder durch Schwingungen.

**Ursache:** Kollabierende Gasblasen. Diese entstehen bei hohen Strömungs-geschwindigkeiten oder Unterdruck, wenn an der Werkstoffoberfläche der statische Druck der Flüssigkeit örtlich kurzfristig unterschritten wird. An anderer Stelle wo der Druck sich wieder erhöht, brechen die Blasen wieder zusammen (Implosion). Es bilden sich ⇒ Flüssigkeits-Jets (mit Hochgeschwindigkeitskameras beobachtbar), die mit bis zu 500 m/s auf die Oberfläche schlagen und diese zerstören ⇒ Korrosionsangriff, z.B. an Pumpen, Schiffsschrauben.

### Schäden durch Kavitation

Unzählige Kreiselpumpen waren und sind von Kavitationsschäden betroffen. Häufig führen die dabei entstehenden Sekundärschäden zum vorzeitigen Ausfall der Aggregate, z.B. Zerstörung der Lager und Gleitringdichtungen sowie Dauerbrüche an den Antriebswellen.

Ursache der meisten Schäden sind teillastige Betriebsweisen (Teillastkavitation), die sich jedoch anhand typischer Schadensbilder recht gut identifizieren lassen. Seltener tritt die sogenannte Überlastkavitation auf.



Abb. 153:  
typische Teillastkavitation im Eintrittsbereich eines Laufrades



Abb. 154:  
Überlastkavitation im Austrittsbereich einer Laufradschaufel



Abb. 155:  
Überlastkavitation in einem Kanal eines Laufrades

## Häufige Schäden

Pumpenlaufräder, Schiffspropeller, Kondensatorrohre, Zylinderlaufbüchsen wassergekühlter Verbrennungskraftmaschinen, hydraulische Anlagen und Erweiterungen in Strömungskanälen sind besonders gefährdet.

### Vermeidung:

Vermeidung der Blasenbildung durch Optimierung der Strömung. Bei Pumpen Vermeidung von wechselnden Unter- und Überdrücken, Reduzierung der Fließgeschwindigkeit, bei Schiffen der Schraubendrehzahl. Werkstoffoptimierung...

## ☐ Reibkorrosion

### Definition:

Örtliche, ohne äußere Wärmeeinwirkung stattfindende Korrosion an Metalloberflächen, oft bei Reibpaarungen  $\Rightarrow$  Passungsrost.

Kann als „Tribo-Elektrochemische Reaktion“ bezeichnet werden. Auch der Begriff „Schwingungverschleiß“ ist dafür zu finden.

### Mechanismus:

Durch Relativbewegung (Schwingungen) wird die Oberfläche durch Reibung je nach Rauigkeit und Härte plastisch verformt  $\Rightarrow$  Werkstoffermüdung  $\Rightarrow$  Abtrennen kleiner Partikel  $\Rightarrow$  Abrasion.

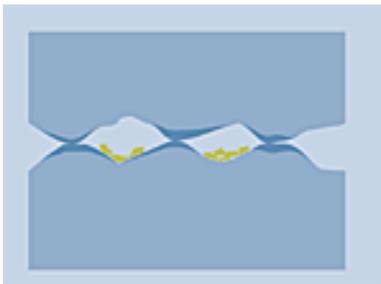


Abb. 156

Prinzip der Reibung zwischen 2 Oberflächen

Die Partikel bilden mit dem Luft-O<sub>2</sub> Oxide  $\Rightarrow$  Volumenvergrößerung  $\Rightarrow$  Reibung + Abrieb steigen. Wird verstärkt durch erhöhte T  $\rightarrow$  Korrosion wird durch vorgelagerte mechanische Beanspruchung ermöglicht  $\rightarrow$  „Festfressen“ ist möglich

### Auftreten:

An Paßflächen von Eisenwerkstoffen.

z.B.: Hartverchromter C-Stahl + aust. CrNi-Stahl: Härte zunächst günstiger, aber Umkippen des Verhaltens nach einsetzender Korrosion

**Folge:** z.B. können Bauteilpaarungen mit engen Passungen verklemmen, s. auch Abb. 151 + 152.

### Beispiele:



Abb. 157

Drehzapfen einer alten Möbeltür



Abb. 158

Ausbruch einer Passfedernut

### Häufige Schäden

Die beim Betrieb von Maschinen oder Anlagen auftretenden Reibschwingungen und ihre Auswirkung auf die Korrosion werden oft nicht beachtet. Dadurch treten Schäden hauptsächlich an Lagern und Führungen in Getrieben und Kupplungen auf.

### PR-Verminderung:

- Unterbindung der Gleitbewegung auf  $\leq 10\mu\text{m}$  (Normal-F<sup>↑</sup>)
- Abhalten von Feuchtigkeit (Rostbildung<sup>↓</sup>), z.B. durch Dichtringe oder geeignete Schmierung: Graphit, MoS<sub>2</sub>, Öle, Fette (Fernhalten von O<sub>2</sub>)
- konstruktive Maßnahmen: Gleit- durch Rollreibung ersetzen, Lager- spiel vergrößern, Reibkräfte und Flächenpressung vermindern
- Oberflächenbeschichtungen (Kunststoff, weiche Metalle, Oxidkeramik)
- N<sub>2</sub> statt O<sub>2</sub>
- evtl. Kugelstrahlen, s. Beispiel in VL
- gefügte Bauteile durch ein Maschinenelement (Druckguss, Gesenk- schmiedeteil) ersetzen...

Große Auswahl von Schmiermitteln im Internet, z.B.:

Alu-Paste 1423: → ist eine Hochdruck- und Hochtemperaturbeständige Anti-Seize-Paste (Anti-Festfressmittel) für den universellen Einsatz. Die Paste verhindert Korrosion und Passungsrost und ist beständig gegen Laugen und Säuren.

Inhaltsstoffe: Mineralölbasis mit Weichmetallen als Festschmierstoff. Das Produkt enthält kein MoS<sub>2</sub>, Grafit oder Blei.

Oder

### Molykote P 1500:

- Halbsynthetisches Öl
- Lithiumseife
- Festschmierstoffe
- Korrosionsinhibitor

## 5.6 Weitere Korrosionsarten in Kurzfassung (GfKorr)

### **Korrosion an Dreiphasengrenzen (Wasserlinienkorrosion)**

#### Schlagworte

Dreiphasengrenze, Wasserlinienkorrosion, Wasserstand

#### Erscheinungsform

Entlang der Kontaktlinie von Flüssigkeitsoberfläche und Metall bildet sich ein Belüftungselement aus, in Folge dessen erhöhter Abtrag an dieser Linie entsteht. Die Korrosionserscheinungen sind meistens nur in Zusammenhang mit unlegierten und niedriglegierten Stählen zu beobachten.

## Mechanismus

Die Korrosion kann an Dreiphasengrenzen Metall/Elektrolytlösung/Luft auftreten. Sie läuft unter Sauerstoffverbrauch ab und führt zu einem verstärkten Materialabtrag entlang der Flüssigkeitsoberfläche. Bei konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann durch Verdünnungseffekte durch Luftfeuchtigkeit auch Säurekorrosion auftreten.

## Einflussgrößen

Der korrodierende Bereich wird durch schwankende Füllstände verbreitert.

Konstruktive und fertigungstechnische Maßnahmen

Dreiphasengrenzen Metall/Elektrolytlösung/Luft vermeiden. Eintrag von Luftfeuchtigkeit vermeiden.

## Häufige Schäden

Teilweise in Wasser eintauchende Bauteile wie Spundwände sind besonders gefährdet

## Stillstandkorrosion

### Schlagworte

Austrocknen, Entleerung, Flächenkorrosion, Inertisieren, Inhibieren, Lochkorrosion, selektive Korrosion, Spannungsrisskorrosion, Stillstandkorrosion, Druckprüfung

### Erscheinungsform

Die Stillstandkorrosion ist keine eigentliche Korrosionsart, sondern damit sind Erscheinungsformen verschiedener Korrosionsarten gemeint, die durch bestimmte Randbedingungen beim Stillstand einer Anlage auftreten können. Als Erscheinungsformen können auftreten: gleichmäßige Flächenkorrosion, Lochfraß, selektive Korrosion oder Korrosionsrisse.

### Mechanismus

Die Stillstandkorrosion kann, je nach den sich einstellenden Angriffsbedingungen, als gleichmäßige Flächen-, Loch-, selektive oder Spannungsrisskorrosion ablaufen (siehe die dortigen Lehrblätter).

Es tritt häufig ein Angriff durch wässrige Medien auf, die beim Abstellen einer Anlage zurückbleiben oder sich durch die Betriebsstilllegung bilden können und deren Korrosivität mit der Dauer des Stillstandes steigt (Aufkonzentrierung, Gasaufnahme usw.).

Ebenfalls kann es durch Kondensation von Wasserdampf an ungeschützten, kühlen Stellen, z.B. während der Nacht zu bevorzugtem Angriff an diesen Stellen kommen.

### Einflussgrößen

Großen Einfluss auf das Korrosionsgeschehen haben bei Betauung von metallischen Oberflächen vorherrschende Klimate mit ihren Gehalten an SO<sub>2</sub> und Chloriden. Aber auch betriebsbedingte Deckschichten können von großer Bedeutung sein. In petrochemischen Anlagen liegen z. B oft S-haltige Ablagerungen und Deckschichten vor, die in Verbindung mit Feuchtigkeiten im Stillstandsfall Polythionsäuren bilden. Auch in Verbrennungsanlagen sind häufig Oberflächenablagerungen vorhanden, die in Verbindung mit Luftfeuchtigkeit im Stillstandsfall korrosive Lösungen erzeugen.

Bei Wasserdruckproben von Druckapparaten und Rohrleitungen ist der Chloridgehalt des Wassers von entscheidender Bedeutung, wenn die Anlage nicht sofort nach der Druckprobe in Betrieb genommen wird.

### Konstruktive, fertigungstechnische und betriebstechnische Maßnahmen

Durch Stillstandkorrosion gefährdete Maschinen und Anlagen sind so zu gestalten, dass flüssigkeits-

führende Baugruppen vollständig entleert werden können. Während des Betriebs mit Feuchtigkeit beaufschlagte Bauelemente sind so zu gestalten, dass sie bei Stillstand gut abtrocknen können. Behälter und andere Bauteile, die nicht vollständig entleerbar sind, können durch Beschichten oder Auskleiden geschützt werden. Darüber hinaus kann durch Inertisierung mit N<sub>2</sub> der Zutritt der Umgebungsluft verhindert werden. Bei Ablagerungen und Deckschichten, die in Kontakt mit Feuchtigkeit korrosive Medien bilden, kann im Einzelfall eine Spülbehandlung mit Soda-Lösung oder verdünnten Laugen sinnvoll sein.

Bei geschlossenen Räumen und Systemen ist bei längerer Betriebsstilllegung die Korrosion durch geeignete Maßnahmen zu vermeiden, z. B. durch Austrocknen, Inertisieren oder Inhibieren. Dem ist auf alle Fälle ein Spülvorgang mit vollentsalztem Wasser voranzustellen, damit durch den Trocknungsvorgang keine Stellen mit korrosiven Elektrolyten entstehen können. Daran ist vor allem nach einer Wasserdruckprobe mit Leitungswasser zu denken.

### Häufige Schäden

Siehe Verweise auf andere Lehrblätter.

## Säurekondensatkorrosion (Taupunktkorrosion)

### Schlagworte

Kondensation, Säurekondensatkorrosion, Taupunktkorrosion, Taupunktunterschreitung

### Erscheinungsform

Es herrschen gleichmäßige Flächenkorrosion und Muldenkorrosion vor. Bei einer Taupunktunterschreitung kann Wasser oder Säure (z. B. aus Verbrennungsgasen) auf Metalloberflächen kondensieren und zu örtlichen oder flächenhaften Schäden führen.

Bei der Kondensation von Säure spricht man von Säurekondensatkorrosion, während bei Kondensation von Wasser die Kondens- oder Schweißwasserkorrosion vorliegt.

### Mechanismus

Die Kondensatkorrosion läuft an unlegierten und niedriglegierten Stählen nach dem Sauerstoffkorrosionstyp ab, die Säurekondensatkorrosion nach dem Wasserstofftyp. Die Aggressivität des Kondensats hängt von seiner Zusammensetzung ab. In schwefelhaltigen Verbrennungsgasen kondensiert zunächst konzentrierte Schwefelsäure, die unterhalb des Wassertaupunktes durch Kondensation von Wasser stark verdünnt wird. Stark korrosiv wirken auch Kondensate aus chlorhaltigen Gasen (z. B. beim Verbrennen chlorhaltiger Kunststoffe).

### Einflussgrößen

In Verbrennungsgase führenden Anlagen können während des Betriebs an gut wärmeabführenden (schlecht isolierten) Stellen an Wärmerückgewinnungseinheiten und an Kaminsystemen oder beim An- und Abfahren Taupunktunterschreitungen eintreten. Dabei muss beachtet werden, dass in schwefelhaltigen Verbrennungsgasen der Säuretaupunkt (das Ausscheiden eines sauren Kondensats) bei wesentlich höheren Temperaturen liegen kann als der Wassertaupunkt.

### Konstruktive und fertigungstechnische Maßnahmen

Als sicherste Maßnahme zum Vermeiden von Korrosionsschäden durch Taupunktunterschreitungen wird empfohlen, alle Bauteile mit metallischen Oberflächen durch entsprechende Wärmeisolation oder Beheizung oberhalb des Taupunkts zu halten.

## Häufige Schäden

Korrosionsschäden durch Säurekondensat- und Kondenswasserkorrosion sind häufig an Stellen mit Isolationsfehlern oder sonstigen Bereichen mit hoher Wärmeabführung zu beobachten, z. B. nicht gedämmte Flansche oder Pratten, Ständer, insbesondere an Verbrennungsgase führenden Anlagen (Kaminen, Luftvorwärmern, Wärmerückgewinnungs- und Wärmeverschiebungseinrichtungen). Taupunktunterschreitungen können nicht nur während des Betriebs, sondern auch beim Abstellen oder Anfahren der Anlagen auftreten

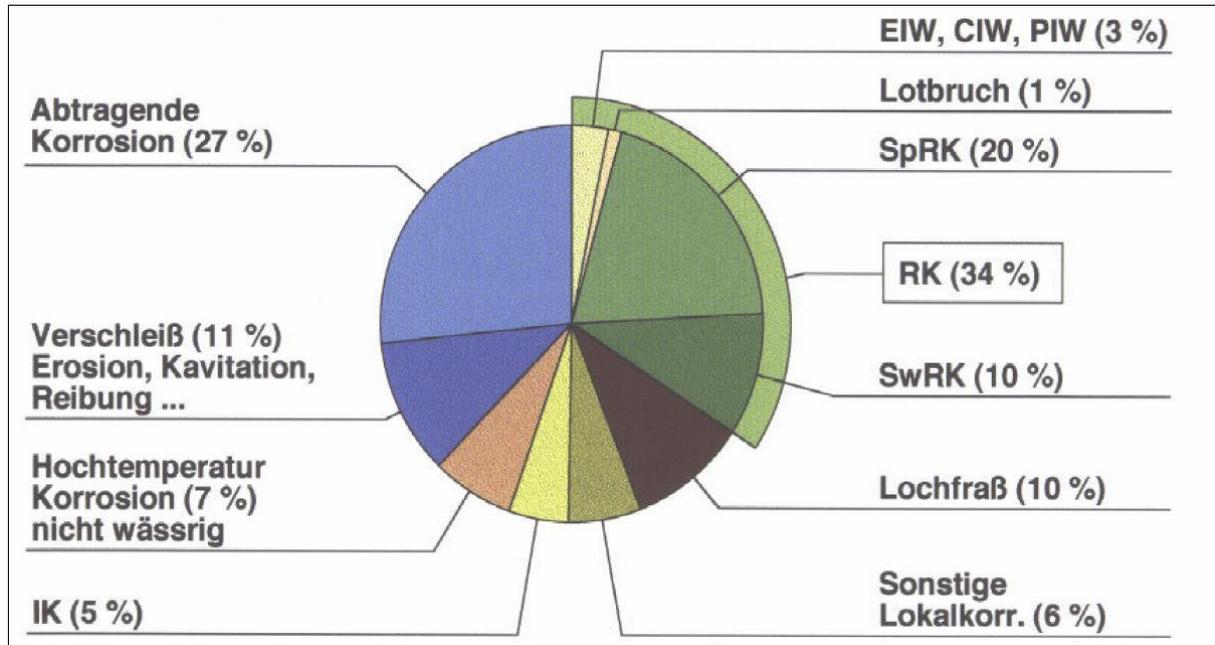


Abb. 159: Häufigkeit des Auftretens der verschiedenen Korrosionsarten (GfKorr, 2000)

## Kurzfassung der Korrosionsarten

Korrosionsarten ohne überlagerte mechanische Beanspruchung:

- HT-Korrosion ⇒  
⇒ **verzundern**
- Rosten von Fe: ⇒  
⇒ **Belüftungselement**
- Spalt-K. ⇒ **Konzentrationselemente** ⇒
  
- Lochfraß ⇒
  
- IK ⇒  
⇒ **Kornzerfall**
- Kontakt-K. ⇒  
⇒ **selektive K.**
  
- K. durch Mikroorganismen ⇒

Korrosionsarten mit überlagerter mechanischer Beanspruchung:

- SprK ⇒
  
- SwrK ⇒
  
- H-Versprödung ⇒  
⇒ **Soaking**
  
- Erosion ⇒
- Kavitation ⇒
  
- Reibkorrosion ⇒  
⇒ **Passungsrost**

## 7. Nichtrostende Stähle: Einteilung, Eigenschaften, Anwendungen (s. auch DIN-EN 10 080)

### 7.1 Übersicht, Alloy Tree (s. Video)

Nichtrostender Stahl wird auch als Edelstahl rostfrei bzw. hochlegierter Stahl bezeichnet und beschreibt eine Gruppe von korrosions- und säurebeständigen Stahlsorten. Diese Stähle enthalten im Allgemeinen mindestens 12 % Chrom und sind beständig gegen oxidierende Angriffsmittel. Höhere Chromgehalte und weitere Legierungsbestandteile, wie Nickel, Molybdän, Titan oder Niob verbessern die Korrosionsbeständigkeit.

Die Korrosionseigenschaften dieser hochlegierten Stähle hängen von ihrem Passivfilm ab. Im aktiven Bereich sind sie nicht einsetzbar, da ihre Korrosionsgeschwindigkeit dort derjenigen der unlegierten Stähle ähnelt. Im Passivbereich entspricht sie der Passivstromdichte.

Für die Ausbildung des Passivbereiches ist hauptsächlich das Element Cr verantwortlich. Es muß in einer Mindestkonzentration (Resistenzgrenze, s.o.) an jedem Ort im Werkstoff vorhanden sein. Bei falscher Wärmebehandlung kann es durch Reaktion des Cr mit anderen Legierungsbestandteilen zu einer örtlichen Unterschreitung dieser Grenze kommen was dann zu Problemen, z.B. in Form von Interkristalliner Korrosion (s.o.) führt.

Die Gitterstruktur der Eisenlegierungen kann durch Legierungselemente beeinflusst werden. Die Abb.1 + 2 zeigen den Einfluß verschiedener Legierungselementen anhand von ZSD. Hauptlegierungselemente von rostfreien Stählen sind \_\_\_\_\_

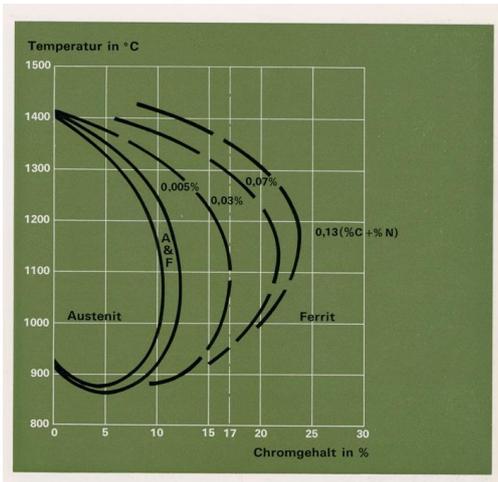


Abb. 160:

Wirkung von C und N auf die Ausdehnung des  $\alpha+\gamma$ -Bereiches im System Fe-Cr

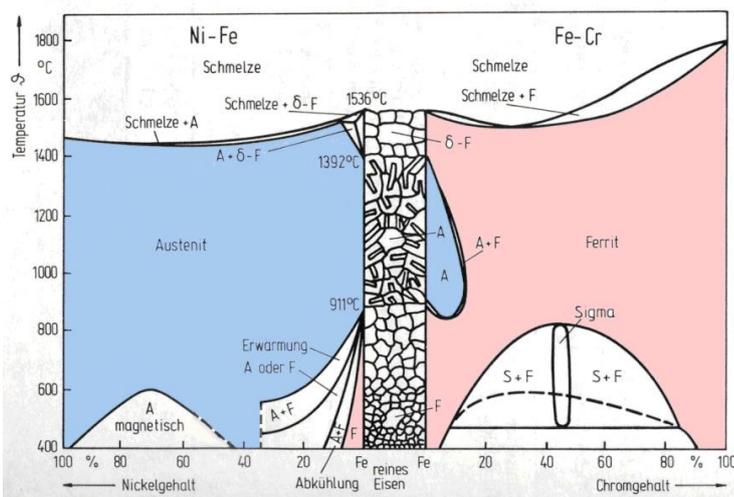


Abb. 161:

Zustandsdiagramme Fe-Cr und Fe-Ni

Erinnerung:

**Austenitbildner**  
Ni, C, Co, Mn, N

**Ferritbildner**  
Cr, Al, Ti, Ta, Si, Mo, V, W

Bei den austenitischen Stählen ist es seit 1912 (Entwicklung von X5 CrNi 18-9 (V2A)) zu einer stetigen Weiterentwicklung gekommen, bei der durch geeignete Legierungselemente die Korrosionsbeständigkeit gegen die verschiedenen Korrosionsarten (s.u.) immer weiter erhöht wurde, s. Abb. 161.

Unterschiedliche Namen sind für Nichtrostende Stähle im Handel, wie Edelstahl Rostfrei, V2A, V4A, NIROSTA (ThyssenKrupp Stainless), Remanit, Cromargan (Handelsname von WMF), Stainless Steel, INOX.

### Einteilungssystematik

Die rostfreien Stähle werden in drei Stahlgruppen aufgeteilt, die sich auf den Gefügestand beziehen. Einmal die ferritischen (und martensitischen) Stähle (magnetisch) und zum andern die austenitischen Stähle (nicht magnetisch) sowie die austenitisch ferritischen Stähle.

Werkstoffnummer	Cr-Gehalt	Gehalt an Mo, Nb, Ti
1.40...	Cr-Stähle mit < 2,5 % Ni	ohne Mo, Nb oder Ti
1.41...	Cr-Stähle mit < 2,5 % Ni	mit Mo, ohne Nb oder Ti
1.43...	Cr-Stähle mit $\geq$ 2,5 % Ni	ohne Mo, Nb oder Ti
1.44...	Cr-Stähle mit $\geq$ 2,5 % Ni	mit Mo, ohne Nb oder Ti
1.45...	Cr, CrNi- oder CrNiMo-Stähle mit Sonderzusätzen (Cu, Nb, Ti,..)	
1.46...	Cr, CrNi- oder CrNiMo-Stähle mit Sonderzusätzen (Cu, Nb, Ti,..)	

Cr = Chrom, Cu = Kupfer, Mo = Molybdän, Nb = Niob, Ni = Nickel, Ti = Titan

### Beschreibungssystematik

Die rostfreien Stähle zeichnen sich in der Regel durch die folgenden gemeinsamen Eigenschaften aus:

- erhöhte Beständigkeit gegen Korrosion und Säuren
- hohe Zähigkeit und damit schlechte Zerspanbarkeit (zum Beispiel beim Bohren) und erhöhte Neigung zum Fressen bei Verschraubungen
- schlechte Wärmeleitfähigkeit
- vergleichsweise niedrige Zugfestigkeit
- hoher Wärmeausdehnungskoeffizient (zum Beispiel ein Wert von 16,0 für den Werkstoff 1.4301 im Vergleich zu einem Wert von 10,5 für Kohlenstoffstahl)
- spezifisches Gewicht (V2A): 7,8 g/cm<sup>3</sup>

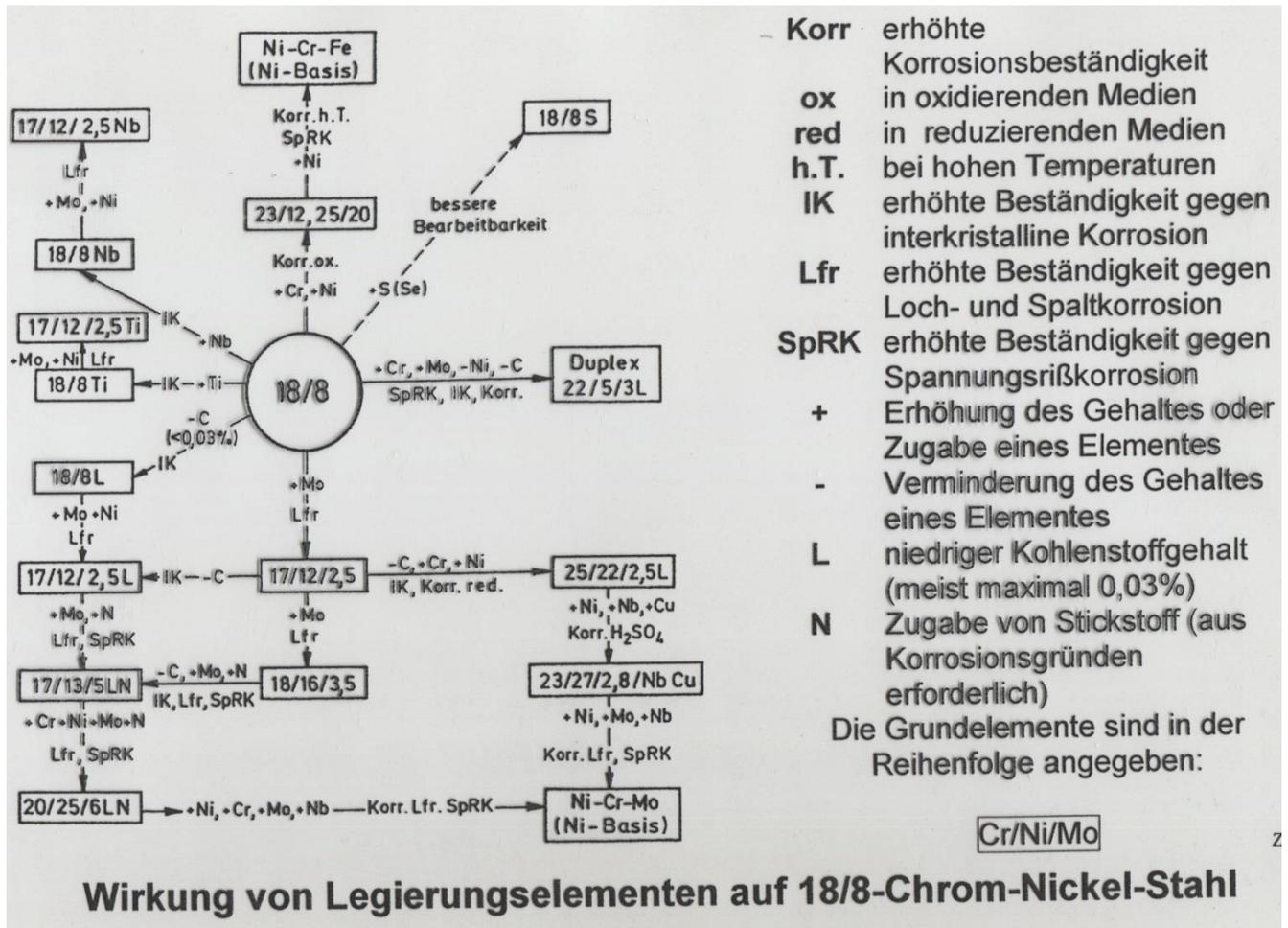


Abb. 162:

Einfluß der Legierungselemente hochlegierter Stähle auf deren Korrosionsbeständigkeit

**Bedeutung der Werkstoffnummern bzgl. der Legierungselemente:**

Werkst.Nr beginnend mit	Cr-Gehalt	Gehalt an Mo, Nb, Ti
1.40	Cr-Stähle mit < 2,5 % Ni	ohne Mo, Nb und Ti
1.41	Cr-Stähle mit < 2,5 % Ni	mit Mo, ohne Nb und Ti
1.43	Cr-Stähle mit ≥ 2,5 % Ni	ohne Mo, Nb und Ti
1.44	Cr-Stähle mit ≥ 2,5 % Ni	mit Mo, ohne Nb und Ti
1.45	Cr-, CrNi- oder CrNiMo-Stähle mit Sonderzusätzen (Cu, Nb, Ti, ...)	
1.46	Cr-, CrNi- oder CrNiMo-Stähle mit Sonderzusätzen (Cu, Nb, Ti,)	

## Übersicht der Werkstoffbezeichnungen (nichtrostende und säurebeständige Stähle)

<u>EN-Norm</u> Werkstoff- Nr.	<u>EN-Norm</u> Kurzname	<u>ASTM/AISI</u> <u>B</u> ezeich-nung	<u>UNS-Nummer</u>
1.4016	X6Cr17	430	S43000
1.4301	X5CrNi18-10	304	S30400
1.4303	X4CrNi18-12 (alt X5 CrNi18 12)	305	S30500
1.4306	X2CrNi19-11	304L	S30403
1.4307	X2CrNi18-9	304L	S30403
1.4310	X10CrNi18-8 (alt X12 CrNi17 7)	301	S30100
1.4311	X2CrNiN18-10	304LN	S30453
1.4318	X2CrNiN18-7	301LN	
1.4401	X5CrNiMo17-12-2	316	S31600
1.4404	X2CrNiMo17-12-2	316L	S31603
1.4406	X2CrNiMoN17-11-2	316LN	S31653
1.4429	X2CrNiMoN17-13-3	316LN	S31653
1.4432	X2CrNiMo17-12-3	316L	S31603
1.4435	X2CrNiMo18-14-3	316L	S31603
1.4436	X3CrNiMo17-13-3	316	S31600
1.4438	X2CrNiMo18-15-4	317L	S31703
1.4509	X2CrTiNb18	441	S44100
1.4510	X3CrTi17	439	
1.4512	X2CrTi12 (alt X6 CrTi12)	409	S40900
1.4526	X6CrMoNb17-1	436	S43600
1.4539	X1NiCrMoCu25-20-5	904L	N08904
1.4541	X6CrNiTi18-10	321	S32100
1.4547	X1CrNiMoCuN20-18-7		S31254
1.4571	X6CrNiMoTi17-12-2	316Ti	S31635
1.4878	X10CrNiTi18-10 (alt X12 CrNiTi18 9)	321H	S32109
1.4948	X6CrNi18-11	304H	S30409

### → RSH-Stähle

#### 7.2 Einteilung der nichtrostenden Stähle nach dem Gefügebau:

Rost- und säurebeständige Stähle werden in der DIN-EN 10088 T1 bis T3 behandelt. Man unterscheidet vier Gruppen von nichtrostenden Stählen mit unterschiedlichen Legierungsgehalten, s. Tabelle:

- ferritische Stähle
- martensitische und ausscheidungshärtende Stähle
- austenitische Stähle
- austenitisch-ferritische Stähle

	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Nb	Ti	Al	V	N	S
Ferritische Stähle	15-18	< 0,1	bis 2,0	<1,0	+	+	+	+	+		
Martensitische St.	12-18	<2,5	bis 1,2	<1,5	+						+
Austenitische St.	17-26	7-26	bis 6,5	< 6	bis 3	+	+	+		+	+
Ferritisch-aust. St.	18-28	4-7,5	bis 4,0	< 6	bis 3	+				+	

Angaben in Mass.%

## 7.2.1 Ferritische Stähle (Cr-Al-Ti-Ta-Si-Mo-V-W)

**Ferritisch Stähle** erstarren aufgrund ihres hohen Cr und niedrigen C-Gehaltes rein ferritisch. Sie sind **nicht härtbar**, da sie nicht das  $\gamma$ -Gebiet durchlaufen. Bei ihnen spielt korrosions-technisch nur die mögliche Bildung von Chromkarbiden bei falscher Wärmebehandlung und damit die Unterschreitung der Resistenzgrenze eine Rolle, s. Kap „Interkristalline Korrosion“, (Beachte: relativ schlechte Schweißbarkeit und Kaltzähigkeit)

**Einsatz:** Eßbestecke, Waschmaschinen (X6CrMo17), Innenarchitektur, Rolltreppen  
**Beispiel:** X8Cr17, X5CrMoS15 (Zerspanbarkeit), X10CrAl18 (warmfest)

Bei den ferritischen nichtrostenden Stählen handelt es sich um Stähle mit niedrigen Kohlenstoffgehalten (0,01 - 0,08 %) bei gleichzeitigen Chromgehalten von mehr als 10,5 bis hin zu 18 %.

Die meisten dieser Stähle haben aus korrosionstechnischen Gründen Kohlenstoffgehalte kleiner 0,03 % (X2...). Diese Werkstoffe sind bei Chromgehalten oberhalb circa 15 % umwandlungsfrei ferritisch und magnetisch.

Die Stähle mit kleineren Chromgehalten können in Martensit umwandeln, sie sind somit härtbar. Sie werden jedoch im geglühten Zustand eingesetzt und haben dann ein ferritisches Gefüge mit Karbiden. Auch diese Stähle sind magnetisch.

Einige der ferritischen Stähle enthalten Zusätze an Molybdän, Titan oder Niob und sind damit korrosionsbeständiger.

Eingesetzt werden diese Stähle in den verschiedensten Bereichen der kommerziellen Anwendung, z.B. für Löffel, Gabeln, Spülen, Verkleidungen, Abgasanlagen im Automotivbereich.

Kurzname	Nr.	Gefüge	R <sub>p0.2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A [%]
X2CrNi12	1.4003	M + F	250 - 320	450 - 650	18 - 20
X2CrTi12	1.4512	M + F	210 - 220	380 - 560	25
X6CrNiTi12	1.4516	M + F	250 - 320	450 - 650	20 - 23
X6Cr13	1.4000	M + F	220 - 250	400 - 600	19
X6Cr17	1.4016	M + F	240 - 280	450 - 600	18 - 20
X3CrTi17	1.4510	F	230 - 240	420 - 600	23
X3CrMo17-1	1.4113	F	260 - 280	450 - 630	18
X2CrMoTi18-2	1.4521	F	280 - 320	400 - 640	20
X2CrTi17	1.4520	F	180 - 200	380 - 530	24
X2CrMoTi17-1	1.4513	F	200 - 220	400 - 550	23
X6CrNi17-1	1.4017	F	480 - 500	650 - 750	12
X6CrMoNb17-1	1.4526	F	280 - 300	480 - 560	25
X2CrTiNb18	1.4509	F	230 - 250	430 - 630	18

Abb. 163: Nichtrostende ferritische Stähle nach EN 10088

### Korrosionsbeständigkeit:

Die nichtrostenden ferritischen Stähle sind nur bedingt korrosionsbeständig und können somit nur unter definierten Umgebungsbedingungen eingesetzt werden.

In der Praxis bedeutet das, dass man sie im Bauwesen zumeist in Innenräumen mit niedriger Korrosionsbelastung (keine Feuchträume) im zugänglichen Bereich einsetzt.

Mit Zinnbeschichtung sind diese Sorten in Regionen mit niedriger Luftverschmutzung, speziell im alpinen Raum, bei Bedachungen, also sehr wohl im Außenbereich, verbreitet.

Korrosionsbeständigkeit im geschweißten Zustand:

Im geschweißten Zustand sind die Stähle nicht mehr korrosionsbeständig und neigen zur interkristallinen Korrosion.

Will man hier eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit erreichen, sind sie nach dem Schweißen zu glühen (Stabilglühen bei  $T > 850\text{ °C}$ , s.o.).

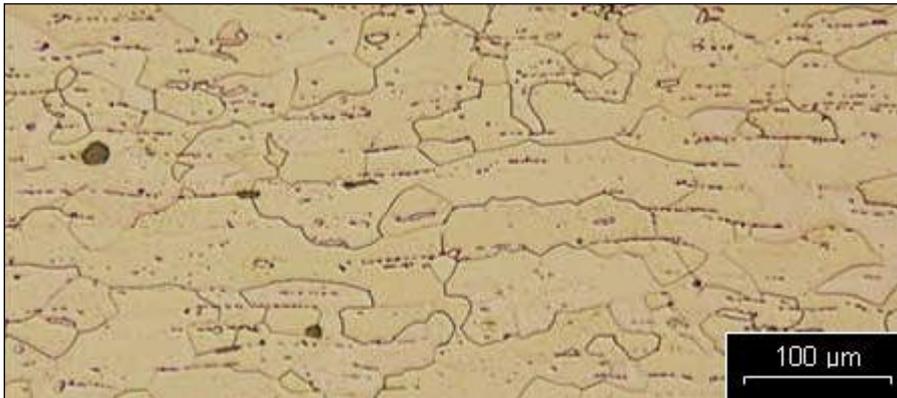


Abb. 164:

Ferritisches Gefüge des Stahls X2CrTi2.

## 7.2.2 Martensitische Stähle

**Martensitisch-ferritische Chromstähle.** bilden sich wenn beim Abkühlen nur das  $\alpha+\gamma$ -Zweiphasengebiet durchlaufen wird, s. Abb. 114. Dann wandelt sich (im Gegensatz zu den martensitischen Chromstählen, s.u.) nur ein Teil des Gefüges um, während der andere Teil umwandlungsfrei ferritisch erstarrt.

**Einsatz:** warmfeste Bauteile (z. B. Kraftwerksbauteile)

**Beispiel:** X20Cr13, X35CrMo17, X20CrMoV12-1

**martensitische Chromstähle:** haben gegenüber ferritischen Stählen einen höheren Kohlenstoff- und niedrigeren Chromgehalt. Bei Abkühlung durchlaufen sie das  $\gamma$ -Gebiet. Dadurch erfolgt bei rascher Abkühlung eine Abschreckhärtung, d.h. es erfolgt ähnlich wie bei den nicht korrosionsbeständigen Stählen (s. B-WTK) eine Martensitbildung. Die Korrosionsbeständigkeit ist wesentlich von der Wärmebehandlung abhängig. Wird der Werkstoff nicht im gehärteten Zustand eingesetzt, kommt es zu einer deutlich höheren Massenverlustrate. Ursache ist der Martensitzerfall mit nachfolgender Chromkarbidbildung.

**Einsatz:** Schneidwarenindustrie, Maschinenteile

**Beispiele:** s. Tabelle

Bezeichnung	Nr.	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P max [%]	S [%]	N [%]	Cr [%]	Mo [%]	Ni [%]	Sonstige [%]
X12Cr13	1.4006	0,08 - 0,15	$\leq 1,00$	$\leq 1,50$	0,040	$\leq 0,015^{*)}$		11,50 - 13,50		$\leq 0,75$	
X20Cr13	1.4021	0,16 - 0,25	$\leq 1,00$	$\leq 1,50$	0,040	$\leq 0,015^{*)}$		12,00 - 14,00			
X30Cr13	1.4028	0,26 - 0,35	$\leq 1,00$	$\leq 1,50$	0,040	$\leq 0,015^{*)}$		12,00 - 14,00			
X39Cr13	1.4031	0,36 - 0,42	$\leq 1,00$	$\leq 1,00$	0,040	$\leq 0,015^{*)}$		12,50 - 14,50			
X46Cr13	1.4034	0,43 - 0,50	$\leq 1,00$	$\leq 1,00$	0,040	$\leq 0,015^{*)}$		12,50 - 14,50			
X50CrMoV15	1.4116	0,45 - 0,55	$\leq 1,00$	$\leq 1,00$	0,040	$\leq 0,015^{*)}$		14,00 - 15,00	0,50 - 0,80		V: 0,10 - 0,20
X39CrMo17-1	1.4122	0,33 - 0,45	$\leq 1,00$	$\leq 1,50$	0,040	$\leq 0,015^{*)}$		15,50 - 17,50	0,80 - 1,30	$\leq 1,00$	
X3CrNiMo13-4	1.4313	$\leq 0,05$	$\leq 0,70$	$\leq 1,50$	0,040	$\leq 0,015$	$\leq 0,02$	12,00 - 14,00	0,30 - 0,70	3,50 - 4,50	
X4CrNiMo16-5-1	1.4418	$\leq 0,06$	$\leq 0,70$	$\leq 1,50$	0,040	$\leq 0,015^{*)}$	$\leq 0,02$	15,00 - 17,00	0,80 - 1,50	4,00 - 6,00	

\*) Für alle mechanisch zu bearbeitenden Erzeugnisse wird ein geregelter Schwefelgehalt von 0,015 bis 0,030 % empfohlen und ist zulässig.

Abb. 165: Martensitische Stähle nach EN 10088

Die martensitischen und ausscheidungshärtende Stähle lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

1. Martensitische Stähle mit  $C \geq 0,2 \%$   
und erhöhtem Anteil an Legierungselementen

Diese Stähle sind durch ihren hohen Gehalt an Kohlenstoff und Legierungselementen bedingt bis nicht schweißgeeignet, werden daher nicht weiter diskutiert. Ihr Gefüge ist rein martensitisch (Schaeffler-Diagramm nicht anwendbar).

2. Martensitisch-ferritische Stähle mit  
 $0,1 \% \leq C \leq 0,2/0,25 \%$   
 $13 \% \leq Cr \leq 18 \%$   
und Ni-/Mo-Anteilen.

Stähle dieser Gruppe unterscheiden sich von den ferritischen Stählen hauptsächlich durch einen erhöhten C-Gehalt (X12Cr13 (M) - X6Cr13 (F)).

Je nach Lage der Analysenwerte an den extremen Grenzen können beide Stähle entweder überwiegend ferritisches oder martensitisches Gefüge aufweisen. Stähle mit höheren Gehalten an C, Cr, Ni oder Mo sind überwiegend martensitisch.

3. Weichmartensitische Stähle mit  
 $C \leq 0,06 \%$   
erhöhtem Ni-Gehalt (4-6 %),  
und erhöhtem Mo-Gehalt (0,3-1,5 %)

Bei diesen Stählen ist der Kohlenstoffgehalt stark abgesenkt. Die Rolle des C übernehmen Ni und Mo. Dadurch wird gesichert, dass sich unabhängig von der Abkühlgeschwindigkeit ein vollständig martensitisches Gefüge bildet, das durch den geringen Kohlenstoffgehalt aber relativ weich und zäh ist.

4. Aushärtbare Stähle mit  
 $C \leq 0,08 \%$   
 $13 \leq Cr \leq 18 \%$ ,  
 $Ni \leq 6\%$   
 $Mo \leq 1,3 \%$   
und Cu/Al/Nb.

Cu/Al/Nb bilden über Ausscheidungsmechanismen intermetallische Phasen und verspannen dadurch das Martensitgitter, ohne dass dabei die Zähigkeit oder das Dehnungsvermögen zurückgeht.

Die Wärmebehandlung verleiht diesen Stählen eine höhere Festigkeit, verbunden mit einer guten Korrosionsbeständigkeit. Die erhöhte Festigkeit ergibt sich durch das Ausscheiden intermetallischer Verbindungen (Cu/Al/Nb dienen als Keimbildner) aus dem martensitischen Gefüge während der abschließenden Auslagerungsbehandlung.

Neben Martensit können die Stähle geringe Gehalte an Austenit und Ferrit enthalten

#### Einsatzgebiete martensitischer Stähle:

##### Rein martensitische Stähle:

- chirurgische Instrumente,
- Messer,
- Wälzlager,
- warmfeste Einsätze bis 550 °C,
- Werkzeugstahl für Warmarbeit,
- Rasierklingen

Beispiele:

- X39Cr13 (1.4031),

- X50CrMoV15 (1.4116),
- X105CrMo17 (1.4125)
- 

#### Martensitische Stähle mit Ferritanteilen:

- warmfeste Bauteile (Gas-, Wasser-, Dampfarmaturen,
- Achsen, Wellen, Turbinenschaufeln, Schlittschuhe),
- Panzer

#### Beispiele:

- X12Cr13 (1.4006)

#### Weichmartensitische Stähle

- Konstruktionsteile mit guten Zähigkeitseigenschaften und guter korrosiver Beständigkeit,
- Schweißkonstruktionen

#### Beispiele:

- X5CrNi13-4 (1.4313),
- X4CrNiMo16-5-1 (1.4418)

#### Ausscheidungshärtbare martensitische Stähle:

- Konstruktionsteile im Apparate- und Anlagenbau unter erhöhter mechanischer, thermischer und korrosiver Beanspruchung,
- Schweißkonstruktionen

#### Beispiele:

- X5CrNiCuNb16-4 (1.4542),
- X1CrNiMoAlTi12-9-2(1.4530)

#### Mechanische Eigenschaften:

- Alle martensitischen Stähle sind härtbar.
- Weichmartensitische und ausscheidungshärtbare Stähle sind im Gegensatz zu den Martensiten relativ gut verformbar und weisen gute Zähigkeitseigenschaften auf.

### 7.2.3 Nichtrostende austenitische Stähle (Ni-C-Co-Mn-N)

**Austenitische Stähle** besitzen von allen hochlegierten Stählen die beste Korrosionsbeständigkeit. Zusätzlich weisen sie aufgrund ihres kfz-Gitters eine sehr gute Zähigkeit, auch bei tiefen Temperaturen und eine gute Schweißbarkeit auf.

#### Einsatz: chemischer Apparatebau

**Beispiel:** X5CrNi18-9 (1.4301, V2A), X2CrNiSi18-15-4

Bei den austenitischen Stählen handelt es sich um Werkstoffe mit ca. 18 % Chrom und 10 % Nickel bei gleichzeitig niedrigem Kohlenstoffgehalt.

Einige Stähle sind zusätzlich mit Titan oder Niob stabilisiert.

Weiterhin gibt es Stähle, denen zur besseren Beständigkeit gegen- über Spalt- und Lochkorrosion 2 bis maximal 7 % Molybdän zulegiert sind.

Zur Steigerung der Streckgrenze und der Beständigkeit gibt man bei einigen Stählen auch Stickstoff zu (Löslichkeit im Austenit ca. 0,2 % → Verfestigung → Rp steigt um 100 – 200 N/mm<sup>2</sup>). Da bei diesen Stählen gleichzeitig ferrit- und austenitstabilisierende Elemente zulegiert sind, kann man ohne genauere Kenntnisse der Wirkungsweise der Elemente die Gefüge nicht vorhersagen.

Zur Gefügeabschätzung beim Schweißen mit Zusatzwerkstoffen benutzt man ein Gefügediagramm, das erstmals 1949 von Schaeffler aufgestellt und später durch DeLong weiterentwickelt wurde. Mit

Hilfe dieses Diagramms kann man das Gefüge aller nichtrostenden Stähle sehr gut abschätzen. Basis sind Cr-Äquivalent (X-Achse, Ferritbildner) und Ni-Äquivalent (Y-Achse, Austenitbildner). Wichtig für das Schweißen, insbesondere von „Schwarz-Weiß-Verbindungen“ → Voraussagen des Gefüges nach dem Schweißen. Beispiel s. B/S S. 231.

Die klassischen 18-10 CrNi-Stähle weisen danach ein Gefüge aus etwa 95 - 98 % Austenit und 2 - 5 % Deltaferrit auf.

#### Einsatzbereiche:

Austenitische nichtrostende Stähle werden  
in Chemieanlagen,  
im Apparate- und Maschinenbau,  
in der Lebensmitteltechnik,  
in der Meerestechnik  
und im Bauwesen

bis hin zu tiefsten Temperaturen (- 200 °C) sowie unter teilweise erheblicher korrosiver Belastung eingesetzt.

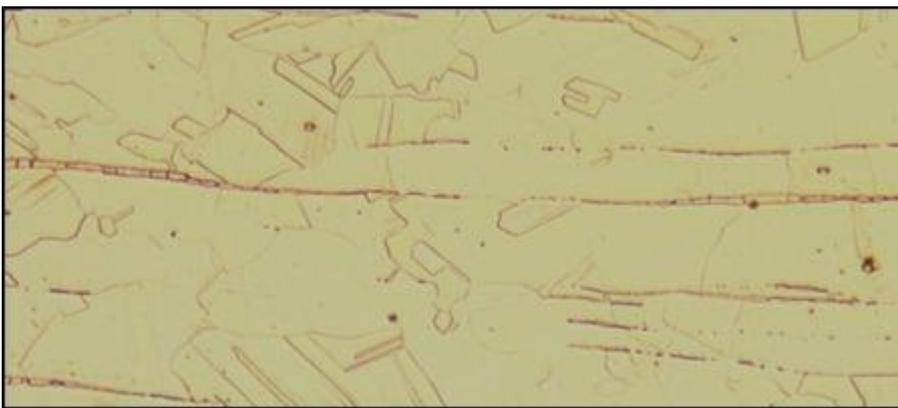


Abb. 166:  
Das Gefüge eines austenitischen CrNi-Stahls bestehend aus Austenit und 2 - 5 % Deltaferrit (Streifen).

#### Nichtrostende austenitische Stähle: Legierungssysteme

Das bekannteste Legierungssystem austenitischer Stähle mit Delta-Ferritanteilen ist das System CrNi18-10 bzw. CrNiMo17-12-2. (V2A, V4A)

Nach dem Kohlenstoffgehalt und den Legierungselementen können die austenitischen Stähle wie folgt eingeteilt werden:

- **Stähle ohne Molybdän,**  
Dies sind die gebräuchlichsten Sorten, weil sie einen guten Kompromiss zwischen Kosten und Korrosionsbeständigkeit darstellen
- **Stähle mit Molybdän,**  
Die Zugabe von Molybdän verbessert die Korrosionsbeständigkeit wesentlich, insbesondere gegen durch Chloride verursachte Lochkorrosion und Spannungsrisskorrosion (SpRK).  
In Salpetersäure und in nitrosen Gasen sind Molybdänzusätze eher ungünstig.
- **Stähle mit besonders niedrigem Kohlenstoffgehalt**  
Eine Methode zur Vermeidung interkristalliner Korrosion ist die Herstellung von Stählen mit maximal 0,030 % Kohlenstoff. In diesem Fall bleibt der Kohlenstoff in fester Lösung und verbindet sich daher nicht mit Chrom unter Bildung von Chromkarbidausscheidungen
- **stabilisierte austenitische Stähle**  
Die Zugabe von Titan und/oder Niob verhindert die mit einer Wärmebehandlung und/oder dem Schweißen verbundene Ausscheidung von Chromkarbiden.  
Üblicherweise werden titanstabilisierte Stähle eingesetzt.

- **Superaustenite**

Diese Stähle haben erhöhte Chrom- und Molybdängehalte und weisen infolge höherer Nickel- und Stickstoffgehalte ein vollkommen austenitisches Gefüge auf.

Sie haben eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit in aggressiver Umgebung. Beispiele für diese Stahlgruppe sind die Stähle 1.4539 und 1.4529.

Kurzname	Nr.	Gefüge	R <sub>po.2</sub> [ MPa ]	R <sub>m</sub> [ MPa ]	A t ≥ 3 mm [ % ]
X10CrNi18-8	1.4310	A + M + 20 % F	250	600 - 950	40
X2CrNi18-7	1.4318	A + 10 % F	330 - 350	630 - 850	40 - 45
X2CrNi18-9	1.4307	A + 20 % F	200 - 220	500 - 670	45
X5CrNi18-10	1.4301	A + 20 % F	210 - 230	520 - 750	45
X6CrNiTi18-10	1.4541	A + 20 % F	200 - 220	500 - 720	40
X4CrNi18-12	1.4303	A + 20 % F	220	500 - 650	45
X2CrNiMo17-12-2	1.4404	A + 10 % F	220 - 240	520 - 680	40 - 45
X2CrNiMoN17-11-2	1.4406	A	280 - 300	580 - 780	40
X5CrNiMo17-12-2	1.4401	A + 10 % F	220 - 240	520 - 680	40 - 45
X5CrNiMoTi17-12-2	1.4571	A + 10 % F	220 - 240	520 - 690	40
X2CrNiMo17-12-3	1.4432	A + 20 % F	220 - 240	520 - 700	40 - 45
X2CrNiMo18-14-3	1.4435	A	220 - 240	520 - 700	40 - 45
X2CrNiMoN17-13-5	1.4439	A	270 - 290	580 - 780	35 - 40
X1NiCrMoCu25-20-5	1.4539	A	220 - 240	520 - 730	35
X6CrNiNb18-10	1.4550	A + 20 % F	200 - 220	500 - 720	40
X2CrNiMoN17-13-3	1.4429	A	280 - 300	580 - 780	35 - 40
X3CrNiMo17-13-3	1.4436	A + 20 % F	220 - 240	530 - 700	40
X2CrNiMoN18-12-4	1.4434	A + 5 % F	270 - 290	540 - 770	35 - 40
X2CrNiMo18-15-4	1.4438	A	220 - 240	520 - 720	35 - 40
X12CrMnNiN17-7-5	1.4372	A + 20 % F + M	330 - 350	750 - 950	40 - 45
X1CrNiMoCuN20-18-7	1.4547	A	300 - 320	650 - 850	35 - 40
X1NiCrMoCuN25-20-7	1.4529	A	300	650 - 850	40

Abb. 167: Nichtrostende austenitische Stähle nach EN 10088

Austenitische Stähle besitzen folgende physikalische Eigenschaften:

Sie sind unmagnetisch, magnetisch sind nur Gefügebestandteile aus Alpha- (Martensit - Verformungsmartensit) und Delta-Ferrit.

Im Vergleich zu allen anderen Stahlsorten eine wesentlich größere Wärmedehnung bei gleichzeitig geringerer Wärmeleitfähigkeit.

Austenitische Stähle sind umwandlungsfrei und daher nicht härtbar.

Austenitische Stähle neigen zu einer verstärkten Kaltverfestigung.

**7.2.4 Austenitisch-ferritische nichtrostende Stähle (Duplex-Stähle)**

**Ferritisch-austenitische Stähle (Duplexstähle)** besitzen ein Mischgefüge und damit eine höhere Festigkeit als die reinen Austenite (wegen eines Ni-Gehaltes < 8%). Dadurch sind sie bei Korrosion mit überlagerter mechanischer Beanspruchung (s. Kap. 6.5) den Austeniten überlegen. Anzumerken ist noch ihre hohe Lochfraß- und Spaltkorrosionsbeständigkeit, s. Kap. 6.4.2.

**Einsatz: Meerestechnik, Öl- und Gasindustrie, Chemieanlagenbau; Rauchgaswäsche (Cu-legierte Sorten)**

**Beispiel:** X2CrNiMoN 22-5-3 (1.4462 )

Diese Stähle besitzen bei sehr guter Korrosionsbeständigkeit eine höhere Festigkeit als die austenitischen Stähle. Sie werden in zunehmendem Maße dort eingesetzt, wo Stahlkonstruktionen unter korrosiver Beanspruchung so leicht wie möglich und die Wandstärken so klein wie möglich gehalten werden sollen.

Für den Werkstoff X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462) liegt die bauaufsichtliche Zulassung vor.

#### Einsatzgebiete:

Bauteile für hohe chemische und mechanische Beanspruchung

- im Apparate-, Anlagen- und Maschinenbau,
- in der Wasser- und Abwassertechnik,
- in der Off-Shore-Technik,
- in der Zellstoff- und chemischen Industrie,
- im Pumpen-, Zentrifugen- und Tankbau,
- in der Fördertechnik.

#### Beispiele:

- X2CrNiN23-4 (1.4362),
- X2CrNiMoN22-5-3 (1.4462),
- X3CrNiMoN27-5-2 (1.4460),
- X2CrNiMoCuWN25-7-4 (1.4501).

Austenitisch-ferritische Stähle bestehen aus zwei strukturell unterschiedlichen Phasen ( $\gamma + \delta$ ) mit jeweils unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen.

Da diese heterogene Gefügeausbildung, in der Austenit ( $\gamma$ ) neben  $\delta$ -Ferrit vorliegt, auch bei tiefen Temperaturen noch stabil bleibt, spricht man häufig auch von „Duplex-Stählen“.

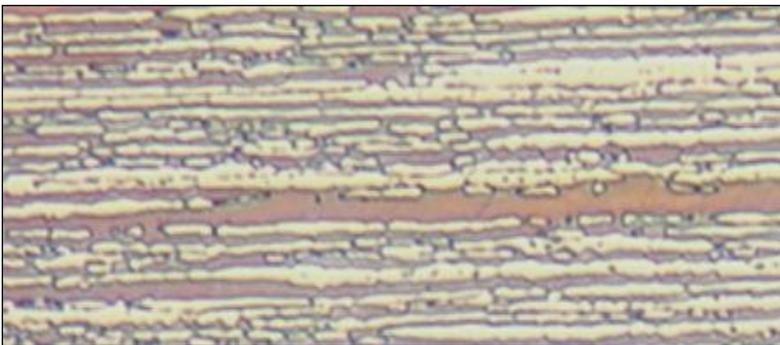


Abb. 168:  
Gefüge des Duplex-Stahls 1.4462  
nach dem Walzen ca. 50 % Aus-  
tenit (hell), Rest Ferrit

#### Legierungsbestandteile:

Diese Stähle besitzen einen hohen Chrom- und einen niedrigen Nickelgehalt. Ein kennzeichnendes Merkmal ist die Ausbildung eines zweiphasigen Gefüges bei Raumtemperatur (Austenitgehalt zwischen 40 - 60 %).

Die Eigenschaften rein austenitischer und rein ferritischer Stähle liegen im Werkstoff praktisch nebeneinander vor.

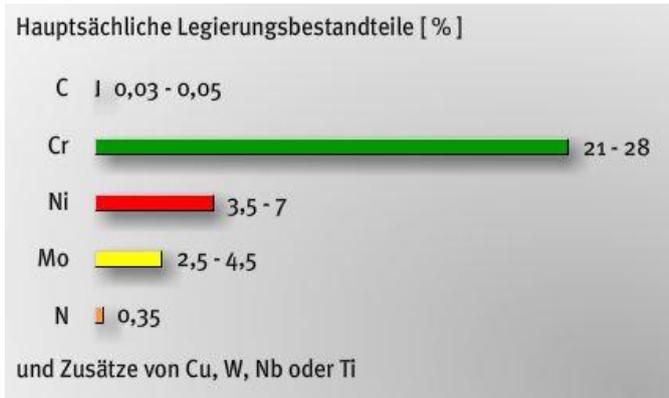


Abb. 169:  
Legierungsbestandteile von Duplex-Stählen

### Wärmebehandlung:

Anders als bei voll-austenitischen oder ferritischen Stählen dient die Wärmebehandlung nicht nur der Auflösung von Ausscheidungen, sondern vielmehr der Einstellung einer definierten Gefügemengenverteilung.

Da bei dieser Wärmebehandlung auch Legierungselemente eine Rolle spielen, die nicht im Cr- oder Ni-Äquivalent berücksichtigt werden, können diese Stähle nicht im Schaeffler-Diagramm eingetragen werden. Als Hilfsmittel dient hier das DeLong-Schaubild.

### Physikalische Eigenschaften:

Je nach  $\gamma$  +  $\delta$ -Ferritanteil sind diese Stähle stärker oder schwächer magnetisch.

Die Wärmeausdehnung ist geringer und die Wärmeleitfähigkeit besser als die von austenitischen Stählen. Duplex-Stähle neigen stark zur Kaltverfestigung.

---

Der **PREN-Wert** nach ASTM G48 gibt ein Maß für die Korrosionsbeständigkeit eines Stahles (Faustformel). Generell gilt: je höher der PREN-Wert, desto korrosionsfester ist der Stahl. Die Berechnung des PREN-Wertes folgt folgender Formel:

$$\text{PREN} = 1 \times \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 20 \times \% \text{N}$$

Stähle mit PREN-Werten über 32 gelten als meerwasserbeständig.

### 7.2.4 Ni- und Ni-Legierungen (Ni-Basiswerkstoffe)

Weiterhin werden in korrosionsbeanspruchten Bereichen folgende Werkstoffgruppen eingesetzt:

#### Ni- und Ni-Legierungen (Ni-Basis-Legierungen):

Ni-Cu, Ni-Mo, Ni-Cr-Mo, z.B.

NiCr21Mo14W (2.4602, Hastalloy-alloy 59, rel. neu)

NiCr22Mo9Nb (2.4856, Incoloy 625)

➔ Hervorragende Korrosionsbeständigkeit in unterschiedlichen Medien

Ni-Cr-Fe-Cu-Mo, z.B.

X1NiCrMoCuN25-20-6 (1.4529, ca. 45 % Fe), X1NiCrMoCuN32-28-7 (1.4562, rel. neu)

➔ Korrosionseigenschaften besser als die der hochlegierten, nichtrostenden Stähle, s.o., aber schlechter als die der CrNiMo-Legierungen.  
Einsatz in nichtoxidierenden Säuren, gute Beständigkeit gegen Lochfraß und Spannungsrißkorrosion (SprK)

## Nickelbasislegierungen aus Wikipädia

sind Werkstoffe, deren Hauptbestandteil aus [Nickel](#) besteht und die mit mindestens einem anderen chemischen Element, meist mittels eines Schmelzverfahrens, erzeugt werden.

Diese [Legierungen](#) verfügen über eine gute [Korrosions-](#) und/oder [Hochtemperaturbeständigkeit](#). Einige weisen spezielle physikalische Eigenschaften auf wie beispielsweise elektrischer Widerstand, eine kontrollierte thermische Ausdehnung, besondere magnetische Eigenschaften usw. Zur Verwendung kommen Nickel-Kupfer-, Nickel-Eisen-, Nickel-Eisen-Chrom-, Nickel-Chrom-, Nickel-Molybdän-Chrom, Nickel-Chrom-Kobalt-, niedriglegierte Nickellegierungen (mit einem Nickelanteil von bis zu 99,9%) und andere Mehrstofflegierungen. Die meisten Nickellegierungen sind nach internationalen Normen klassifiziert.

Die Nickelwerkstoffe finden vielseitige Verwendung:

- chemische Industrie (z.B. Kessel, [Wärmeüberträger](#), Ventile und Pumpen, chemische Reaktoren)
- Luftfahrt (z.B. [Triebwerke](#), [Turbinen](#), Befestigungsteile)
- Automobilindustrie (z.B. Ventiltechnik, [Katalysatoren](#))
- Energieerzeugung (z.B. [Kraftwerksgeneratoren](#))
- Öl- und Gasförderung (z.B. [Bohrwerkzeuge](#))

Umweltschutz und Abfallwirtschaft (z.B. [Rauchgasentschwefelungsanlagen](#), [Müllverbrennungsanlagen](#), [Meerwasserentsalzungsanlagen](#))

- elektronische und haushaltstechnische Anwendungen (elektronische Schaltungen, Computerherstellung, Küchenmaschinen, Küchenherde)

Nickellegierungen werden bevorzugt offen (an Luft) im [Lichtbogenofen](#) erschmolzen, teilweise auch im [Induktionsschmelzverfahren](#), offen oder im Vakuum. Es schließt sich meist eine [AOD-Behandlung](#) (Argon-Oxygen-Decarburization) oder eine Umschmelzung nach dem [Elektroschlack-Umschmelzverfahren](#) (ESU) an.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung ist mit dem so genannten mechanischen Legieren gegeben. Dabei wird mit hohem Energieeinsatz ein Gemisch aus Legierungspulver mit Oxiden vermischt, um auf diese Weise ein besonders homogenes und hochwarmfestes Gefüge zu erhalten.

Aus den so gegossenen [Brammen](#) werden durch Warm- und eventuell anschließender [Kaltwalzschritte](#) [Bleche](#), [Bänder](#) hergestellt und Stäbe geschmiedet oder gewalzt. [Rohre](#) werden in speziellen Rohrreduzierwerken aus Blöcken oder in [Pilgerrohrwalzwerken](#) aus [Luppen](#) hergestellt, Drähte in [Drahtwalz-](#) oder [-ziehwerken](#).

### 7.2.5 Nickelbasis-Superlegierung

[Superlegierungen](#) auf der Basis von Nickel bezeichnen Legierungen mit einer besonderen Zusammensetzung, die speziell für Hochtemperaturanwendungen (z. B. im Triebwerksbau) produziert werden. Der Hauptvorteil der Nickelbasis-Superlegierungen besteht in ihren [Kriech-](#) und [Ermüdungsfestigkeiten](#) bei hohen Temperaturen. Ab etwa 550°C sind sie diesbezüglich den [Hochtemperaturstählen](#) überlegen. Die Härtung durch [intermetallische Phasen](#) bewirkt, dass Nickelbasis-Superlegierungen bis nahe an ihren Schmelzpunkt eingesetzt werden können und in diesem Temperaturbereich selbst [Refraktärmetalle](#) übertreffen. Die Festigkeit wird dabei in der Regel durch Zulegieren von [Aluminium](#) und/oder [Titan](#) erreicht. Die entstehenden Ni<sub>3</sub>[Al,Ti]-[Ausscheidungen](#) nehmen bei höheren Legierungsgehalten eine charakteristische blockförmige Struktur an. In der kommerziell am weitesten verbreiteten Legierung IN718 findet die Aushärtung durch Ni<sub>3</sub>Nb-Ausscheidungen statt. Das Kriechen wird durch Kornrenzennetze von M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Karbiden verhindert.

Da außerdem ihre Korrosionsbeständigkeit durch Bildung einer undurchlässigen Oxidschicht sehr hoch ist, sind sie die erste Wahl für [Konstruktionswerkstoffe](#) in Gasturbinen von Kraftwerken und in

Flugzeugturbinen. Dabei werden für die Turbinenscheiben einfache Schmiedebauteile und für die Turbinenschaufeln höher legierte Gussbauteile eingesetzt, die meist gerichtet und als [Einkristall](#) hergestellt werden. Solche Turbinenschaufeln können mit Hilfe von Beschichtungen und interner Luftkühlung sogar bei Umgebungstemperaturen jenseits des Schmelzpunkts ihrer Legierung (etwa 1200°C) eingesetzt werden.

### **Beispiel: Eigenschaften von NiCr15Fe („Inconel 600“, Werkstoffnummer 2.4816)**

Gute Widerstandsfähigkeit gegenüber allgemeiner Korrosion und Spannungsrissskorrosion. Hervorragende [Oxidationsbeständigkeit](#) bis ca. 1150 C. Nicht einsetzbar oberhalb 550 °C in [schwefelhaltiger](#) Atmosphäre. In [Kohlendioxid](#) liegt die Einsatzgrenze bei 500 C, da ab 650 C starke Korrosion einsetzt. In [Natrium](#) sollte Alloy 600 nicht oberhalb 750 C eingesetzt werden, da ab dieser Temperatur Materialabbau erfolgt. In [chlorfreiem](#) Wasser bis 590 C verwendbar.

Mit allen bekannten [Schweißverfahren](#) gut schweißbar. Vor dem Schweißen sollte gegläht werden. Gut [löt-](#) und hartlötbar. Sehr gute [Duktilität](#). Als hoch nickelhaltige Legierung besitzt Alloy 600 bei hoher Temperatur sehr gute mechanische Eigenschaften. Da es sich um einen weichen, [zähen](#) Werkstoff handelt, wird die spanabhebende Verarbeitung erleichtert, wenn das Material nicht im geglähten, sondern im walzharten Zustand bearbeitet wird.

Der Werkstoff ist Standardwerkstoff für den Bau von Druckwasserreaktoren, Kernkraftwerken, Ofenbau, Synthetikfaserherstellung, Glaswannenabzüge, Kunststoffindustrie, Papierherstellung, Nahrungsmittelverarbeitung, Dampfkessel, Destillationskolonnen sowie Flugmotoren.

**Cu- und Cu-Legierungen:** CuZn, CuAl, CuSnCuNi

**Al- und Al-Legierungen:** AlMn, AlMg, AlCuMg, AlMgSi, AlZnMg, G-AlSi12, G-AlMg3 etc.

## Kurzfassung: Einteilung der nichtrostenden Stähle nach dem Gefügebau (DIN-EN 10088)

Nach dem Legierungsgehalt unterscheidet man **vier** Gruppen:

### Ferritische Stähle:

Da % Cr<sup>↑</sup> und %C<sup>↓</sup> → rein ferritische Erstarrung sowie nicht härtbar

Beachte Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Bildung bei falscher WB → Resistenzgrenze → IK.

(Beachte: relativ schlechte Schweißbarkeit und Kaltzähigkeit)

**Einsatz:** Essbestecke, Waschmaschinen (X6CrMo17), Innenarchitektur, Rolltreppen

**Beispiele:** X8Cr17, X5CrMoS15 (Zerspanbarkeit), X10CrAl18 (warmfest)

### Martensitische und ausscheidungshärtende Stähle:

**martensitisch-ferritische Chromstähle:** nur ein Teil des Gefüges bildet Martensit, der Rest erstarrt umwandlungsfrei ferritisch.

**Einsatz:** warmfeste Bauteile (z.B. Kraftwerksbauteile)

**Beispiele:** X20Cr13, X20CrMoV12-1, X35CrMo17

**martensitische Chromstähle:** %C<sup>↑</sup> und % Cr<sup>↓</sup> und gegenüber ferritischen Stählen → Abschreckhärtung (Martensitbildung) möglich. Korrosionsbeständigkeit = f(WB) → nur gehärtet einsetzen, sonst Martensitzerfall mit nachfolgender Chromkarbidbildung → Massenverluste

**Einsatz:** Schneidwarenindustrie, Maschinenteile

**Beispiele:** X40Cr13

**aushärtbare Stähle** mit  $C \leq 0,08\%$ ,  $13 \leq Cr \leq 18\%$ ,  $Ni \leq 6\%$ ,  $Mo \leq 1,3\%$  und Cu/Al/Nb.

Ausscheidungshärtung, da sich durch Cu/Al/Nb intermetallische Phasen bilden --> Verspannung des Martensitgitters, ohne Verlust von Zähigkeit und Dehnungsvermögen. Gute Korrosionsbeständigkeit. Neben Martensit können die Stähle geringe Gehalte an Austenit und Ferrit enthalten.

**Einsatz:** Konstruktionsteile im Apparate- und Anlagenbau unter erhöhter mechanischer, thermischer und korrosiver Beanspruchung, Schweißkonstruktion.

**Beispiele:** X5CrNiCuNb16-4 (1.4542), X1CrNiMoAlTi12-9-2(1.4530)

### Austenitische Stähle:

- besitzen von allen hochlegierten Stählen die beste Korrosionsbeständigkeit.  
Sehr gute Zähigkeit (kfz-Gitter) gute Schweißbarkeit auch bei tiefen T. (aber Rp<sup>↓</sup>)
- Haben ca. 18% Cr und 10% Ni bei gleichzeitig niedrigem C-Gehalt.
- Zugabe von Ti oder Nb → Stabilisierung (IK).
- Zugabe von 2 bis maximal 7% Mo → bessere Beständigkeit gegen Spalt- und Lochkorrosion.
- z.T. Zugabe von N (Löslichkeit im Austenit ca. 0,2% → Verfestigung → Rp steigt um 100 – 200 N/mm<sup>2</sup>). Da gleichzeitig ferrit- und austenitstabilisierende Elemente zulegiert sind, kann man ohne genauere Kenntnisse der Wirkungsweise der Elemente die Gefüge nicht vorhersagen.

Die klassischen 18-10 CrNi-Stähle weisen ein Gefüge aus etwa 95 - 98 % Austenit und 2 - 5 % Deltaferrit auf.

**Einsatz:** chemischer Apparatebau, Maschinenbau, Lebensmitteltechnik, Meerestechnik und im Bauwesen auch bei T<sup>↓</sup>

**Beispiel:** X5CrNi18-9 (1.4301, V2A), X2CrNiSi18-15-4

### Austenitisch-ferritische Stähle (Duplexstähle):

besitzen eine höhere Festigkeit als die reinen Austenite, da wegen eines Ni-Gehaltes (< 8%) ein Mischgefüge aus Austenit und Ferrit entsteht. Dadurch sind sie bei Korrosion mit überlagerter mechanischer Beanspruchung den Austeniten überlegen. Wichtig: hohe Lochfraß- und Spaltkorrosionsbeständigkeit.

**Einsatz:** Meerestechnik, Öl- und Gasindustrie, Chemieanlagenbau;  
Rauchgaswäsche (Cu-legierte Sorten)

**Beispiel:** X2CrNiMoN 22-5-3 (1.4462), X2CrNiMoCuWN25-7-4 (1.4501)

**PREN- Wert** (ASTM G48) → Maß für die Korrosionsbeständigkeit eines Stahles (Faustformel). rt ↑↑

PREN =

(> 32 → Stahl meerwasserbeständig)

Weiterhin werden bei Korrosionsbeanspruchungen **Ni-Basis-, Cu-, und Al-Legierungen** eingesetzt.

### 7.3 Ergänzung: Schweißen von heterogenen Verbindungen (artfremdes Schweißen)

Aufmischung beim Lichtbogenschweißen

Lichtbogenschweißverfahren	Aufmischung
Lichtbogenhandschweißen	20 bis 35 % (bis 50 %)
MIG / MAG (Sprühlichtbogen)	25 bis 40 %
MIG / MAG (Kurzschlusslichtbogen)	20 bis 30 %
MIG / MAG (Fülldraht ohne Schlacke +Impulslichtbogen)	5 bis 15 %
TIG	8 bis 20 %

Tabelle: Übliche Lichtbogenschweißverfahren für das Reparaturschweißen

#### Das heterogene Schweißen

In den meisten Fällen wird auf dem Gebiet des Instandsetzungsschweißens heterogen, das heißt mit einem artfremden Zusatzwerkstoff geschweißt.

Beim artfremden Schweißen hat die Aufmischung eine besondere Bedeutung. Sie bestimmt schließlich die Zusammensetzung und Struktur des Schweißgutes.



Abb. 170:

Aufmischung, Beispiel Lichtbogenhandschweißen

Reparaturschweißen an schweren Bauteilen aus Stahl

#### Schaeffler Diagramm

Das Schaeffler Diagramm erlaubt die ungefähre Mikrostruktur von Schweißnähten, die mit hochlegierten Stählen geschweißt werden, im Voraus zu ermitteln.

Hochlegierte Stähle enthalten Legierungselemente, wie Ni, Mn, Cr, Mo, Nb, W, V, Cu. Die Gesamtmenge der Legierungselemente übersteigt 5%.

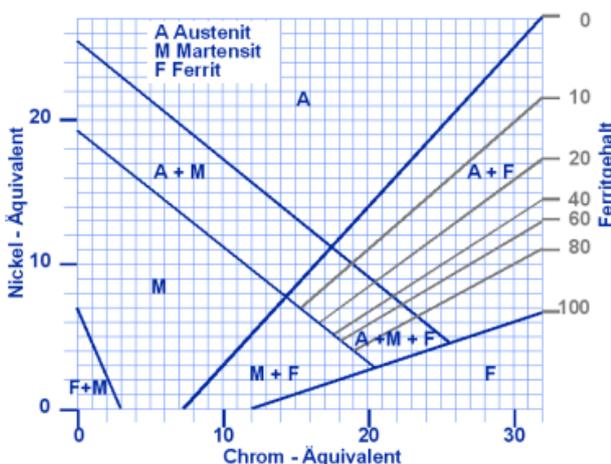


Abb. 171: Schaeffler Diagramm

Das Chromäquivalent wird auf Grund der Gewichtsprozent von ferrit-stabilisierenden Legierungselemente ermittelt: (Cr-Al-Ti-Ta-Si-Mo-V)

$$\text{Cr-Äquivalent} = \% \text{ Cr} + \% \text{ Mo} + 1,5 \times \% \text{ Si} + 0,5 \times \% \text{ Nb}$$

Das Nickeläquivalent wird auf Grund der Gewichtsprozent von austenit-stabilisierenden Legierungselemente ermittelt: (Ni-C-Co-Mn-N)

$$\text{Ni-Äquivalent} = \% \text{ Ni} + \% \text{ Mn} + 30 \times \% \text{ C} + 30 \times \% \text{ N} + 0,5 \times \% \text{ Co}$$

Die stabilisierende Wirkung der einzelnen Legierungselemente wird durch einen Koeffizienten ausgedrückt, s. Beispiel.

### Kaltrisse

Kaltrisse können an verschiedenen Stellen der Schweißnaht auftreten. Typisch sind Kaltrisse in der Übergangszone des Grundwerkstoffes. Kaltrisse treten auch als Wurzelrisse, Mikrorisse oder Querrisse im Schweißgut auf.



Abb. 172:  
Kaltriß in Schweißnaht

Martensitisches Gefüge mit gelöstem Wasserstoff und unter Einfluss von Restspannungen ist für Kaltrissbildung besonders anfällig.

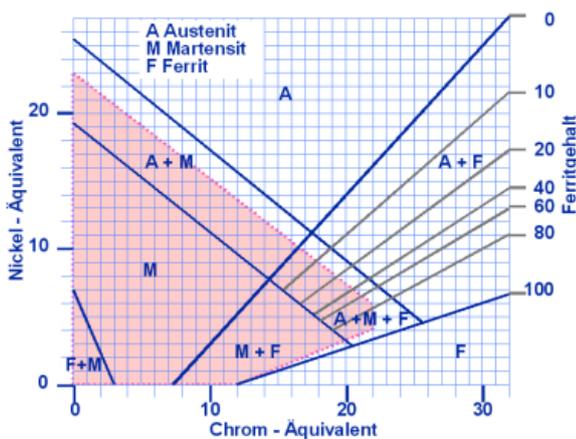


Abb. 173:  
Schaeffler Diagramm, Gebiet für Kaltrißanfälligkeit

Kaltrisse entstehen in der Abkühlphase, im Allgemeinen unter 200°C.



Abb. 174:  
Kaltrißbildung

# Warmrisse

Austenitische Stähle haben eine Tendenz zur Warmrißbildung

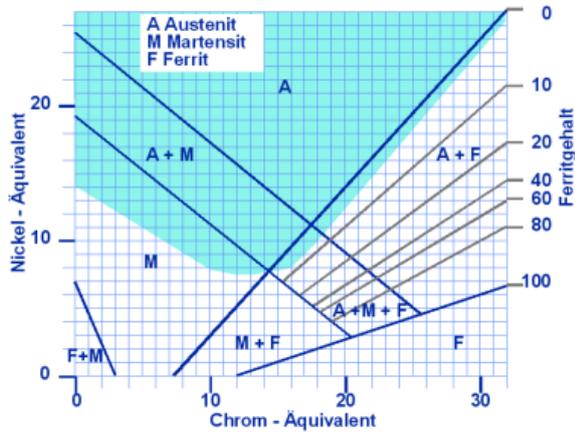


Abb. 175:  
Schaeffler Diagramm, Gebiet für Warmrißanfälligkeit

Warmrisse entstehen beim Abkühlen etwas über der Schmelztemperatur der tiefstschmelzenden Phasen. Bei dieser Temperatur sind soeben gebildete Dendriten noch von Schmelzmetall umgeben. Die feinen Dendriten sind interne Spannungen ausgesetzt und reißen auf.



Abb. 176: Warmriße

Beachte: Kein Öl und Fett oder Fettstifte, Reinigen der Schweißnaht mit nichtrostender Bürste.

## Sigma-Phasen-Versprödung

Intermetallische Phasen (Sigma phases) können sich in nichtrostenden ferritischen Stählen mit mehr als 14% Chrom zwischen 500 und 900°C bilden.

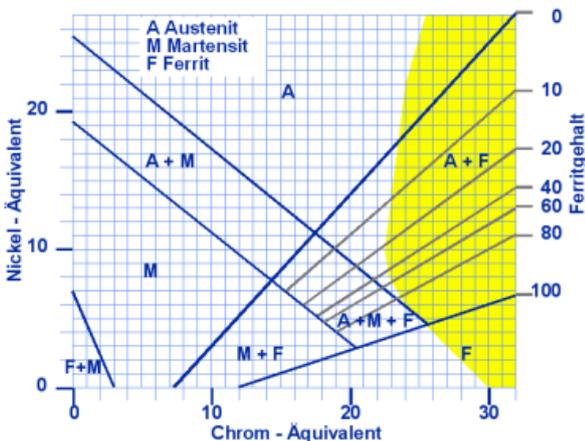
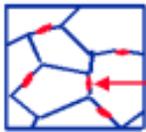


Abb. 177:  
Schaeffler Diagramm, Gebiet mit Sigma-Phasen-Versprödung

Resultat: Härtesteigerung ( manchmal nützlich)

Zähigkeitsabnahme

Abnahme der Korrosionsbeständigkeit



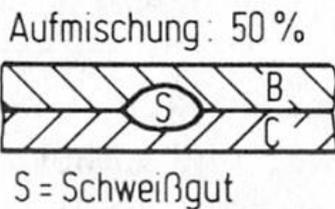
Sigma phase

Abb. 178:

Sigma-Phasen-Versprödung

**Beispiel zum Schaeffler-Diagramm:**

S 235 wird mit X10 CrNiTi 18-8 verschweißt:



Vorgehensweise:

Die durch ihre Cr- und Ni-Äquivalente gekennzeichneten Werkstoffe ins Diagramm eintragen:

Werkstoff	S 235	X10 CrNiTi 18-8
Cr-Äquiv.:	0	ca. 18
Ni-Äquiv	0,1 % C x 30 = 3	8 + 0,1 x 30 = 11

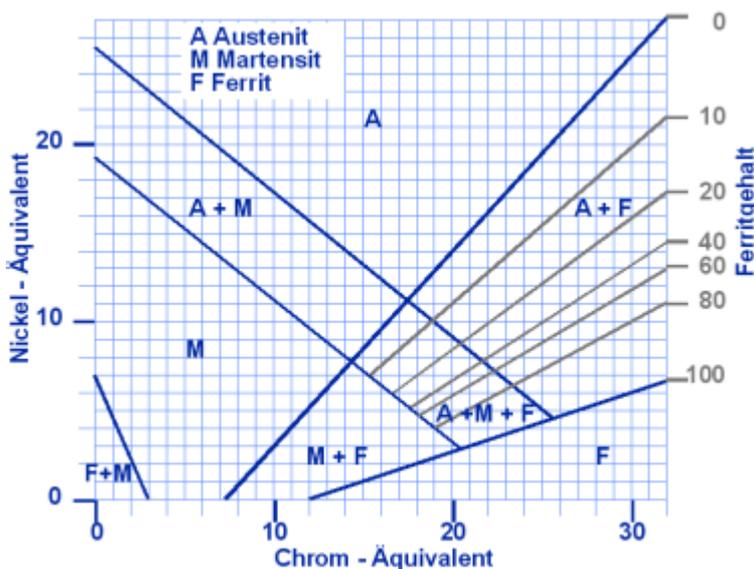


Abb. 179:

Schaeffler Diagramm: Anwendungsbeispiel → s. VL

Die Punkte verbinden und auf der Geraden entsprechend der Aufmischung einen Punkt eintragen. Dieser zeigt das Gefüge des Schweißgutes.

→ Das Schweißgut besteht aus luftgehärtetem, rißanfälligem, martensitischem Gefüge. Die Rißsicherheit des Bauteils hängt in einem solchen Fall von der Rißsicherheit des Schweißgutes ab (und nicht wie sonst von der WEZ). Da bei 0,1 % C aber keine wesentliche Aufhärtung (Versprödung) zu erwarten ist, ist sie hier noch gewährleistet !

Für N-haltige Stähle existiert ein modifiziertes Schaeffler Diagramm (wegen der starken austenitfördernden Wirkung des N, s. Excel-File auf [homepage](#)).

## 8. Korrosionsuntersuchungen (- prüfungen)

Auswahl von Korrosionsprüfungen nach DIN/EN (s. DIN Taschenbauch 219):

- chem. Korrosionsuntersuchungen : DIN 50905-1 bis 4
- el. chem Korrosionsuntersuchungen: DIN 50918
- IK (Strauß-Test): DIN 50914, SEP1877
- Lochfraß: DIN 50918
- SprK, Biegeprobe: EN ISO 7539-2
- SprK, C-Ringprobe: EN ISO 7539-5
- SprK, angerissene Probe: EN ISO 7539-6
- IK SprK: DIN 50915-1, SEP 1861
- Kontaktkorrosion: DIN 50919
- Salzsprühnebelprüfung: DIN 50021
- Kondenswassertest: DIN 50017 und 18
- Künstliche Atmosphäre: EN ISO 7384
- Versuche mit Schadgasen: EN ISO 10062
- Bewertung der Proben: EN ISO 4540

### **Weitere Normen zu Korrosionsuntersuchungen DIN 50900....**

[DIN 50 905 Teil 1](#) - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen; Grundsätze

[DIN 50 905 Teil 2](#) - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen; Korrosionsgrößen bei gleichmäßiger Flächenkorrosion.

[DIN 50 905 Teil 3](#) - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen; Korrosionsgrößen bei ungleichmäßiger und örtlicher Korrosion ohne mechanische Belastung.

[DIN 50 905 Teil 4](#) - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen; Durchführung von chemischen Korrosionsversuchen ohne mechanische Belastung in Flüssigkeiten im Laboratorium.

[DIN 50 917 Teil 1](#) - Korrosion der Metalle; Naturversuche, Freibewitterung

[DIN 50 917 Teil 2](#) - Korrosion der Metalle; Naturversuche, Naturversuche in Meerwasser

[DIN 50 918](#) - Korrosion der Metalle; Elektrochemische Korrosions-untersuchungen

[DIN 50 919](#) - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen der Kontaktkorrosion in Elektrolytlösungen

[DIN 50 920 Teil 1](#) - Korrosion der Metalle; Korrosionsuntersuchungen in strömenden Flüssigkeiten;

Die Korrosionsuntersuchungen können in 3 Bereiche unterteilt werden:

Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen:

Chemische Korrosionsuntersuchungen:

Klimakammern:

Im Folgenden werden einige wichtige Arten der Korrosionsprüfung besprochen.

## 8.1 elektrochemische Korrosionsprüfungen: Potenziostat mit 3-Elektroden-Zelle

### Der Potenziostat (Meßprinzip/1)

Der Potenziostat dient zur Einstellung und Regelung eines gewünschten elektrochemischen Potentials einer Werkstoffprobe, der Arbeitselektrode AE.

Dazu dient das Herzstück des Potenziostaten, ein schneller Operationsverstärker (OPV, s. Abb.179)

#### Prinzip - Schaltbild

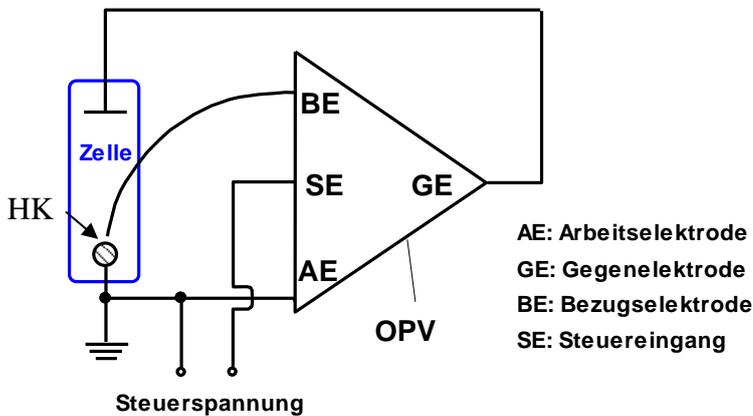


Abb. 180:

Der OPV, das Herzstück des Potenziostaten

An diesem liegt die Steuerspannung (SE = das gewünschte Potential der AE - sowie das mit Hilfe einer Bezugselektrode (BE) dicht vor der Oberfläche (mit einer als Potentialsonde dienenden Haber-Luggin-Kapillare (HK) - gemessene reale Potential der AE an. Der OPV regelt nun die Differenz zwischen dem gewünschten und dem gemessenen Potential zu Null, indem er über die Gegenelektrode (GE) einen passenden Strom durch die Zelle schickt:  $\hat{=}$  der i-U-Kurve.

Da die Regelung schneller geschieht (innerhalb 1  $\mu$ S) als die an der Phasengrenze ablaufenden Vorgänge, verhält sich das System ganz natürlich und die Probe liegt praktisch immer auf dem für die Untersuchung gewünschten Potential.

Der dazu gebrauchte Strom wird z.B. am eingebauten Instrument oder mit Hilfe eines PCs registriert. Bei Kenntnis der Probenoberfläche ist damit u.a. die Aufnahme von i-U-Kurven möglich. Bei schrittweiser Erhöhung des Potentials spricht man von potentiostatischer Arbeitsweise. Ändert man das vorgegebene Potential, z.B. mit Hilfe eines Sollspannungsgenerators kontinuierlich, spricht man von potentiodynamischer Arbeitsweise.

#### Versuchsanordnung

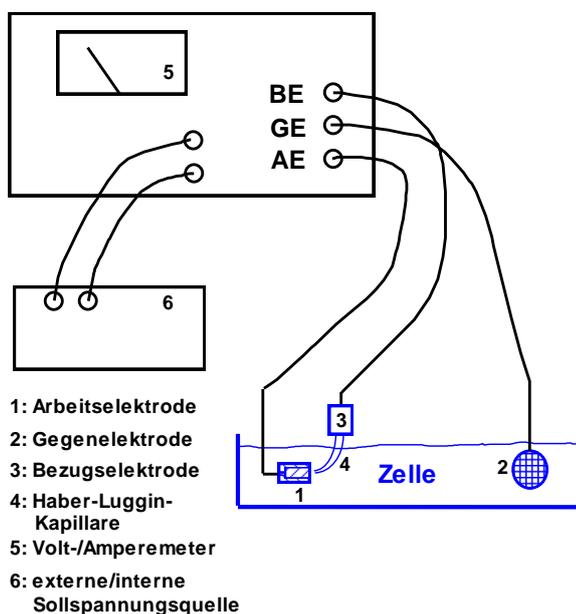


Abb. 181:

Potenziostat vereinfachtes Schaltbild mit Messzelle

Der Potenziostat (Meßprinzip/2 + Versuchsanordnung)

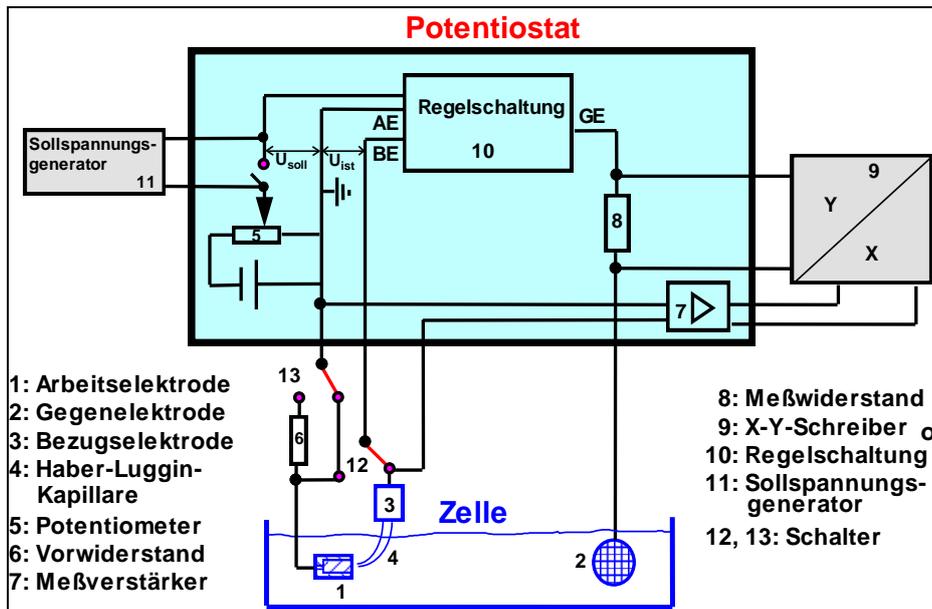


Abb. 182:  
 Potenziostat: Schaltplan mit  
 3-Elektroden-Meßzelle

Bei einem Potenziostaten wird das Potenzial der **Meßelektrode (Arbeitselektrode)** einer elektronischen Regelschaltung (10 = OPV, s.o.) zugeführt.

Am Eingang der Regelschaltung wird die zwischen Meßelektrode (1) und Bezugselektrode (3) bestehende Potentialdifferenz, die der Istspannung  $U_{ist}$  entspricht, mit einer Sollspannung  $U_{soll}$  verglichen. Die Sollspannung kann dabei ein zeitlich konstanter Wert sein, der über ein geräteinternes Potentiometer (5) vorgegeben wird, oder eine zeitlich variable Spannung, die durch einen Sollspannungsgenerator (11) eingespeist wird. Besteht zwischen der Ist- und Sollspannung eine Abweichung, so gleicht die Regelschaltung (10) mit Einstellzeiten von meist weniger als  $10^{-5}$  s die Istspannung der vorgegebenen Sollspannung an, indem ein passender Strom durch die Zelle geschickt wird  $\rightarrow U_{ist} = U_{soll}$

Die  $i$ - $U$ -Kurven erhält man, indem die (Korrosions-)Stromstärke als Spannungsabfall am Messwiderstand (8, Ohm'sches Gesetz) über der zwischen Bezugs- und Meßelektrode messbaren Spannung (hochohmiger Meßverstärker (7)!) aufträgt.

Noch mal: Wie oben beschrieben, entspricht das auf die Bezugselektrode (3) bezogene MessPotential stets dem vorgegebenen Sollspannungswert. Die Stromstärke des über die Gegenelektrode (2) dazu benötigten, durch die Zelle fließenden Stroms wird am Messwiderstand (8) als Spannungssignal abgegriffen.

Gibt man eine zeitlich veränderliche, z.B. linear ansteigende Sollspannung vor, so kann mit dem X-Y-Schreiber (9) oder über eine Schnittstelle mit einem PC direkt die Strom-Spannungskurve aufgezeichnet werden.

## Der Potenziostat als Galvanostat (Meßprinzip/3)

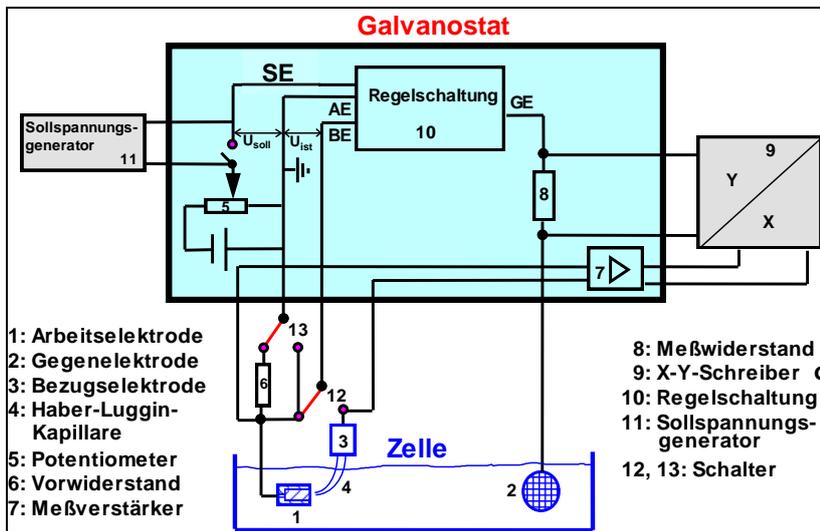


Abb. 183:

Potenziostat, geschaltet Galvanostat, mit 3-Elektroden-Meßzelle

Bei galvanostatischer Arbeitsweise wird ein konstanter Strom vorgegeben und das System antwortet mit der dazugehörigen Spannung, z.B. zur Aufnahme von  $i$ - $t$ -Kurven (galvanostatisch, galvanodynamisch).

In diesem Fall wird nicht die Spannung zwischen Arbeits- und Bezugslektrode, sondern die Stärke des Stromflusses durch die Zelle (**Arbeitselektrode**) als Regelgröße genutzt.

Dazu werden die Schalter (12) und (13) so umgeschaltet, dass anstelle der Potentialdifferenz zwischen Steuerspannung SE und Bezugslektrode BE ein am Vorwiderstand (6) messbarer Spannungsabfall als Istspannung in den Regler (10) eingegeben wird. Dieser Spannungsabfall entspricht dabei nach dem Ohmschen Gesetz dem Istwert des zu regelnden Zellstroms.

### Technische Daten:

Die im Praktikum verwendeten Potenziostat verfügen über einen Spannungsregelbereich von bis zu  $\pm 60$  V bei einer maximalen Stromstärke von bis zu 10 A. Die Aussteuerleistung beträgt maximal 400 W. Die Regelzeit (rise time) beträgt  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  s.

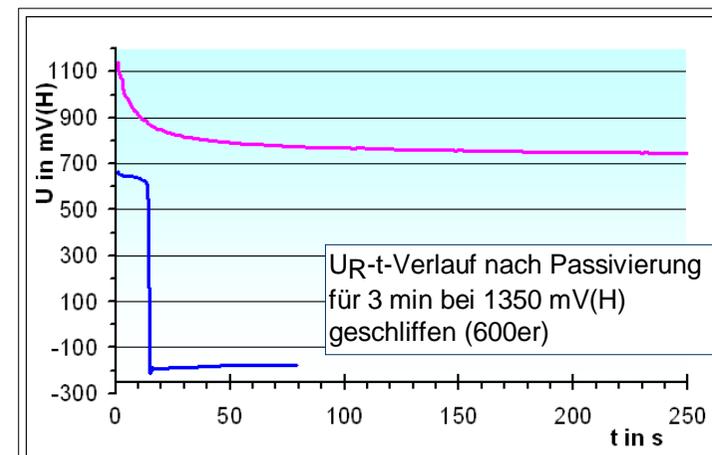
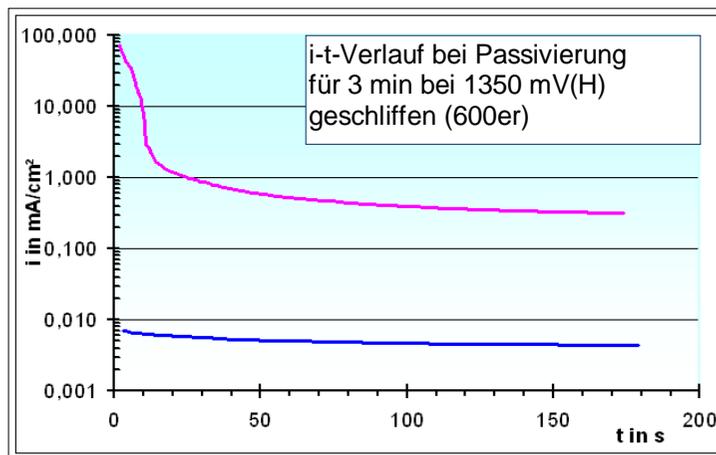
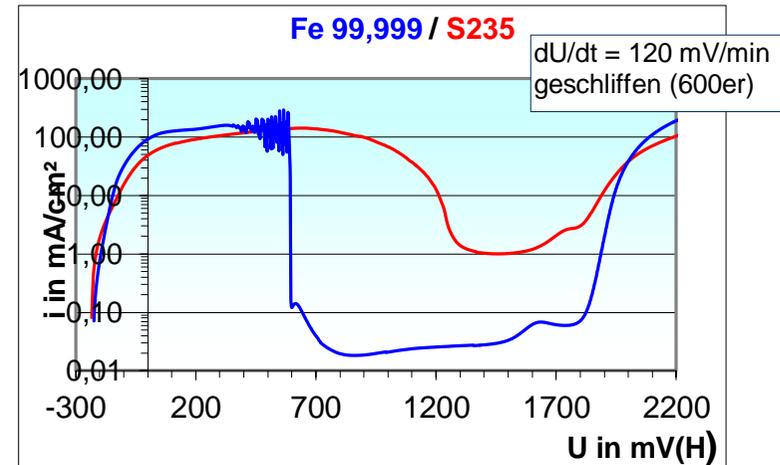
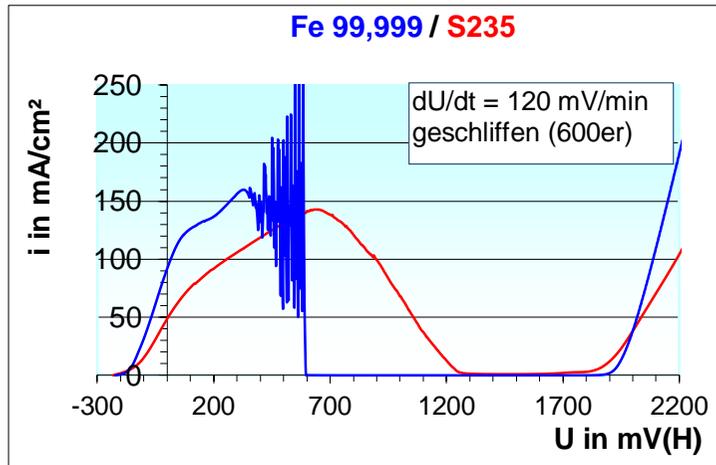
### Untersuchungsmethoden:

#### Bestimmung

- von  $i$ - $U$ -Kurven (potentio- bzw. galvanostatisch oder -dynamisch) und damit
- der Korrosionsgeschwindigkeit (Flächenkorrosion)
- von Schutzpotentialen (Lfr, SprK)
- der Potentialabhängigkeit der Korrosionsreaktion(en)
- der Strömungsabhängigkeit der Korrosionsreaktion(en)
- des elektrochemischen Reaktionsmechanismus sowie
- des freien Korrosionspotentials ( $U$ -Reihe)
- von Potential-Weg-Verläufen (Schweißnähte)
- von Potential- / Strom-Zeit-Verläufen
- etc...

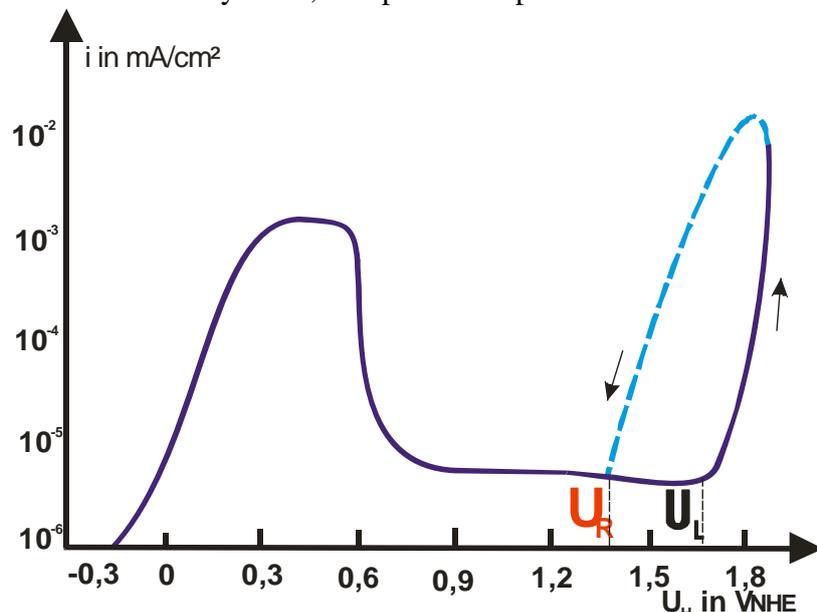
In der VL werden verschiedene Verfahren der Korrosionsprüfungen mit einem Potenziostaten (Aufnahme von  $i$ - $U$ -Kurven,  $i$ - $t$ -Kurven,  $U$ - $t$ -Kurven) vorgeführt. Die Resultate sollten den nachfolgenden Diagrammen entsprechen.

Abb. 184: Meßergebnisse mit dem Potenziostaten: Versuche an der OTH  
 Vergleich Fe 99,999 / S235JR bei T = 293 K, ohne erzwungene Konvektion → Erläuterung in VL



### 8.1.1 Korrosionsprüfungen auf Lochfraß (Lfr)

Lfr tritt auf wenn in einem Korrosionssystem (Werkstoff, Elektrolyt, (T, Konvektion) ein bestimmtes Potenzial überschritten wird. Voraussetzung zur Korrosionsprüfung ist deshalb die Kenntnis der i-U-Kurve des Systems, Beispiel s. Graphik.



$U_R$  ist das Lfr-Repassivierungspotenzial (s.o.). Unterhalb  $U_R$  kann kein Lfr auftreten und vorhandener Lfr (z. B. wenn entstanden bei Betriebsstörungen) wird repassiviert.

Abb. 185: i-U-Kurve bei Auftreten von Lochfraß, schematisch

Die Aufnahme der i-U-Kurve kann potentiodynamisch erfolgen. Stufenweise galvanische oder potentiostatische Versuche geben genauere Auskünfte bei örtlich unterschiedlichen Werkstoffen, z.B. bei Schweißnähten.

Zu beachten sind auch die starke Abhängigkeit von der  $\text{Cl}^-$ -Ionen-Konzentration sowie der T, der Strömungs-v und der Zusammensetzung, s. Abb. 185.

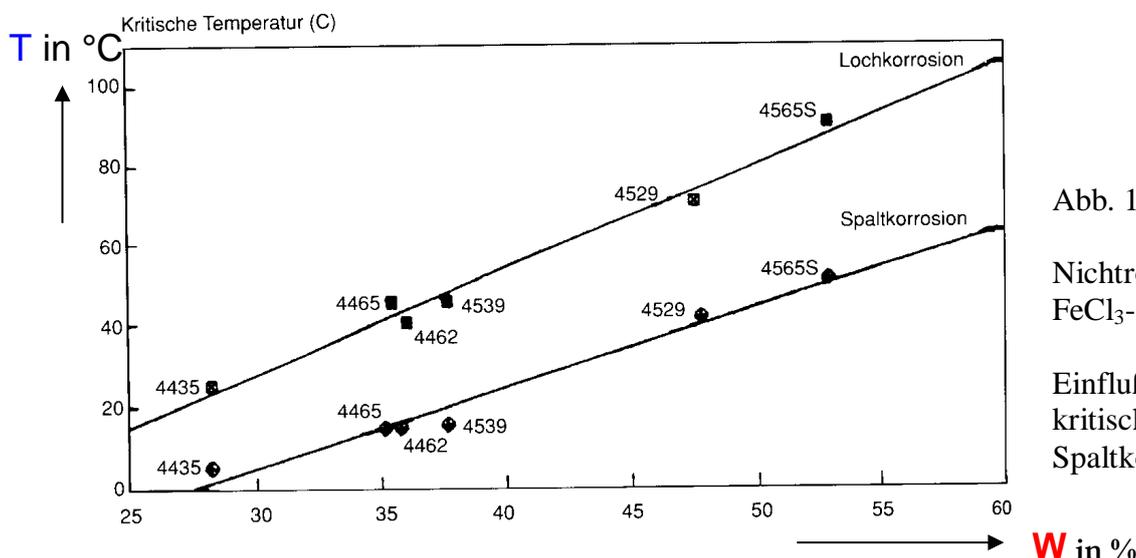


Abb. 186:

Nichtrostende Stähle in  $\text{FeCl}_3$ -Lösung:

Einfluß von  $W$  auf die kritischen Loch- und Spaltkorrosions-T

$W$  = Wirksumme =

Bei Loch- und Spaltkorrosionsuntersuchungen kann anstelle einer elektrochemischen Versuchsanordnung auch eine Redoxreaktion, d.h. der Zusatz geeigneter chemischer Verbindungen, die Kontrolle über das Probenpotential als wesentlicher Einflußgröße übernehmen. Eingesetzt werden z.B. chloridhaltige Lösungen mit Zusatz von  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  allein oder von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . In diesen Medien übernehmen die Eisenkomplexverbindungen die Funktion des "chemischen Potenziostaten". Das  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  reagiert darüberhinaus mit zweiwertigen Eisenionen, die sich bei der

Lokalkorrosion bilden, zu einer als "Berliner Blau" bezeichneten Verbindung von intensiver Färbung und zeigt auf diesem Wege Lochfraßstellen an.

Eine zunehmende Bedeutung gewonnen haben in den letzten Jahren Prüfungen in Lösungen in Anlehnung etwa an die Verfahren nach ASTM G 48-92. Sie erfordern nur einen geringen Aufwand und sind gut reproduzierbar. Darüberhinaus lassen sich durch Versuchswiederholung mit stufenweiser Temperaturerhöhung auf einfachem Wege kritische Loch- bzw. Spaltkorrosionstemperaturen bestimmen, die sich besonders deswegen als Maß für die Beständigkeit eignen, da sie näherungsweise linear mit dem Wirksamkeitswert (s.o.) des Werkstoffs ansteigen. Diese Abhängigkeit zeigt sich im Übrigen auch bei kritischen Lochfraßtemperaturen, die etwa mit Hilfe potentiostatischer Halteversuche ermittelt wurden. Sie lässt sich natürlich nicht beobachten, wenn etwa aufgrund einer inhomogenen Legierungselementverteilung keine werkstoffgemäße Korrosionsbeständigkeit erreicht wird. Wegen der besonderen Aggressivität des Prüfmediums ist eine Prüfung in  $\text{FeCl}_3$ -Lösung etwa nach ASTM G 48 in der Regel nur bei Stählen mit relativ hoher Beständigkeit (molybdänlegiert) sinnvoll. Bei der Bestimmung kritischer Loch- bzw. Spaltkorrosionstemperaturen in  $\text{FeCl}_3$ -Lösung sind verschiedene Variationen in der experimentellen Durchführung möglich, die das Ergebnis beeinflussen.

(Aus: Gümpel „Rostfreie Stähle“, S.77 ff.)

→ gilt alles nur bei „guter“ Oberfläche und homogener Legierung

Einfluß der Oberfläche → s. auch [Diplomarbeit Dr. Heinrich](#), (Lochfraß des Al)

### **8.1.2 EPR (ERT): Elektrochemische potentiodynamische Reaktivierung**

Ein neueres Prüfverfahren, das es erlaubt das Ausmaß an interkristalliner Korrosion schnell und zerstörungsfrei zu prüfen ist der elektrochemische Reaktivierungstest. Dieser wurde am Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen in Abstimmung mit der GfKORR entwickelt.

Bevor die eigentlichen EPR (ERT)-Versuche durchgeführt werden können, müssen von den sensibilisierten Proben dynamische Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen werden, um die Aktiv- und Passivpotentiale bestimmen zu können. Diese Potentiale sind in der erstellten Prüftabelle angegeben und können abgelesen werden.

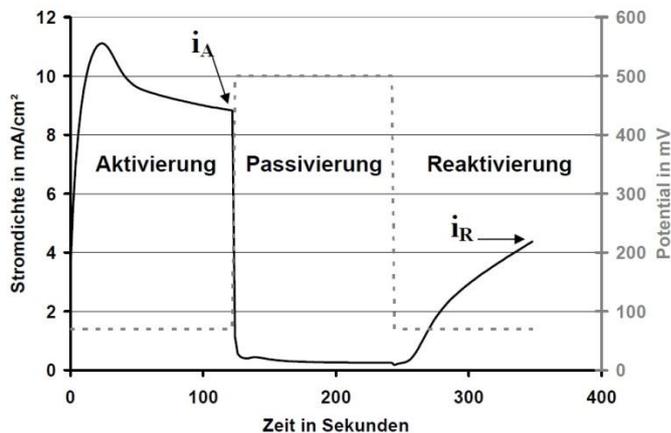
Nach dem Einbau der Probe in die Messzelle wird zunächst das Ruhepotential gemessen. Unmittelbar danach erfolgt der Potenziostatische Elektrochemische Reaktivierungstest (ERT), der je nach Werkstoff und Sensibilisierung unterschiedliche Messparameter aufweist. Der Aufbau des ERT's ist aber immer gleich strukturiert:

Die Probe wird für einen Zeitraum von 120 Sekunden ein Potenzialaufgeprägt, bei dem sich der Werkstoff im aktiven Zustand befindet.

Direkt im Anschluss wird die Probe durch einen Umschaltvorgang schlagartig für einen Zeitraum von 30 bzw. 120 Sekunden (je nach Werkstoff) in den Passivbereich polarisiert.

Schließlich wird die Probe durch erneutes Umschalten in den Aktivbereich 100 Sekunden reaktiviert, s. nächste Abb.

Die Versuche werden alle in einer Prüflösung bestehend aus 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,01M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  bzw. 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,01M  $\text{KSCN}$  (als Aktivator) bei  $T = \text{RT}$  durchgeführt. Es ist auch eine transportable Messzelle mit 1 Tropfen Elektrolytlösung erhältlich.



Die nach 120 Sekunden erreichte Stromdichte wird mit  $i_A$ , die nach 100 Sekunden Reaktivierung erreichte Stromdichte mit  $i_R$  bezeichnet, s. Abb.

Abb. 187:

Schematischer Ablauf des potenziostatischen ERT's

Die Stromdichte, die sich im Aktivzustand einstellt bzw. die Geschwindigkeit, mit der der Strom im Reaktivierungsbereich auf eine erneute Aktivierung reagiert, ist dabei abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Stahls, vom vorliegenden Gefügestand und vom Sensibilisierungsgrad der Probe. Dabei zeigen sensibilisierte Stähle aufgrund der Chromverarmung an den Korngrenzen höhere Stromdichten im Aktivbereich und einen schnelleren Stromdichteanstieg im Reaktivierungsbereich.

Die Auswertung des ERT's erfolgt anhand des Quotienten  $Q$ , der aus den Kennwerten  $i_R$  und  $i_A$  gebildet wird.  $i_A$  ist - wie bereits erläutert - definiert als die Stromdichte zum Ende der Aktivierungsphase und  $i_R$  steht für die Stromdichte nach beendeter Reaktivierung. Mit steigendem  $Q$  wird eine zunehmende Anfälligkeit für interkristalline Korrosion angezeigt:

$$Q = \frac{i_R}{i_A} \cdot 100$$

Da die Proben in unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen vorliegen, besitzen sie unterschiedliche Korngrößen. Mit steigender Korngröße nimmt die Korngrenzenfläche ab. Dieser Einfluss muss bei der Auswertung und Diskussion berücksichtigt werden. Somit ist es zwingend erforderlich, die ermittelten Ströme auf die Korngrenzenfläche zu normieren, um einheitliche, vergleichbare Werte zu erhalten. Hierzu sei auf die ISO 12732 zu verwiesen; nach dieser ergibt sich ein Quotient  $Q_{GBA}$  (grain boundary area) unter Berücksichtigung der Korngrößenkennzahl  $G$ :

$$Q_{GBA} = \frac{i_R}{i_A \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{2G+5}}$$

Bei den bisher untersuchten austenitischen Stählen spricht man ab einem  $Q_{GBA}$ -Wert  $> 2$  von einer Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion. Eine Festlegung des Grenzwertes für Duplexstähle und eine Überprüfung des bestehenden  $Q_{GBA}$ -Grenzwertes für höher legierte austenitische Stähle wird im Rahmen dieser Arbeit angestrebt.

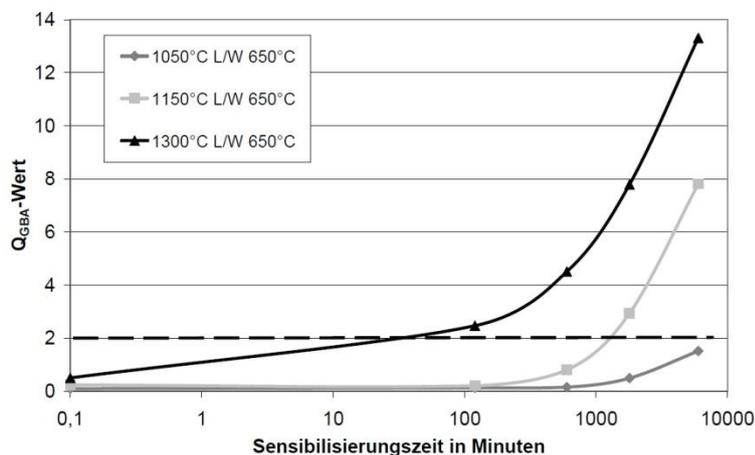


Abb. 188:

$Q_{GBA}$ -Werte für 1.4571 (X6CrNiMoTi 17-12-2) nach Lösungsglühen bei verschiedenen Temperaturen

Bislang (2012) wurden nur einige wenige Stahlsorten, wie der Standardaustenit 1.4301 sowie die titanstabilisierte Variante 1.4541, in der Labormesszelle mittels ERT untersucht. In dem vorliegenden Forschungsprojekt wurde nachgewiesen, dass auch höher legierte, molybdänhaltige, austenitische Stähle (1.4439 und 1.4571) sowie der Duplexstahl 1.4462 – der ein ferritisch-austenitisches Gefüge besitzt – mit diesem Verfahren charakterisiert werden können.

Weiterhin wurde der Standardaustenit 1.4301 sowie die Ti-stabilisierte Variante 1.4541 und die Nb-stabilisierte Variante 1.4550 mit Hilfe einer mobilen Messzelle untersucht, die ein viel kleineres Prüflösungsvolumen benötigt als die Labormesszelle. Zudem wurden in der mobilen Messzelle geschweißte Proben der Stahlsorte 1.4301 und dem Duplexstahl 1.4462 untersucht. Hier konnten beim 1.4301 keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden, und die Wärmeeinwirkung auf das Duplexgefüge war zu gering, um Ausscheidungen bilden zu können.

Es wurde gezeigt, dass das EPR (ERT)-Verfahren für Mo-haltige-, Ti- und Nb-stabilisierte Stahlsorten eine verlässliche Aussage über das Ausmaß der interkristallinen Korrosion liefert.

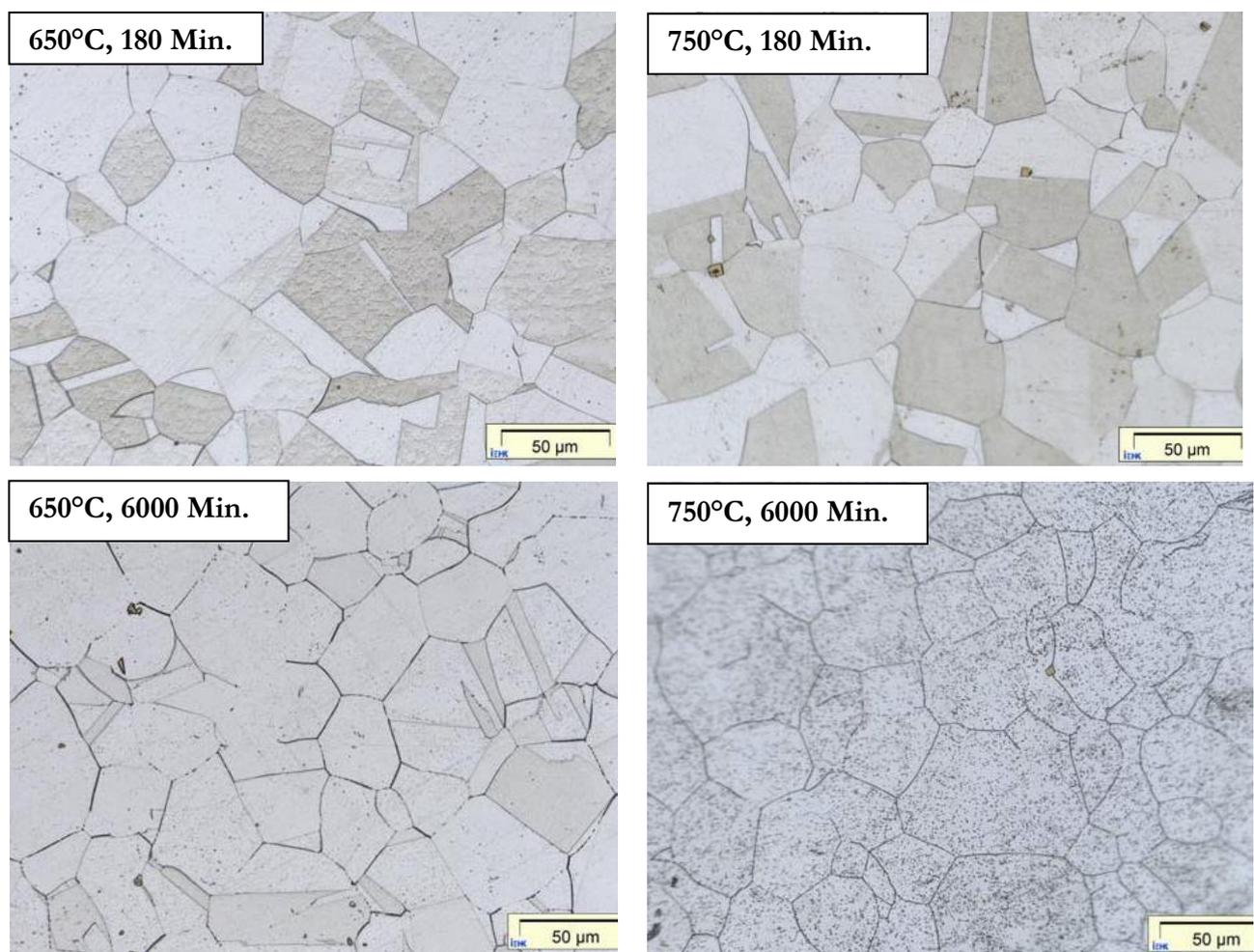


Abb. 189: Metallografische Aufnahmen des Werkstoffs 1.4439 nach unterschiedlichen Wärmbehandlungszuständen in 50-facher Vergrößerung (LIM)

→ Nach einer Sensibilisierung bei 650°C sind erst nach 6000 Minuten einige grobe Ausscheidungen festzustellen → s. auch „ZTA-Schaubild“.

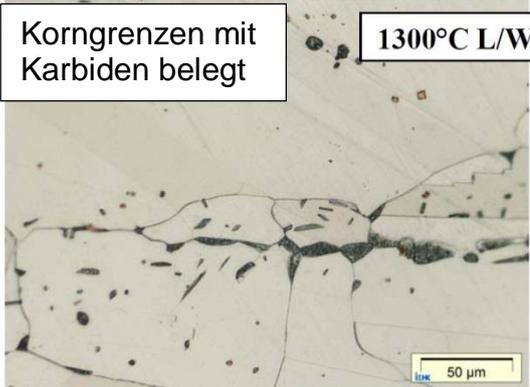
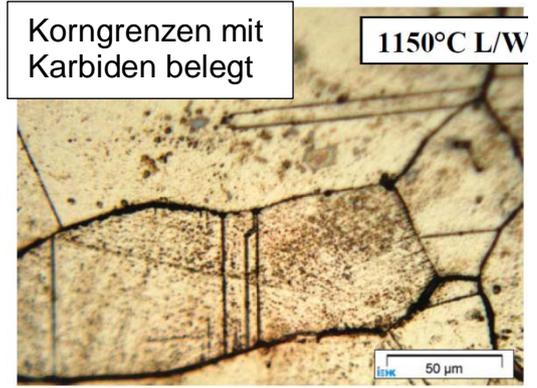
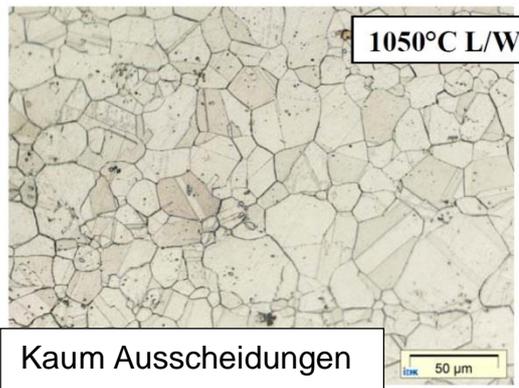


Abb. 190:

Gefüge (LIM) von 1.4571 (X6CrNiMoTi 17-12-2) nach Lösungsglühen bei verschiedenen Temperaturen

→ Korngröße !

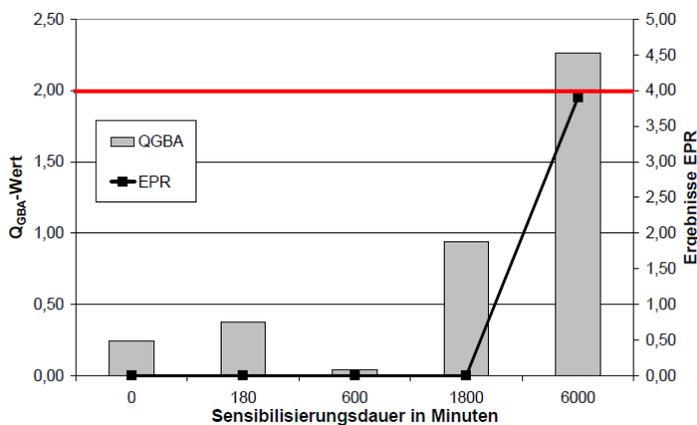
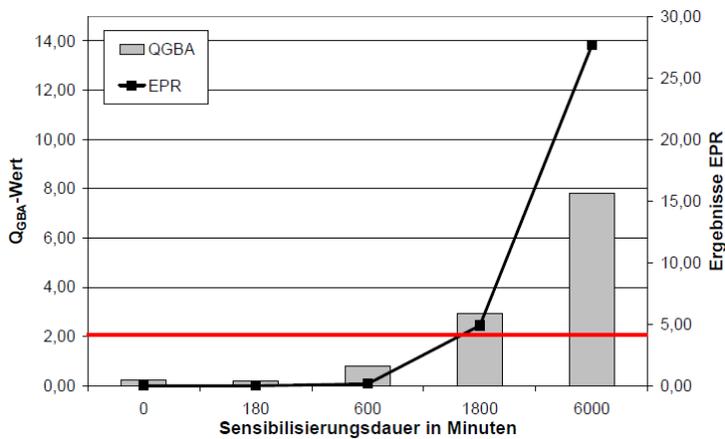


Abb. 191:

Vergleich der Untersuchungsergebnisse nach dem EPR-Verfahren ohne (EPR) und mit ( $Q_{GBA}$ ) Berücksichtigung der Korngrenzenfläche an einem 1150°C lösungsgelöhten und bei 650°C (oben) bzw. 750°C (unten) sensibilisierten Werkstoff 1.4571

Eine detaillierte Untersuchung zum ERT-Verfahren finden sie [hier](#).

## 8.2 Chemische Korrosionsprüfungen

### 8.2.1 Prüfung auf SprK

SprK tritt auf wenn zur korrosiven Beanspruchung eine mechanische Spannung hinzukommt. Bei den Prüfungen wird dies berücksichtigt.

Es sind eine Reihe verschiedene Prüfungen möglich:

- SprK, Beständigkeit gegen           DIN 50922, DIN 50915/16 etc.
- SprK, Biegeprobe:                    EN ISO 7539-2
- SprK, C-Ringprobe:                  EN ISO 7539-5

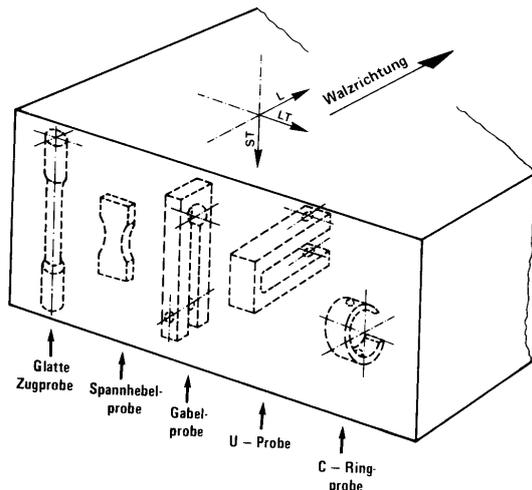


Abb. 192:  
mögliche Probenformen bei der  
SprK-Prüfung

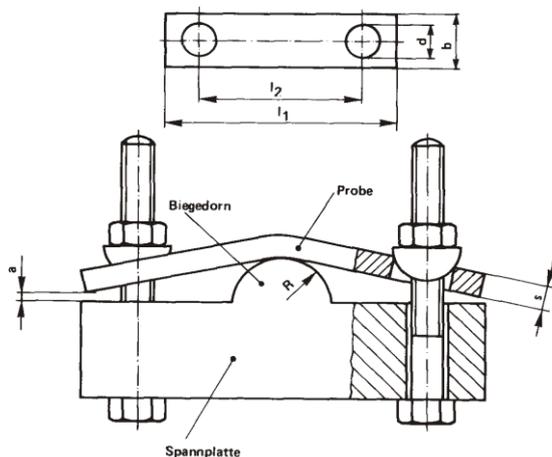


Abb. 193:  
Probenbeispiel: (Einfachbiegeprobe  
nach Jones)

Sprk tritt bei un- und niedriglegierten Stählen auf in:

- Nitratlösungen, rauchende Salpetersäure,  $\text{NO}_x$ -haltige Kondensate;
- Lösungen von Ammoniumsalzen schwacher Säuren, ( $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ );
- Alkalicarbonat- und Alkalibicarbonat-Lösungen;
- Alkalilaugen;
- $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemische mit oxidierend wirkenden Bestandteilen, z.B. Sauerstoff.

Der Rißverlauf ist interkristallin (Ausnahme: transkristalliner Rißverlauf in  $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ -Gemischen).

Die Beständigkeit unlegierter und niedriglegierter Stähle kann in Schnellkorrosionsversuchen (zum Begriff "Schnellkorrosionsversuch" Vgl. DIN 50 900 Teil 3) nach DIN 50 915 Teil 1 "Prüfung von unlegierten und niedriglegierten Stählen auf Beständigkeit gegen interkristalline Spannungsrißkorrosion; ungeschweißte Werkstoffe" sowie SEP 1861 "Prüfung von Schweißverbindungen an unlegierten und niedriglegierten Stählen auf ihre Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion" geprüft werden.

z.B → Kochversuche mit  $t = 200\text{h}$ , alle 2-3h Kontrolle der Proben auf Risse  
 Medium: 60 %ige  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  bei  $T \text{ ca. } 120^\circ\text{C}$

**Sprk tritt bei hochlegierten Nichtrostenden Stählen auf in:**

- Chlorid-Lösungen
- Alkalilaugen

Tests in siedender 42 – 44 %igen  $\text{MgCl}_2$ -Lösung (ASTM STP 866 oder ASTM G 36-73) [zu scharfe Bedingungen gegenüber der Praxis]

oder

geringer konzentrierte Lösungen ( $\text{MgCl}_2$ -,  $\text{CaCl}_2$ -,  $\text{NaCl}$ ) bei  $100^\circ\text{C}$

oder

hochkonzentrierte Lösungen bei niedrigerer  $T$

oder

Proben mit künstlicher Salzankrustung (praxisnah,  $\text{Cl}$ -Lösung auf beheizte, unter Zugspannung stehende Probe sprühen)

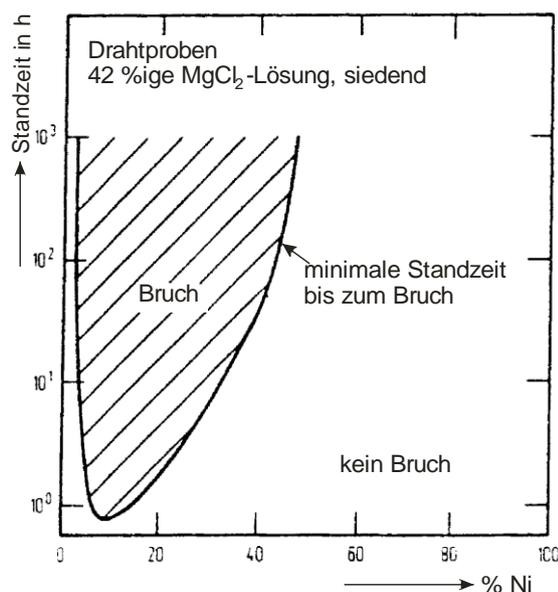


Abb. 194:  
 Einfluß des Ni-Gehaltes auf die Sprk-  
 Beständigkeit von Fe-Cr-Ni-  
 Legierungen  
 ( $\sigma = ? = \text{const.}$ )

**Sprk tritt bei Al-Werkstoffen auf in:**

- vielen Lösungen (achte auf Chlor...) incl. vollentsalztes Wasser

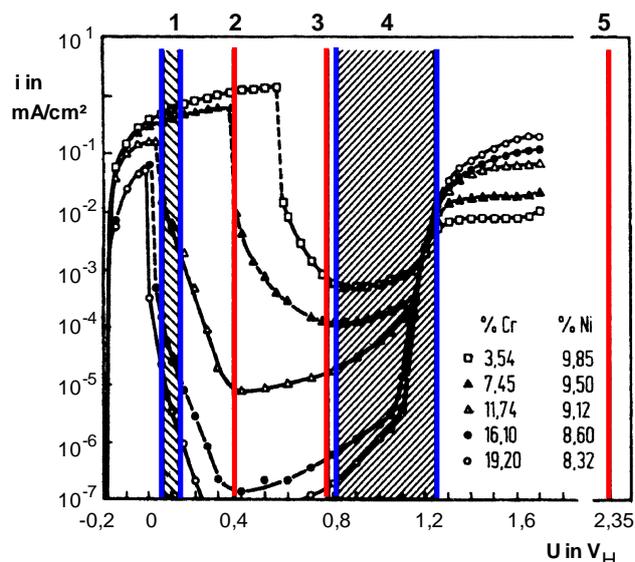
**Sprk tritt bei Cu-Werkstoffen auf in:**

- Nitrit-Lösungen
- $\text{NH}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{O}_2$ -Mischungen (ammoniakalische Lösungen)

Kritische Werte können ermittelt werden:  $\sigma$ ,  $T$ , Elektrolytzusammensetzung etc.

Quellen: Korrosionsschutz durch Info und Normung, DIN 509222

## 8.2.2 chemische Korrosionsprüfungen: IK-Tests:



1:  
2:  
3:  
4:  
5:

Abb. 195:  
i-U-Kurven von Fe-Cr-Legierungen in 1m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (90°C) sowie Potentiale nichtrostender Stähle in verschiedenen IK-Prüflösungen

Zu 1: (nach ASTM A 262, Practise D)

Es kommt ein Medium (HNO<sub>3</sub>/HF-Gemisch, Prüfdauer 4 h) zum Einsatz, welches auch zum Beizen nichtrostender Stähle verwendet wird. Es aktiviert den Werkstoff, s. Abb. 194, und bewirkt einen flächig abtragenden Angriff, wobei die Korrosions-rate mit sinkendem Chromgehalt des Stahls stark zunimmt.

Sie steigt weiter bei Anwesenheit chromverarmter Gefügebereiche, die bevorzugt angegriffen werden. Die Prüfung hat den Nachteil, dass parallel zu der zu untersuchenden Probe immer eine Vergleichsprobe mit geprüft werden muss, die aus dem gleichen Material besteht und von der, z.B. über eine Lösungsglühung mit nachfolgendem Abschrecken, sichergestellt ist, dass sie gegen interkristalline Korrosion beständig ist.

Beurteilungskriterium ist das Verhältnis der Massenverlustraten beider Proben.

Zu 2: nach DIN 50914 (ISO 3651-2, ASTM A262, Practice E)

Ist die am häufigsten durchgeführte Prüfung. Genaue Bezeichnung: "Prüfung nichtrostender Stähle auf Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion / Kupfersulfat-Schwefelsäure-Verfahren / Strauß-Test".

Das Redoxpotenzial der Prüflösung und damit das Prüfpotenzial liegt konstant bei 360 mV<sub>H</sub>, d.h. im Aktiv-Passiv-Übergangsbereich, s. Abb. 153. Dies ermöglicht einen empfindlichen Nachweis von Chromverarmungen, da die Gefügebereiche, deren Chromgehalt die Resistenzgrenze nicht erreichen, während der Prüfung aktiv werden und sich bevorzugt auflösen, wogegen die übrigen Bereiche passiv bleiben.

Vorgehensweise:

- Sensibilisierungsglühen 2 h bei 650°C (bei Mo-haltigen Stähle: 15 min)
- Proben 15h lang in siedende Kupfersulfat-Schwefelsäure-Lösung (Straußsche Lösung) getaucht, der metallisches Kupfer zugefügt ist.  
(System Cu/CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- Nach der Behandlung wird die Probe gebogen und auf Risse untersucht. Evtl. Schlißprobe, auch Klangprobe möglich.

Werkstoff ist IK-beständig (im Sinne des Tests) wenn Angriffstiefe ≤ 0,050 mm.

Der Strauß-Test spricht bei Mo-freien CrNi-Stählen schon bei einem Cr- Gehalt von < 13,5% an den Korngrenzen an.

Die Prüfung wird auch an geschweißten Proben durchgeführt.

→

Zu 2a:

Für hochlegierte austenitische Stähle mit Chromanteilen von 20 % und höher ist der normale Straußtest zu unempfindlich: Bedingt durch den großen Abstand zwischen Legierungschromgehalt und Resistenzgrenze führt sie dann nur noch bei sehr starken Chromverarmungen zu interkristallinem Angriff. Es bietet sich stattdessen die Durchführung eines verschärften Strauß-Tests mit erhöhter Schwefelsäurekonzentration an. Die Änderung des Prüfmediums (höhere Acidität sowie höhere Siede- und damit Prüftemperatur) verschiebt den Aktiv-Passiv-Übergang zu positiveren Potenzialen, so dass bei weitgehend unverändertem Prüfpotenzial ein höherer Chromgehalt zur Aufrechterhaltung der Passivität erforderlich wird. Es wird somit die Resistenzgrenze angehoben.

Zu 3: nach ASTM 262, Practice B

Die Probenpotentiale liegen bei sachgemäßer Versuchsdurchführung im Passivbereich, s Abb. 194

Vorgehensweise:

- Kein Sensibilisierungsglühen
- 3 x 24 h Kochen in Schwefelsäure, der FeIII-Sulfat beigefügt ist  
System  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

Die hohen Schwefelsäurekonzentrationen und Prüftemperaturen bewirken dabei, dass trotz der Passivität wägbare Massenverluste auftreten.

- Auswertung:

Ermittlung des Gewichtsverlustes bei jeder Kochung sowie des Steigerungsfaktors zwischen 2 Kochungen (i. a.  $\geq 1$ ). Aus dem Gesamtsteigerungsfaktor und dem auf den als normal betrachteten Gewichtsverlust von 0,7 g/m<sup>2</sup>h bezogenen Gewichtsverlust der letzten Kochung wird die Bewertungsziffer errechnet (1 und 2 = gut).

→

Zu 4: nach A262, Practice C, DIN 50921

Genauere Bezeichnung: Prüfung nichtrostender austenitischer Stähle auf Beständigkeit gegen örtliche Korrosion in stark oxidierenden Säuren - Korrosionsversuch in Salpetersäure durch Messung des Massenverlustes - Prüfung nach Huey).

Potentiale im Passiv-Transpassiv-Übergangsbereich zwischen etwa 0,8 und 1,3 V<sub>H</sub>, s. Abb. 194.

Vorgehensweise:

- Sensibilisieren bei t = 10 min und T = 700°C
- 5 x 48 h Kochen in 65%iger Salpetersäure
- Bewertung: mittlerer Gewichtsverlust darf bestimmtes vereinbartes Maß (z. B. 0,6 g/m<sup>2</sup>h) nicht überschreiten.

→

Zu 5: nach A262, Practice A

ist das einzige der genannten Prüfverfahren, bei der nicht chromverarmte Gefügebereiche, sondern chrom- und molybdänreiche Ausscheidungen bevorzugt angegriffen werden. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß das Prüfpotenzial im Transpassivbereich liegt, s. Abb. 194. Dadurch kann in vielen Fällen auf die Durchführung aufwendigerer Prüfungen verzichtet werden, die dann nur noch zum Einsatz kommen, wenn die Prüfkriterien der Oxalsäureätzung nicht erfüllt werden. Dies ist dann der Fall, wenn sich im Ätzbild Kristallite zeigen, die von Angriffsgräben ganz um-

geschlossen sind; ein Zeichen für ein zusammenhängendes Netz von Korngrenzenausscheidungen, die bei der Ätzung herausgelöst wurden.



### Allgemein:

Ob ein Werkstoff prinzipiell IK-anfällig ist, kann auch durch eine vor der Prüfung durchgeführte Sensibilisierungsglühung und nach der Prüfung durchgeführte Biegeprobe (180°) ermittelt werden. Wenn auf der Außenseite der Biegung keine Risse auftreten, ist der Werkstoff nicht IK-anfällig.

## 8.3 Klimakammern

Klimaprüfgeräte / Salzsprühkammern sind geschlossenen Geräte ( $V \approx 0,5 - 2 \text{ m}^3$ ), die reproduzierbare, zeitgeraffte Korrosionsprüfungen unter Simulation verschiedener Klimate ermöglichen, z.B.

- ❑ **Salzsprühnebeltest** (DIN 50021):  
Kontinuierliche Versprühung einer NaCl-Lösung (5g/100ml Wasser) mit Druckluft bei 35 °C und pH = 7 (auch Tests mit Essigsäure und CuCl<sub>2</sub>-Essigsäure oder SO<sub>2</sub>-Atm. möglich)
- ❑ **Kondenswassertest** (DIN 50017 und [18]):  
Erzeugung von Kondensat aus destilliertem Wasser auf der Probenoberfläche durch entsprechende T-Führung bei Luft-T = 40°C  
[DIN 50018 = Kondenswassertest in SO<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre]
- ❑ **Normalklimate** [DIN 50014]
- ❑ **Klimawechseltest** (Kombination o.g. Tests, auch nach Vereinbarung)  
z.B. 1d Salznebelprüfung +  
4d Kondenswasserwechselklima +  
2d Raum-T

⇒ Industrielatmosphäre, Hafenstadt in den Tropen, Automobil im Sommer/Winter/Regen/Salz  
Die genannten Tests werden mit Trockenphasen bei verschiedenen Temperaturen zu unterschiedlichen Testzyklen kombiniert.

Bewertung des Oberflächenzustandes z.B. mittels Punkt- bzw. Fleckkarten in Anlehnung an die DIN EN ISO 10289 in Bewertungsgrade 1-10

**Hauptanwendung:** Automobilindustrie sowie s. Referenzliste auf der nächsten Seite.

Besichtigung + Sonstiges: ... ⇒ VL...



Abb.: 196:

Klimakammer der OTH Regensburg Fa. Weiss

Prüfraumvolumen: 500 –1000 l

Prüf-Temperatur: 5 °C über Umgebungs-T bis 60 °C

Feuchtebereich: Raumfeuchte bis Sättigung

Solebehälter, SO<sub>2</sub>-Gasdosiereinrichtung

Alle o.g. Tests sind durchführbar.

**Nachteil:** mangelnde Übereinstimmung mit realem Korrosionsverhalten ⇒ jeder Automobilhersteller hat eigene Testzyklen...

Referenzliste für Klimakammern (nur Liebisch-Geräte, Auszug):

3M Deutschland GmbH	Hoechst AG
Akzo Nobel Deco GmbH	Hoogovens Aluminium
Alcan Alu Deutschland	ITT Automotive GmbH
<b>Aluisse Singen GmbH</b>	Johnsons Controls
Audi AG	Kettler
BAM	Klöckner-Möller
BASF AG	Knipping Arnold
Behr GmbH & Co	Knorr-Bremse
Benteler	<b>Krauss Maffei AG</b>
BMW AG	<b>Krupp Bilstein GmbH</b>
Bosch	Krupp Thyssen
<b>Daimler Chrysler AG</b>	Liebherr Aero-Technik
Daimler Chrysler Aerospace	<b>Miele Cie</b>
Dornier	<b>MTU</b>
Drägerwerk	Nissan
DuPont GmbH & Co KG	<b>Opel AG</b>
Dörken AG	<i>Optyl Brillen</i>
FH's (Osnabrück, Regensburg...)	Phönix AG
Fichtel & Sachs	Porsche AG
<b>Fielmann AG</b>	<b>Rohde &amp; Schwarz GmbH</b>
Flachglas AG	Salzgitter AGH
Ford Werke AG	Schering AG
Fraunhofer Gesellschaft	<b>Siemens AG</b>
Gardena GmbH	<b>Skoda Auto A.S.</b>
<b>General Motors</b>	Thyssen
Genex	VDO Mannesmann
Grohe GmbH	VAL
Henkel KG	Volkswagen AG

**Automobil-, Groß-, Al-, Brillen-Industrie**

## Bemerkungen zu Klimakammern

- ❑ Beschleunigte Korrosionstests sind nur dann sinnvoll, wenn die Testmethode die wichtigsten Faktoren, die den Abbau der Beschichtung und die Korrosion des Substrates kontrollieren, berücksichtigt.
- ❑ Alle Haltbarkeitstest, inklusive Freibewitterung, sind relative Tests. Sie geben keine absolute Vorhersage darüber wieviel Jahre ein Material im realen Einsatz durchhält. Sie zeigen nur einen Trend.
- ❑ Der Salznebelprühtest ist der am weitesten verbreitete beschleunigte Korrosionstest. Allgemein ist bekannt, daß dessen Testbedingungen weit schärfer sind als die Realität und mit dieser nicht korrelieren. Trotzdem ist dieser Test Industriestandard.
- ❑ Hauptunzulänglichkeiten des Salznebelprühtests sind das Fehler eines Naß-/Trockenzyklus, die Art und die hohe Konzentration des Elektrolyten sowie das Fehlen von Strahlung
- ❑ Der Salznebelprühtest ist brauchbar für Vergleichstests, für Qualitätskontrolle und die erste Grobauswahl. Er ist nicht brauchbar für die Untersuchung der Haltbarkeit eines Farbsystems (Schutzsystems) und für den Vergleich von Farbsystemen, die auf unterschiedlichen Rohmaterialien basieren.
- ❑ Freibewitterung ist ein zuverlässiges Werkzeug, um das Langzeitverhalten eines Beschichtungssystems vorauszusagen, aber es dauert sehr lange. Bei Benutzung von hochentwickeltem Testdesign und -verfahren kann die Untersuchungsdauer deutlich verringert werden.
- ❑ Feuchtigkeit und Temperatur sind wichtige Parameter bei einem Freibewitterungsexperiment. Die Korrelation zwischen 2 verschiedenen Testorten ist oft nur mäßig. Die lokale atmosphärische Belastung ist die wichtigste Einflußgröße.
- ❑ Trotzdem in den letzten Jahren den zyklischen Korrosionstests viel Aufmerksamkeit gewidmet wurde, gibt es nur wenige standardisierte Untersuchungsverfahren. (unterschiedlich je nach Hersteller)
- ❑ Die klimatischen Bedingungen für einen beschleunigten Test müssen mit den realen Bedingungen übereinstimmen. Anpassung an die regionalen Bedingungen wird empfohlen.
- ❑ Zyklische Korrosionstests mit milderen Bedingungen (< 5% NaCl) sind weniger aggressiv als der traditionelle Salznebelprühtest. Sie müssen aber auf mehr als 2000 h ausgedehnt werden.
- ❑ Die Dauer jedes Zyklus in einem beschleunigten Korrosionstest muß optimiert werden, um die beste Übereinstimmung zwischen Test und Praxis zu erhalten. Insbesondere muß die Trockenperiode lang genug sein, um den Effekt der Austrocknung zu realisieren.
- ❑ Die besten Voraussagen machen beschleunigte Tests wenn Farbsysteme mit demselben Bindertyp verglichen werden.
- ❑ Beschichtungssysteme auf Wasserbasis zeigen im Salznebelprühtest oft starke Blasenbildung, die in der Praxis nicht beobachtet werden. Diese mangelnde Übereinstimmung wird durch unterschiedliche Schadensmechanismen verursacht.
- ❑ Beschichtungssysteme auf Wasserbasis zeigen gute Korrelation zwischen zyklischem Salznebelprühtest und Freibewitterung wenn sie vor dem Test einer UV-Bestrahlung/Kondensation ausgesetzt wurden.

## 8.4 Corrosion monitoring (CM)

Mit CM werden Techniken bezeichnet, die (beginnende, nicht sichtbare) Korrosion anzeigen.

Beispiel:

### DCVG technique:

The Direct Current Voltage Gradient (DCVG) technique is a "newer" technique for coating surveys on buried pipelines. It has been used for not only **locating** but also **sizing** coating defects. The technique is fundamentally based on measuring the voltage gradients in the soil above a cathodically protected pipeline. A distinctive feature of this technique is that even small defects can be located accurately, with a claimed accuracy of about 10 cm (4 inches).

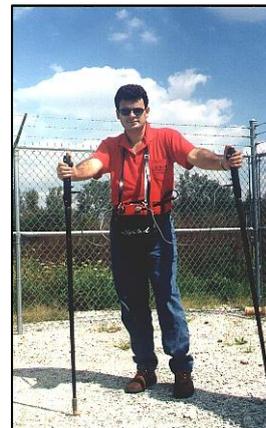
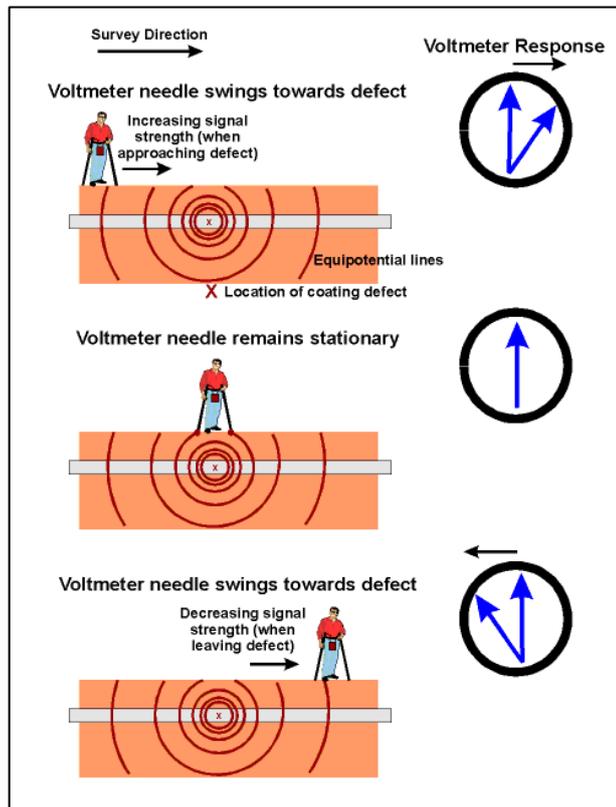
The diagram below shows that a voltage gradient is established in the soil surrounding a defect, in the coating of a pipeline with an impressed current CP system. The highest gradient is recorded in close proximity to the defect. In the DCVG methodology, the DC input signal used to measure the voltage gradient is pulsed. A sensitive milli-voltmeter and two copper-copper sulfate reference electrodes (placed about one meter apart by the operator) are typically used for measuring purposes. The nature of the milli-voltmeter signal during a DCVG survey is illustrated in the diagram below, in relation to the defect epicenter.

Apart from locating defects, their **sizing** is also important in order **to prioritize excavation and repair**. Based on DCVG measurements it is possible to compute a so-called %IR value. Four defect categories, related to the %IR computation, have been proposed. This defect classification is empirical and is also dependent on the soil resistivity. Hence, excavation of actual defects may be advisable.

Some cited advantages of the DCVG technique include:

- Suitability to complex piping arrangements and in congested city areas, where a "modest" amount of stray current interference can be expected. (In the case of "heavy" interference the instrumentation may not perform satisfactorily.)
- High accuracy in locating defects.
- Usually involves no trailing wires.
- Can be used in combination with other techniques.
- In principle requires only a single operator.

The DCVG technique is increasingly used in combination with [GPS technology](#).



**Weitere Verfahren:**

z.B Elektrochemisches Rauschen

## Kurzfassung der Korrosionsprüfungen (KP)

□ chemische KP:

⇒ speziellen Elektrolyte (Oxidationsmittel)...

□ elektrochemische KP:

⇒ Potenziostaten: aufgezwungene U, i ⇒ i-U-Kurven...

□ Klimakammern:

□ Freibewitterung:...

Ergebnisse:

⇒ **Ziel:**

## 8. Korrosionsschutz (KS)

KS dient dazu, die Geschwindigkeit des jeweiligen Korrosionsvorganges auf ein unkritisches Maß herabzusetzen, so daß eine ausreichende technische Lebensdauer des jeweiligen Produktes erreicht wird. Je nach Wirkungsmechanismus unterscheidet man aktiven und passiven KS.

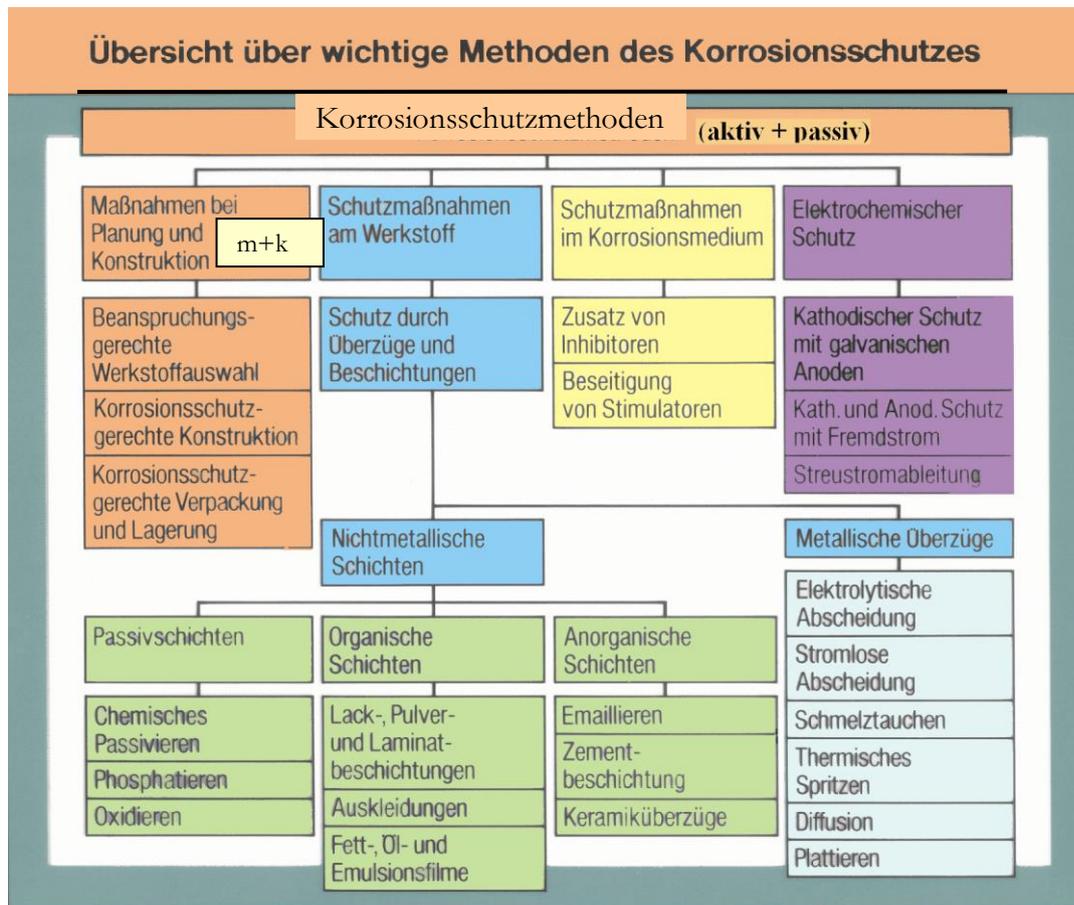


Abb. 197: Graphik aus „Folienserie des Fonds der chemischen Industrie“

Korrosion wird fälschlicherweise oft als ein reines Werkstoffproblem gesehen. Wenn man sich jedoch mit Korrosionsschäden beschäftigt, die in der Praxis auftreten, so wird schnell klar, dass hier auch ein erheblicher Einfluss durch die konstruktive Gestaltung und die Fertigungstechnik gegeben ist. **Die konstruktive Gestaltung beeinflusst nämlich die korrosiven Angriffsbedingungen entscheidend und durch die Fertigungsbedingungen können die Werkstoffeigenschaften deutlich verändert werden.**

Ob sich z. B. Ablagerungen, die zu völlig unvorhergesehenen Angriffsbedingungen führen, bilden, kann durch eine geschickte Konstruktion maßgeblich bestimmt werden. Die Erfahrung aus der Praxis zeigt, dass sich in einer Vielzahl von Fällen durch eine Optimierung der konstruktiven Gestaltung der Einsatz teurer und höher beständiger Werkstoffe vermeiden lässt. (GfKorr CD, s. K-LW)

Wichtig ist weiterhin die richtige Planung der gesamten Korrosionsschutzarbeiten.

**aktiver KS:**

## passiver KS:

### Auswahl von DIN-Normen zum KS:

<input type="checkbox"/>	Begriffe:	DIN 50900-3
<input type="checkbox"/>	Elektrochemischer KS:	DIN 30676 u. 50927
<input type="checkbox"/>	Anod. u. Kathod. KS (innen):	DIN 50927
<input type="checkbox"/>	Äußerer KS:	DIN 30675-1 u. 50929-2
<input type="checkbox"/>	Kathodischer KS (außen):	DIN 30676
<input type="checkbox"/>	KS im Erdboden:	DIN 30675 u. 50929-3
<input type="checkbox"/>	KS mit Fremdstrom:	DIN 50926
<input type="checkbox"/>	KS von Rohrleitungen (außen):	DIN 30975-1 u. 50929-2
<input type="checkbox"/>	Oberfl.schutz in verfahrenst. Anlagen	DIN 28051 – 28055
<input type="checkbox"/>	Kathodischer KS von Schiffen:	VG 81259-1, 2
<input type="checkbox"/>	Überzüge (met.: Verchromung):	DIN 50929
<input type="checkbox"/>	Überzüge (org. auf Stahl):	DIN 55928-9
<input type="checkbox"/>	Überzüge (Chromatieren von Al):	DIN 50939
<input type="checkbox"/>	Inhibitoren (Öle):	DIN 51368-1

## Cola wirkt besser als einige Rostschutzmittel

Viele taugen nichts, andere gefährden die Gesundheit

**FRANKFURT/M. (ap).** Viele Anstriche, die Zäune und Türen vor Rost schützen sollen, taugen entweder nichts oder sind eine Gefahr für Gesundheit und Umwelt. Darauf machen das Verbrauchermagazin „Öko-Test“ und der ARD-Ratgeber Technik aufmerksam. Ein Vergleich von 33 Rostschutzmitteln ergab demnach: Mehr als die Hälfte der geprüften Produkte haften schlecht auf dem Untergrund, waren schwierig zu verarbeiten und konnten den nagenden Rost auf Dauer auch nicht hemmen.

Manchmal sei sogar Cola wirksamer gewesen, betonten die Tester. Das Brausegetränk enthält nämlich auch rostzerstörende Phosphorsäure und wurde zum Vergleich mit untersucht. Der Softdrink helfe zwar auch nicht vernünftig, aber „überraschenderweise besser“ als einige Industrieprodukte, erklärte das Testerteam.

Mit vielen Rostschutzmitteln werde bestenfalls eine Verzögerung des Korrosionsprozesses erreicht. Jede



Viele Rostschutzmittel sind ein Schlag ins Wasser. dpa

Schutzschicht lasse mit der Zeit nach. Die erfolgreichste Strategie sei zurzeit das Feuerverzinken.

Und noch ein Problem stellte sich den Testern: Die meisten Mittel, die den Rost gut bekämpfen, enthalten giftige Stoffe. Die gesundheitsschädlichen Chemikalien können Nerven und innere Organe angreifen. Trotz effektiver Anti-Rost-Wirkung seien sie damit nicht mehr empfehlenswert, so das Fazit in der März-Ausgabe von „Öko-Test“. Insgesamt gebe es nur gegen fünf Produkte auf dem Markt kaum Einwände.

Abb. 198:

Cola als Rostschutzmittel

## 9.1 Aktiver Korrosionsschutz

### 9.1.1 Elektrochemische Schutzverfahren:

Voraussetzung für die Anwendung von elektrochemischen Schutzverfahren ist die Kenntnis der  $i$ - $U$ -Charakteristik und damit der Schutzpotentiale des zu schützenden Systems.

Der Metalloberfläche wird ein Potenzialaufgezwungen, bei dem die Korrosionsgeschwindigkeit praktisch vernachlässigbar ist und bestimmte lokale Korrosionserscheinungen, wie z. B. Lochkorrosion und Spannungsrißkorrosion, vermieden werden. Sind in dem System mehrere Korrosionsarten möglich, so ist jede einzeln hinsichtlich der Potentialabhängigkeit ihrer Geschwindigkeit zu betrachten.

Im Allgemeinen gibt es für jede Korrosionsart einen Potentialbereich, innerhalb dessen die Korrosionsraten vernachlässigbar gering sind. Die Grenzpotentiale dieser Bereiche (Schutzbereiche) heißen

Die Potentialeinstellung wird durch Opferanoden oder Polarisation mit Gleichstrom erreicht und heißt je nach der Richtung der Potentialänderung kathodischer - oder anodischer Schutz. Der dabei fließende Strom wird als \_\_\_\_\_ bezeichnet.

Die Stromdichte-Potential-Kurve eines Korrosionssystems ist entscheidend für die Beurteilung der Frage, ob eine anodische oder kathodische Polarisation in einen Schutzbereich führt.

#### 9.1.1.1 Der anodische Korrosionsschutz

Nur wenn das System einen ausgeprägten Passivbereich besitzt, s. Abb. 198, kann anodischer Korrosionsschutz angewandt werden.

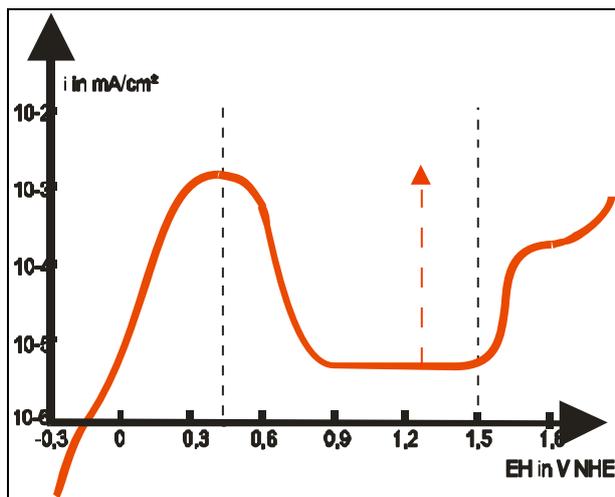


Abb. 199:

$i$ - $U$ -Kurve eines passivierbaren Metalls

Er beruht darauf, daß durch Aufprägen eines entsprechend hohen anodischen Stromes das Potential des zu schützenden Metalls aus dem Aktiv- in den Passivbereich verschoben wird. Da hierbei keinesfalls das Potential des Übergangs passiv/transpassiv oder ein anderes kritisches Potential überschritten bzw. das Aktiv/Passiv-Potential unterschritten werden darf, wird in der Regel das Potential mittels eines Potenzioinstaten eingestellt, der damit gleichzeitig als Gleichstromquelle dient. Die Bestimmung des Schutzpotentials für ein gegebenes Korrosionssystem ist somit besonders wichtig.

Für den anodischen Schutz ist typisch, daß die Stromquelle zunächst für den eigentlichen Passivierungsvorgang hohe Stromstärken liefern muß (!), während zur Aufrechterhaltung des Schutzzustandes nur ein geringer Strom notwendig ist. Der Schutzstrombedarf zu Beginn und nach beendeter Passivierung ergibt sich aus Stromdichte-Zeit-Kurven.

Die Untersuchung der maßgebenden Einflußgrößen des anodischen Schutzes können im Labormaßstab insofern gut untersucht werden, als die geometrischen Dimensionen der Meßanordnung wegen der großen anodischen Polarisationswiderstände (Passivschichten) eine nur geringe Rolle spielen.

Wichtig ist die Haltbarkeit der Gegenelektroden, z.B. Pt in starken Säuren, platiniertes Ms in Oleum, Schwefel- und Sulfonsäure, Ni in alkalischen Lösungen.

Anwendungsbeispiele:

Stahl in Salpeter- und Schwefelsäure sowie in nitrat- und sulfat-, ammoniak- und harnstoffhaltigen Lösungen.

Nichtrostender Cr- und CrNi-Stahl: in Schwefel- und Phosphorsäure, sowie Oleum

Ti: in Schwefel- und Salzsäure, Vorsicht bei Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$  Ionen  $\Rightarrow$  Lfr

### 9.1.1.2 Der kathodische Korrosionsschutz (durch „Opferanode“ oder Fremdstrom)

Der kathodische Schutz kann nur dort angewendet werden, wo sich die Metallkonstruktion (innen oder außen) in einer ausgedehnten Elektrolytlösung befinden  $\Rightarrow$  Rohrleitungen, Lagerbehälter, Schiffe, Ölbor-Plattformen, Kabel im Erdboden, Stahlbeton...

Zur Erzeugung einer kathodischen Schutzwirkung wird das Potenzial der zu schützenden Metalloberfläche in negative Richtung verschoben, wobei zwei Methoden zur Verfügung stehen:

a) das zu schützende Metall wird mit einem zweiten unedleren Metall (der „Opferanode“) wie z. B. Zink oder Magnesium in derselben Lösung kurzgeschlossen. Es bildet sich ein Korrosionselement, bei dem das unedlere Metall anodisch in Lösung geht und in bestimmten Zeitabständen erneuert werden muß (galvanische Anode, Opferanode), während das edlere Metall kathodisch geschützt wird  $\Rightarrow$  s. **Kontaktkorrosion** sowie die nächste Abb.

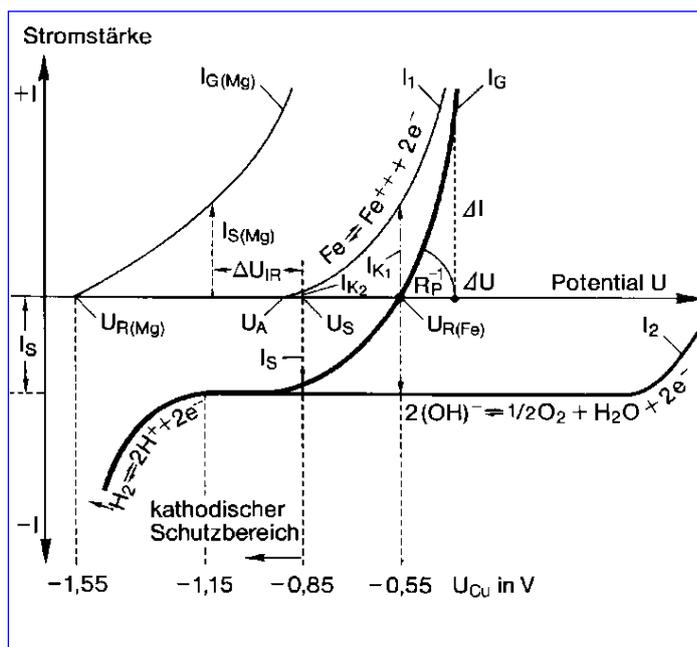


Abb. 200:

KS durch Fremdstrom oder Opferanode am Beispiel von i-U-Kurven (s. auch: „Kontaktkorrosion“)

Es bedeuten:

$U_R$  = freies KorrosionsPotential(Ruhepotential)

$I_{k1}$  = Korrosionsstrom (Korrosionssgeschwindigkeit) des Eisens bei  $U_R$

$I_S$  = Schutzstrom = negativer Gleichstrom, der von außen aufgeprägt wird oder sich durch Kontakt mit der Opferanode ergibt (entspricht dann deren Auflösungs geschwindigkeit)

$U_S$  = SchutzPotential(= - 0,85 V gegen Cu/CuSO<sub>4</sub> = - 0,53 VNHE)

$I_{k2}$  = Korrosionsstrom (Korrosionssgeschwindigkeit) bei  $U_S$  (nach Aufprägen von  $I_S$ )

$I_S(\text{Mg})$  = Auflösungsstrom der Opferanode (Mg) bei Kontakt mit der Fe-Elektrode

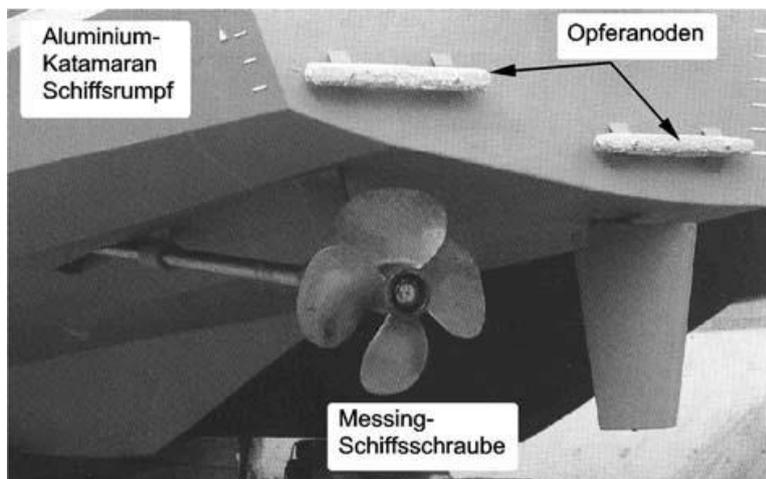


Abb. 201:  
Beispiel für Opferanoden an einem Aluminiumbootsrumpf

b) das zu schützende Metall wird mit dem negativen Pol einer äußeren Gleichstromquelle verbunden und bildet zusammen mit einer unangreifbaren Anode (FeSi-Guss-Legierung, Graphit, Magnetit usw.) und dem Medium einen Stromkreis.

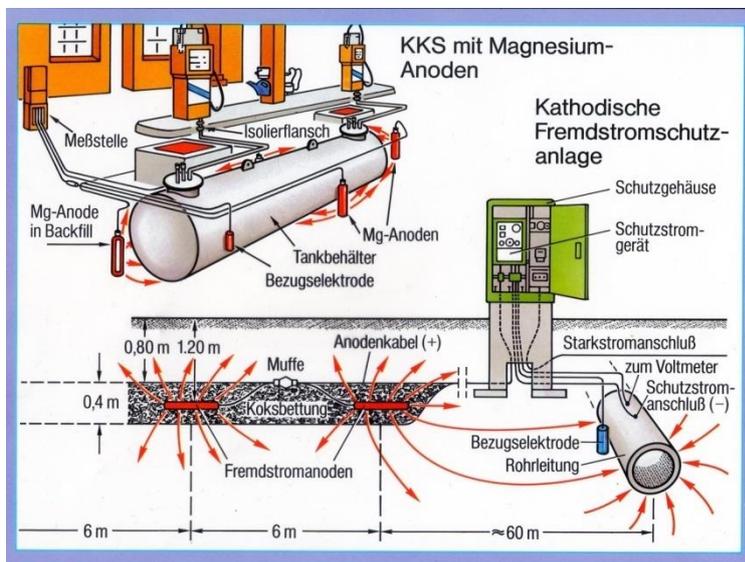


Abb. 202:  
KKS → Elektrochemischer Schutz im Erdboden

Für die richtige Anwendung des kathodischen Schutzes ist die Kenntnis der Stromdichte-Potential-Kurve des betreffenden Systems Metall/Medium notwendig. Da die anodische Teilstromdichte und die Summenstromdichte in dem in Betracht kommenden Potentialbereich voneinander abweichen, s. Abb. 2, ist die Aufnahme von Massenverlust-Potential-Kurven notwendig. Bei lokaler Korrosion (Lochkorrosion, Spannungsrißkorrosion usw.) müssen entsprechende andere Korrosionsrößen wie Lochzahl, Lochtiefe, Rißfortschritt und Standzeit im Zugversuch usw. herangezogen werden. Aus solchen Messungen ergibt sich das GrenzPotential des Schutzbereiches, das unterschritten werden muß, um kathodischen Schutz zu erreichen.

Für die Korrosion von Eisen in belüfteten, neutralen, wässrigen Medien zeigt die Erfahrung, daß bei Potentialen, die negativer als  $-530 \text{ mV}_{\text{NHE}}$  sind, ein kathodischer Schutz gewährleistet ist. Bei einer Reihe von Metallen, z. B. Blei, Titan, Tantal existiert auch ein unteres Grenzpotential, unterhalb dessen es zu Hydridbildung oder zu Korrosion durch Alkalien kommt.

Die elektrochemischen Vorgänge beim kathodischen Schutz sind stark zeitabhängig, was hauptsächlich auf Polarisierungseffekte durch kathodisch gebildete Hydroxidionen und Deckschichten zurückzuführen ist.

Zur Einstellung des gewünschten Potentials im Schutzbereich ist eine bestimmte Stromdichte notwendig. Da bei kathodisch geschützten Bauteilen und Anlagen oft eine ungleichförmige Potentialverteilung herrscht, sind die örtlichen Stromdichten unterschiedlich, und es resultiert eine ungleich-

förmige Potentialverteilung an der Oberfläche des Schutzobjektes. Diese ist abhängig vom Elektrolytwiderstand, von der Geometrie des Schutzobjektes, vom Polarisationswiderstand und vom Ort der Anode. Die ungleichförmige Potentialverteilung bewirkt in der Nähe einer Fremdstromanode ein zu stark negatives (**Überschutz**) und in größerer Entfernung ein zu wenig negatives Potenzial (**Unterschutz**).

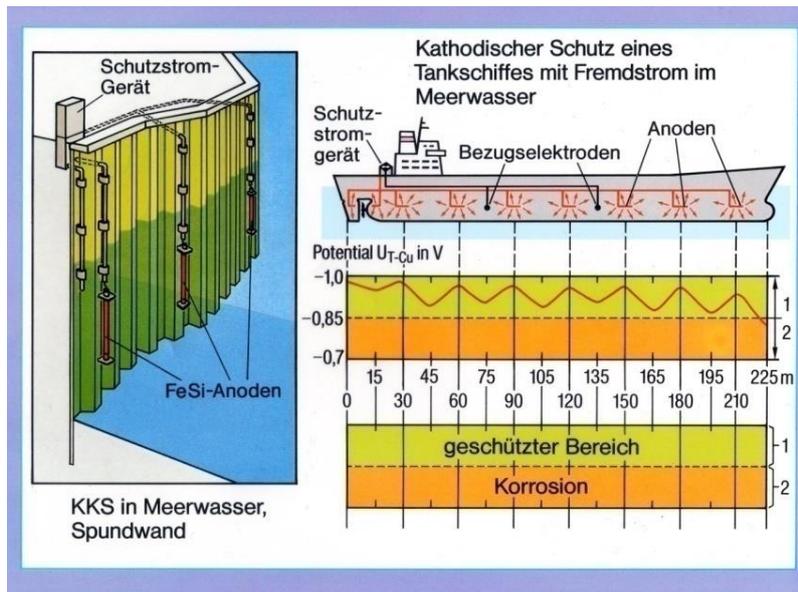


Abb. 203:

KKS → Elektrochemischer Schutz im Meerwasser mit Hilfe von Opferanoden  
→ Schutzpotenzial variiert

Der Schutzstrom ist proportional zur Größe der zu schützenden Oberfläche. Da die meisten Metallkonstruktionen bereits passiv geschützt sind, ist der benötigte Schutzstrom i.a. gering, da nur Poren und Verletzungen der Beschichtung zu schützen sind.

### 9.1.2 Aktiver Korrosionsschutz durch Inhibitoren

Inhibitoren sind Substanzen, die, wenn sie einem Medium zugesetzt werden, die Korrosionsgeschwindigkeit vermindern. Sie sind oft schon in kleinen Konzentrationen wirksam.

Als Inhibition im engeren Sinne bezeichnet man den Korrosionsschutz durch Stoffe, die an der Metalloberfläche adsorbiert oder chemisorbiert werden.

Man unterscheidet:

- ❑ physikalische Inhibitoren (Physisorption): Schutzfilmbildung durch Blockierung der Metalloberfläche (Wasserverdrängung)
- ❑ chemische Inhibitoren (Chemisorption):
  - ❑ Passivatoren: dünne, gleichmäßige Schutzfilme (ca. 20 nm), z.B. oxidierende Anionen wie Nitrit, Chromat
  - ❑ Deckschichtbildner: dicke, ungleichmäßige, voluminöse Schichten, z.B. Phosphate, Arsenate
  - ❑ elektrochemische Inhibitoren: dünner Oberflächenfilm durch Austauschreaktion zwischen unedlerem, zu schützenden Metall und edleren Metallkationen, z.B. Hg, As, Sb. Überspannung der Wasserstoffabscheidung.

Der Wirkungsmechanismus ist nur in wenigen Fällen aufgeklärt. Technische Inhibitoren enthalten oft mehrere Wirksubstanzen. Als Inhibitoren ist hier eine Vielzahl anorganischer Ionen (z. B. Nitrit, Chromat), anorganischer Moleküle (z. B. Arsen trioxid, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenmonoxid) oder organischer Verbindungen (z. B. Phenole, Alkohole, Amine) wirksam.

Inhibitoren können beide Teilreaktionen der elektrochemischen Korrosion beeinflussen, sowohl die anodische Metallauflösung als auch die kathodische Reduktion eines Oxidationsmittels (z. B. Sauerstoff oder Wasserstoffprotonen). Eine Inhibition der anodischen Teilreaktion wird anodische In-

hibition genannt, eine Inhibition der kathodischen Teilreaktion kathodische Inhibition. Werden beide Teilreaktionen inhiert, so wird von gemischter Inhibition gesprochen. Welche Teilreaktion inhiert wird, kann aus Stromdichte-Potential-Kurven erkannt werden.

Anodische Inhibition ist oft auf eine Deckschichtbildung zurückzuführen. Deckschichten werden zum Teil durch künstliche Korrosion erzeugt.

Die Grenzflächenvorgänge bei der Inhibition sind stark abhängig von

- der chemischen Struktur des Inhibitors
- der chemischen Zusammensetzung der flüssigen Phase
- der Art der Metalloberfläche
- dem Potenzialan der Grenzfläche Metall / Lösung

Einige Beispiele für Anwendungsgebiete von Korrosionsinhibitoren gibt nachfolgende Tabelle.

Tab. 1: Anwendungsgebiete von Korrosionsinhibitoren (Auswahl):

für Säuren	für neutrale und schwach alkalische wäßrige Medien	für Basen
Acetylenalkohole	Aminoalkohole	Aldehyde
Amine	Aminobenzimidazol	Fettamine
Aminotriazol	Benzoate	
Aldehyde	Chinolinderivate	
Benzothiazole	Fettamine	für Mineralöle
Dibenzylsulfoxid	Polyetheramine	Akylimidazoline
Dithiophosphonsäuren	Silikat	Amine
Guanidinderivate	Triazole	Aminopyridine
Harnstoffverbindungen		Alkylsulphonate
Phosphoniumsalze		Borsäureester
Sulphoniumsalze		Glycerinoleate
Thioäther		Hydroxiamine
Thioharnstoff		Naphtensäuren
		Phosphorsäureester
für die Gasphase		Stearinsäuren
Ammoniumsalze	Benzothiazole	

#### Temporärer Korrosionsschutz:

In letzter Zeit wird **bei Transport und Lagerung von Bauteilen** (und sonstigen Produkten) verstärkt der **VCI** (volatile corrosion inhibition) eingesetzt. Bei dieser Trockenkonservierungsmethode werden die Inhibitoren auf die unterschiedlichsten Trägermaterialien (Papiere, Kartonagen, Polster, Chips) appliziert. Während der Transport- und/oder Lagerzeit stellt sich durch Verdunstung ein konstanter Dampfdruck (Sättigung) des Inhibitors im (weitgehend, aber nicht wie bei der Klimaverpackung total) dichten Transportbehälter ein. Der Inhibitor wird auf der zu schützenden Oberfläche adsorbiert und kann diese schützen (i.a. passivieren) bis er verbraucht ist. Damit entfallen Arbeitsgänge wie Einfetten, Beölen und Reinigen wie sie sonst üblich sind. Auch die Entsorgung ist problemlos. Die Schutzdauer beträgt je nach Bedingungen 1-10 Jahre.

Der erste technisch eingesetzte VCI war DICHAN (Dicyclohexylammoniumnitrit). Inzwischen ist eine Vielzahl weiterer Wirkstoffe bekannt.

Durch Kombination verschiedener Wirkstoffe können Mischungen hergestellt werden, die einerseits einen sofortigen Schutz durch leichtflüchtige Substanzen gewährleisten, zum anderen durch schwererflüchtige Verbindungen auch einen langfristigen Schutz sicherstellen.

Für folgende Inhibitionsprozesse paßt die hier getroffenen Definitionen nicht (kaum):

- ❑ Das **Amalgamieren** von Metalloberflächen zur Hemmung der kathodischen Teilreaktion der Säurekorrosion.

Die **Korrosionsminderung durch in Wasser gelöste Calcium- und Hydrogencarbonationen**.

Durch Sauerstoffreduktion steigt der pH-Wert an den hierfür aktiven Zentren der Metalloberfläche an:  $O_2 + 4e^- + 2H_2O \longrightarrow 4OH^-$ .

Es scheidet sich lokal schwer lösliches  $Ca^{2+} + OH^- + HCO_3^- \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$

Ca-Karbonat ab:

Die weitere Sauerstoffreduktion und damit die Sauerstoffkorrosion sinkt ab. Aus diesem Grunde werden eiserne Rohrleitungen durch weiches Wasser stärker korrodiert als durch härteres Wasser.

- ❑ **Korrosionsschutz durch sauerstoffreduzierende Zusätze**, z.B. Zugabe von Hydrazin zu Kesselspeisewässern in Kraftwerken.

- ❑ **Korrosionsschutz durch Rostumwandler** (Rostprimer): Flüssige Produkte, i.a. auf Phosphorsäurebasis mit Zusätzen wie Netz- und Fettlösemittel, Pigmenten und Inhibitoren (s.o.) werden auf die rostige Oberfläche aufgetragen: Rost + Phosphorsäure reagieren zu Eisenphosphat. Dies bildet eine fest haftende Schicht, die zusätzlich als Haftgrund dient. Voraussetzung: Richtiges Verhältnis von Rost und Rostprimer:

zuwenig Primer	⇒	Schutz unvollständig
zuviel Primer	⇒	Korrosion durch Säureüberschuß

Ein trivialer Fall des Korrosionsschutzes durch Inhibition ist das Aufbringen von nicht-metallischen (organischen oder anorganischen) Überzügen oder Filmen, welche das zum Ablauf der elektrolytischen Korrosion erforderliche Wasser von der Metalloberfläche fernhalten oder verdrängen ⇒ passiver Korrosionsschutz.

Beispiele sind Farbanstriche, Lackschichten, Ölfilme oder durch Reaktion des Metalls mit Lösungsbestandteilen erzeugte Deckschichten, (s.u.: passiver Korrosionsschutz).

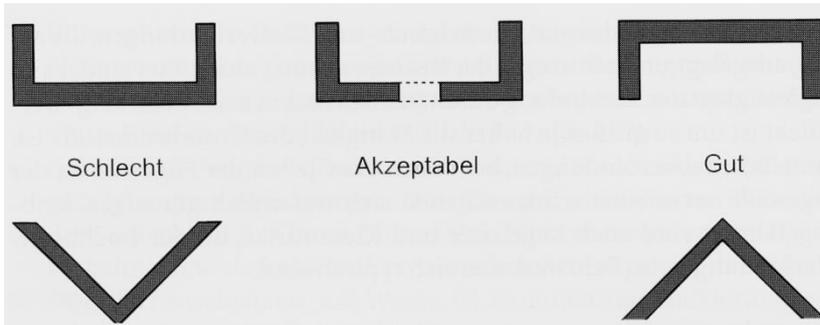


Abb. 204: Aufbau eines modernen „Metallschutzlacks“ (Hammerit), **Rostprimer** ist im Lack integriert a) beim Anstreichen und b) nach der Trocknung

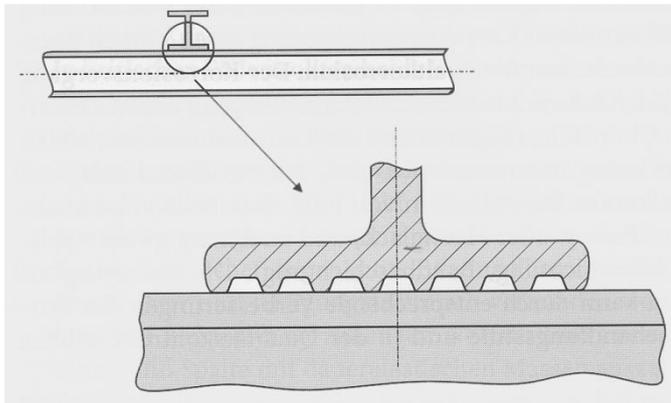
## 9.2 Passiver Korrosionsschutz

### 9.2.1 konstruktiv

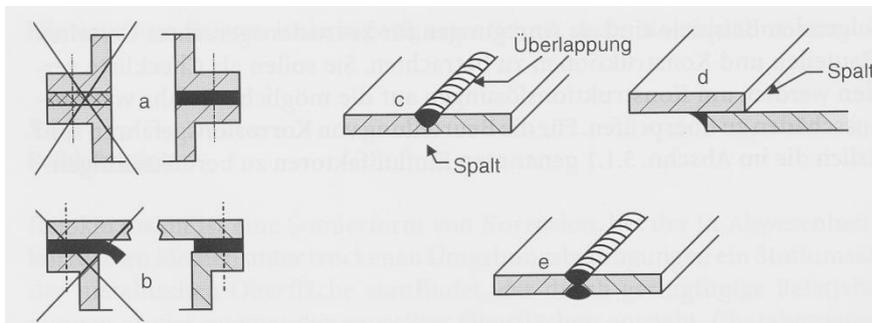
#### a) **Korrosionsschutz beginnt bei der Konstruktion !!!**



- a) Verhindern von Feuchtigkeitssammlungen durch Drainage  
(beachte: Belüftung → Schweißwasser)

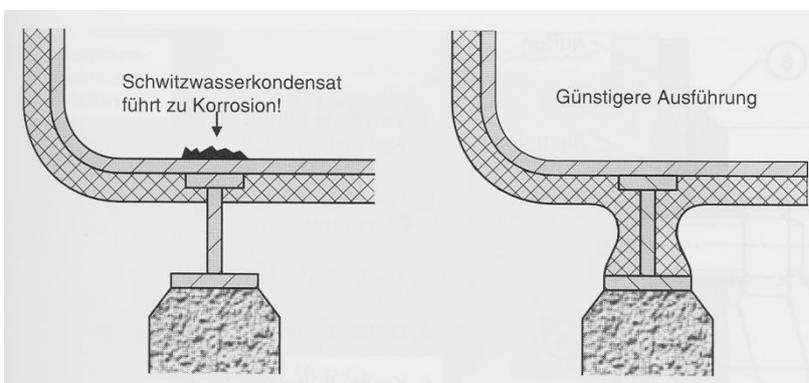


- b) Vermeiden von Spalten an Verbindungs- und Fugstellen, z.B. durch Profilieren der Auflageflächen

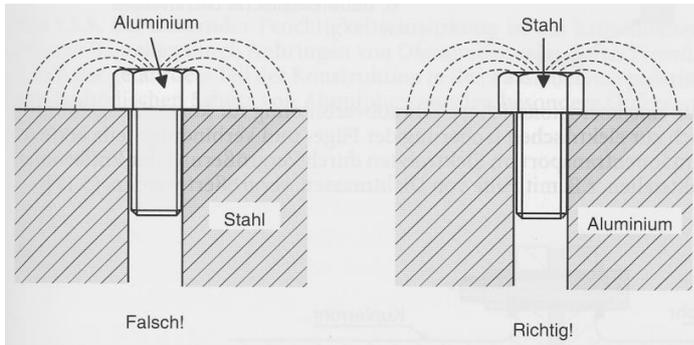


- c) Vermeidung von fertigungsbedingten Spalten bei Dichtungen und Schweißungen

gut:  
schlecht:

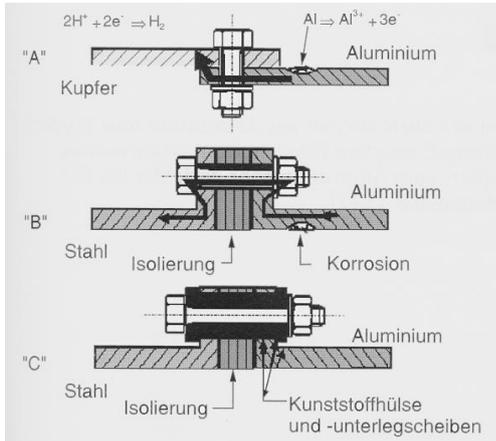


- d) Vermeidung von Schweißwasserkondensation durch Isolierung von Wärmebrücken



e) Vermeidung von ungünstigen Flächenverhältnissen (Anode / Kathode)

$$\rightarrow \frac{A_{Kathode}}{A_{Anode}} \text{ möglichst}$$

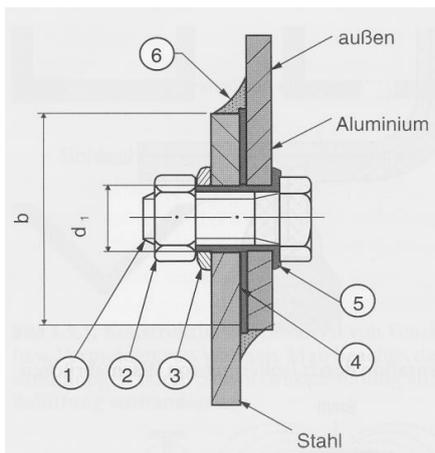


f) Vermeiden von Kontaktkorrosion durch (vollständige) elektrische Isolation

A:

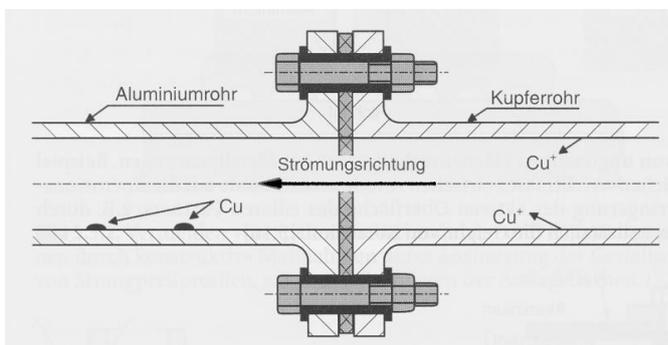
B:

C:



g) Beispiel für korrosionssichere Schraubenverbindung

- 1 verzinkte oder rostfr. Stahlschraube
- 2 verzinkte oder rostfreie Stahlmutter
- 3 Federring
- 4 Dichtscheibe aus Neopren
- 5 Kragenhülse aus Nylon
- 6 dauerelastische Dichtmasse



h) Vermeidung von Kontaktkorrosion in Rohrleitungen aus Al und Cu

Abb. 205 a) – h): Hinweise zum passiven Korrosionsschutz  
Graphiken aus: „Anwendungstechnologie Aluminium“, S. 134.

Zum Thema s. auch: „Atlas für korrosionsschutzgerechtes Konstruieren“

## Liste der Fachausdrücke zur VL Korrosion und Korrosionsschutz

Die Bedeutung der folgenden Ausdrücke bzgl. der Korrosion sollte Ihnen bekannt sein

deutsch	englisch
Abtragsrate	rate of removal
Aktivbereich	area of activation (activity) (?)
aktiver Korrosionsschutz	active corrosion prevention
Aktivierungsenergie	activation energy
Aktivität	activity
Allgemeine Gaskonstante	gas constant
amorphes Metall (Spinglas)	amorphous metal
amphoter	(?)
Anion	anion
Anode	anode, plate
anodische Teilreaktion	anodic partial reaction
anodischer Korrosionsschutz	anodic corrosion prevention
Anodisieren (Al)	anodize
Arbeitselektrode	working electrode
Arrheniusgleichung	Arrhenius law
Austausch-Stromdichte	exchange current density
austenitische Stähle	austenitic steels
Bandverzinken	sheet zincing (?)
Beizen	pickling, etch
Belüftungselement	aeriation (ventilation) element (?)
Beschichten	coating, plating
Bezugselektrode	reference electrode
Chromatieren	chromate
Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Daniell-Element	Daniell cell
Dehnung	strain, elongation
dichteste Kugelpackung	densiest (most dense) sphere package (?)
Diffusionsgrenz-Stromdichte	diffusionlimited current density
Diffusionskoeffizient	diffusion coefficient
Dissoziation	dissociation
Durchtrittsüberspannung	pass through-overvoltage (?)
Edelmetall	noble metal
Elastizität	elasticity
ELC-Stahl	elc-steel
elektrische Doppelschicht	electrical double layer
elektrochemisches Polieren	electrochemical polishing
elektrochemisches Potential	electrochemical potential
Elektrodenhemmung	electrode escapement
Elektrodenoberfläche	electrode surface
Elektrolyt	electrolyte
Elektromotorische Kraft (EMK)	electromotive force (emf)
Elementarladung	elementary charge
Elementarzelle	unit cell
Eloxieren	anodize
Erosions-Korrosion	erosion corrosion
Evans-Tropfen	Evans drop
Faraday-Gesetz	Faraday law
Faraday-Zahl	Faraday number
ferritisch-austenitische Stähle	ferritic-austenitic steels
ferritische Stähle	ferritic steels

Feuerverzinken	pot galvanizing
Flächenverhältnis (Anode/Kathode)	ratio of areas (anode/cathode)
Flade-Potential	Flade potential
galvanische Zelle	galvanic cell
Gas-Elektrode	gas electrode
Galvanisieren	galvanizing, electroplating
Galvani-Spannung	Galvani voltage (- potential)
Galvanoformung	electroforming (manufact. By electroplating)
Galvanostat	galvanostat (?)
Gefüge	micro structure
Gegenelektrode	counter electrode
Gitterbaufehler	lattice defect
Gleichgewichtspotential	steady state potential
gleichmäßige Korrosion	uniform corrosion
Gleichung von Butler, Erdey-Gruz u. Vollmer	equation of Butler, Erdey-Gruz a. Vollmer
Grenzstromdichte	limit (threshold) current density
Gummieren	gum, rubberize
Haber-Luggin-Kapillare	Haber-Luggin-capillary
Halbzelle	half (galvanic) cell
Huey	Huey
Hydratation	hydration
Inhibitor	inhibitor
instabiler Lochfraß	unstable pitting
Interkristalline Korrosion (IK)	intercrystalline (granular) corrosion
Ion	ion
i-U-Kurve	current density-voltage curve
Kaltumformung	cold metal working
Kaltverfestigung	strain (work) hardening
Karbidbildner	carbide former (carbide forming element)
Kathode	cathode
kathodische Teilreaktion	cathodic partial reaction
kathodischer Korrosionsschutz	cathodic corrosion prevention
Kation	cation
Kavitations-Korrosion	cavitation corrosion
Klimawechseltest	climat altering test
Klimakammer	climatic (environmental) chamber
Kondenswassertest	condensate test
Kontakt-Korrosion	contact corrosion (?)
Konzentrationselement	concentration element
Konzentrationshemmung	concentration escapement
Kornzerfall	intergranular corrosion
Kornzerfallsschaubild	intergranular corrosion diagram (?)
korrosionsschutzgerechte Gestaltung	corrosion preventing design (?)
Korrosions-Stromdichte	corrosion current-density
Leitfähigkeit (elektrolytisch)	conductivity (electrolytic)
Lochfraßkorrosion	pitting (corosion)
Löslichkeitsprodukt	solubility product
Lösungsglügen	solution annealing
martensitische Stähle	martensitic steels
Massenverlust	lost of mass
Massenwirkungsgesetz (MWG)	law of mass action
Metallbindung	metallic bond
Metall-Metallionen-Elektrode	metal metal-ion electrode
nanokristalline Werkstoffe	nanocrystalline material
Nernstsche Gleichung	law of Nernst

Normalwasserstoffelektrode (NHE, SHE)	standard hydrogen electrode (SHE)
Opferanode	sacrificial anode
Oxidation	oxidation
Passivbereich	passive area
passiver Korrosionsschutz	passiv corrosion prevention
Passivität	passivity
Passivschicht	passiv layer
Phasengrenze	phase boundary
Phasengrenzhemmung	phase boundary escapement
Phosphatieren	phophatize
pH-Wert	pH-value (?)
Pitting	pitting (corrosion)
Potential-Zeit-Kurve	potential-time curve
Potenziostat	Potenziostat (?)
Reaktionsüberspannung	reaction overvoltage
Realkristall	real crystal (?)
Red-Ox-Elektrode	red-ox-electrode
Reduktion	reduction
Rost	rust
Salznebelprüfetest	saltmist-spraytest (?)
Sauerstoffelektrode	oxygen electrode
Schichtdicke	layer thickness
Schutzstrom	protecting current
Sensibilisieren	sensitize (?)
Solvatation	solva(ta)tion (?)
Spalt-Korrosion	crevice corrosion
Spannungsreihe der Elemente	voltage of the elements (?)
stabiler Lochfraß	stable pitting
Stabilglühen	stabilizing annealing
Stabilisieren	stabilize
StandardPotential(Normalpotential)	standard potential
Stromdichte	current density
Stromstärke	current (strength), amperage
Strom-Zeit-Kurve	current time curve
Stromdichte-Spannungs-Kurve	current density-Potenzialcurve
Stückverzinken	dip zincing (?) (pot galvanizing)
Summen-Stromdichte	total current density
Überspannung	overvoltage
Unedelmetall	base metal
Wasserstoffelektrode	hydrogen electrode
Wasserstoffversprödung	hydrogen embrittlement
Zellspannung	open (closed) circuit voltage
Zunder	(metal-) scale

Übersetzung ohne Gewähr

## Monographien

**Korrosion und Korrosionsschutz**, DIN-Taschenbuch 219, DIN e.V. (Herausg.), 2. Aufl., Beuth Verlag, Berlin, 1995, ISBN3-410-13167-1

---

**Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**, P.Marcus, J.Oudar (Eds.), Marcel Dekker, New York, 1995, ISBN 0-8247-9592-X

---

**Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion**, European Federation of Corrosion Publications, No. 14, The Institute of Materials, London, 1995, ISBN 0-901716-78-2

---

**Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation**, R.Baboian, ASTM, Manual Series HNL 20, Philadelphia, 1995,

---

**Korrosion verstehen - Korrosionsschäden vermeiden**, H.Gräfen, A.Rahmel (Herausg.), 2 Bände, Verlag Irene Kuron, Bonn, 1994, ISBN 3-923623-14-3

---

**Ergebnisse des Forschungs- und Entwicklungsprogramms "Korrosion und Korrosionsschutz" 1974-1993:**

Band 1: 1974-1977, ISBN 3-921567-28-8, 1980, 271 Seiten

Band 2: 1978-1980, ISBN 3-921567-55-6, 1984, 351 Seiten

Band 3: 1981-1983, ISBN 3-921567-56-4, 1984, 527 Seiten

Band 4: 1983-1986, ISBN 3-921567-87-4, 1984, 339 Seiten

Band 5: 1987-1989, ISBN 3-926959-20-7, 1990, 514 Seiten

Band 6: 1990-1993, ISBN 3-926959-45-2, 1993, 394 Seiten, etc.

---

**Corrosion**, L.L.Shreir, R.A.Jarman, G.T.Burstein (Eds.), 2 Vol., 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994, ISBN 0-7506-1077-8

---

**Wörterbuch für den Korrosionsschutz**, A.S.Bakalow, H.Beneke, I.Wulff, deutsch, -englisch, -französisch, -russisch, Vulkan-Verlag, Essen, 1994, ISBN 3-8027-2819-X

---

**Corrosion Science an experimental approach**, E.Heitz, R.Henkhaus, A.Rahmel, Ellis Horwood, Chicester, 1992, ISBN 0-13-296575-5

---

**Corrosion Atlas**, E.D.D. During, 3rd Ed., 2 Vol., Elsevier, Amsterdam, 1992, ISBN 0-444-82616-5

---

**Metall und Wasser**, H.E.Hömig, 5. Aufl., Vulkan-Verlag, Essen, 1991, ISBN 3-8027-2694-4

---

**Die Korrosion der Metalle**, H.Kaesche, 3.Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1990, ISBN 3-540-51569-0

---

**Korrosionskunde im Experiment**, E.Heitz, R.Henkhaus, A.Rahmel, 2.Aufl., VCH-Verlag, Weinheim, 1990, ISBN 3-527-28156-8

---

**Guidelines on Electrochemical Corrosion Measurements**, European Federation of Corrosion Publications, No. 4, The Institute of Metals, London, 1990, ISBN 0-901462-87-X

---

**Metal Corrosion Damage and Protection Technology**, M.Kowaka, Allerton Press, New York, 1990, ISBN 0-89864-052-0

---

---

**High Temperature Corrosion**, P.Kofstad, Elsevier Applied Science, London, 1988 ISBN 1-85166-154-9

---

**Aufbau von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen und ihre technische Bedeutung**, A. Rahmel (Herausg.), Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e. V. , Oberursel, 1982, ISBN 3-88355-065-5

---

**Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen**, A. Rahmel, W. Schwenk, Verlag Chemie, Weinheim, 1977, ISBN 3-527-25683-0

---

**Wasserstoff und Korrosion**, D. Kuron (Herausg.), Bonner Studien Reihe, 3, 2.Aufl., Verlag Irene Kuron, Bonn, 1997, ISBN 3-923623-03-8

---

**Protective Oxide Scales and Their Breakdown**, M.Schütze, The Institute of Corrosion and Wiley Series on Corrosion and Protection, Wiley, Chicester, 1997, ISBN 0-471-95904-9

---

**Microbially Influenced Corrosion of Materials**, E.Heitz, H.-C.Flemming, W.Sand (Eds.), Springer Verlag, Berlin, 1996, ISBN 3-540-60432-4

---

**Corrosion Resistance of Stainless Steels**, C. P. Dillon, Marcel Dekker, New York, 1995, ISBN 0-8274-9629-2

---

**Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz**, H.Brill (Herausg.), Gustav Fischer Verlag Jena, 1995, ISBN 3- 334-60940-5

---

**Korrosion und Korrosionsschutz**, Bd. 1 Betonkorrosion, Bd.2 übrige Korrosion, U.Nürnbergger (Herausg.), Bauverlag, Wiesbaden, 1995, ISBN 3-7625-3199-4

---

**Heat-Resistant Materials 11**, Eds.: K. Natesan, P.Ganesan and G. Lai, ASM, Materials Park, 1995, ISBN 0-87170-539-7

---

**Korrosion in Abgasreinigungsanlagen und Schornsteinen**, G.Schmitt, D.Kuron (Herausg.), Verlag Irene Kuron, Bonn, 1993, ISBN 3-923623-12-7

---

**Microscopy of Oxidation 2**, Eds.: S. B. Newcomb and M. J. Bennett, The Institute of Materials, London, 1993 ISBN 0-901716-50-2

---

**Korrosion in der Sanitär- und Heizungstechnik**, C.-L. Kruse, Krammer Verlag, Düsseldorf, 1991, ISBN 3-88382-050-4

---

**Die Korrosionsschutzwirkung oxidischer Deckschichten unter thermisch-chemisch-mechanischer Werkstoffbeanspruchung**, M.Schütze, Metallkundliche-Technische Reihe, 10, Gebr. Borntraeger, Berlin, 1991, ISBN 3-443-23011-3

---

**Korrosion in Kühlkreisläufen**, G.Schmitt (Herausg.), Verlag Irene Kuron, Bonn, 1990 ISBN 3-923623-09-7

---

**Corrosion and Mechanical Stress at High Temperatures**, Eds. V. Guttman and M. Merz, Applied Science Publ. London, 1981, ISBN 0-85334-956-8 EUR 6984

---

**Behaviour of high temperature alloys in aggressive environments**, 1. Kirman, J. B. Marriott, M. Merz, P. R. Sahm, D. P- Whittle

---

(Eds.), The Metal Society, London, 1980, ISBN 0-904357- 30- 9 EUR 6814

---

## Periodika

Materials and Corrosion (**Werkstoffe und Korrosion**), WILEY - VCH, Weinheim (offizielles Organ der GfKORR), ISSN 0947-5117

---

**Material,Wissenschaft und Werkstofftechnik**, WILEY - VCH, Weinheim, ISSN 0933-5137

---

**Oberflächen/Polysurfaces**, Ed. M.Meichtry, Genf, Schweiz, ISSN 1432-3511

---

**Metalloberfläche**, Carl Hanser Verlag, München, ISSN 0026-0797

---

**Zeitschrift für Metallkunde**, Carl Hanser Verlag, München, ISSN 0044-3093

---

**Praktische Metallographie**, Dr.Riederer Verlag, Stuttgart, ISSN 0032-678X

---

**Metall**, Huethig -Verlag, Heidelberg, ISSN 0026-0746

---

**Corrosion**, NACE, Houston, USA, ISSN 0010-9312

---

**Materials Performance**, NACE, Houston, USA, ISSN 0094-1492

---

**British Corrosion Journal**, The Institute of Materials, London, UK, ISSN 0007-0599

---

**Corrosion Science**, Pergamon Press, Oxford, UK, ISSN 0010-938X

---

**Oxidation of Metals**, Plenum Press, New York, USA, ISSN 0030-770X

---

**Advances in Corrosion Science and Technology**, 7 Volumes, Plenum Press, New York, 1970 - 1980, (Erscheinen eingestellt)

---

**Electrochimica Acta**, Pergamon Press, Oxford, UK, ISSN 001 2-4686

---

**Journal of the Electrochemical Society**, The Electrochemical Society, Princeton, USA, ISSN 0013-4651

---

## Handbücher und Beständigkeitstabellen

**DECHEMA-Werkstofftabelle**, DECHEMA e.V., Frankfurt a.M. (ab 2004 als CD erhältlich)

---

**DECHEMA Corrosion Handbook**, VCH-Verlag, Weinheim, 1987 - 1993, ISBN 3-527-26651-8

---

**Corrosion Resistance Tables**, P.A. Schweitzer, 3 Vol., Marcel Dekker, New York, 1995, ISBN 0-8247-9590-3

---

**Corrosion Data Survey - Metals Section**, 6th Edition, D.L. Graver (Ed.), NACE, Houston,USA, 1985, ISBN 0-915567-06-7

---

**Corrosion Data Survey - Nonmetals Section**, 5th Edition, N.E. Hammer (Ed.), NACE,Houston, USA, 1975, ISBN 0-915567-91-1

---

## Literatur über Korrosionsschutz

**Korrosionsschutz durch Beschichtungen und Überzüge auf Metallen**, Loseblattsammlung in 3 Bänden, E.Moeller, Weka Verlag, Augsburg, ab 1989, ISBN 3-8111-7450-9

---

**Organischer Metallschutz**, J.Ruf, Vincentz Verlag, Hannover, 1993, ISBN 3-87870-320-1

---

**Handbuch des Kathodischen Korrosionsschutzes**, W.v. Baeckmann, W.Schwenk, W.Prinz (Herausg.), 3.Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1989, ISBN 3-527-26972-X

---

**Korrosionsschutz durch Information und Normung**, W.Fischer/AGK, Verlag Irene Kuron, Bonn, 1988, ISBN 3-923623-06-2

---

**Korrosionsschutz von Stahl**, G. Herbsleb, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1 977, ISBN 3-514-00000-2

---

## Literatur über Korrosionsschadensfälle

**Korrosionsschadenskunde**, E.Wendler-Kalsch, H. Gräfen, Springer-Verlag, 1998, ISBN 3-540-63377-4

---

**Systematische Beurteilung technischer Schadenfälle** (u.a. Korrosion) G. Lange (Herausgeber), DGM-Verlag 1992, ISBN 3-88355-070-1

---

Literatur über benachbarte Gebiete (Literatur über Fachgebiete, die mit Korrosion und Korrosionsschutz eng verbunden sind, z.B. Werkstoffkunde, Elektrochemie)

**Elektrochemie I und II**, C.H. Hamann, W.Vielstich, 2.Aufl. WILEY -VCH, Weinheim, 1997, ISBN 3-527-27894-X

---

**Grundlagen der Elektrochemie**, W.Schmickler, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1996, ISBN 3-528-06755-1

---

**Werkstoffe**, E. Hornbogen, 6.Aufl., Springer - Verlag, Berlin, 1994, ISBN 3-540-57325-9

---

**Werkstoffwissenschaften**, B.Ilschner, 3. Aufl., Springer - Verlag, Berlin, 1994, ISBN 3-540-58036-0

---

**Lexikon Werkstoffkunde**, H.Gräfen (Herausg.), 2.Aufl., VDI - Verlag, Düsseldorf, 1993, ISBN 3-540-62345-0

---

**Electrochemical Methods**, A.J.Bard, L.R.Faulkner, Wiley, NewYork, 1980, ISBN 0-471-05542-5

---

Weitere Literaturangaben finden Sie auf der Homepage der GfKorr (<http://www.gfkorrr.de/>) unter „Literatur/Multimedia“.

## Formelsammlung zur Vorlesung/Prüfung B-KOB

### 1. Hoch-T-Korrosion:

a) ...Lineares Zundergesetz:

$$\boxed{s = k \cdot t} \quad \text{mit } s = \text{Schichtdicke in mm, } t = \text{Zeit in h, } k = \text{Zunderkonstante in mm}^2/\text{h}$$

b) ...Parabolisches Zundergesetz:

$$\boxed{S^2 = k \cdot t}$$

c) logarithmisches Zundergesetz:

$$\boxed{S = \ln(k \cdot t)}.$$

### 2. Massenwirkungsgesetz (MWG):

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

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

Löslichkeitsprodukt:



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

Sättigungskonzentration:

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

### 3. pH-Wert:

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

### 4. Faraday-Gleichung:

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

$\Delta n$ : 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] ( $F = 96486 \text{ As/mol} = 23,05 \text{ kcal/mol V}$ )

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

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

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

$$w = \frac{v}{\rho} \cdot 10^{-3} \cdot 365 \quad \text{Abtragsgeschwindigkeit in mm/a} \quad \text{mit } \rho \text{ in g/cm}^3$$

und  $v$  in g/m<sup>2</sup>d

### 5. Nernstsche-Gleichung:

$$U_{GG} = U^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a^{\nu_{ox}}}{a^{\nu_{red}}} \quad \text{allgemein}$$

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

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

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

$$\frac{R \cdot T}{z \cdot F} = \frac{26 \text{ mV}}{z} \quad \Rightarrow \text{ln-Darstellung}$$

$$\frac{R \cdot T}{z \cdot F} = \frac{59 \text{ mV}}{z} \quad \Rightarrow \text{log-Darstellung}$$

## 6) Elektrochemische Spannungsreihe

[In 1-molarer Lösung der Metallionen]

## Galvanische Spannungsreihe

[In Meerwasser (O<sub>2</sub>-gesättigt)]

U <sup>0</sup> [V <sub>SHE</sub> ]				U <sub>R</sub> [V <sub>SHE</sub> ]	
K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	⇌	K	- 2,92	Magnesium	- 1,32
Ca <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Ca	- 2,87	ZnAl4	- 0,94
Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	⇌	Na	- 2,71	Zink	- 0,78
Mg <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Mg	- 2,34	AlMgSi	- 0,78
Al <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	⇌	Al	- 1,67	Al 99,5	- 0,67
Zn <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Zn	- 0,76	St 37	- 0,40
Cr <sup>3+</sup> + 3 e <sup>-</sup>	⇌	Cr	- 0,71	GG-22	- 0,35
Fe <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Fe	- 0,44	CrNi 18 8 (aktiv)	≈ - 0,30
Cd <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Cd	- 0,40	L Sn 60 (Zinnlot)	- 0,28
Ni <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Ni	- 0,25	Pb 99,9	- 0,26
Sn <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Sn	- 0,14	Silberlot i4404	- 0,02
Pb <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Pb	- 0,13	Ms 63	- 0,07
2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	H <sub>2</sub>	± 0,00	Cu	+ 0,10
Cu <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Cu	+ 0,34	Monell	+ 0,12
Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	⇌	Ag	+ 0,80	Cupronickel 70 - 30	+ 0,34
Hg <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Hg	+ 0,85	Ni 99,6	+ 0,46
Pt <sup>++</sup> + 2 e <sup>-</sup>	⇌	Pt	+ 1,2	CrNi-Stahl (passiv)	≈ + 0,40
Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	⇌	Au	+ 1,68		

7) Standardbildungsenthalpien: Tabelle mit einigen  $\Delta G_B^0$ - 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	

$$1 \text{ kcal} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J}$$

8) Arrhenius-Gleichung:

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

9. Gleichung von Butler, Erdey-Gruz und Vollmer

