

Atmosphärische Korrosion

Physikalische Technologien L

W 2317

Skript zur Vorlesung

Prof. Dr. Wolfgang Maus-Friedrichs

Institut für Physik und Physikalische Technologien

Technische Universität Clausthal

Gliederung

1	Einleitung / Motivation	4
2	Konzeptionelles Bild der atmosphärischen Korrosion	10
3	Thermodynamische Grundlagen	22
4	Elektrolytische Mechanismen der Korrosion.....	25
5	Korrosionskinetik	37
6	Korrosionserscheinungen.....	47
7	Korrosion bei mechanischer Beanspruchung	61
8	Atmosphärische Gase	68
9	Atmosphärische Partikel.....	79
10	Korrosionsschutzmassnahmen	91
10.1	Konstruktive Aspekte der Korrosion	92
10.2	Korrosionsschutz durch Werkstoffwahl und –behandlung.....	93
10.3	Einfluss fertigungstechnischer Vorgänge	98
10.4	Korrosionsschutz durch Oberflächenbehandlung.....	99
10.5	Korrosionsschutz durch metallische Überzüge	101
10.6	Korrosionsschutz: Überwachung	107
11	Atmosphärische Korrosion in Beispielen	109
11.1	Atmosphärische Korrosion von Aluminium.....	109
11.2	Atmosphärische Korrosion von Kalziumkarbonat.....	117
11.3	Atmosphärische Korrosion von Eisen.....	125
12	Aktuelle Korrosionsforschung an Al-Bauteilen.....	139

Literatur

- [1] J.R. Davis: *Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance*, The Materials Information Society, USA (2001), ISBN: 0-87170-700-4
- [2] H. Kaesche, *Corrosion of Metals: Physicochemical Principles and Current Problems*, Springer Verlag Berlin, Deutschland (2003), ISBN: 3-540-00626-5
- [3] C. Leygraf und T.E. Graedel: *Atmospheric Corrosion*, The Electrochemical Society, John Wiley & Sons New York, USA (2000), ISBN: 0-471-37219-6
- [4] K.-H. Tostmann, *Korrosion: Ursachen und Vermeidung*, Wiley-VCH Weinheim, Deutschland (2000), ISBN: 3-527-30203-4
- [5] W. J. Moore, D.O. Hummel: *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter Berlin

Corrosion (NACE International–The Corrosion Society: www.nace.org)

Materials and Corrosion (Wiley-VCH: <http://www.wiley-vch.de/>)

1 Einleitung / Motivation

► **Werkstoff** = alle funktionellen Materialien; Funktionsmaterialien, die durch Korrosion beeinträchtigt werden, z.B.: Maschinen, Fahrzeuge, Bauteile, elektronische Komponenten

Welche Werkstoff-Schädigungen gibt es?

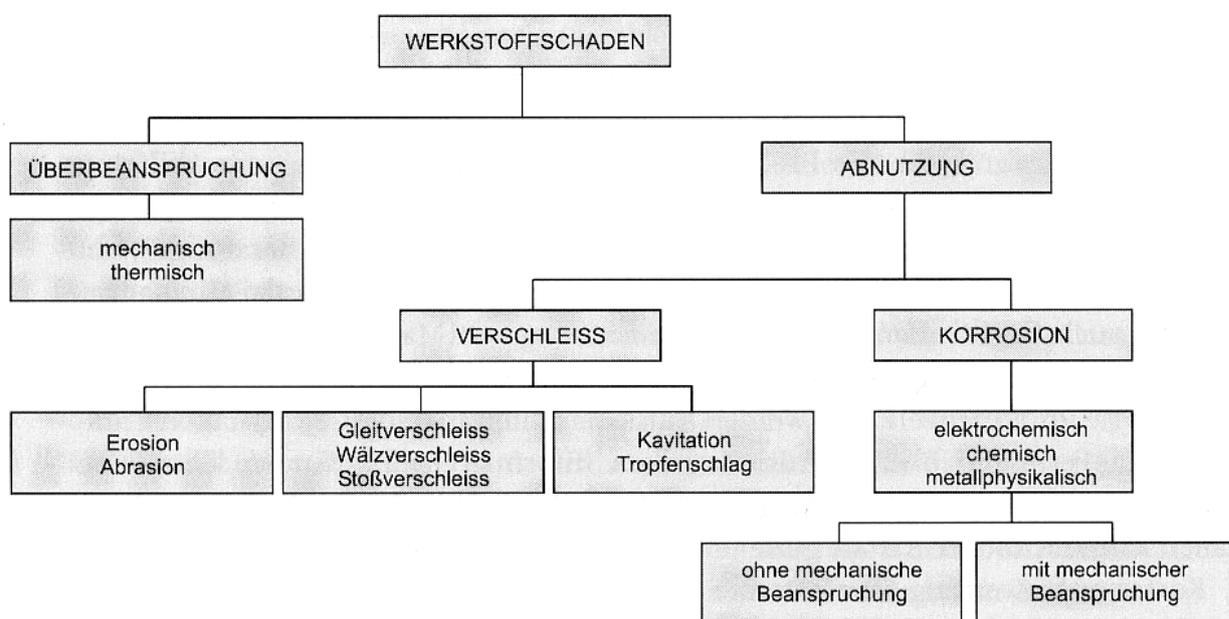


Abb. 1.1: Verschiedene Formen der Werkstoffschädigungen

Es gibt zwei grundsätzliche Werkstoffschäden: Bei **Überbeanspruchung** wird das Bauteil unzulässig belastet oder wurde für den Betrieb unzureichend ausgelegt.

Abnutzung findet dagegen im Allgemeinen immer statt und erfolgt durch Verschleiß einerseits und *Korrosion* andererseits.

► **Korrosion** = (lat. corrosio) Zerstörung, Zersetzung von Materialien/Werkstoffen

„Korrosion ist eine physikalisch-chemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktionen des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann.“

→ weitere Begriffs-Definitionen siehe EN ISO 8044

Methoden zur Korrosionsverhinderung bzw. ~Minimierung:

- Auswahl geeigneter, beständiger Werkstoffe unter Berücksichtigung der korrosiven Einwirkungen (i. d. R. weiß man, welche korrosiven Medien einwirken werden)
Bsp.: Regen, Säure in Rohrleitungen
- Korrosionsschutzgerechte Konstruktion und Fertigung
Bsp.: Verhinderung der Wasseransammlung in einer Vertiefung
- Anwendung von Schutzverfahren, die korrosionsrelevante Parameter des Systems verändern
z.B.: Schutzbeschichtungen, Anpassung der Luftfeuchte



Trotzdem entstehen jährlich hohe wirtschaftliche Kosten durch Korrosion:

In Deutschland:

○ Auto, Bahn, Flugzeuge:	€ 8 Mrd.
○ Meerestechnik, Schiffe:	€ 7 Mrd.
○ Hoch- und Tiefbau:	€ 5 Mrd.
○ Chemie- und Petroindustrie:	€ 4 Mrd.
○ Maschinenbau:	€ 3 Mrd.
○ Energieversorgung:	€ 1,5 Mrd.
○ Sonstiges:	€ 1,5 Mrd.
	<hr/>
	€ 30 Mrd.

In USA:

- umgerechnet ca. 1.000 US \$ pro Einwohner



Deshalb sind Einsparungen nötig durch:

- Verbesserung des Wissens
- Konsequente Umsetzung bereits bei Konstruktion und Planung
- Konsequente Anwendung moderner Korrosionsschutzmaßnahmen

Allgemeiner Überblick über Korrosionssysteme

► Ein **Korrosionssystem** besteht aus *Werkstoff* und *Medium*. Charakteristisch für das Korrosionssystem und maßgebend für die ablaufenden Reaktionen ist die Phasengrenze zwischen Werkstoff und Medium.

Die Reaktion läuft *topochemisch* (d.h. ortsgebunden) an der Phasengrenze ab. Anschließend können aber die Reaktionsprodukte ihren Ort verändern, z.B. durch Diffusion, Segregation, etc., dies ist aber nicht der Regelfall. Die Ortsbindung der korrosiven Vorgänge erklärt typische Korrosionsschäden wie:

- Spaltkorrosion
- Lochfrass
- aber auch: Verzögerung durch Ausbildung von lokal fixierten Deckschichten

Drei Kategorien von Korrosionssystemen:

(1) Dreiphasengrenzen

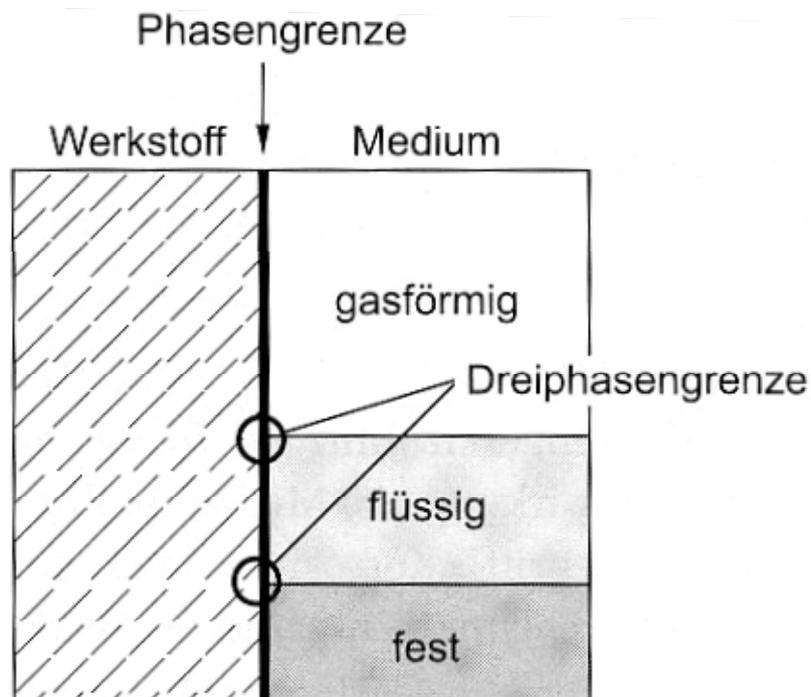


Abb. 1.2: Dreiphasengrenzen als besonders korrosionskritische Bereiche

- besonders hohe Korrosionswahrscheinlichkeit an der Dreiphasengrenze, da hier eine Vielzahl von Molekülen eingetragen werden kann, die zur Korrosion beitragen

(2) Werkstoffinduzierte Korrosion

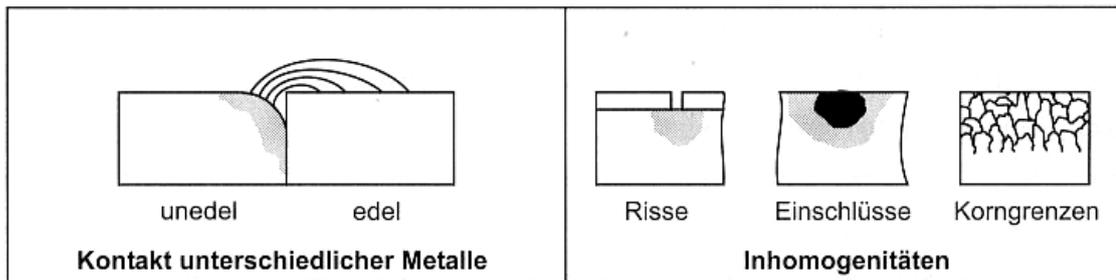


Abb. 1.3: Einfluss von Werkstoffen auf die Korrosion

- Kontakt verschiedener Metalle \Rightarrow Oxidation \Rightarrow Auslösung, Durchmischung
- Risse, Einschlüsse, Korngrenzen \Rightarrow deutlich erhöhte Korrosionswahrscheinlichkeit

(3) Medieninduzierte Korrosion

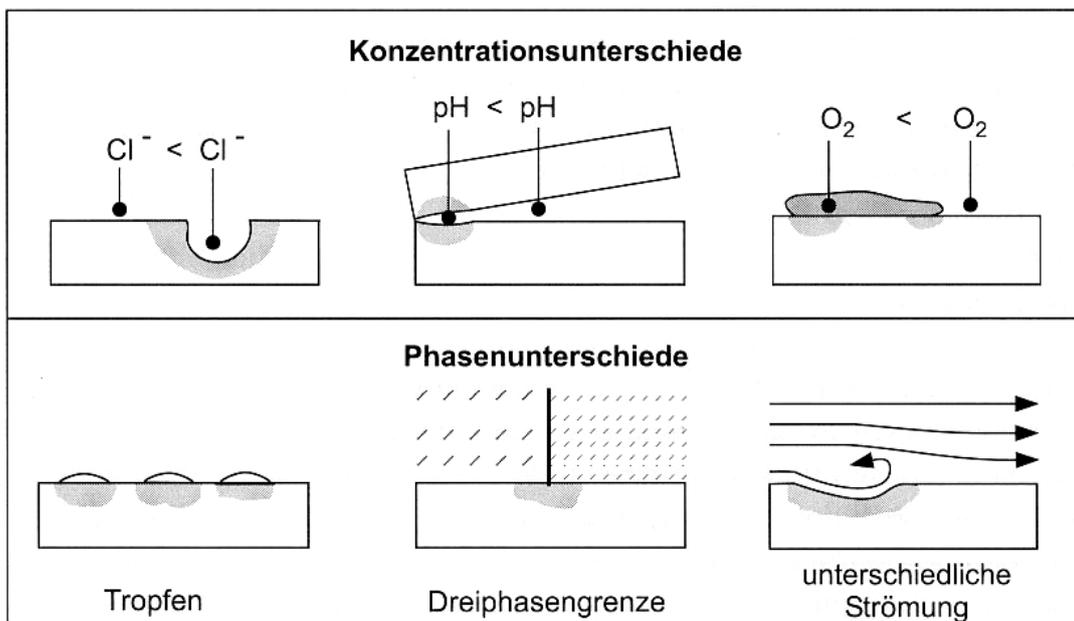


Abb. 1.4: Einfluss von Medien auf die Korrosion

- klassischer Fall der Korrosion durch Konzentrationsunterschiede und Phasenunterschiede

☞ Korrosion beschädigt nicht nur den angegriffenen Werkstoff, sondern kann auch für die Umgebung schädlich sein, wie z.B. bei Kontaminierung von Trinkwasser durch korrosive Auslösung von Metallionen aus der Wasserleitung.

Einteilung in zwei grundlegende Korrosionsarten:

A) Äußere Korrosion

- Häufigste Korrosionsart
- Oxidation des metallenen Werkstoffs \Rightarrow stofflicher Abtrag von der Oberfläche \Rightarrow Hemmung des Fortschritts durch räumlich lokalisierte Deckschichten
- Korrosionsgeschwindigkeit wird bestimmt durch die Diffusion der reagierenden Stoffe durch die Deckschicht hindurch (hierzu gehört die Atmosphärische Korrosion)

B) Innere Korrosion

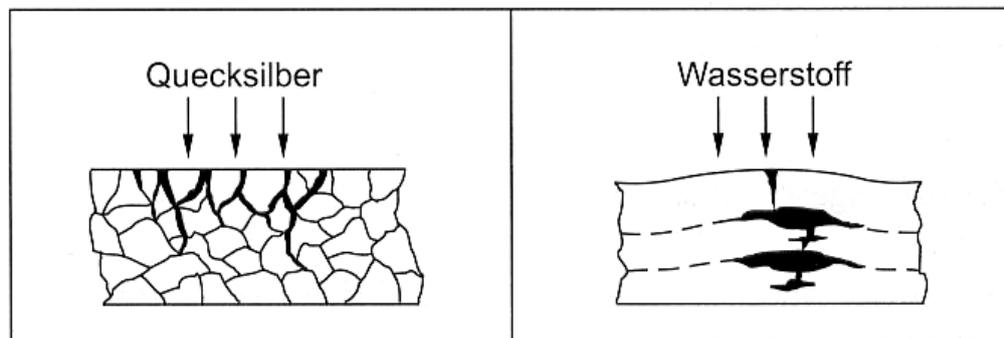


Abb. 1.5: Innere, nicht-elektrolytische Korrosion durch Metalle und Wasserstoff

- Moleküle diffundieren in das Werkstoffinnere \Rightarrow Reaktion mit Bestandteilen der Legierung
- Bsp.: in heißen Gasen (Oxidation, Nitridbildung, Schwefelung, Aufkohlung, adsorbierter Wasserstoff im Metall...) \Rightarrow Bildung von Karbiden oder Metallhydriden \Rightarrow Versprödung; Rißbildung

Einteilung nach Reaktionsarten:

- a) **Elektrochemische Reaktionen**
 - b) **Chemische Reaktionen**
 - c) **Physikalische Reaktionen**
- } Nur äußere Korrosion
} Cr_2O_3

Zu a) Elektrochemische Korrosion (häufigste Form):

- Auflösung des Metalls durch Medium mit elektrolytischer Leitfähigkeit, z.B. wässriger Elektrolyt (Wasserfilm auf Oberfläche, Salzschnmelze)
- Fluß von galvanischen Strömen
- Korrosionsgeschwindigkeit bestimmt durch elektrische Größen:
 - Potential
 - Austauschstromdichte
 - Widerstände.

Zu b) Chemische Korrosion:

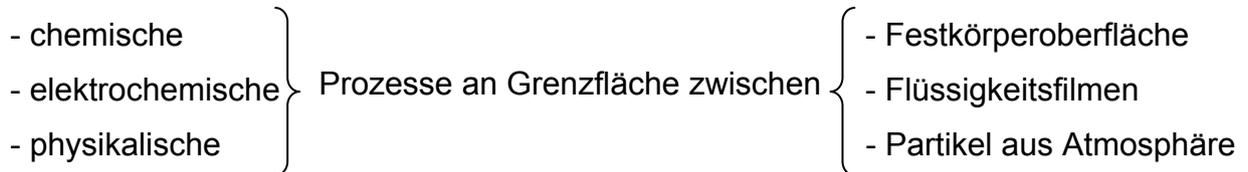
- Direkte Redoxreaktionen zwischen beteiligten molekularen Stoffen
- keine elektrischen Ströme
- kaum wesentlich bei Metallen; wichtig bei nichtmetallischen Werkstoffen:
 - Gläser
 - Keramiken in alkalischer Umgebung
 - Kunststoffe in tensidischer Umgebung oder in organischen Lösungsmitteln

Zu c) Metallphysikalische Korrosion:

- Veränderung des Werkstoffs durch physikalische Vorgänge im Innern
- z.B. Legierungsbildung eines Inhaltsstoffes des Werkstoffs mit eingedrunenem Quecksilber ⇒ Rißbildung, Werkstoffschädigung

2 Konzeptionelles Bild der atmosphärischen Korrosion

Wiederholung:



Problem der Atmosphärischen Korrosion (AK):

- eine Vielzahl wichtiger Prozesse tritt an allen drei Phasen auf
- Vielzahl relevanter Festkörper:
 - Metalle
 - Halbleiter / Elektronische Bauteile
 - Polymere / Kunststoffe
 - Keramiken
 - Gläser
 - Baustoffe



Prozesse auf *atomarer* bzw. molekularer Ebene im Bereich von Nanosekunden sorgen für *makroskopische* Korrosionsprozesse mit makroskopischen Ausfallserscheinungen

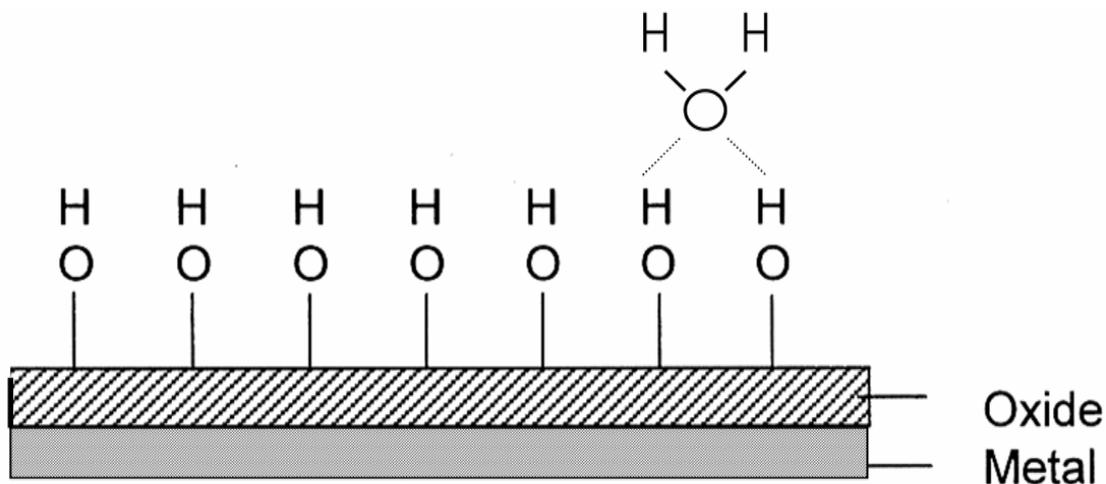


Abb. 2.1: Oberflächen-Hydroxylgruppen auf einer Metalloxid-Oberfläche

1. Schritt der AK: Schnelle Reaktion der Oberfläche mit dem Wasserdampf der umgebenden Atmosphäre ⇒ meist OH-Gruppe in der ersten Lage ⇒ **Starke Bindung**

2. Schritt: auf OH-Gruppe werden weitere Wassermoleküle gebunden via Wasserstoffbrückenbindungen oder Bindung von Wassermolekülen über das Sauerstoffatom ⇒ **Schwächere Bindung**

Welche *Art der Bindung* vorliegt, hängt von der Oberfläche ab:

- Leitfähigkeit
- Oberflächenrauigkeit
- Oberflächenladungsdichte

Wasserfilme finden sich auf allen Oberflächen



- *Formationswahrscheinlichkeit* nimmt mit der Anzahl der Defekte zu, weil die Wasserdissoziationswahrscheinlichkeit damit steigt
- *Dissoziation von Wasser* ist i.d.R. Folge eines Ladungstransfers von der Oberfläche zum Molekül, treibende Kraft ist die freie Bindungsenthalpie der jeweiligen Reaktion (negativ)
- die *erste* adsorbierte H₂O / OH – Lage ist (relativ zur Oberfläche) *wohlgeordnet*, (starke Wechselwirkung mit der Oberfläche), die 2. und 3. Lage sind weniger stark gebunden („mobil“, weniger geordnet)
- *dickere Wasserfilme* zeigen eine statistische Verteilung und sind deshalb dem Festkörper-Wasser ähnlich
- Wasser (mit Ausnahme der 1. Lage) ist *reversibel* / *dynamisch* adsorbiert



Es gibt ein *dynamisches Gleichgewicht* zwischen Adsorption und Desorption

Dies ist im Wesentlichen abhängig von:

- Luftfeuchtigkeit (engl. „relative humidity“)
- Natur des Substrats
- Einwirkzeit

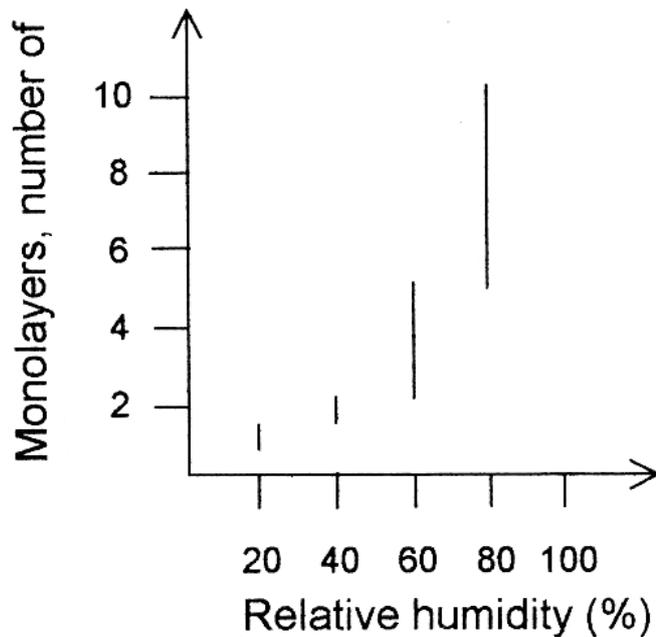


Abb. 2.2: Anzahl der adsorbierten Wasser-Monolagen auf reinen, oxidierten Oberflächen

Abbildung 2.2 zeigt die Anzahl der adsorbierten Monolagen von Wasser auf reine, oxidierte Metalloberflächen für verschiedene Materialien (unter Laborbedingungen). Damit sind Monolagen-Equivalente gemeint.

► **Monolagen-Equivalent** = die Menge Wasser, die benötigt wird, um die Oberfläche vollständig mit einer Lage Wasser zu bedecken.

Für andere Oberflächen wird die Wasseraufnahme i.d.R. größer sein, da sie nicht ideal sind. Man hat also bei typischen Luftfeuchtigkeiten unter ansonsten reinen, idealen Bedingungen *mindestens 2-10 Monolagen* Wasser auf jeder Oberfläche.

Was passiert in der Realität und Außenbedingungen?

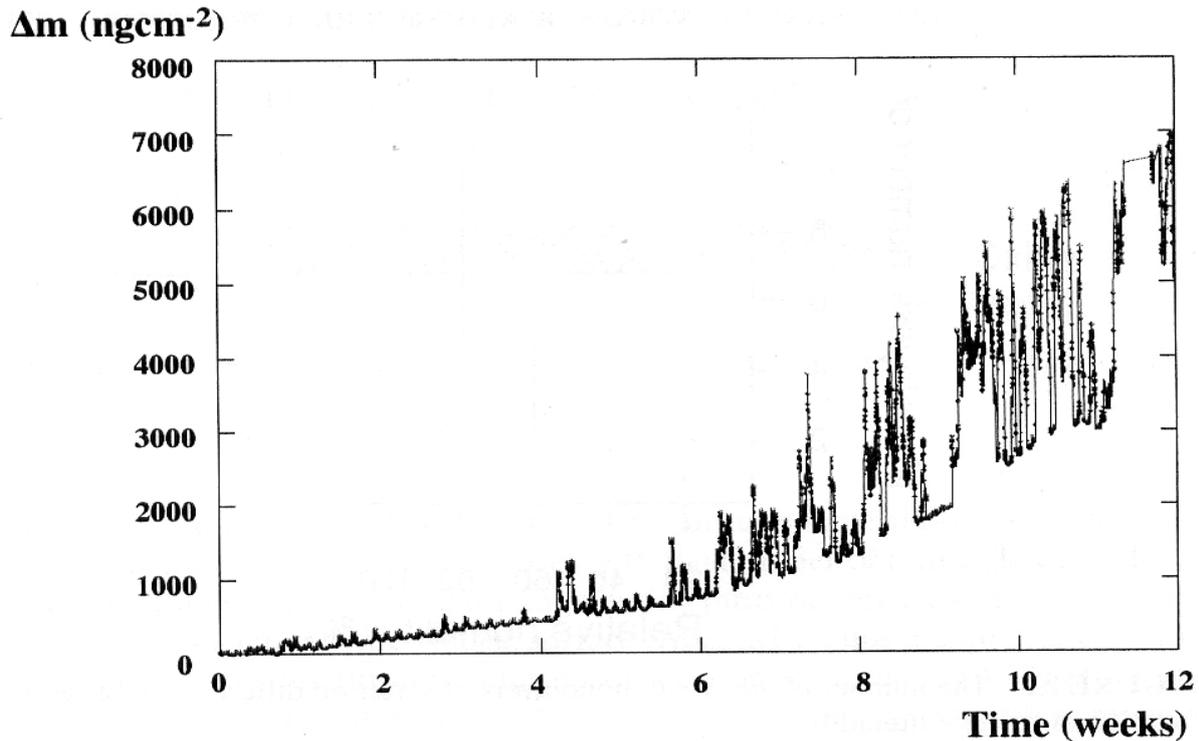


Abb. 2.3: Massenveränderung einer Goldoberfläche während eines Außenexperiments

In diesem *Außen-Experiment* werden die Massenveränderungen einer Goldoberfläche vermessen. Man beobachtet:

- I. eine periodische Veränderung:
 - Folge der wechselnden Luftfeuchtigkeit der einzelnen Tage
- II. einen monotonen Anstieg
 - Folge der Adsorption von Aerosolen.

► **Aerosol** = Ein Gas, das feste oder flüssige Stoffe in feinstverteilter Form enthält (Partikelgröße ca. 10nm...1 μm)

Das Außen-Experiment zeigt: *Aerosole haben hygroscopische Eigenschaften*. Die Periodenamplitude wird größer, die Menge reversibel adsorbierten Wassers nimmt kontinuierlich zu (\Rightarrow Aerosole „vergrößern“ die Oberfläche).

Rechnung:

Aus dem Diagramm gemessene Wasseraufnahme beträgt $10^3 \dots 10^4 \text{ ng/cm}^2$ nach 12 Wochen. Typische maximale Wasserfilmdicken in der Umwelt sind:

- Tau: $10^2 \text{ g/m}^2 = 10^7 \text{ ng/cm}^2$
- Regen: $10^3 \text{ g/m}^2 = 10^8 \text{ ng/cm}^2$ (nasse Oberfläche)

Wie viele Lagen Wasser sind das und wie dick sind diese?

Bekannt: H_2O : 18 amu (atomic units)

$$m_u = 1,6 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,6 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Anzahl der Wassermoleküle pro cm^2 :

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^4 \frac{\text{ng}}{\text{cm}^2}}{18 \cdot m_u} = \frac{10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2}}{18 \cdot m_u} = \underline{\underline{\frac{3,5 \cdot 10^{17}}{\text{cm}^2}}}}$$

⇒ Pro cm^2 jeder beliebigen Oberfläche werden rd. 10^{17} Wassermoleküle bei Tau angelagert.

Typische Dichte der Oberflächenatome: $n_{\text{OF}} \approx 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

⇒ Anzahl der Wasserlagen auf Oberflächen bei Tau:

$$N_{\text{Lagen}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{OF}}} \approx 350$$

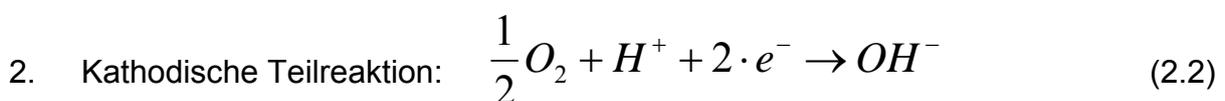
Das ergibt eine typische Dicke des Wasserfilms von rd. $0,35 \mu\text{m} = 350 \text{ nm}$

Elektrochemische Reaktionen

Eine wesentliche Rolle bei dem Wachstum von Korrosionsschichten spielen elektrochemische Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Festkörperoberfläche und Wasser. Diese Reaktionen sind prinzipiell in zwei Klassen zu unterteilen, am Beispiel von Metall:



Auslösung der Metallionen



Sauerstoffreduktion

Flüssige Phase auf allen Oberflächen

- **Medium** für elektrochemische Reaktionen (*bereits diskutiert*),
- **Lösungsmittel** für gas- oder partikelförmige atmosphärische Bestandteile:
 - Gase: z.B.: NO_2 , SO_2 , HCl , H_2S , HCHO (Formaldehyd), CO_2 , NH_3 , O_2 , O_3 , H_2O_2 ,
 - Partikel: NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ (Ammoniumsulfat), $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ (Ammoniumchlorid), Na_2SO_4 (Natriumsulfat)



Anlagerung von Aerosol-Partikeln auf Oberfläche durch Regen, Schnee, Nebel, Tau

- Im **Gleichgewicht** zwischen flüssiger Lage und die Atmosphäre gilt:
Die chemische Aktivität jeder gelösten Gassorte im wässrigen Film ist proportional zum Partialdruck in der Gasphase.
- Häufig trifft diese Gleichgewichtsbedingung für die Atmosphärische Korrosion nicht zu, weil z.B. die Anlagerungsrate einiger Gase kleiner ist als ihre Umsetzung in der flüssigen Phase.



Reaktion als Folge der Einlagerung von Gasmolekülen in den wässrigen Film

- chemische oder elektrochemische Reaktionen
- evtl. Abgabe von Reaktionsprodukten in die Atmosphäre

Beispiel aus der SO₂-Chemie:

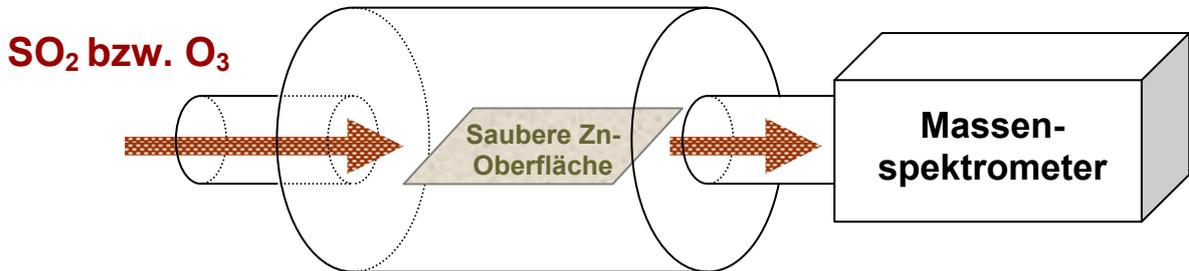


Abb. 2.4: Messung der Depositionsrates mit Hilfe der Durchflussmethode

Eine saubere Zink-Oberfläche befindet sich in einer synthetischen, feuchten Atmosphäre (95% relative Luftfeuchtigkeit), die SO₂ enthält. Bei dieser sogenannten Durchflussmethode treten die Gase in eine Kammer ein und wieder aus. Gemessen werden die jeweiligen Anteile der Gase beim Eintritt und beim Austritt. Der Betrag, der beim Austritt fehlt, ist auf der Probe geblieben und hat reagiert. In den folgenden Abbildungen sind die gemessenen Werte dargestellt. Mit „*Depositionsrates*“ wird die Menge des in der Reaktion umgesetzten Gases bezeichnet.

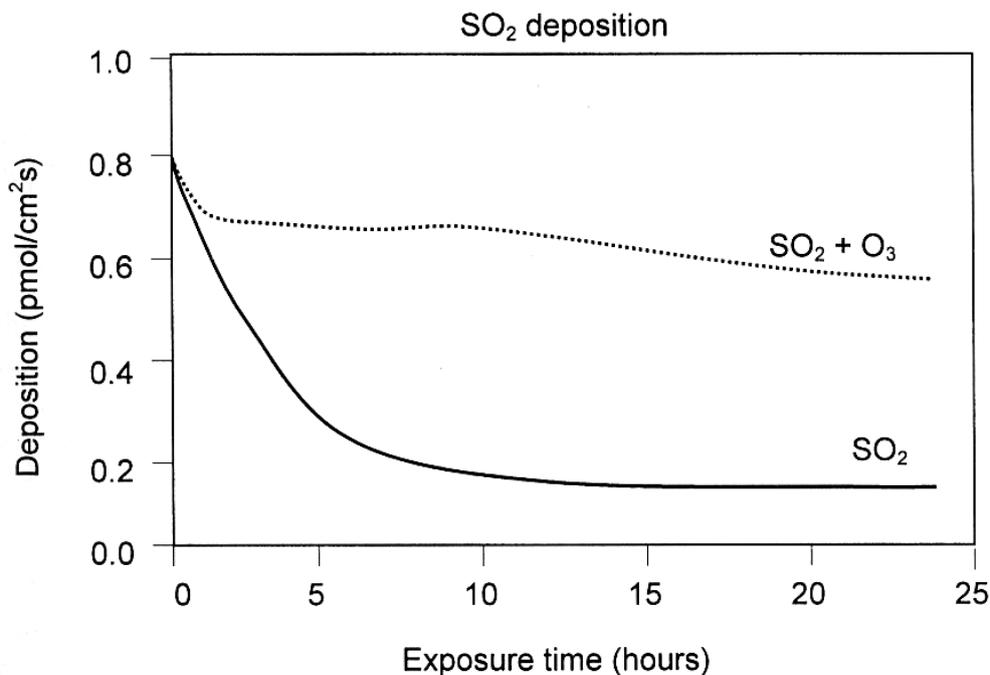


Abb. 2.5: Deposition von SO₂ auf einer sauberen Zink-Oberfläche

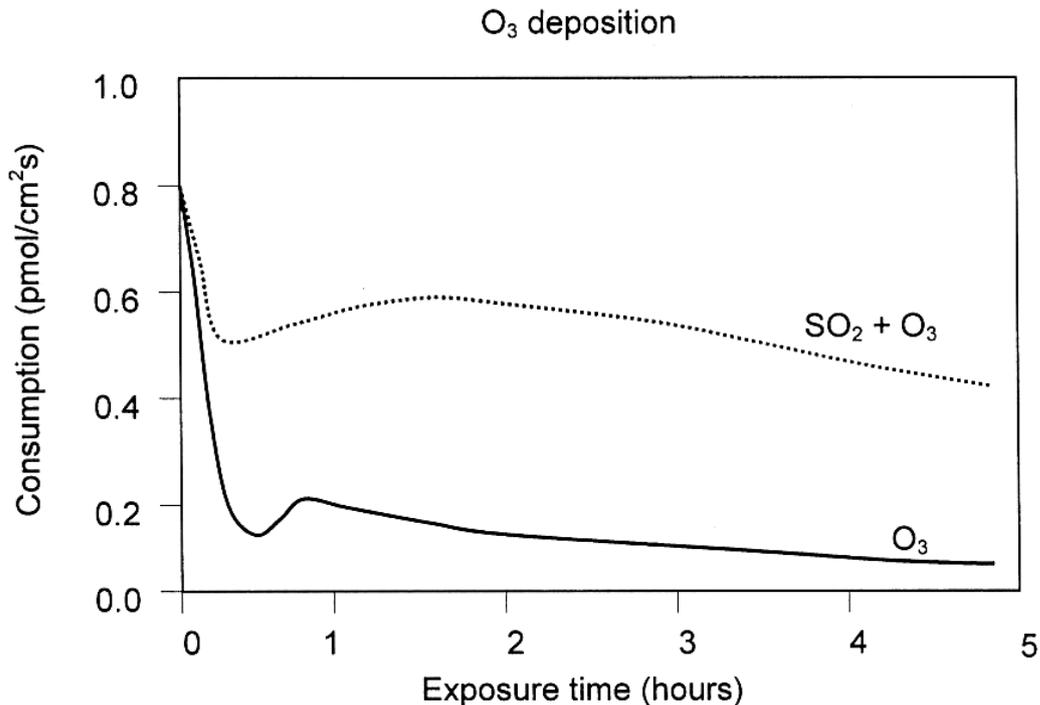


Abb. 2.6: Deposition von O₃ auf einer sauberen Zink-Oberfläche

In Abbildung 2.5 ist zu erkennen, dass die Zugabe von O₃ die SO₂-Umsetzung deutlich erhöht (vgl. gestrichelte Linie). Die untere durchgezogene Linie zeigt dagegen die SO₂-Umsetzung ohne Anwesenheit von O₃.

Es läuft dabei folgende Reaktion mit dem wässrigen Film ab:



Auch Abbildung 2.6 zeigt ein ähnliches Verhalten: Die Zugabe von SO₂ erhöht die O₃-Umsetzung erheblich. Dieses Resultat bedeutet, dass bei der Anwesenheit beider Gase *Bisulfat* gebildet wird (thermodynamisch sehr wahrscheinlich und effizient):



► **Stöchiometrische Reaktion** = eine solche Reaktion, bei der beide Reaktionspartner verändert werden und die Umsetzung beider gleich ist. Es ist insbesondere *keine* katalytische Reaktion.

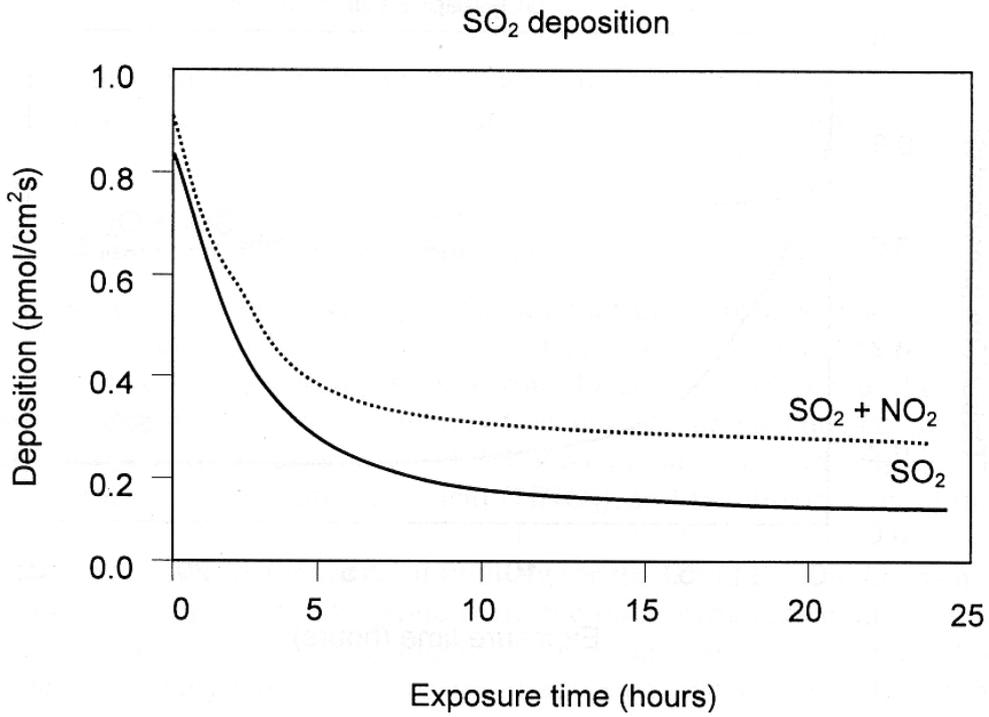


Abb. 2.7: Deposition von SO₂ auf einer sauberen Zink-Oberfläche unter Anwesenheit von NO₂ (gestrichelte Linie)

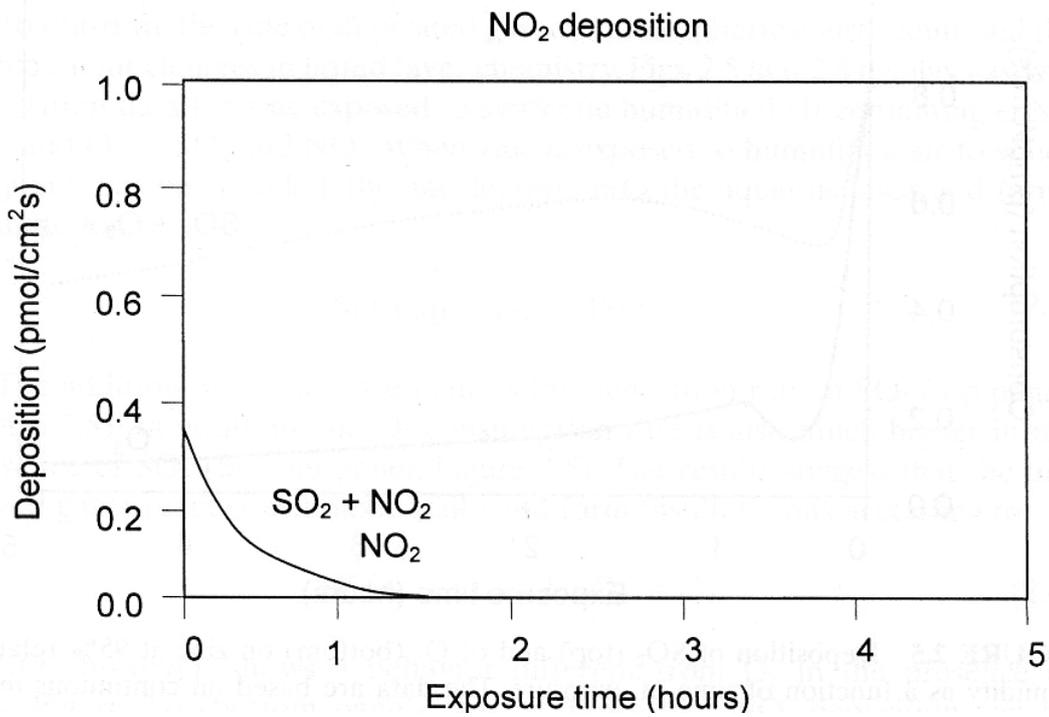


Abb. 2.8: Deposition von NO₂ auf einer sauberen Zink-Oberfläche

In den Abbildungen 2.7 und 2.8 befindet sich die gleiche Zn-Oberfläche in der SO₂-Atmosphäre, die aber jetzt NO₂ statt wie vorher O₃ enthält. Die Zugabe von NO₂ erhöht die SO₂-Umsetzung deutlich, aber weniger als bei der Zugabe von O₃. In Abbildung 2.8 fallen beide Kurven (gestrichelt und durchgezogen) aufeinander. Nach 1,5 h findet bereits keine NO₂-Umsetzung mehr statt, obwohl SO₂ weiter umgesetzt wird. Das bedeutet: NO₂ erhöht die SO₂-Umsetzung, *ohne selbst umgesetzt zu werden*. Es handelt sich hier also um eine *katalytische Reaktion*.

► **Katalyse** = die Herbeiführung, Beschleunigung oder Verlangsamung einer Stoffumsetzung durch einen Katalysator.

► **Katalysator** = ein Stoff, der durch seine Anwesenheit chemische Reaktionen herbeiführt oder in ihrem Verlauf beeinflusst, selbst aber unverändert bleibt.



Fazit dieses einfachen Beispiels:

- Die Anwesenheit nur zweier Gase sorgt für eine deutliche Veränderung der Chemie im wässrigen Film, wobei verschiedene Mechanismen auftreten können.
- In wässrigen Lösungen werden Ionen gebildet. Diese Ionen können zur Auslösung von Metallionen führen.

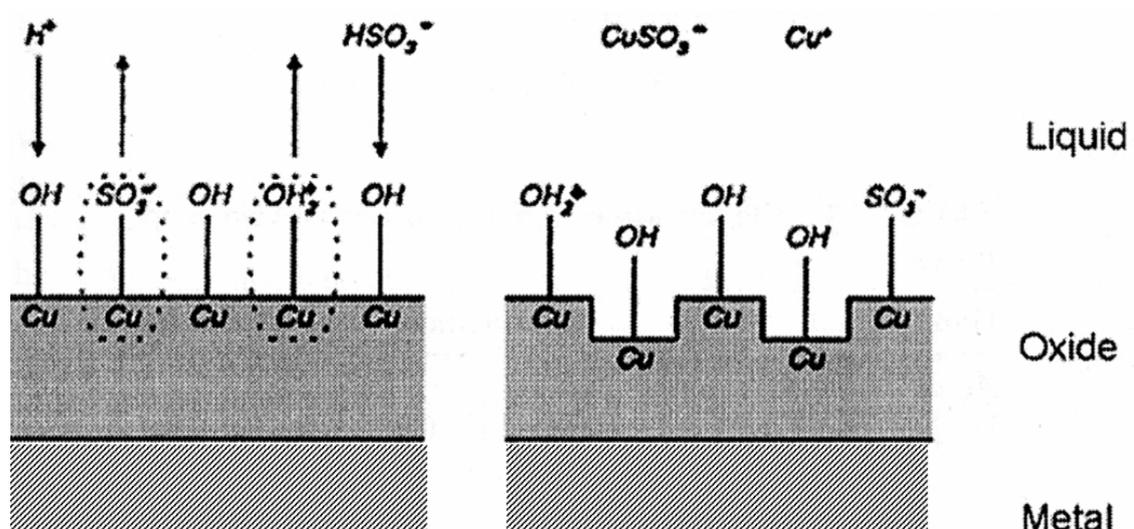
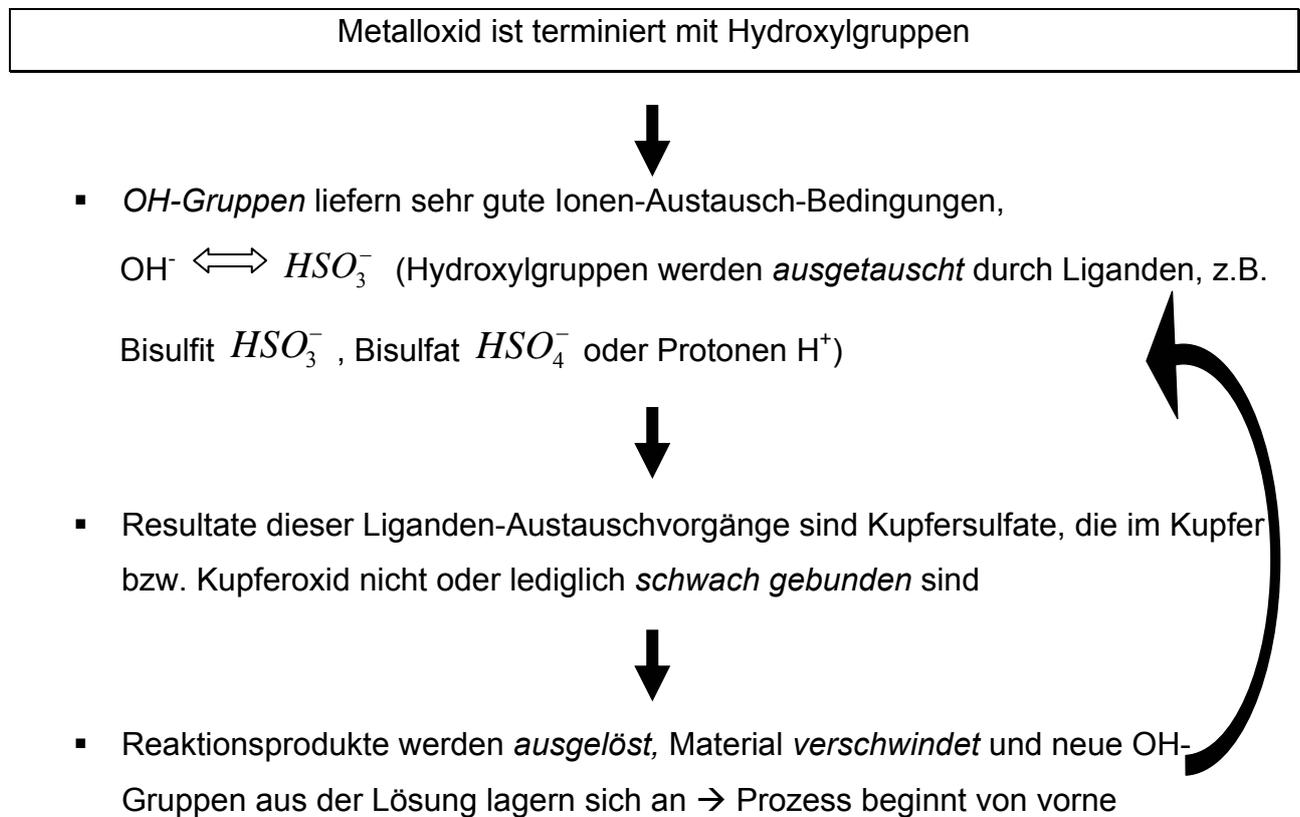


Abb. 2.9: Protonen- und ligandeninduzierte Lösung von Metall vor (links) und nach (rechts) der Korrosionsreaktion

In Abbildung 2.9 ist ein Beispiel einer Cu-Probe in einer SO₂-Atmosphäre zu sehen. Wir stellen fest:



Die protonen- bzw. ligandeninduzierte Auslösung von Metallatomen ist der wichtigste Prozess der atmosphärischen Korrosion!

Der Ausfall größerer Partikel (wie hier im Beispiel solcher Sulfate) ist makroskopisch z.B. als Lochfrass beobachtbar. Die aufbrochenen Bindungen werden umgehend wieder mit einer Hydroxylgruppe abgesättigt und der Prozesskreislauf geht weiter. Wie die folgenden Abbildungen 2.10 und 2.11 verdeutlichen, ist *Korrosion ist ein langwieriger Prozess*.

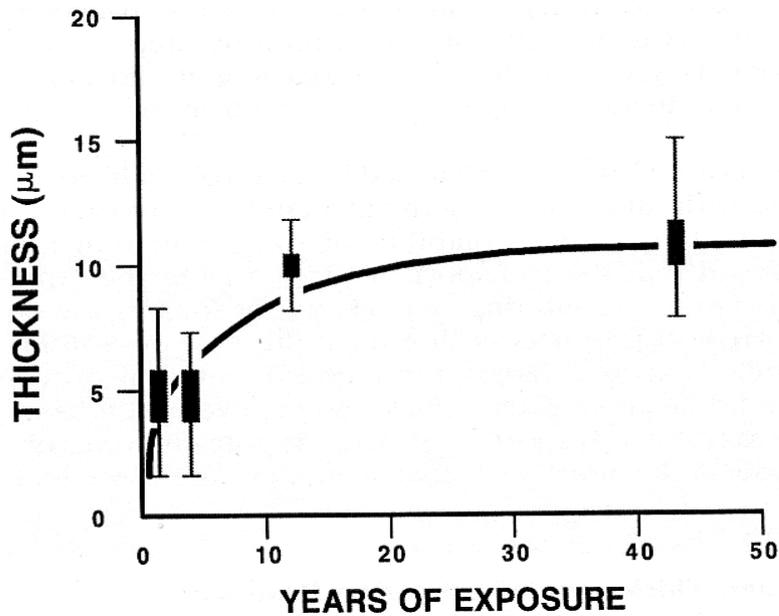


Abb. 2.10: Dicke der Kupferpatina der New Yorker Freiheitsstatue in Abhängigkeit der Zeit

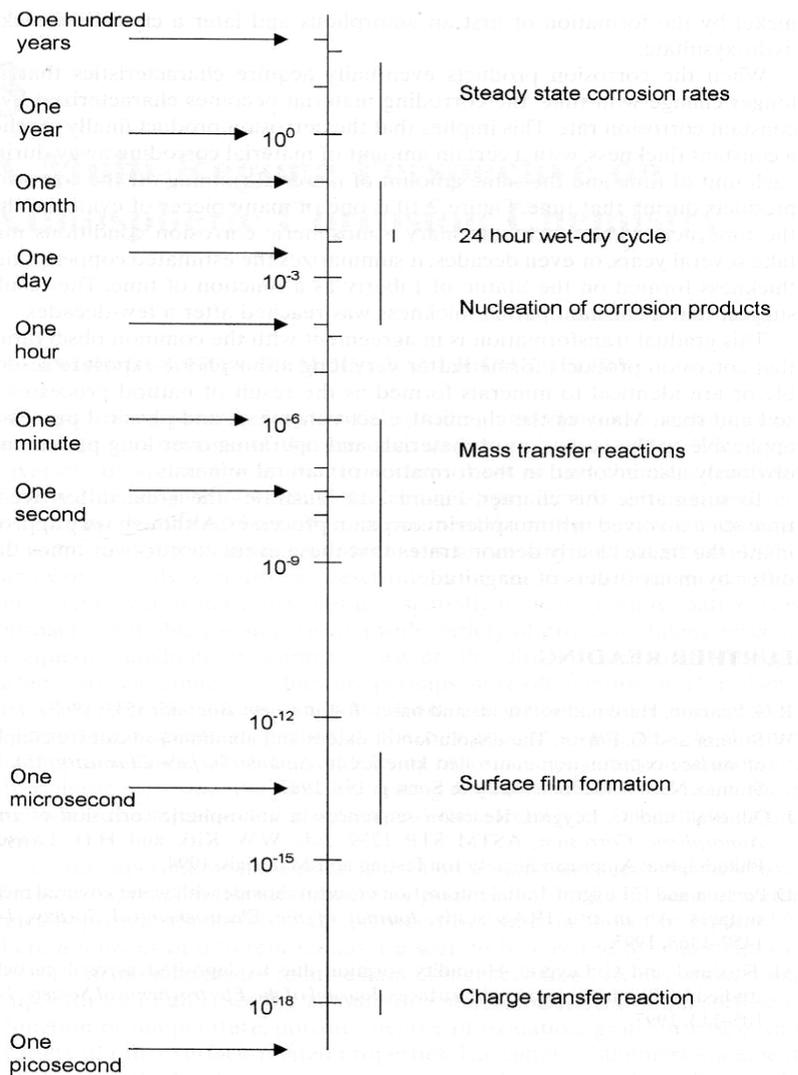


Abb. 2.11: Zeitliche Struktur der Prozesse der atmosphärischen Korrosion

3 Thermodynamische Grundlagen

► U bezeichnet die gesamte innere Energie eines abgeschlossenen Systems.

Jede der folgenden Funktionen beschreibt das System vollständig. Welche jeweils sinnvoll zur Beschreibung verwendet werden sollte, hängt von den intensiven Variablen P und T ab.

Funktion	Symbol	Definition	Differentialausdruck	Nr.
Innere Energie	$U(S,V)$	(siehe oben)	$dU = T \cdot dS - P \cdot dV$	(3.1)
Enthalpie	$H(S,P)$	$H = U + p \cdot V$	$dH = T \cdot dS + V \cdot dP$	(3.2)
Freie Energie ¹⁾	$A(T,V)$	$A = U - T \cdot S$	$dA = -S \cdot dT - P \cdot dV$	(3.3)
Freie Enthalpie ²⁾	$G(T,P)$	$G = H - T \cdot S$ $= U + p \cdot V - T \cdot S$	$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP$	(3.4)

¹⁾ auch bekannt als Helmholtzsche Energie

²⁾ auch bekannt als Gibb'sche Energie

S...Entropie

V...Volumen

p...Druck

T...Temperatur

► Für reale chemische Reaktionen bei konstanten Drücken (isobar) und konstanter Temperatur (isotherm) gilt: *Das System erreicht seinen Gleichgewichtszustand im Minimum seiner freien Enthalpie.*

Reale Reaktionen laufen also nur ab, wenn $\Delta G < 0$ ist (exergonisch). Die entsprechenden Bezeichnungen sind:

$$\Delta G \geq 0 \quad \text{endergonisch} \quad (3.5)$$

$$\Delta G \leq 0 \quad \text{exergonisch} \quad (3.6)$$

$$\Delta H \geq 0 \quad \text{endotherm} \quad (3.7)$$

$$\Delta H \leq 0 \quad \text{exotherm} \quad (3.8)$$

Die vollständigen Differentiale der Funktionen sind:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \cdot dV \quad (3.9)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \cdot dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \cdot dP \quad (3.10)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \cdot dV \quad (3.11)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \cdot dP \quad (3.12)$$

Wichtige Größen dieser Gleichungen sind ihre Koeffizienten. Aus der obigen Tabelle entnimmt man die folgenden *Maxwell'schen Beziehungen*:

Funktion	Beziehungen		Nr.
aus (3.1)	$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$	(3.13)
aus (3.2)	$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V$	(3.14)
aus (3.2)	$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S$	$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -P$	(3.15)
aus (3.2)	$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$	$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$	(3.16)

Das Massenwirkungsgesetz

Im Allgemeinen gilt das Massenwirkungsgesetz (MWG) bei allen Oberflächenreaktionen:



a,b,c,d ... Anzahl/Menge

A,B,C,D ... Produkte

[] ... Konzentration

Geschwindigkeit der *Hinreaktion*:

$$v^{\rightarrow} = k^{\rightarrow} \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad (3.18)$$

Geschwindigkeit der *Rückreaktion*:

$$v^{\leftarrow} = k^{\leftarrow} \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad (3.19)$$

Im Gleichgewicht sind beide Geschwindigkeiten im Gleichgewicht :

$$k^{\rightarrow} \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k^{\leftarrow} \cdot [C]^c \cdot [D]^d \quad (3.20)$$

Daraus folgt das MWG:

$$\frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d} = k(T) \quad (3.21)$$

Die Konstante k ist temperaturabhängig. Für die im Rahmen dieses Kurses betrachteten Reaktionen kann man sie als Produkt einer temperaturunabhängigen Konstante und einem Boltzmann-Term darstellen:

$$k(T) = k_0 \cdot \exp^{-\frac{\Delta G}{k_B \cdot T}} \quad (3.22)$$

$k_B = 1,3806504 \cdot 10^{-23}$ J/K

(Boltzmannkonstante)

ΔG ... freie Enthalpie

k_0 ... temperaturunabhängige Konstante

(3.21) und (3.22) zusammen ergeben die für uns relevante Darstellung des MWG:

$$\frac{[A]^a \cdot [B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d} = k_0 \cdot \exp^{-\frac{\Delta G}{k_B \cdot T}} \quad (3.23)$$

⇒ Eine nennenswerte Konzentration der Produkte [C] und [D] ist nur zu erwarten, wenn (wie bereits schon beschrieben) $\Delta G < 0$ ist.

4 Elektrolytische Mechanismen der Korrosion

Wie bereits herausgearbeitet, läuft Atmosphärische Korrosion in einer wässrigen Umgebung ab (d.h. im Wasserfilm auf den Oberflächen). Deshalb sind grundlegende Kenntnisse der Elektrochemie sehr wichtig.

► Für Metalle (und meist auch Nichtmetalle) gilt allgemein:

Korrosion ist eine Superposition kinetisch unabhängiger Elektroden-Halb-Reaktionen:

- Anodische Metall-Ablösung
- Kathodische Reduktion

Beispiel: Galvanische Zelle

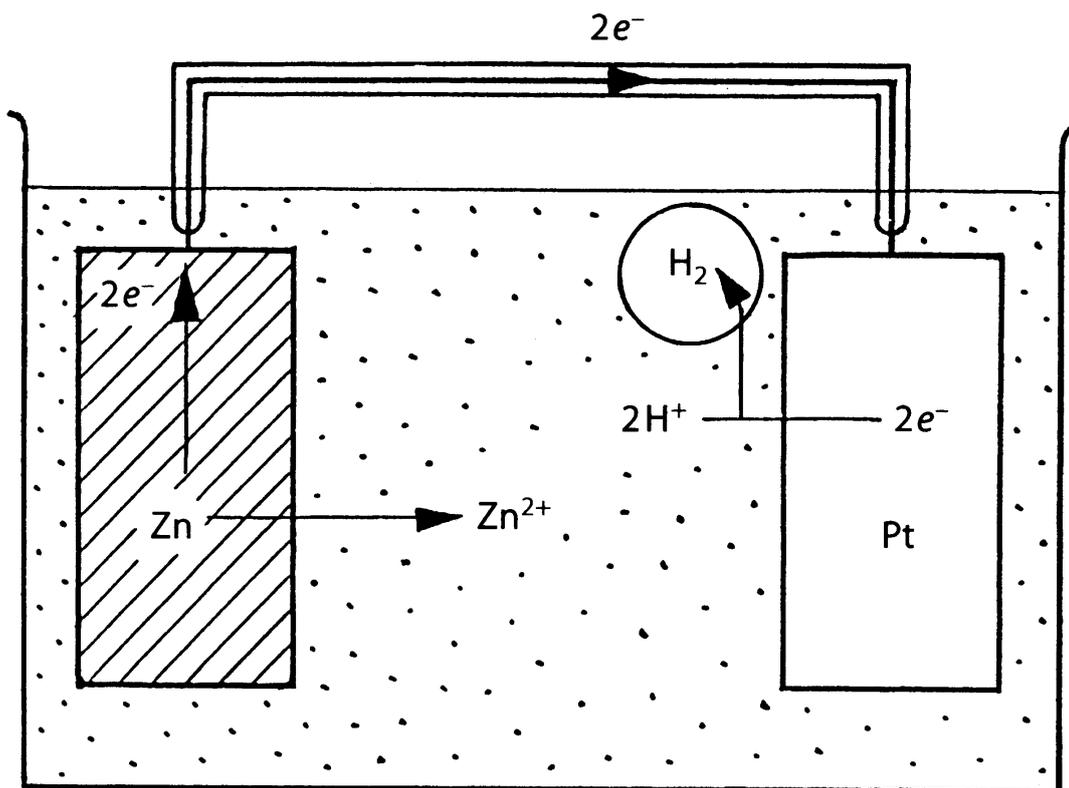


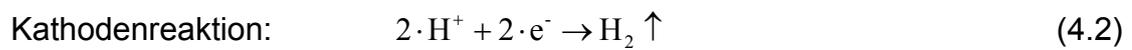
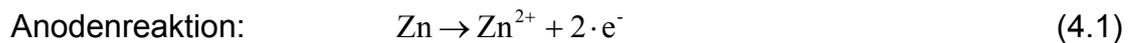
Abb. 4.1: Aufbau einer galvanischen Zelle; hier: säureinduzierte Korrosion von Zink

Betrachtet wird hier die säureinduzierte Korrosionsreaktion von Zink in einer kurzgeschlossenen galvanischen Zelle, bestehend aus

- a) Gefäß
- b) schwefelsäurehaltiger Lösung
- c) (Zink)-Anode → Metall-Lösung
- d) (Platin)-Kathode → Oxidanten-Reduktion

1. Schritt: wir setzen ein a) bis c)
2. Schritt: solange die Pt-Kathode nicht eingesetzt ist, wird das Metall nicht angegriffen! Wird die Pt-Kathode eingesetzt, wird das Metall immer noch nicht angegriffen!
3. Erst die äußere elektrische Verbindung von Kathode und Anode sorgt für die Zink-Korrosion!

Die dabei ablaufenden Teilreaktionen sind folgende:



► **Kontaktkorrosion** = Unmittelbar nach Herstellung der äußeren Verdrahtung selbstständig ablaufende Reaktion

Der außen messbare Strom ist gleich der Rate der anodischen Zink-Zersetzung und der Rate der Wasserstoff-Erzeugung. Die Raten werden berechnet mittels Faraday-Gesetz (folgt auf Seite 28).

► **Gleichmäßige Korrosion** = „uniform corrosion“; Art der Korrosion, bei der in hochkonzentrierter (Schwefel- oder Salz-) Säure reines Zink auch ohne Kathode zersetzt wird.

In diesen Fällen wirkt das Metall gleichzeitig als Anode und Kathode, deshalb kann man das hier beschriebene Modell der elektrochemischen Korrosion nicht mehr anwenden.

► Besonders relevant für die Atmosphärische Korrosion ist die allgemein gültige Feststellung:

*In neutralen elektrolytischen Lösungen (z.B. Wasser oder Salzwasser) ist der vorherrschende Typ des korrosiven Angriffs die **Oxidations-Korrosion**.*

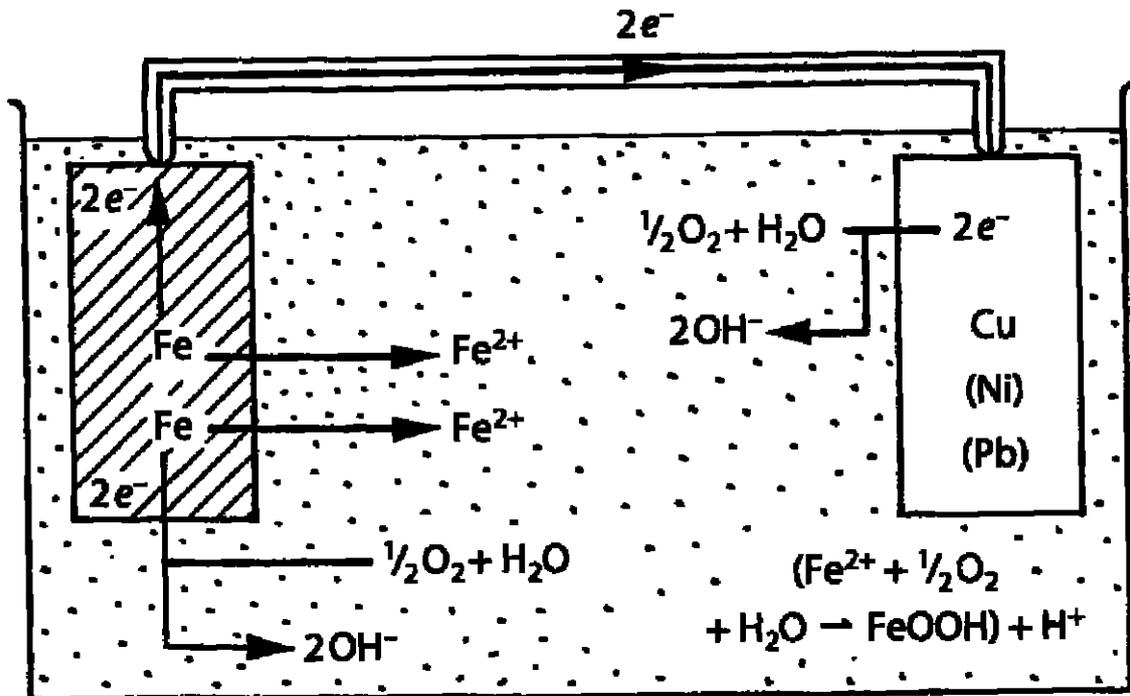
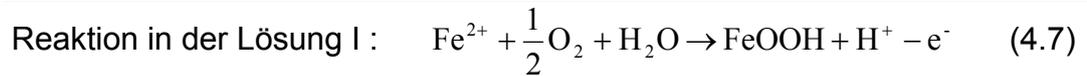
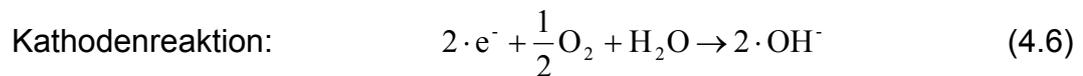
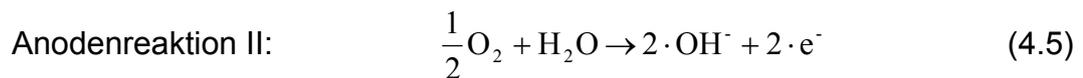
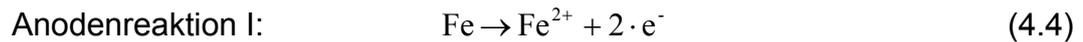


Abb. 4.2: Aufbau einer galvanischen Zelle; hier: Oxidations-Korrosion von Eisen

Zu sehen ist hier eine galvanische Zelle bestehend aus:

- Gefäß
- Eisen-Anode
- durchlüftete (*aerated*) neutrale Salz-Lösung
- Cu-Kathode (auch Ni oder Pb)

Obwohl die Cu-(auch Ni- oder Pb-)Kathode in dieser Lösung unter normalen Umständen korrodieren würde, ist es in diesem Fall durch den Kontakt mit dem Stahl geschützt. Dies nennt man auch *Kathodenschutz* („cathodical protection“). Dabei laufen folgende Reaktionen ab:



Die *Sauerstoffreduktion* findet an Anode und Kathode statt.

Wegen der äußeren elektrischen Verbindung mit dem Stahl fungiert das Cu (auch Ni oder Pb) lediglich als Elektronensenke. Grund hierfür ist, dass Cu edler ist als Fe. Ersehen kann man das aus den Standardelektrodenpotentialen der entsprechenden Elemente.

- ⇒ Die Kathode zersetzt sich nicht! (**Elektronensenke**)
- ⇒ Nur die Anode zersetzt sich! (**Opfer-Anode**)

Farady-Gesetz

Im Folgenden soll nun das Faraday-Gesetz hergeleitet werden. Das Experiment in Abbildung 4.3 ermöglicht die Ableitung des Farady-Gesetzes, weil hier auf jeder Seite jeweils nur eine Reaktion möglich ist (keine Reduktions-/ Oxidationsreaktion) und deshalb die Ladungsbilanz eindeutig ist. Die Luftzufuhr ist für die bisher beschriebenen elektrochemischen Experimente von wesentlicher Bedeutung.

Der Aufbau erfolgt analog zu dem in Abbildung 4.2, nur wird hier rechts Pt statt Cu verwendet und es befindet sich ein Diaphragma zwischen Anode und Kathode:

- Linke Seite (Anode):
 - 0.1 molare NaCl-Lösung
 - durchlüftet mit N₂ (frei von O₂)
 - Eisen-Anode
- Rechte Seite (Kathode):
 - 0.1 molare NaCl-Lösung
 - durchlüftet mit O₂ (gesättigt mit 200 mbar äußerem O₂-Partialdruck)
 - Platin-Kathode
- Zellulphan-Diaphragma:
 - trennt beide Teile des Aufbaus durch ein
 - Verhinderung der Diffusion von Lösungsmolekülen oder gelösten Gasatomen
 - Ermöglichung des Austauschs von Ionen zwischen den beiden Hälften

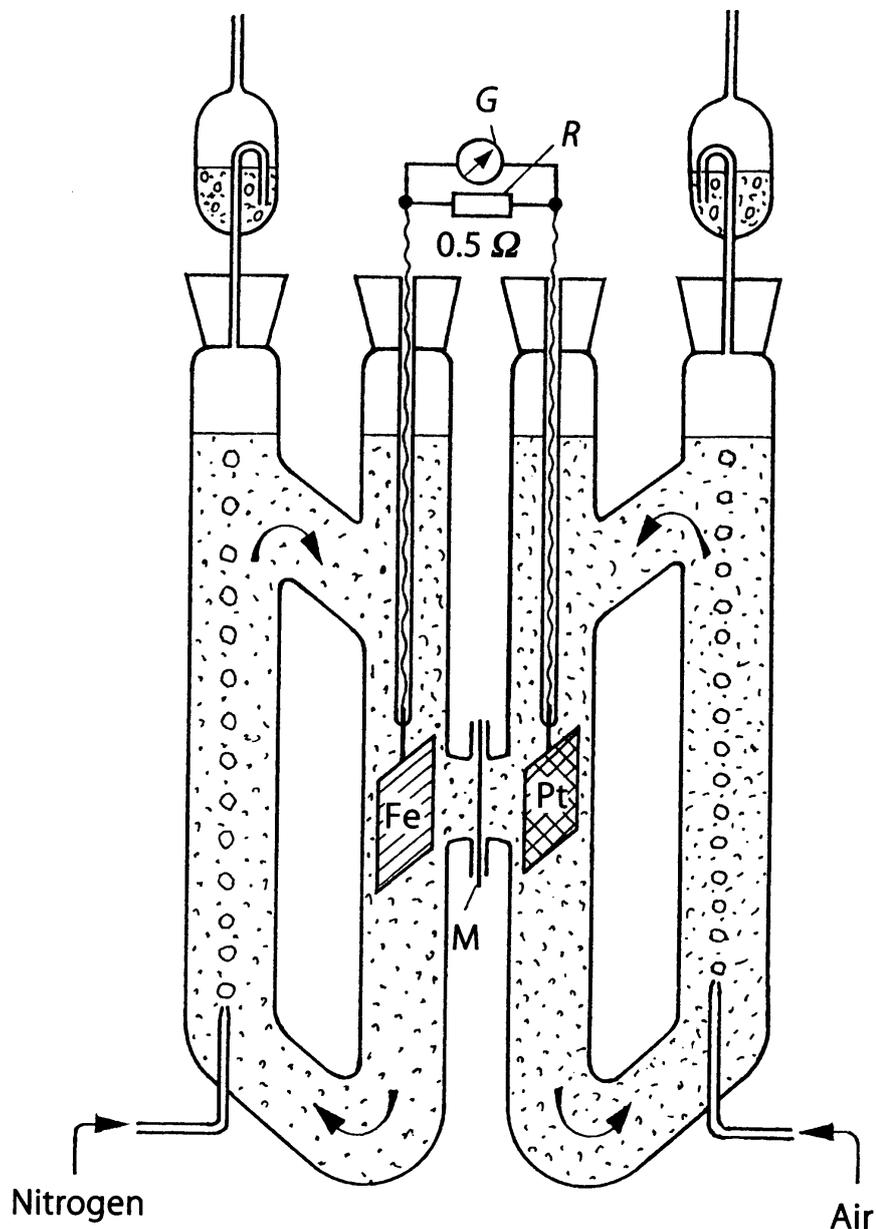


Abb. 4.3: Experiment zur Ableitung des Faraday-Gesetzes

Extern werden die beiden Hälften über ein Amperemeter mit einem Lastwiderstand von 0.5Ω verschaltet. Dieser Widerstand ist klein gegen den inneren Widerstand. Die Temperatur wird über 10h (Dauer des Experiments) auf $18 \text{ }^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

Ohne Kontakt mit Kathode: \rightarrow keine Eisen-Korrosion

(in neutralen, sauerstofffreien Lösungen tritt Wasserstoffabscheidung durch Reduzierung von Wasser kaum auf)

Nach Kontaktierung: \rightarrow Strom $j(t)$ fließt, Korrosion setzt ein

Während jedes Durchlaufs der Dauer τ wird der jeweils aktuell fließende Strom aufgezeichnet. Das Eisen korrodiert, wie bereits beschrieben. Aus diesen Daten berechnet man die insgesamt geflossene Ladung Q :

$$Q = \int j(t) \cdot dt \quad (4.9)$$

Diese Gesamtladung Q wird nun verglichen mit dem Massenverlust ΔM an der Eisenanode. Dieser Massenverlust ΔM entspricht ja gerade dem bei der Korrosion umgesetzten Material. Daraus wird dann die Anzahl der Mole von korrodiertem Eisen, n_{Fe} berechnet:

$$n_{\text{Fe}} = \frac{\Delta M}{M_{\text{Fe}}} \quad (4.10)$$

$$\text{molare Masse des Eisens: } M_{\text{Fe}} = 55,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Da das Eisen ohne äußeren elektrischen Kontakt nicht korrodiert, muss ΔM gerade dem bei der Korrosion umgesetzten Material entsprechen.

Deshalb gilt das Faraday- Gesetz:

$$Q = n_{\text{Me}} \cdot z \cdot F = z \cdot F \cdot \frac{\Delta M}{M_{\text{Fe}}} \quad (4.11)$$

n_{Me} ... Anzahl der Mole des umgesetzten Metalls

z ... Valenz des Metalls (hier $z=2$)

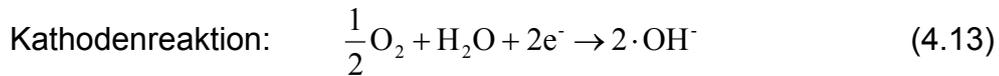
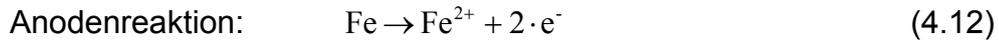
F ... Faraday-Konstante ($F=96485 \text{ C}$)

Im obigen Experiment wurde gemessen:

$$j = 1,6 \text{ mA}$$

$$Q = 62,7 \text{ C} \quad \rightarrow \quad \Delta M = 19,6 \text{ mg (nach 4.11)}$$

Gemessen wurde ebenfalls $\Delta M = 19,6 \text{ mg}$, der tatsächliche Gewichtsverlust ist also wie erwartet. Dabei laufen im Einzelnen folgende Reaktionen ab:



Die beim letzten Beispiel beobachtete 2. Anodenreaktion kann wegen des fehlenden gelösten Sauerstoffs nicht stattfinden.

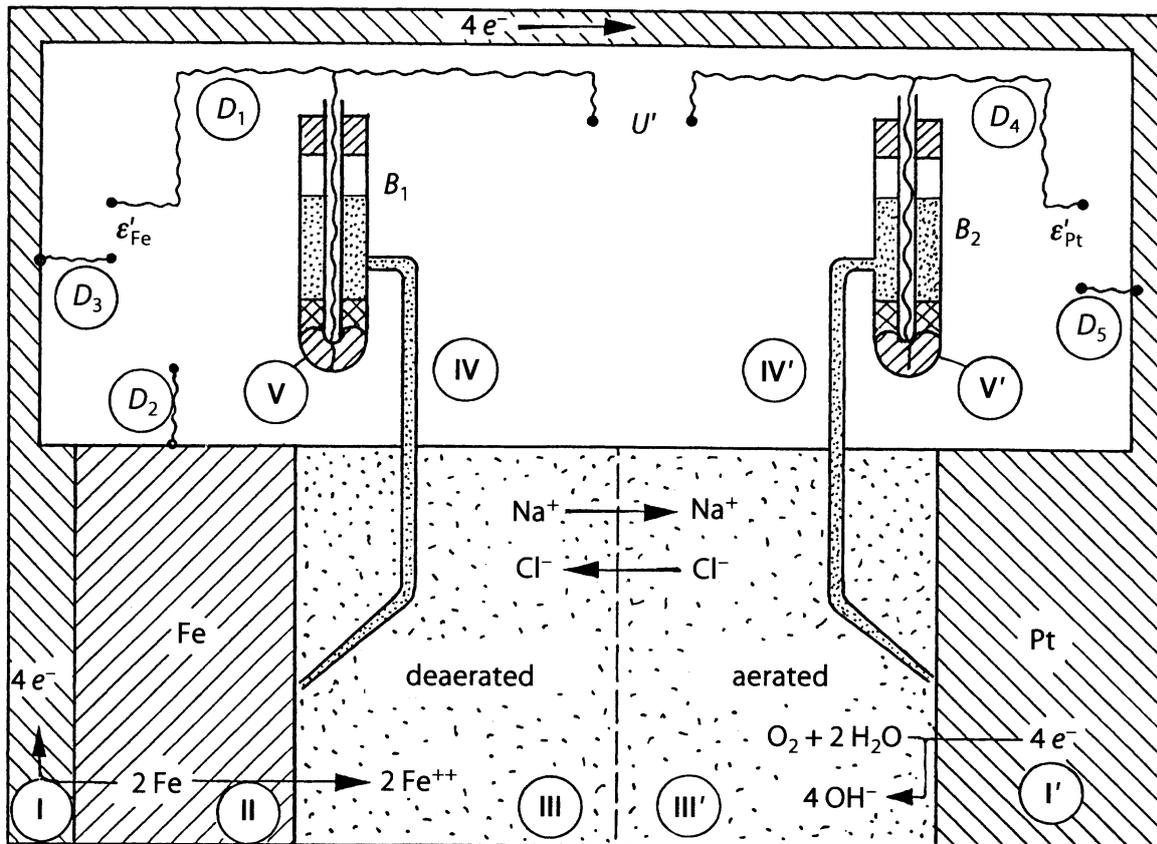
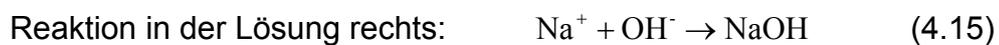


Abb. 4.4: Phasenschema des Versuchs in Abbildung 4.3

Diese Abbildung zeigt das Phasenschema des beschriebenen Versuchs. Das Diaphragma ist durchlässig nur für die Ionen Na^+ und Cl^- , weshalb nur die Fe^{2+} der linken Zelle zum Eisenchlorid reagieren können:



⇒ *Fazit*: Das Fehlen der Sauerstoffatome in der Lösung verändert die ablaufenden Prozesse (und auch ihre Geschwindigkeiten) erheblich!



Das ist das Wesen der atmosphärischen Korrosion: in einer wässrigen Schicht laufen Reaktionen wie beschrieben ab, die umgebende Atmosphäre liefert kontinuierlich die benötigten Gase, vor allem Sauerstoff.

► **Elektrode** = System, indem ein Elektronenleiter an einen Ionenleiter angrenzt

Bei Korrosionsuntersuchungen und in der Elektrochemie ist es zumeist so, dass die Elektrode aus einem *Metall* und einem *angrenzenden wässrigen Elektrolyten* gebildet wird. Statt elektrolytischer Lösung können auch *Salzschmelzen* oder *feste Elektrolyte* wie z.B. manche Oxide oder Sulfide eingehen.

Wie funktioniert die elektrochemische Metallauflösung?

- Elektronen aus dem Metall induzieren Wechselwirkungen mit geladenen Teilchen des Elektrolyten
- Elektronen sind nicht stabil im Elektrolyten, sondern werden als Ladung auf einen Akzeptor A übertragen, der dicht vor der Metalloberfläche angelagert ist
- Akzeptor wird dadurch zum Donator D, weil er die aufgenommenen Ladungen wiederum an andere Reaktionspartner abgeben kann:



- Für das Gleichgewicht zwischen negativ geladenen Ionen (**Anionen**) und positiv geladenen Ionen (**Kationen**) an der Phasengrenze (zwischen Metall und Elektrolyt) müssen zur Kompensation Metall-Kationen Me^{2+} aus dem Metallgitter in den Elektrolyten als anodischer Strom fließen:



► **Elektrische Neutralität des Gesamtsystems** = wichtiger Grundsatz, nachdem die anodische Reaktion (4.17) die gleiche Ladungsmenge umsetzen muss, wie die kathodische Reaktion (4.16).

Thermodynamik von Elektrodenreaktionen

Die Energieänderung ΔE bei einer Elektrodenreaktion von einem Zustand in einen anderen ist immer proportional zum Mengenfluss!

In unserem Fall gilt:

$$\Delta E = \varphi \cdot \Delta Q \quad (4.18)$$

ΔE ... Energieänderung

φ ... elektrisches Potential

ΔQ ... Ladungsmenge

$$\Delta E = \mu \cdot \Delta n \quad (4.19)$$

ΔE ... Energieänderung

μ ... chemisches Potential (Stoffpotential)

Δn ... Stoffmengenverlust

Die Energieänderung ΔE bei einer elektrochemischen Reaktion ist proportional dem Ladungsfluß ΔQ , wobei das elektrische Potential φ Antrieb für die Reaktion ist.

Gleichung (4.18) verknüpft das elektrische Potential und die Ströme bzw. Ladungsmengen.

Die Energieänderung ist auch verknüpft mit dem Stoffmengenverlust Δn .

Da wir in unserer Betrachtung immer von Änderungen bei *konstantem Druck* und bei *konstanter Temperatur* betrachten, meint die Energieänderung also die Änderung der freien Enthalpie (siehe (3.16)):

$$\Delta G = \mu \cdot \Delta n \quad (\text{bei } P = \text{const. und } T = \text{const.}) \quad (4.20)$$

Wenn bei einer elektrochemischen Reaktion als Folge einer von außen angelegten *Spannungsdifferenz* ΔU die *Ladungsmenge* $z \cdot F$ geflossen ist, ändert sich die freie Enthalpie nach:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot \Delta U \quad (4.21)$$

ΔG ... Änderung der freien Enthalpie (= Gibbsche Energie)

z ... Menge der umgesetzten Ladung

F ... Faraday-Konstante ($F=96485 \text{ C}$)

ΔU ... Spannungsdifferenz

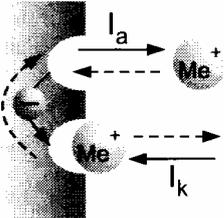
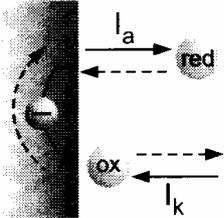
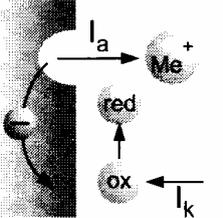
			
Elektrode	Metallelektrode	Redoxelektrode	Mischelektrode
Potential	Metallelektrodenpotential	Redoxpotential	Freies Korrosionspotential
Ströme	$I_a + I_k = 0$	$I_a + I_k = 0$	$I_a = -I_k = I_{kor}$
Beispiele	$Zn^{++} + 2e^- = Zn$ $Cu = Cu^+ + e^-$	$H_3O^+ + e^- = H_2O + H$ $Fe^{+++} + e^- = Fe^{++}$	$Zn \rightarrow Zn^{++} + 2e^- (I_a)$ $1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2 OH^- (I_k)$

Abb. 4.5: Unterscheidung in drei Elektrodenreaktionen

Prinzipiell kann man *drei* Elektrodenreaktionen unterscheiden:

▪ **Metallelektrode:**

- Dynamisches Gleichgewicht zwischen Kationen in der Metalloberfläche und denen im Elektrolyten
- Anodischer Auflösungsstrom I_a
- Kathodischer Abscheidungsstrom I_k } $I_a + I_k = 0$
- Die Ströme kompensieren sich, der Gesamtstrom ist nicht messbar, d.h. $\Delta Q = 0 \rightarrow$ nach (4.18) und (4.19) bedeutet das:

$$\varphi \cdot \Delta Q = \mu \cdot \Delta n \Rightarrow \Delta n = \frac{\varphi \cdot \Delta Q}{\mu} \stackrel{\Delta Q=0}{=} 0 \quad (4.22)$$

\Rightarrow Es tritt kein Stoffumsatz auf, es findet *keine Metallauflösung* statt. Es bildet sich ein Metallelektrodenpotential aus, das gegen eine definierte, äußere Bezugselektrode gemessen werden kann.

▪ **Redoxelektrode:**

- gekoppelte Oxidations- und Reduktionsreaktionen an einem inerten Elektronenleiter (z.B. Graphit, Platin, nicht-rostender Edelstahl, Gold)
 - auch hier Kompensation von anodischem Auflösungsstrom I_a und kathodischem Abscheidungsstrom $I_k \rightarrow I_a + I_k = 0$
- ⇒ Auch hier findet *kein Stoffumsatz* statt (es gilt (4.22)). Das sich dabei einstellende Potential nennt man Redoxpotential.

▪ **Mischelektrode:**

- gleichförmige Korrosion
- Anodische Metallauflösung
- Kathodische Redoxreaktion
- effektive Stoffumsetzung Δn nach (4.22):

$$\Delta n = \frac{\varphi}{\mu} \cdot \int I_{\text{kor}}(t) \cdot dt \quad (4.23)$$

- ⇒ Das sich einstellende Potential ist das freie Korrosionspotential. Die Reaktion kann nicht durch äußere Potentiale beeinflusst werden.

► **Merke:** bei Korrosionsreaktionen liegt immer eine Mischelektrode vor!

Beispiel: Metallauflösung: Eisen-Elektrode

- Elektronen wechselwirken mit Elektronenakzeptoren im Elektrolyten (kathodischer Reaktionsschritt).
- Die Elektronen sind nicht stabil sondern aufgenommen, dadurch werden Donatoren gebildet (siehe (4.16)).
- Die Donatoren sind ein Reduktionsmittel; sie initiieren die Metallauslösung (anodischer Reaktionsschritt).
- Die Kationen stabilisieren sich im Elektrolyten, z.B. durch Solvatisierung (=Hydratisierung; = umgeben mit einer Wasserhülle) oder andere Reaktionen.



Fazit: Die Anodenreaktion wird durch die Kathodenreaktion erzwungen!

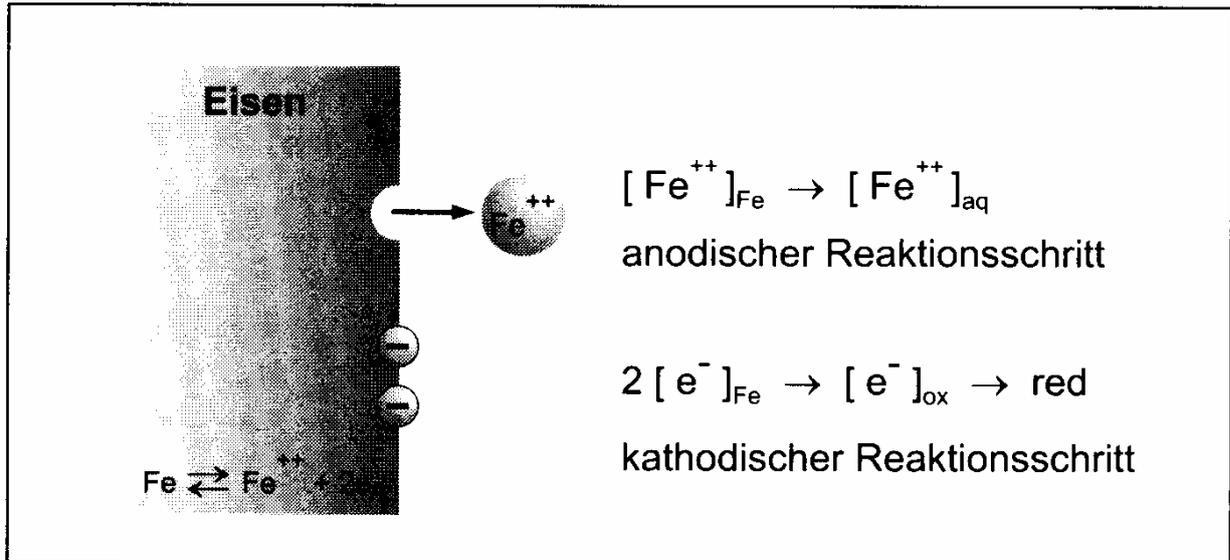


Abb. 4.6: Beispiel der Metallauflösung einer Mischelektrode: Korrosion von Eisen

5 Korrosionskinetik

Die Korrosionskinetik beschäftigt sich mit der Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Dies ist insbesondere immer dann sehr interessant, wenn die Korrosion von Werkstoffen aus energetischen Gründen nicht ausgeschlossen werden kann.

Wiederholung:

- ⇒ Elektrolytische Korrosion besteht aus mehreren, voneinander unabhängigen Reaktionen an Oberflächen
- ⇒ Reaktionen können sehr schnell oder sehr langsam ablaufen, das hängt jeweils von der Anregungsenergie und der Temperatur ab.
- ⇒ Korrosionsreaktionen sind topochemische (= ortsgebundene) Reaktionen, für die die folgenden Rahmenbedingungen gelten:
 - die reagierenden Elemente müssen an- und abtransportiert werden
 - der Stoffumsatz erfolgt an der Grenzfläche Metall / Elektrolyt
 - es werden Ladungszonen ausgebildet, die ein elektrisches Feld erzeugen, das elektrische Feld beeinflusst die Umsatzgeschwindigkeit

In diesem Kapitel werden diese Vorgänge nun ausführlicher diskutiert.

Chemische und elektrochemische Reaktionsgeschwindigkeiten

a) Metall in einer nicht-elektrolytischen Flüssigkeit

- z.B. Aluminium in Quecksilberalkylen
- metallorganische Verbindungen können erzeugt werden, jedoch werden *keine Metallionen* gebildet
- Bsp.: $2 \cdot \text{Al} + 3 \cdot \text{Hg}(\text{CH}_3)_2 \Rightarrow 2 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3 + 3 \cdot \text{Hg}$ (5.1)
- Die Geschwindigkeit einer solchen Reaktionen wird bestimmt durch die

Arrhenius-Gleichung:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (5.2)$$

k ... Geschwindigkeitskonstante [k]=s⁻¹

k₀ ... max. mögl. Geschwindigkeit bei hohen T

E_A ... Aktivierungsenergie der Reaktion (mol⁻¹)

R ... Allgemeine Gaskonstante

(N_A·k_B=8,31 J·K⁻¹·mol⁻¹)

T ... Temperatur

⇒ Der Term $e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$ (pro Mol) bzw. $e^{-\frac{E_A}{k_B \cdot T}}$ (pro Teilchen) wird als Boltzmann-Faktor bezeichnet. Man erkennt:

Je höher die Temperatur, desto höher die Reaktionsgeschwindigkeit.

b) Reaktion eines Metalls in einer elektrolytischen Lösung im Gleichgewicht

- Metallionen gehen in Lösung
 - ↓
 - elektrisches Feld an der Phasengrenze wird aufgebaut (sofern keine weiteren Folgereaktionen auftreten)
 - ↓
 - Reaktion wird limitiert ⇒ es kommt zur Rückreaktion oder Wiederabscheidung
 - Man bezeichnet diese Hin- und Rückreaktionen als *Gleichgewichtsreaktionen* und das dabei aufgebaute Potential als *Gleichgewichts- oder Ruhepotential*.
- ⇒ Die Geschwindigkeit wird – außer in der Anfangsphase – nicht von der Arrhenius-Gleichung bestimmt, sondern für *elektrolytische Reaktionen* gilt:

Die Einstellung der Gleichgewichtspotentiale limitiert die Geschwindigkeit.

- Statt einer chemischen Reaktion läuft eine *elektrochemische* Reaktion ab, die durch ihren Ladungsumsatz gekennzeichnet ist.
- Elektrochemische Reaktionen bestehen immer aus mind. zwei prinzipiell voneinander *unabhängigen* Teilreaktionen (hier Bsp. Eisen, siehe Abb. 4.6)
 - anodische Teilreaktion: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2 \cdot e^-$ (5.3)
 - kathodische Teilreaktion: $\text{Fe}^{++} + 2 \cdot e^- \rightarrow \text{Fe}$ (5.4)

⇒ Im Gleichgewicht sind die beiden Reaktionsraten jeweils mit umgekehrten Vorzeichen gleich groß.

Die langsamste Reaktionsrate bestimmt dabei immer die Geschwindigkeit.

- In Analogie zur Arrhenius-Gleichung (5.2) kann man die anodische Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die anodische Stromdichte formulieren:

$$i_a = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{k_B \cdot T}} \quad (5.5)$$

- i_a ... anodische Stromdichte [i_a]=A·m⁻²
- i_0 ... Austauschstromdichte
max. mögl. Strom bei großen T
- α_a ... Anodischer Ladungsdurchtrittsfaktor
($0 \leq \alpha_a \leq 1$) $\approx 0,5$
= Wahrscheinlichkeit für einen anodischen Ladungsdurchtritt
- z ... Menge der umgesetzten Ladung
- F ... Faraday-Konstante ($F=96485$ C)
- ΔU ... Spannungsdifferenz
- k_B ... Boltzmannkonstante ($=1,38 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹)
- T ... Temperatur

- Analog dazu kann man auch die kathodische Stromdichte beschreiben:

$$i_k = i_0 \cdot e^{\frac{(1-\alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{k_B \cdot T}} \quad (5.6)$$

- i_k ... kathodische Stromdichte [i_k]=A·m⁻²
- α_k ... Kathodischer Ladungsdurchtrittsfaktor
($0 \leq \alpha_k \leq 1$)

- Sind anodische und kathodische Teilreaktionen *im Gleichgewicht*, dann ergibt sich eine Gesamtstromdichte der Reaktionen:

$$i = i_0 \cdot \left[e^{\frac{\alpha_a \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{k_B \cdot T}} - e^{\frac{(1-\alpha_k) \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{k_B \cdot T}} \right] \quad (5.7)$$

- U_R ... Ruhepotential bei $i = 0$
- ΔU ... Abstand vom Ruhepotential

Diese Beschreibung der *Stromdichte-Potential-Kurven* wird als **Butler-Volmer-Gleichung** bezeichnet.

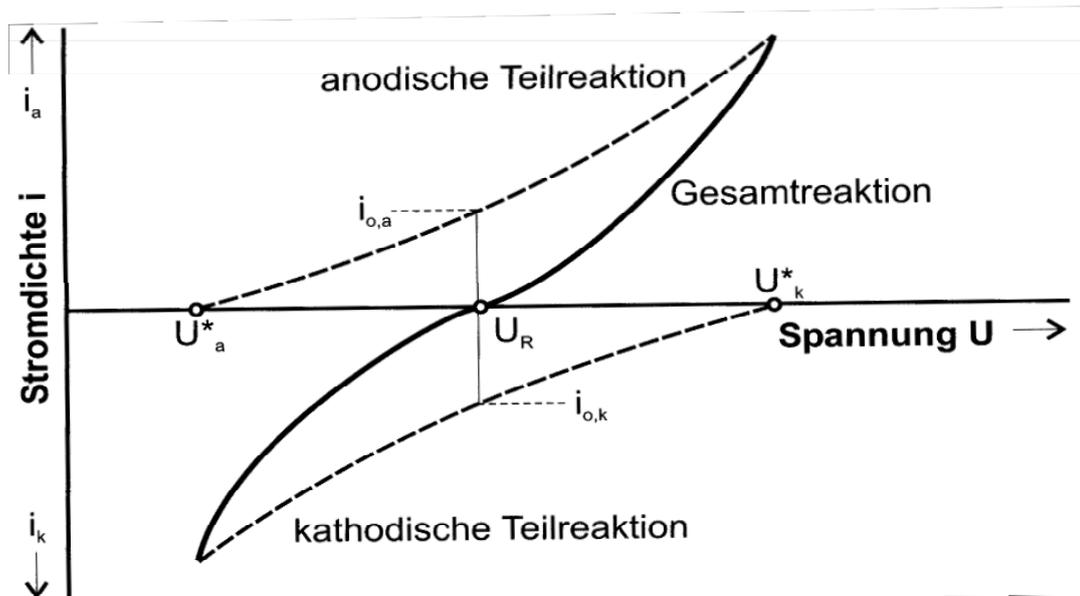


Abb. 5.1: Stromdichte-Potential-Kurven nach (5.7)

Abbildung 5.1 zeigt die Stromdichte-Potential-Kurven entsprechend Gleichung (5.7): Metallkationen gehen anodisch in Lösung und scheiden sich kathodisch wieder ab. Die Gesamtreaktion ist gleich groß in beide Richtungen beim sogenannten Ruhepotential U_R . ΔU in bezeichnet dabei den Abstand von diesem Ruhepotential. Legt man an ein solches System eine äußere Spannung an, fließt ein messbarer Strom.

- Für geringe Spannungen (d.h. *geringe Abweichungen* vom Ruhepotential U_R) $|\Delta U| < 0.1V$, gilt vereinfacht (Taylor-Entwicklung) nach (5.7):

$$i = \frac{i_0 \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T} \quad \text{oder} \quad \Delta U = \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot i_0} \cdot i \quad (5.8)$$

Der Faktor $\frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot i_0}$ hat die Dimension eines Widerstands und wird als

Polarisationswiderstand bezeichnet.

- Bei großen Spannungen (d.h. weit „links“ oder „rechts“ im Bild oben) $|\Delta U| \gg 0.1V$, ist jeweils ein Term in (5.6) vernachlässigbar.

$$\Delta U > 0 \Rightarrow i = i_0 \cdot e^{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{k_B \cdot T}} \Rightarrow \ln \left| \frac{i}{i_0} \right| = \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{k_B \cdot T} \cdot \Delta U$$

$$\Rightarrow \Delta U = \beta \cdot \ln \left| \frac{i}{i_0} \right| \quad (5.9)$$

Diese Form der Darstellung ist als **Tafel-Gleichung** bekannt.

Hierbei ist $\beta_a = -\frac{k_B \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F}$ die Tafel-Steigung der *anodische* Teilreaktion, analog

gibt $\beta_k = -\frac{k_B \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F}$ die Tafel-Steigung der *kathodischen* Teilreaktion wieder.

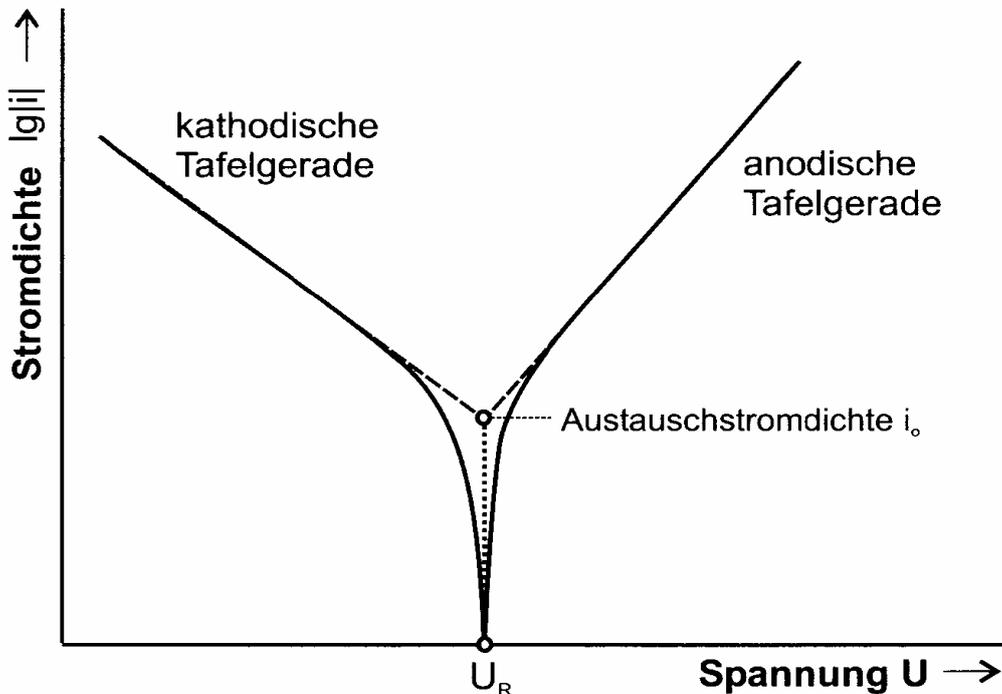


Abb. 5.2: Darstellung der Tafel-Geraden bei hohen Spannungen ΔU

Man zeichnet zur Auswertung die Beträge der Logarithmen als Funktion der Spannungen. Dabei ergeben sich Geraden (siehe Abbildung 5.2), die sogenannten Tafel-Geraden. Bei der Extrapolation der Geraden auf $\Delta U=0$ (also auf U_R) schneiden sie sich und ergeben so die Austauschstromdichte i_0 beim Gleichgewichtspotential U_R .

c) Elektrochemische Reaktion von Mischelektroden

⇒ Bisher wurden nur Metallelektroden im Gleichgewicht betrachtet. Allerdings wissen wir, dass **Korrosionsreaktionen Reaktionen mit Mischelektroden** sind, d.h. *anodische und kathodische Teilreaktionen sind unterschiedlich*. Bei einer Mischelektrode (also bei der Korrosion) stellt sich kein Gleichgewichtspotential ein, sondern ein **Korrosionspotential**. Bei einer Abweichung davon spricht man von einer *Polarisationspannung*.

Bei der Mischelektrode/Korrosion laufen an den Oberflächen zumindest zwei verschiedene Elektrodenreaktionen gleichzeitig ab:

(hier Beispiel Korrosion von Eisen in saurem Wasser):

- Anodische Teilreaktion (Eisenauflösung):



- Kathodische Teilreaktion (an der Wasserstoffelektrode):



Jede Teilreaktion ist für sich ein Teilschritt einer Gleichgewichtsreaktion mit einem Gleichgewichtspotential $U_{R,a}$ bzw. $U_{R,k}$ mit den sich dann jeweils einstellenden Austauschstromdichten $i_{0,a}$ bzw. $i_{0,k}$.

Aus den Teilreaktionen kann man ein vollständiges Reaktionsdiagramm erstellen.

Da für die Beurteilung einer Korrosionsreaktion bei der anodische Teilreaktion nur der anodische Kurventeil und bei der kathodischen Teilreaktion nur der kathodische Kurventeil in Betracht gezogen werden, ergibt sich für eine Mischelektrode (am Beispiel der Korrosion von Eisen in saurem Wasser) ein Polarisationsdiagramm:

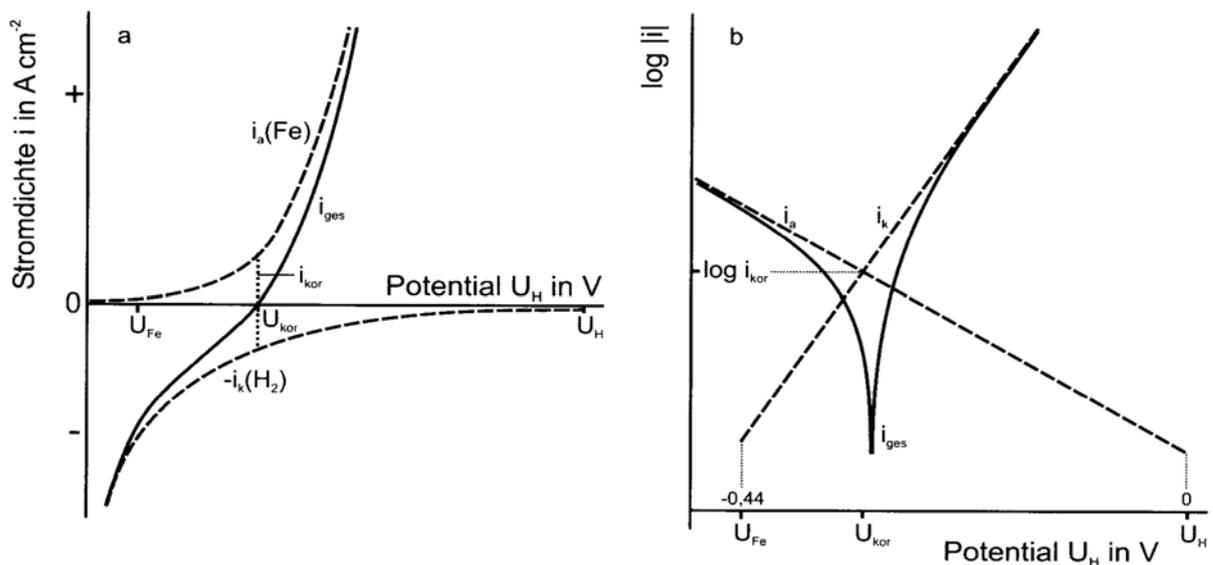


Abb. 5.3: Polarisationsdiagramm von Mischelektroden

Links sieht man den linearen und rechts den logarithmischen Zusammenhang. Aus diesem Diagramm kann man das *Freie Korrosionspotential* U_{kor} und den Korrosionsstrom I_{kor} ablesen, sowie die Austauschstromdichten der jeweiligen Einzelreaktionen i_a und i_k .

Man erkennt vor allem:

Eine Korrosionsreaktion kann nur ablaufen, wenn das Potential der anodischen Teilreaktion (U_H) größer ist als das Potential der kathodischen Teilreaktion (U_{Fe}).

Ansonsten würden sich die Austauschstromdichten in der logarithmischen Auftragung nicht schneiden.

d) Elektrochemische Reaktion von realen Mischelektroden

⇒ Bisher haben wir angenommen, dass die Reaktanden nach der Reaktion an den Elektrodenoberflächen sofort in der elektrolytischen Lösung verschwinden und dass sehr schnell ausreichend neues Material bzw. Ladung an die Oberfläche transportiert werden. Das ist aber meist nicht der Fall, sondern

Korrosionsreaktionen werden gehemmt durch langsamen Materialtransport und durch die Ausbildung von Deckschichten.

Es gibt prinzipiell drei verschiedene mögliche Hemmnisse:

- Konvektion als Folge des Massetransports im Gravitationsfeld
 - Migration von Ladungen im elektrischen Feld
 - **Diffusion**
 - = Folge von *Unterschieden* im *chemischen Potential* μ des Stoffes i im Medium bzw. durch Unterschiede seiner *Konzentration* c
 - Betrachtet wird nur die Diffusion in *eine* Richtung x *senkrecht zur Oberfläche* der Elektrode:
- } Für atmosphärische
Korrosion uninteressant

$$j_i = - \text{const.} \cdot \frac{d\mu_i}{dx} \quad \text{bzw.} \quad j_i = - D \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (5.12)$$

(1. Fick'sches Diffusionsgesetz für eine Dimension)

j_i ... Teilchenstromdichte [j] = Teilchen/s

D ... Diffusionskonstante [D] = m²/s

(charakterisiert, wie stark das System einem Konzentrationsgefälle folgt)

Modell nach Nernst:

Wir nehmen an:

- die Konzentration in der Gesamtlösung ist konstant : C_0
- der Konzentrationsgradient nimmt linear von C_0 in der Lösung bis auf $C_x=0$ an der Elektrodenoberfläche ab

Die Verknüpfung von (5.12) (1. Fick'sches Gesetz) und (4.11) (Faraday Gesetz) ergibt unter obigen Voraussetzungen:

$$-D \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = J = \frac{j}{z \cdot F} \quad (5.13)$$

D ... Diffusionskonstante

c ... Konzentration

J ... Gesamtteilchenstrom

j ... Teilchenstromdichte [j] = Teilchen/s

z ... Valenz des Metalls

F ... Faraday-Konstante (F=96485 C)

Man kann im Fall des linearen Konzentrationsgefälles den Differentialquotienten durch einen Differenzquotienten ersetzen, und erhält damit für die Stromdichte j:

$$j = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot (C^0 - C_{x=0})}{\delta} \quad (5.14)$$

δ ... Dicke der Diffusionsschicht

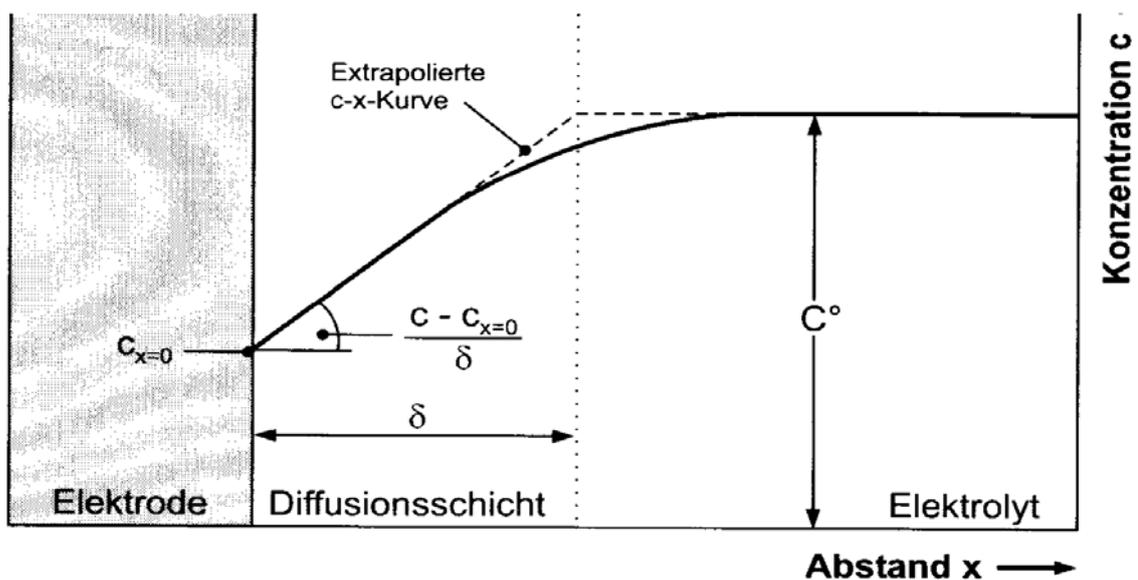


Abb. 5.4: Diffusion nach NERNST

Es stellt sich unter diesen Voraussetzungen eine Diffusionsschicht der Dicke δ ein, die die weitere Reaktion behindert.

Bei der aktiven Auflösung eines Metalls müsste der fließende Strom exponentiell mit dem Potential ansteigen:

$$i = i_0 \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{k_B \cdot T}} \quad (5.15)$$

In der Regel gibt es jedoch eine Begrenzung durch die Ausbildung von nichtleitenden Deckschichten. Das hemmt die spontane Weiterreaktion.

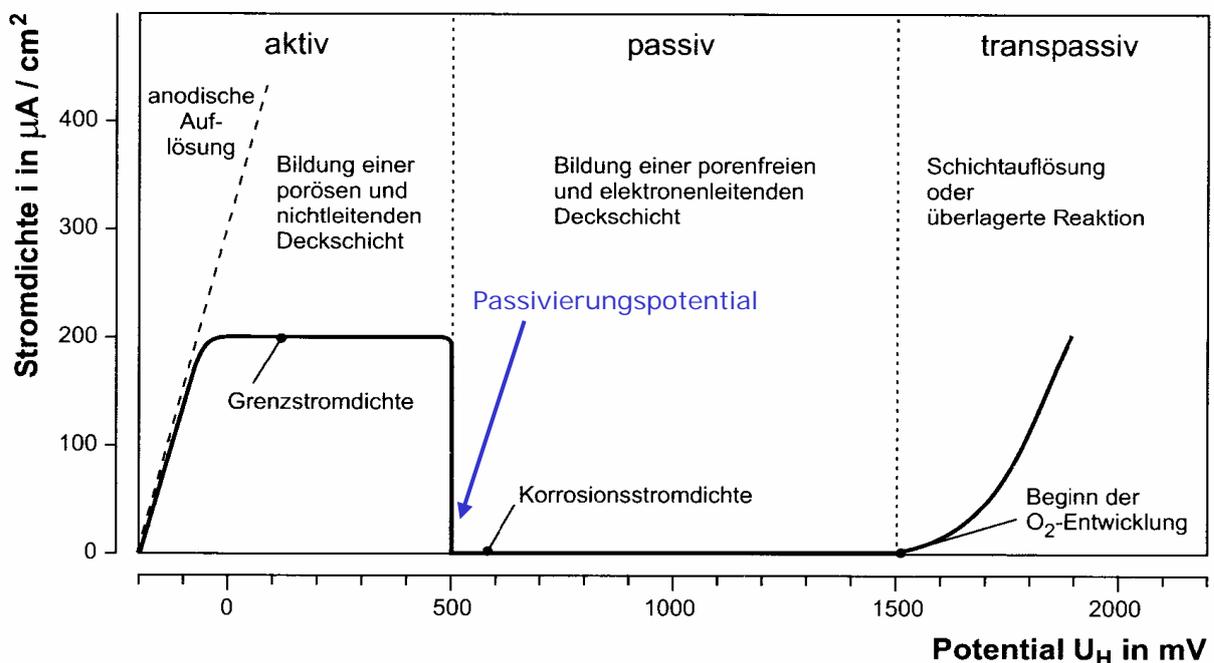


Abb. 5.5: Korrosionsstromdichte als Funktion eines äußeren Potentials

Zu sehen ist die Stromdichte als Funktion des außen anliegenden Potentials U_H (die Werte sind fiktiv, aber realistisch). Die ansonsten angegebenen Werte gelten für die aktive Auflösung von Eisen in 0,1-molarer Schwefelsäure.

In dieser Abbildung sind 3 prinzipielle Bereiche zu beobachten:

- **Aktiver Bereich:** $0 \text{ mV} \leq U_H \leq 500 \text{ mV}$
 - Metall wird aufgelöst
 - ab einem bestimmten Potential: *Grenzstromdichte* wird erreicht (Stromdichte kann nicht weiter erhöht werden)
 - eine poröse und nicht-leitende Deckschicht bildet sich aus
 - z.B. typisch für Eisen: Fe-Grenzstromdichte $\approx 200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

- Passiver Bereich: $500 \text{ mV} \leq U_H \leq 1500 \text{ mV}$
 - in Lösung gehende Anionen bilden eine porenfreie, elektronenleitende und sehr dünne Deckschicht aus (typische Dicken: 1-2 Atomlagen)
 - Stromdichte fällt um Größenordnungen
 - solch eine passivierende Deckschicht entsteht auf einem Metall in wässrigen Elektrolyten nur beim Überschreiten eines definierten Potentials, dem *Passivierungspotential*
 - ⇒ anliegende Spannung U_H ist größer als das Passivierungspotential
 - typische Fe-Korrosionsstromdichte $\approx 2\text{-}3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($\approx 10\text{-}5 \times$ Grenzstromdichte)

- transpassiver Bereich: $U_H \geq 1500 \text{ mV}$
 - Oberfläche bleibt passiv
 - ABER: hohes Potential
 - ⇒ Schichtauflösung d. Passivschicht
 - ⇒ andere elektrochemische Reaktionen

z.B.: $2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \cdot \text{H}^+ + 4 \cdot \text{e}^-$ (5.16)



Bei Potentialen größer als das Passivierungspotential können bei Metallen solche passiven Zustände eingestellt werden!

Diese Potentiale stellt man ein durch:

- ⇒ äußere Spannungsquelle (Anodischer Schutz)
- ⇒ Anwesenheit eines Oxidationsmittels mit hohem Redoxpotential im Elektrolyten

6 Korrosionserscheinungen

In diesem Rahmen kann folgende Klassifizierung von Korrosionsarten erfolgen:

- gleichmäßige Flächenkorrosion
- örtliche Korrosion (z.B.: Lochkorrosion, Korrosion unter Ablagerungen,...)
- Korrosion bei mechanischer Beanspruchung

Unter Beachtung der Korrosionsbedingungen gibt es:

1. Atmosphärische Korrosion
2. Korrosion in Wässern oder Böden
3. Korrosion in organischen Medien
4. Korrosion in heißen Gasen
5. Korrosion in Salzschnmelzen
6. Korrosion durch flüssige Metalle
7. Mikrobiologisch induzierte Korrosion

Zu 1.: Atmosphärische Korrosion:

Wie schon zu Beginn genannt, ist die Atmosphärische Korrosion Ursache für erhebliche Schäden.

- ⇒ Kosten für Schutzmassnahmen gegen atmosphärische Korrosion machen ca. 50% aller Kosten des präventiven Korrosionsschutzes aus
- ⇒ In einem globalen Markt mit weltweiter Produktion und weltweitem Export von Industriegütern wird die notwendige Korrosionsbeständigkeit immer mehr von den kritischen Gebieten definiert
- ⇒ Beispiel: Systematische Untersuchungen haben gezeigt, dass die brasilianische Stadt Fortaleza die härtesten atmosphärische Korrosionsbeanspruchung weltweit aufweist, weil:
 - kontinuierlicher Wind vom Meer (salzhaltig, Aerosole)
 - hoher industrieller SO₂-Gehalt
 - tropisches Klima (hohe Luftfeuchtigkeit, dünner Wasserfilm von 2-3 Lagen, hohe Temperaturen, maximaler Sauerstoffzutritt aus der Atmosphäre)



Abb. 6.1: Die brasilianische Stadt Fortaleza mit den weltweit härtesten Korrosionsbeanspruchungen

Atmosphärische Korrosion von Eisen und Stahl:

- In trockener Luft (Temperaturen bis zu 150°C): dünne und kompakte Oxidschichten, die eine weitere Reaktion hemmen
- In feuchter Luft: dünne Wasserfilme (+ Aerosol-Partikel und atmosphärische Verunreinigungen):
 - elektrolytische Reaktionen
 - ⇒ Bildung von Eisen- und Hydroxidionen, die zu $\text{Fe}(\text{OH})_2$ reagieren
 - ⇒ Auf Stahloberflächen bildet sich eine voluminöse, lockere Rostschicht

► **Rost** = nicht-einheitlich zusammengesetzte Oxide und Oxidhydrate des überwiegend dreiwertigen Eisens. Hauptanteil: meistens $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

Die morphologische Struktur der Schicht bestimmt die weitere Rostung, da der *Transport der Reaktionsteilnehmer* (Eisenionen und Sauerstoff) durch die Rostschicht *geschwindigkeitsbestimmend* ist.

Unter dicken, feuchten und salzhaltigen Rostbelägen kann aber auch erhöhte örtliche Korrosion bis zum Muldenfraßauftreten.

Typische Abrostungsraten sind (je nach Bewitterungsbeanspruchungen und Stahlzusammensetzung):

ca. 0.01 – 0.1 mm/y

y ... Jahr

Die Abrostungsrate folgt meist einem exponentiellen Gesetz, das typisch für einen geschwindigkeitsbestimmenden Transport durch eine hemmende Deckschicht ist (siehe Beispiel Freiheitsstatue Abbildung 2.10).

Von den Begleitelementen des Stahls wirken

- Kupfer, Chrom und Phosphor (insbesondere in Kombination miteinander) *korrosionshemmend*
- Schwefel *korrosionsfördernd*.

Die Atmosphärische Korrosion hängt wesentlich von der Luftfeuchtigkeit ab. Korrosion tritt typischerweise auf oberhalb von Luftfechtigkeiten von 60%.

► **Relative Luftfeuchte** = Verhältnis von absoluter und maximaler Luftfeuchte.

Dies ist abhängig von der Temperatur.

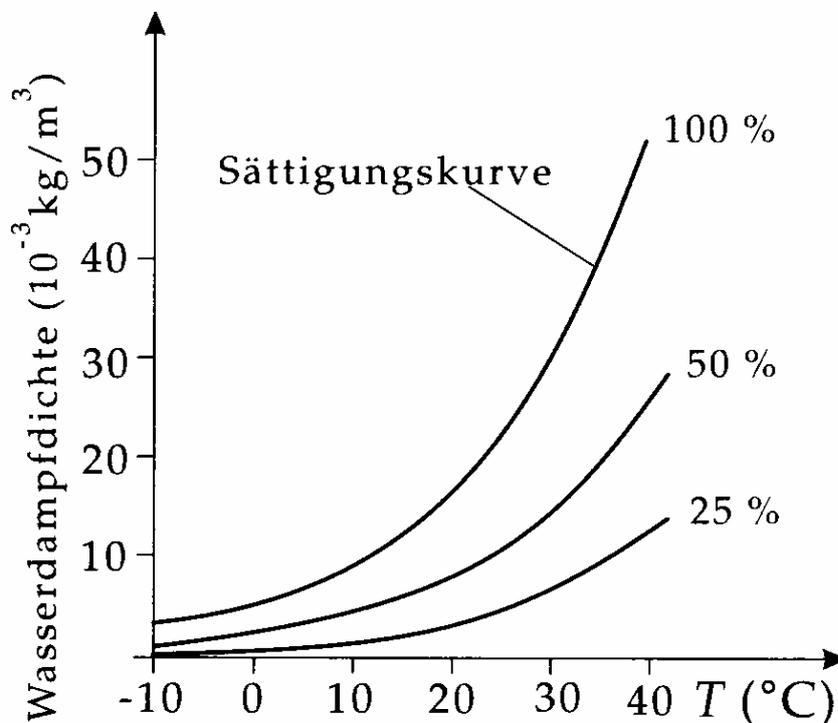


Abb. 6.2: Temperaturabhängigkeit der Luftfeuchte

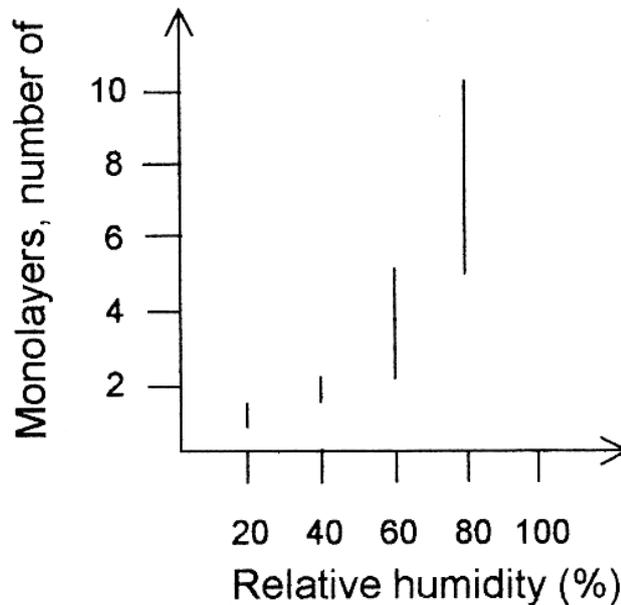


Abb. 6.3: Anzahl der adsorbierten Wasser-Monolagen auf reinen, oxidierten Oberflächen

Die Abbildung 6.3 ist noch aus Kapitel 2 bekannt. Bei 60% Luftfeuchtigkeit lagern sich ca. 2-5 Monolagen Wasser auf einer (sauberen) Oberfläche an.

Allerdings stellt man fest, dass die Korrosion bei *hochreiner Luft* bis zur Sättigungsfeuchte (100%) *ausbleiben* kann. Dies ist dadurch zu erklären, dass „normale“ Luft viele Hauptbestandteile enthält, die für die atmosphärische Korrosion verantwortlich sind:

- Wasser der Luft
- Abgase
- Stäube, Ruß
- Aerosole

Beispiel 1:

In Abbildung 6.4 aufgetragen ist die Massenverlustrate durch Korrosion, also ein Maß für die Korrosion (=Rostungsrate) von unlegiertem Stahl als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit. Wir beobachten:

- bei reiner Luft: Rostung klein, steigt linear mit der Luftfeuchtigkeit an
- + (0.01%) SO₂: Rostung steigt sehr stark an (>60% rel. Luftfeuchte) auf Grund chemischer Reaktionen (z.B. Sulfatbildung, gefolgt von *Lochfrass*)
- + Ruß: Korrosion steigt extrem, da die Ruß-Partikel als *kathodische Mikroelemente* die Korrosionsreaktionen stimulieren und *reaktive Gase dissoziieren*

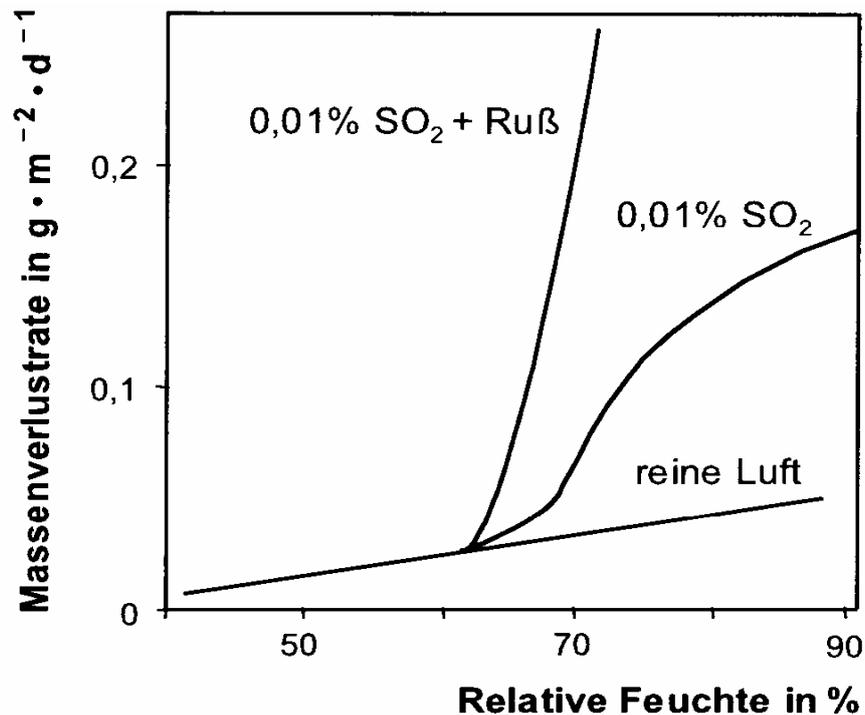


Abb. 6.4: Massenverlustrate durch Korrosion in Abhängigkeit von den Luftbestandteilen

An diesem Beispiel erkennen wir:

Ernsthafte Korrosionsreaktionen passieren erst oberhalb von 60% Luftfeuchte. Darunter spielen auch SO₂ und Ruß keine Rolle.



Der Wasserfilm auf den Oberflächen muss eine bestimmte Dicke haben. Dann können die zu Beginn beschriebenen chemischen Reaktionen in der wässrigen Lösung ablaufen.

Dabei stellt sich die Frage, ob die für auftretende Korrosion notwendige Wasserfilmdicke eine obere Grenze besitzt. Dazu betrachten wir ein weiteres Beispiel:

Beispiel 2:

Abbildung 6.5 zeigt den Korrosionsstrom I (logarithmisch) aufgetragen gegen die Tageszeit. In einem tropischen Klima wurden folgende Bereiche gemessen:

- Bereich (1) **tagsüber**: Die *Oberfläche ist abgetrocknet* auf Grund der hohen umgebenden Temperatur \Rightarrow keine Korrosion
- Bereich (2) **früher Abend**: Die Korrosion nimmt stark *zu* wegen der Ausbildung eines Wasserfilms (dadurch *guter An- und Abtransport* der im Wasser gelösten Gase)
- Bereich (3) **nachts**: Die Korrosionsrate sinkt, weil die Dicke des Wasserfilms limitierend wirkt, aus zwei Gründen:
 - a) der *Durchtritt der Luftgase* (insbesondere Sauerstoff) nimmt mit zunehmender Dicke des Wasserfilms ab
 - b) die *Konzentration möglicher gelöster Stoffe im Wasserfilm sinkt* mit zunehmender Wasserfilmdicke
- Bereich (4) **morgens**: Die Korrosionsrate steigt wieder *an*, weil die *zunehmende Temperatur* eine Abnahme der Wasserfilmdicke und damit die Erhöhung der Konzentration bewirkt

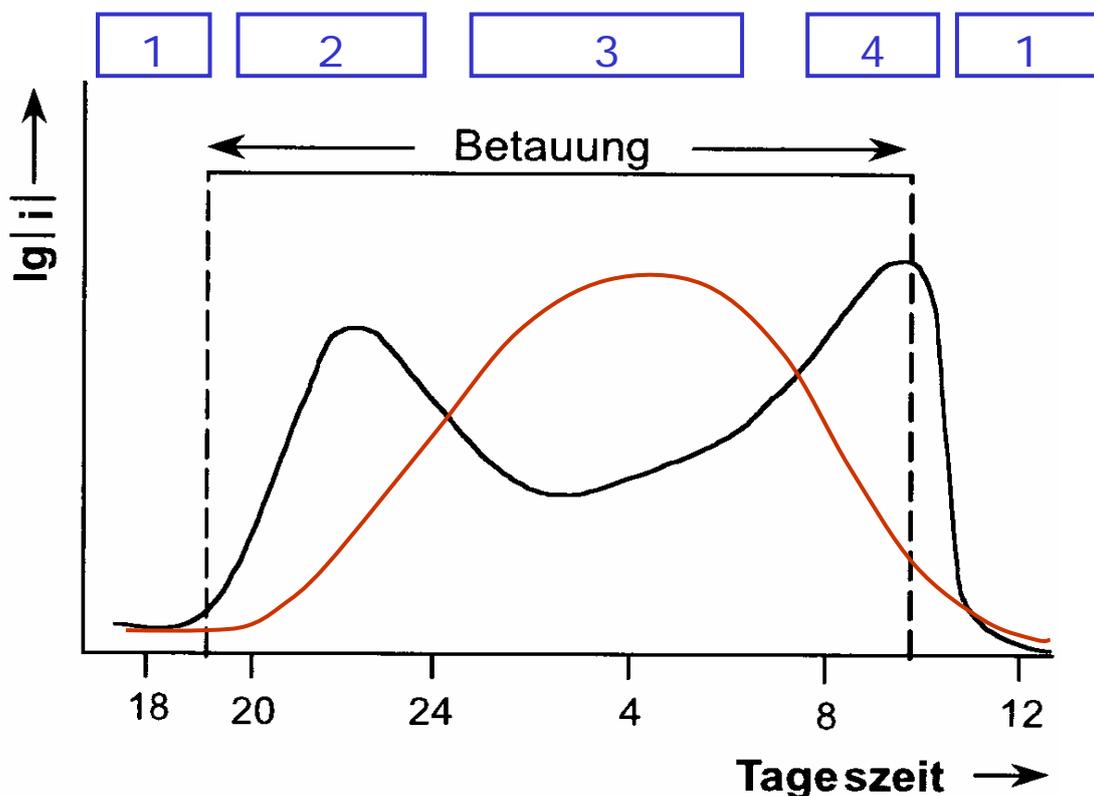


Abb. 6.5: Korrosion in Abhängigkeit von der Tageszeit (tropisches Klima)



Es gibt eine *optimale* Wasserfilmdicke für Korrosion: ca. 3-8 Monolagen !

Weitere klimatische Einflüsse der atmosphärischen Korrosion sind:

- Niederschlagsmenge
- Temperatur
- Windeinfluss
- Staub- und Schmutzanteile in der Luft

Korrosion in Wasser:

In der Praxis beobachtet man eine vom pH-Wert abhängige Korrosionsgeschwindigkeit.

A) Unlegierter Stahl *in belüftetem Wasser*

Die Korrosionsrate nimmt mit steigendem pH-Wert ab:

- Bereich (1) **$1 \leq \text{pH} \leq 4$** :
 - ⇒ Säure Lösung, Säurekorrosion
 - ⇒ Korrosionsrate ist pH-abhängig
- Bereich (2) **$4 \leq \text{pH} \leq 9$** :
 - ⇒ Korrosion durch Sauerstoffatome
 - ⇒ ist pH-*un*abhängig, weil: (a) Antransport und (b) Einbindung der Sauerstoffmoleküle in die Flüssigkeit aus der Atmosphäre geschwindigkeitsbestimmend sind. Hier spielen andere Faktoren eine Rolle, wie beispielsweise die Strömungsgeschwindigkeit
- Bereich (3) **$9 \leq \text{pH}$** :
 - ⇒ Ausbildung einer stabilen Deckschicht aus Hydroxiden:



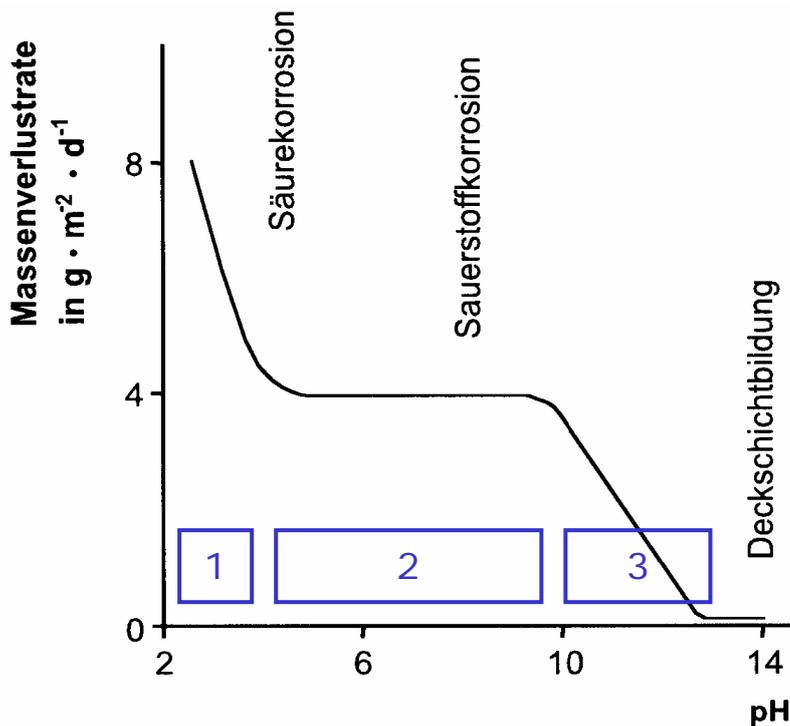


Abb. 6.6: Unlegierter Stahl in belüfteten Wasser

B) Korrosion von unlegiertem Stahl in Meerwasser

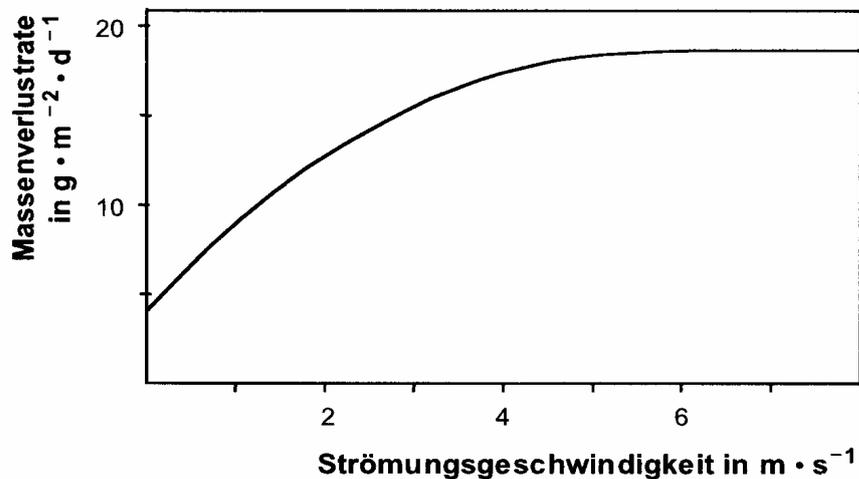


Abb. 6.7: Unlegierter Stahl in Meerwasser

- In neutralem Wasser um **pH=7** wird die Korrosionsrate bestimmt durch:
 - ⇒ Sauerstoffeinlagerung aus der Atmosphäre
 - ⇒ Antransport an die Oberfläche
- In der Abbildung ist der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit und damit des Antransports deutlich zu sehen: Erst in Sättigung (ab $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) spielen andere Effekte eine Rolle, wie z.B. die Umsetzung an der Oberfläche.

C) Korrosion von unlegiertem Stahl in CaCl_2 (165 mg/l)

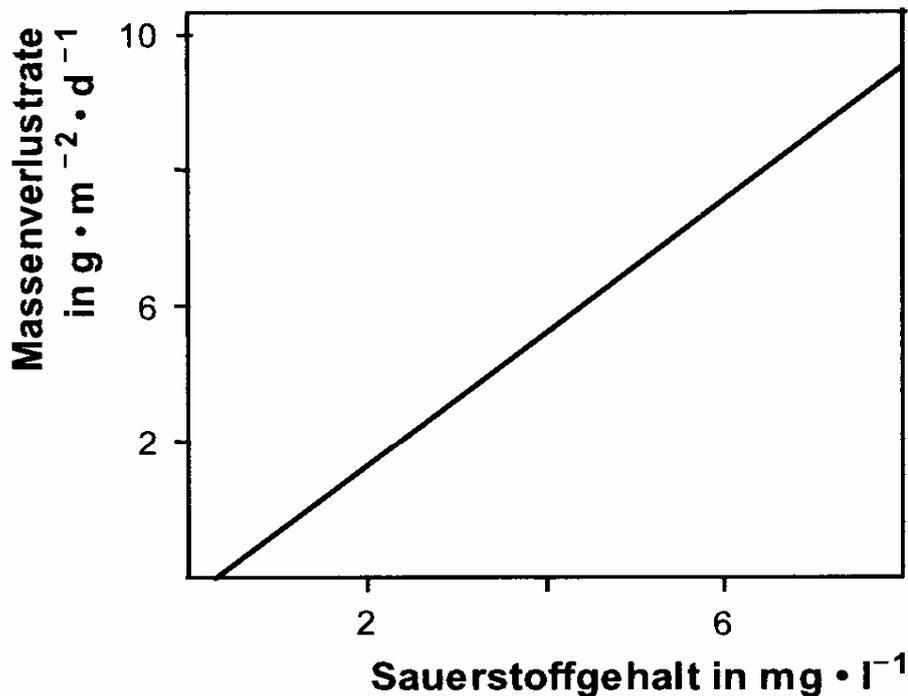


Abb. 6.8: Unlegierter Stahl in CaCl_2

- der Einfluss der Sauerstoffumsetzung ist hier schön zu sehen: Die Korrosionsrate steigt kontinuierlich (linear) mit dem Sauerstoffgehalt an
- eine Sättigung ist (noch) nicht erkennbar



Diese Korrosion nennt man *Sauerstoffkorrosion*.

Bisher wurde nur die Abhängigkeit der Korrosion vom Sauerstoffgehalt betrachtet.

Welchen Einfluss besitzt aber die Temperatur auf die Korrosion?

In Abbildung 6.9 ist der pH-Wert von Salzwasser als Funktion der Temperatur aufgetragen. Wir beobachten mit steigender Temperatur:

- Erhöhung der Diffusionskoeffizienten der beteiligten Stoffe
- Erhöhung des Stoffumsatzes und Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit
- Absenkung des pH-Werts, weil:
- Erhöhung der Dissoziationsrate des Wassers: $2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \cdot \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \cdot \text{e}^-$ (6.2)
- die pH-Wert-Absenkung sorgt dann ebenfalls für die Erhöhung der Korrosionsrate.

Des Weiteren besitzt die Temperatur einen Einfluss auf die Löslichkeit des Sauerstoffs, die mit steigender Temperatur abnimmt. Oberhalb von 40°C kann der Sauerstoffanteil in der Lösung nur gehalten werden, wenn der Sauerstoffpartialdruck sehr hoch ist. Bei normaler Luft verschwindet der Sauerstoffanteil bei 100 °C vollständig.

Ein niedriger Sauerstoffanteil bedeutet eine niedrige Korrosionsrate!

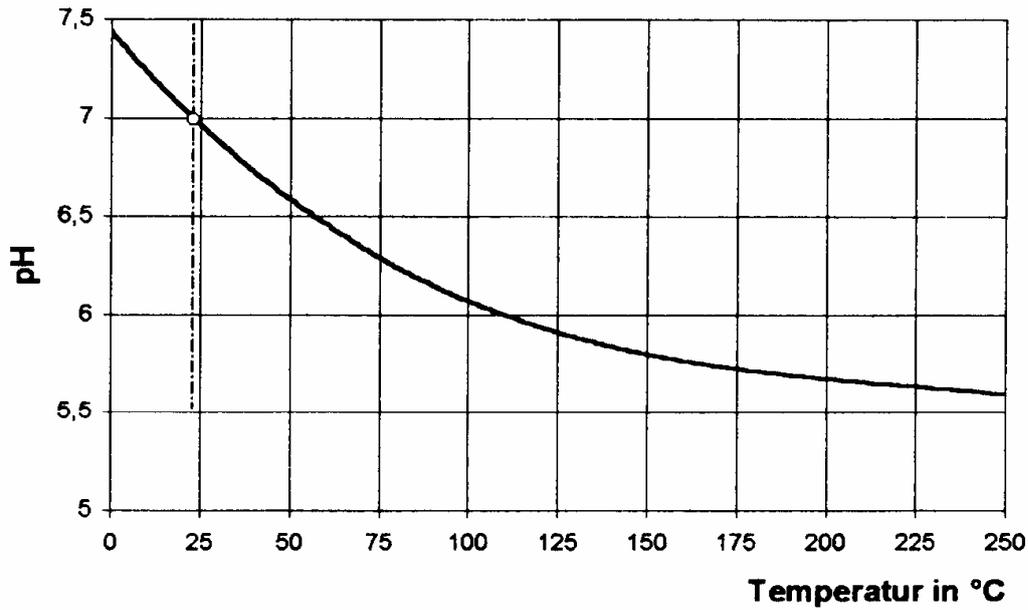


Abb. 6.9: Einfluss der Temperatur auf den pH-Wert

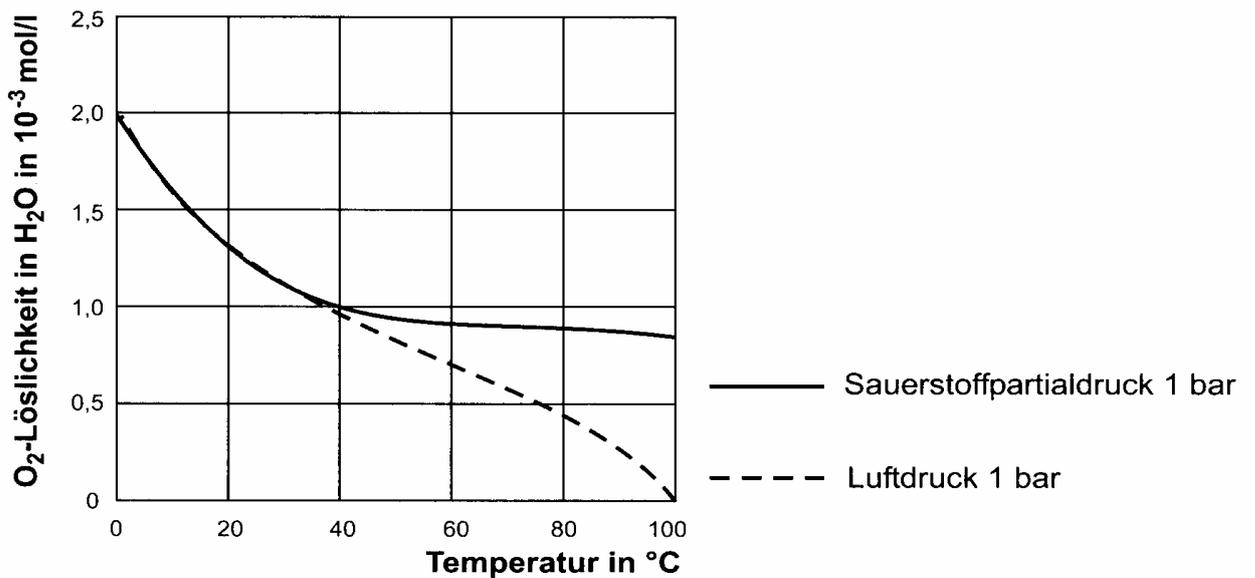


Abb. 6.10: Einfluss der Temperatur auf die Sauerstoff-Löslichkeit

Vermindert man also den Sauerstoffanteil in der Lösung, z.B. durch chemische Maßnahmen, kann die Korrosion dadurch erheblich und auf wirksame Weise reduziert werden.

Nach den bisherigen Betrachtungen könnte man vermuten, dass die Korrosion mit dem Salzgehalt der Lösung kontinuierlich zu nimmt. Aber ist das auch tatsächlich so?

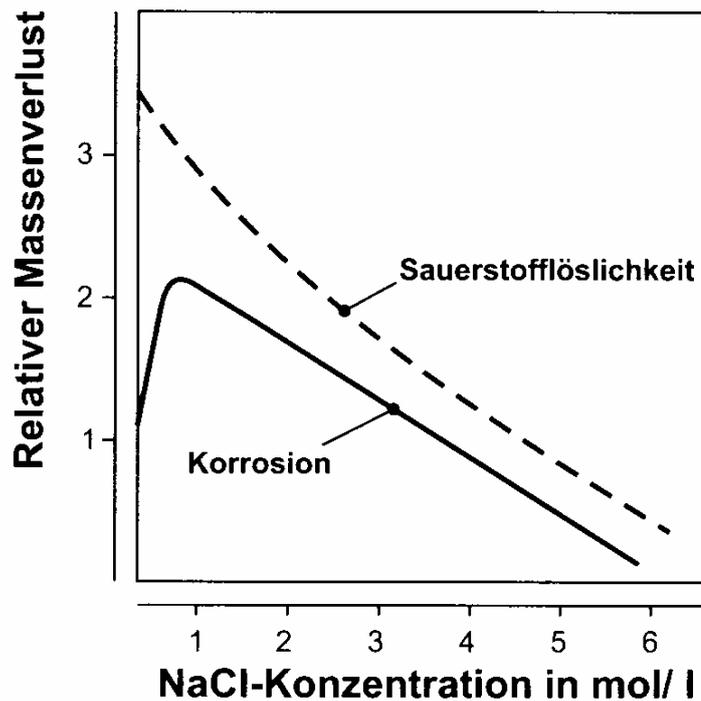


Abb. 6.11: Einfluss der Salz-Konzentration (NaCl) auf die Korrosion (belüftetes Wasser, 25°C, 1bar Sauerstoff-Partialdruck)

Die Abbildung zeigt die Korrosion von unlegiertem Stahl in belüftetem Wasser bei 25 °C und 1 bar O₂-Partialdruck. Die durchgezogene Kurve beschreibt die Korrosion als Funktion der NaCl-Konzentration. Überraschend stellen wir fest: Das Maximum befindet sich bei ca. 1 mol/l NaCl-Konzentration, danach fällt die Kurve deutlich ab (*Meerwasser hat im Übrigen eine Konzentration von 0,5 mol/l NaCl*).

Wie bereits festgestellt, ist Korrosion im wesentlichen Sauerstoffeinlagerung in das Metall. Was limitiert also die Korrosion bei zunehmender NaCl-Konzentration?

Zusätzlich erkennt man in Abbildung 6.11 die Sauerstofflöslichkeit in der salzhaltigen Lösung als Funktion der NaCl-Konzentration (gestrichelte Linie). Daraus können wir schlussfolgern: Obwohl die Erhöhung der NaCl-Konzentration die Korrosionsrate erhöhen sollte, sorgt die damit verbundene Erniedrigung der Löslichkeit für den gegenteiligen Effekt!

<p>Raumladungen verhindern getrennte Anoden und Kathoden</p>	<p>Migration von Na⁺ und Cl⁻ begünstigt getrennte Anoden und Kathoden</p>
<p> $\text{Fe}^{++} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ $2 \text{Fe}(\text{OH})_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$ </p>	<p> Anode: $\text{Fe}^{++} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$ $2 \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl} + 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{FeOOH} + 2 \text{HCl}$ Kathode: $2 \text{OH}^- + 2 \text{Na}^+ \rightarrow 2 \text{NaOH}$ </p>

Abb. 6.12: Korrosion in salzfreiem Wasser (links) und salzhaltigem Wasser (rechts)

Betrachten wir diesen Effekt noch mal genauer für die Korrosion von Eisen mit und ohne Salz in gut belüftetem Wasser:

▪ **Salzfreies Wasser (links):**

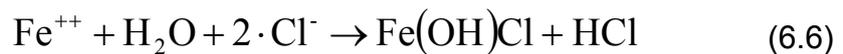
- fehlende elektrische Leitfähigkeit der Flüssigkeit: örtlich getrennte anodische und kathodische Bereiche würden zu Raumladungen führen, die der Reaktion entgegen wirken
- Deshalb laufen beide Teilreaktionen nur eng nebeneinander in benachbarten Mikroelementen ab ⇒ Mischelektrode
- Reaktion bei genügend hohem pH-Wert: $\text{Fe}^{++} + 2 \cdot \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ (6.3)
- Dieses Eisenhydroxid wird durch im Wasser gelösten Sauerstoff weiter oxidiert zu Rost, z.B.: $2 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2} \cdot \text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$ (6.4)
- Korrosionsform: *Flächige Korrosion* ⇒ Ausbildung einer Rostschicht

▪ **Salzwasser (rechts):**

- hohe elektrische Leitfähigkeit: Raumladungen werden vermieden durch Migration der Anionen und Kationen
- Am kathodischen Bereich sorgt Migration und Alkali-Ionen-Anreicherung für Entstehung einer Lauge, wodurch der pH-Wert örtlich ansteigt:



- im anodischen Bereich bilden sich Metallsalze, hier Eisenchlorid:



- Salze reagieren mit dem Wasser unter Hydrolyse oder Protolyse zu Hydroxiden und Säure: $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl} + \frac{1}{2} \cdot \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 2 \cdot \text{HCl} \quad (6.7)$
- FeOOH ist schwer löslich, an der Anode entstehen Rostpusteln, die den *Stoffaustausch durch Diffusion ins Medium behindern*. Deshalb bildet sich lokal unter diesen Pusteln eine erhöhte Säurekonzentration und damit verbunden eine erhöhte Korrosion
- Korrosionsform: *Muldenfraß*

► **Hydrolyse** = Spaltung einer chemischen Verbindung unter Anlagerung eines Wassermoleküls.

► **Protolyse** = chemische Reaktionsart, die den Zerfall oder Abbau einer chemischen Verbindung unter Übertragung von Protonen bezeichnet.

Abbildung 6.13 beinhaltet eine zusammenfassende Darstellung über lochbildende Korrosionsmechanismen.

Einerseits bewirken örtliche Konzentrationsunterschiede von Anionen eine Potentialdifferenz mit der Folge charakteristischer Korrosionsformen. Andererseits können als Folge von Korrosionsreaktionen in oder an den Oberflächen Korrosionselemente erzeugt werden, die dann lokale Schädigungen verursachen. Für lochbildende Korrosion gibt es prinzipiell drei Arten:

- Muldenkorrosion
- Lochfraß
- Spaltkorrosion

⇒ Oberflächenzustand *aktiv* heißt: reaktionsfähiges Metall an der Oberfläche

⇒ Oberflächenzustand *passiv* heißt: Oxid- oder Deckschicht an der Oberfläche

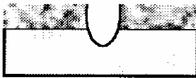
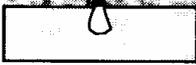
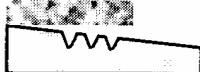
Mechanismen der lochbildenden Korrosion				
Modell	 Muldenkorrosion	 Lochkorrosion	 Spaltkorrosion	
Oberflächenzustand	aktiv	passiv	aktiv	passiv
Kritische Anionen	SO_4^{2-} ; Cl^- u.a.	Cl^- ; Br^-	SO_4^{2-} ; Cl^- u.a.	Cl^- ; Br^-
Startreaktion	mechanische Aktivierung	chemische Aktivierung	Belüftungselement	Halogenid-Adsorption
Folgereaktionen	Anionenmigration Hydrolyse	Anionenmigration Hydrolyse	Anionenmigration Hydrolyse	Anionenmigration Hydrolyse
Schaden	Muldenfraß	Lochfraß	Muldenfraß im Spalt	Lochfraß im Spalt

Abb. 6.13: Mechanismen der lochbildenden Korrosion

Chlor- und Brom-Ionen durchdringen die Oxidschichten meist leicht, die anderen weichen Anionen sind weniger aggressiv. Bei der mechanisch indizierten Korrosion durch Rissbildung (dann sind die Oberflächen ja jeweils aktiv) spielen jedoch auch die anderen Anionen wie Nitrate oder Sulfate eine wichtige Rolle.

7 Korrosion bei mechanischer Beanspruchung

Mechanisch beanspruchte Bauteile erfahren eine zum Teil erheblich höhere Korrosion.

Wir unterscheiden zwischen:

- *Spannungsrissskorrosion* \Rightarrow bei *statischer* mechanischer Beanspruchung
- *Schwingrissskorrosion* \Rightarrow bei *dynamischer* mechanischer Beanspruchung

Wie beschränken uns auf die Schwingrissskorrosion, weil sie Korrosionsvorgänge auf den meisten realen Bauteile beschreiben.

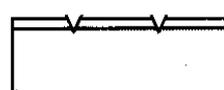
Mechanismus der Schwingungsrißkorrosion im aktiven und passiv			
	aktiv	passiv	
Oberflächenzustand			
Korrosion	gleichförmig 	lochförmig 	intermetallisch 
Kerbbildung			
Rißbildung			
Transkristalline Risse			

Abb. 7.1: Mechanismus der Schwingungsrißkorrosion

Zunächst betrachten wir in dieser Tabelle: die Grenzfälle der Schwingrissskorrosion für den aktiven Fall (ohne Korrosionsschutzschicht) und den passiven Fall (mit Korrosionsschutzschicht). Die ablaufenden Prozesse vom Korrosionsbeginn bis hin zur Rissausbildung sind in der Tabelle von oben nach unten dargestellt.

Aktive Oberfläche:

- Werkstoff wird sehr schnell angegriffen
- Korrosionsnarben wirken als Kerben, die die Schwingfestigkeit herabsetzen
- Vom Grund der Kerben wachsen viele transkristalline Risse in das Werkstück

Passive Oberfläche:

- Schwingfestigkeit wird kaum beeinflusst
- Kritisch nur, wenn örtlich in der Passivschicht durch Lochfraß Kerben erzeugt werden, die die Festigkeit ebenfalls deutlich herabsetzen
- Entstandene Risse sind mit Korrosionsprodukten gefüllt

Zu unterscheiden ist noch zwischen interkristalliner und transkristalliner Rissbildung, wobei zumeist transkristalline Risse auftreten:

- *Interkristallin*: Risse entlang Korn- oder Phasengrenzen (rechts in Bild 7.2)
- *Transkristallin*: Risse durch die Körner (links in Bild 7.2)

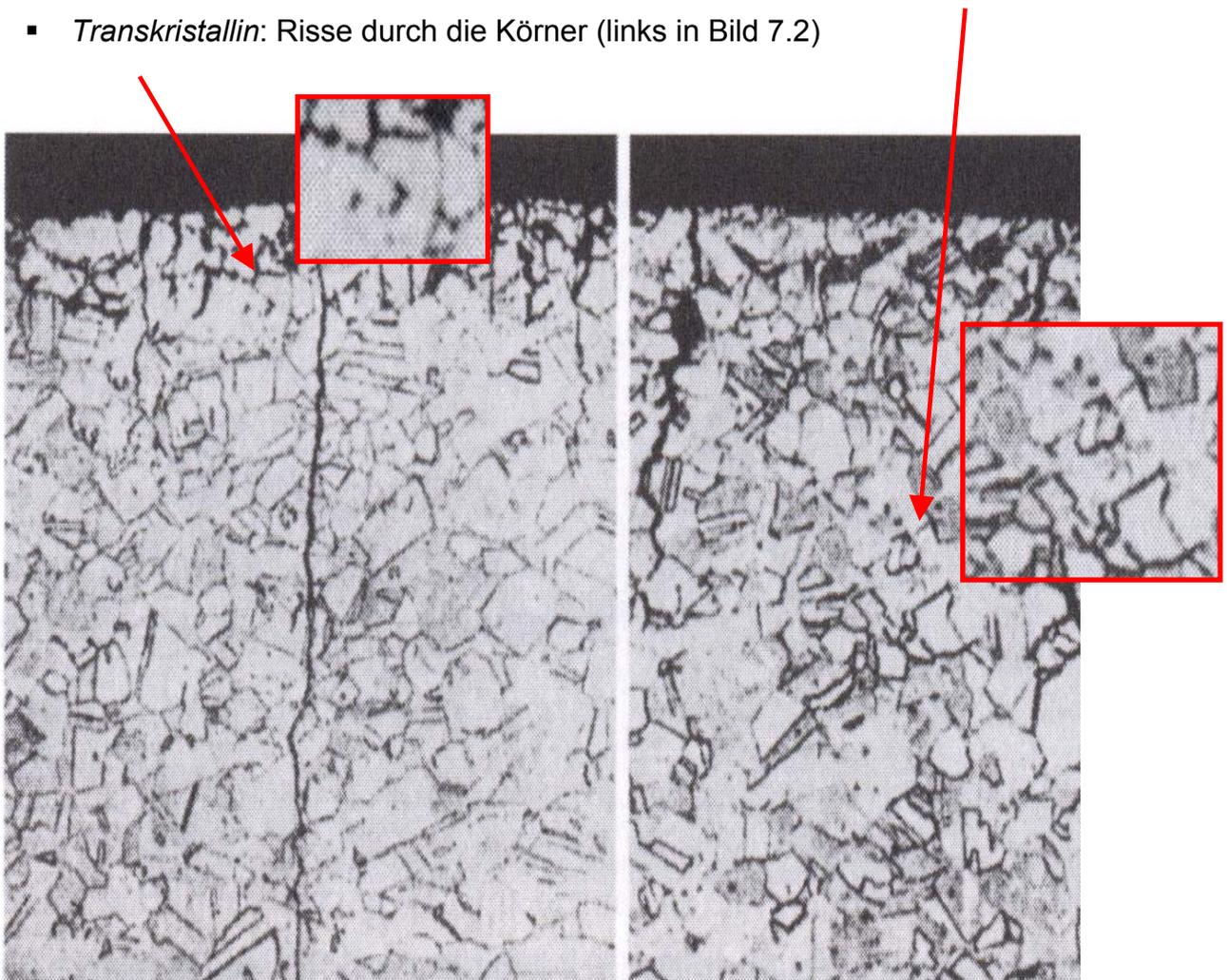


Abb. 7.2: Mikroskopische Aufnahme eines Gefüges mit transkristallinen Rissen (links) und interkristallinen Rissen (rechts)

Bei dynamischer und zusätzlicher chemischer Beanspruchung werden ca.

- 90% der Schäden durch Schwingungsbrüche und nur
- 10% durch Gewaltbrüche (Spannungsrisse) verursacht.

⇒ Für *Spannungsrisskorrosion* gibt es ein kritisches System bestehend aus

- Werkstoff
- Medium
- Beanspruchung

Das bedeutet: die drei Parameter ergeben ein bekanntes Parameterfeld, für jeden einzelnen Punkt in diesem Feld ist die Festigkeit bekannt.

⇒ Für *Schwingrisskorrosion* gibt es so etwas nicht, es gibt darüber hinaus keine kritischen Daten für

- Potential
- Temperatur
- Konzentration bestimmter Substanzen oder
- kritische Belastungshöhen

Die Beständigkeit gegen Schwingrisskorrosion wird gemessen durch die *Zeitschwingfestigkeit* in einem Wöhler-Versuch bei einer festgelegten Anzahl von Bruchlastspielen, z.B. typisch $2 \cdot 10^6$

► **Wöhlerversuch** = Ermittlung der Dauerfestigkeitswerte von Werkstoffen oder Bauteilen bei konst. Frequenz bzw. konst. Amplitude unter sinusförmiger Belastung.

- Für einzelne Proben eines Werkstoffes wird jeweils ermittelt, nach welcher Lastspielzahl (Schwingungszahl) sie zu Bruch geht.
- Stufenweise Erhöhung der Belastung (vorzugsweise jeweils mit einer oder mehreren neuen Proben)
- Für jeden Versuch wählt man eine konstante Frequenz oder konstante Amplitude
- Von niedrigen Belastungsstufen steigend durchschreitet man dabei die
 - *Dauerfestigkeit*
 - anschließend die *Zeitfestigkeit*
 - und schließlich die *Kurzzeitfestigkeit*.
- Für die Feststellung der Dauerfestigkeit wird eine "*Grenzlastspielzahl*" definiert, die mit etwa 10^7 (10 Millionen) Lastspielen für Stahlwerkstoffe (entspricht beim KFZ ca.

300.000 gefahrenen km), und mit 10^8 (100 Millionen) Lastwechseln für Leichtmetalle festgelegt ist

- Ergebnisse des Versuchs werden in einem Diagramm dargestellt: *Wöhlerlinie*

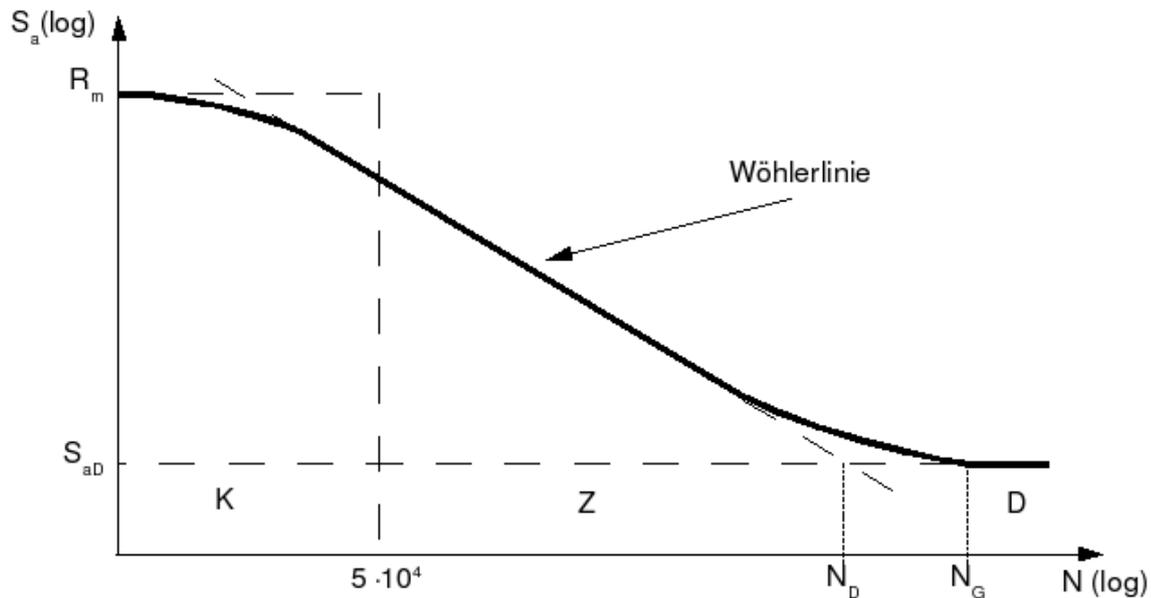


Abb. 7.3: Wissenschaftliche Darstellung der Wöhlerlinie

Üblicherweise wird im Wöhlerdiagramm die Nennspannungsamplitude S_a über der ertragbaren Schwingspielzahl N aufgetragen. Man findet im Diagramm:

- den Bereich der **Kurzzeitfestigkeit** bzw. Kurzzeitschwingfestigkeit K (auch LCF = Low-Cycle-Fatigue) unterhalb von 10^5 Schwingspielen,
- den Bereich der **Zeitfestigkeit** bzw. Zeitschwingfestigkeit Z zwischen ca. 10^5 und 10^6 Schwingspielen
- und den Bereich der **Dauerfestigkeit** D jenseits der Grenzlastspielzahl.

Unterhalb der Dauerfestigkeit S_{aD} kann ein Bauteil prinzipiell beliebig viele Schwingspiele ertragen (abhängig vom Werkstoff, einige Materialien, z.B. Aluminium, besitzen keine ausgeprägte Dauerfestigkeit). Belastungen oberhalb der Dauerfestigkeit bewirken ein Versagen des Bauteils nach einer bestimmten Zahl an Schwingspielen. Die Zahl der ertragenen Schwingspiele bis zum Bauteilausfall kann im Rahmen statistischer Genauigkeit mit Hilfe der Wöhlerlinie vorausgesagt werden.

Oft stellt es sich als wesentlich wirtschaftlicher heraus, Bauteile eher auf Kurzzeitfestigkeit auszulegen und dafür öfter einen Austausch vorzunehmen, als das Bauteil für Dauerfestigkeit auszulegen. Somit spart man Material und reduziert dadurch die Masse, was wiederum eine enorme Kraftstoffeinsparung mit sich bringt (beispielsweise in der Fahrzeugindustrie).

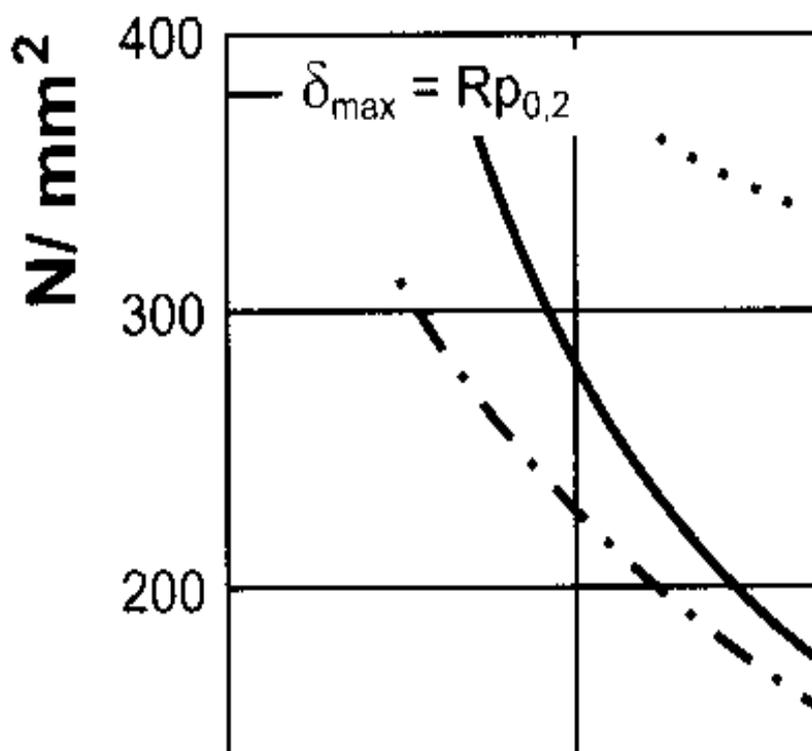


Abb. 7.4: Beispiel: Stahl X20Cr13 Wissenschaftliche Darstellung der Wöhlerlinie

In diesem Beispiel sind die Kurven der Wöhlerversuche an Stahl X20Cr13 mit jeweils 50Hz dargestellt:

- (1) geschliffene Probe an Luft bei 20°C,
- (2) durch Lochfraß vorgeschädigte Probe an Luft bei 20°C,
- (3) geschliffene Probe in O₂-gesättigter 22%-iger NaCl-Lösung mit pH=7 bei 80°C

Wir erkennen:

- ⇒ Unerhalb einer Last von 300 N/mm² ist die Probe (1) dauerhaft.
- ⇒ Probe (2) ist dauerhaft unterhalb einer Last von 100 N/mm².
- ⇒ Der kontinuierliche Angriff durch die NaCl-Lösung bei Probe (3) sorgt dafür, dass keine Dauerfestigkeit erreicht wird (Die Kurve geht nicht in Sättigung).

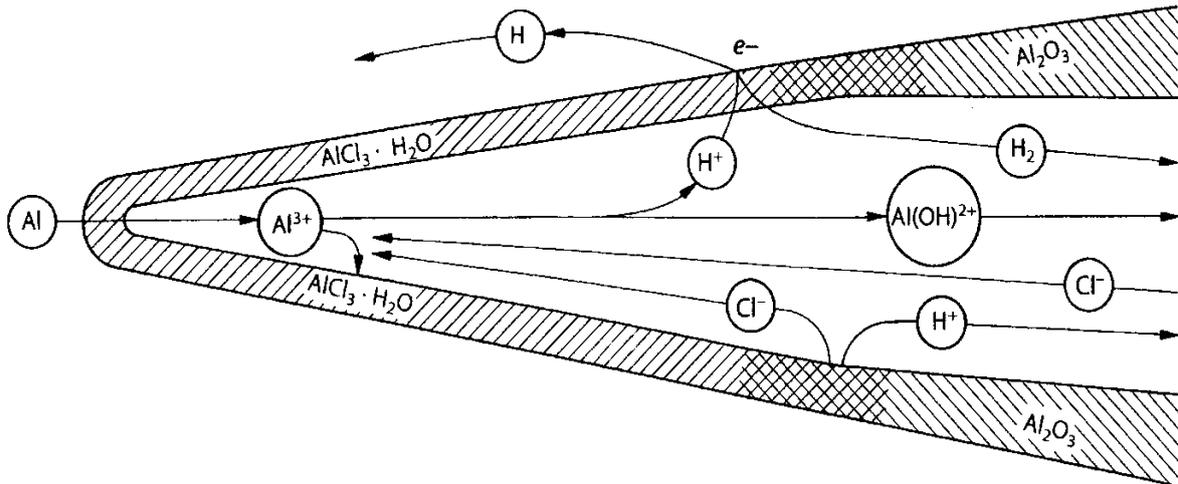


Abb. 7.5: Beispiel: gehärtetes AlZnMg3

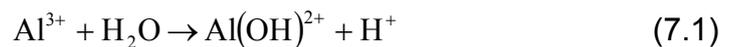
Wie die Korrosion in einem Riss aussieht, kann man nur schwer beschreiben. Dazu gibt es viele Mechanismen und viele Modelle, die jeweils abhängen von:

- Material des Werkstücks
- Temperatur
- Korrosiver Lösung
- (Schwingender) Belastungsanzahl
- (Schwingender) Belastungshöhe
- Potential des Werkstücks

Das obige Bild zeigt gehärtetes AlZnMg3, wobei folgende Annahmen gelten:

- (a) Risspitze aktiv
- (b) Rissflanken passiviert durch Oxid

An der Spitze wird hydratisiertes $AlCl_3$ gebildet. Die Wasserstoffentwicklung in der Lösung sorgt für die Ansäuerung des Elektrolyten in der Risspitze durch Hydrolyse der anodisch gelösten Al-Ionen:



Die H^+ -Ionen werden teilweise im Metall gelöst und sorgen durch die bekannte **Wasserstoffversprödung** für den Fortschritt des Risses. Diese Wasserstoffversprödung ist in diesem Fall der wesentliche Mechanismus zum Rissvortrieb.

In diesem letzten Beispiel (Abbildung 7.6) sieht man 4 Wöhlerversuche eines realen Aluminiumbauteils unter Korrosionseinfluss einer 3%-igen NaCl-Lösung bei Raumtemperatur. Klar ist, dass uneloxiertes und unkorrodiertes Aluminium die höchste Lebensdauer besitzt. Zu sehen ist aber auch, dass erstaunlicherweise das eloxierte Aluminium ohne Korrosion eine deutlich geringere Lebensdauer aufweist als das uneloxierte korrodierte Aluminium. Grund dafür ist ein Pinning von Anrissen bei einer Eloxalschicht, weil diese spröde und weniger beweglich ist als der unterliegende Al-Werkstoff.

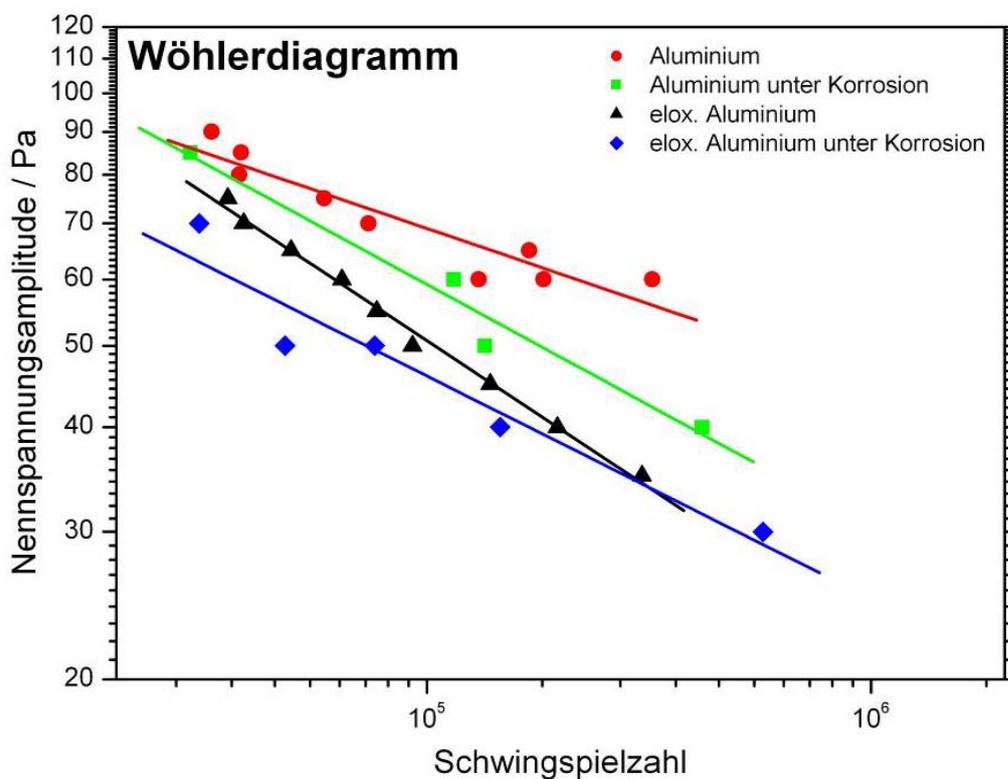


Abb. 7.6: Beispiel: eloxiertes Aluminium

8 Atmosphärische Gase

Die Chemie der Atmosphäre ist sehr komplex und muss rund 2000 chemische Spezies und deren jeweiligen Wechselwirkungen beschreiben. Dazu kommen noch photochemische Reaktionen, die eine wichtige Rolle bei vielen Reaktionen spielen. Allerdings sind nicht alle dieser Gase relevant bei der atmosphärischen Korrosion. Wir betrachten hier nur eine relativ kleine Anzahl korrosionsrelevanter Gase. Sinnvoll ist es auch, die korrosiven Gase und von ihnen angegriffene Materialien gemeinsam aufzustellen und zu betrachten, wie es Abbildung 8.1 dargestellt wird:

Corrodant	Silber	Blech		Kupfer		Nickel		Zinn	Stahl		Gestein		
	Aluminium	Al	Brass	Bronze	Eisen	Blei	Lot	Zink	Stone				
$\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$	L			L	M	L	M			M	M		
$\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$	M	L	L	L	M	L	L	L	L	L	L		
$\text{NO}_2/\text{NO}_3^-$	N	L	M	M	M	M	M	L	M	M	M	L	
H_2S	H	L	M	M	H	L	L	L	L	L	L	L	
$\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$	L	M	H	H	H	H	H	M	L	M	H	H	H
HCl/Cl^-	M	H	M	M	M	H	M	M	M	M	H	M	L
$\text{RCOOH}/\text{COOH}^-$	L	L	M	M	M	M	M	H	L	L	M	M	
O_3	M	N	M	M	M	M	M	M	L	L	M	M	M

H = high sensitivity, M = moderate sensitivity, L = low sensitivity, N = no sensitivity.
An unfilled location indicates that no experimental assessments are known to have been performed.

Abb. 8.1: Anfälligkeit von Materialien auf atmosphärische Gase

Es sind 8 wesentliche Korrosionsgase sowie 13 relevante Korrosionsträger zu erkennen. Die Abkürzungen bedeuten:

- H - hohe Empfindlichkeit
- M - moderate Empfindlichkeit
- L - geringe Empfindlichkeit
- N - keine Empfindlichkeit
- ROOH - Organische Säuren und deren Reste

Das aufgeführte Material „Bronze“ besteht aus 80-90% Kupfer und 10-20% Zinn; mit „Lot“ ist Lotmetall in eutektischer Legierung gemeint.

► **Eutektikum** = Legierung mit dem niedrigsten Schmelzpunkt aller Mischungsverhältnisse aus denselben Bestandteilen

Wie man sieht, sind nicht alle Korrodanten kritisch. Beispielsweise ist H₂S sehr kritisch für Silber (Ag) und Kupfer (Cu), dagegen aber völlig unkritisch für Aluminium (Al), Nickel (Ni), Blei (Pb), Lot, Stahl und Zink (Zn).

Insgesamt gibt es also 14 kritische Kombinationen mit hoher Korrosionsempfindlichkeit.

Im Folgenden soll nun geklärt werden, woher diese korrosiven Gase stammen.

Dazu wird zunächst die mittlere Konzentration der korrosiven Gase in der Atmosphäre betrachtet, Details dazu werden gleich noch erläutert.

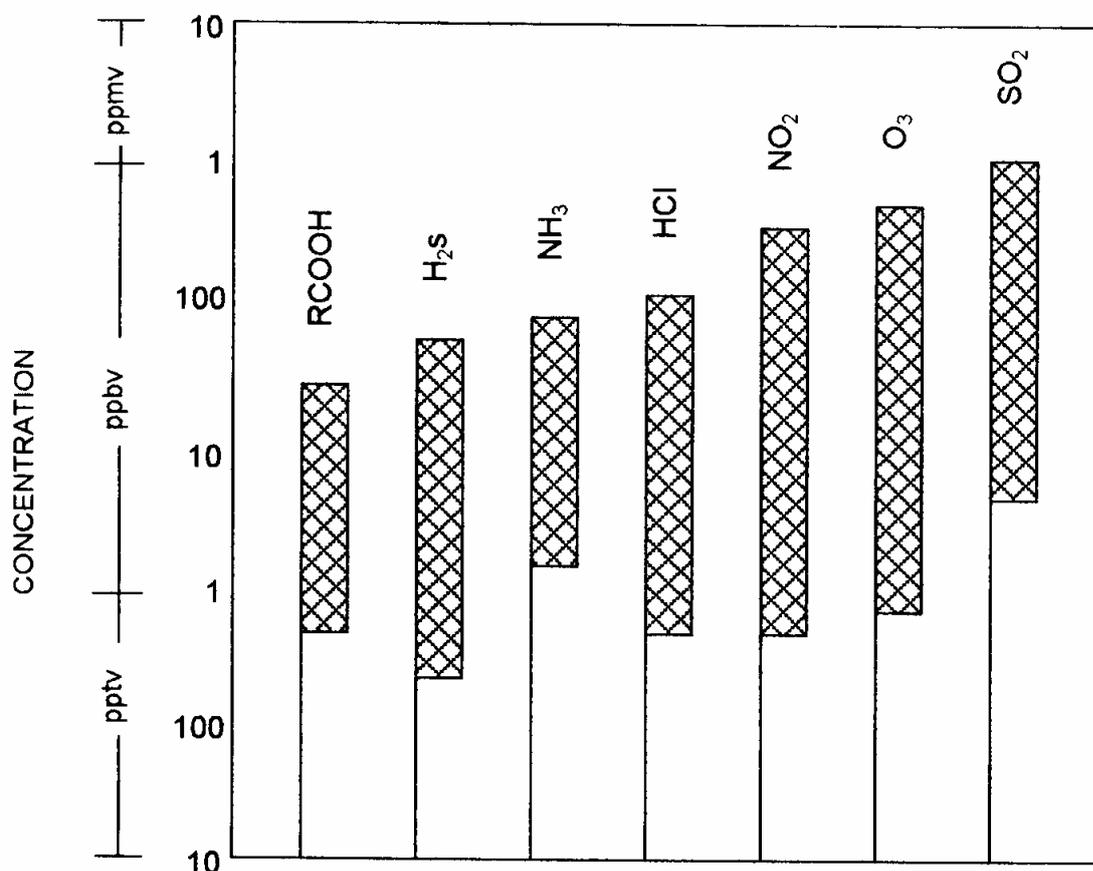


Abb. 8.2: Konzentration der besonders korrosiven Gase in der Atmosphäre

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

- ⇒ „ppm“ = „parts per million“, pro Million (10^{-6})
- ⇒ „ppb“ = „parts per billion“, pro Milliarde (10^{-9})
- ⇒ „ppt“ = „parts per trillion“, pro Billion (10^{-12})

das angehängte „v“ (z.B. ppmv) bedeutet „bezogen auf das Volumen“

Kohlenstoffdioxid (CO₂):

	Flux (Pg Cyr ⁻¹)*
<i>Sources, natural</i>	
Vegetative decay	110
Volatilization from oceans	90
<i>Sources, anthropogenic</i>	
Fossil fuel combustion and cement manufacture	5.5
Land-use change	1.6
Total sources	207.1
<i>Sinks</i>	
Terrestrial vegetation uptake	111.8
Ocean uptake	92.0
Accumulation in the atmosphere	3.3
Total sinks	207.1

Abb. 8.3: Quellen und Senken von CO₂

CO₂ ist ein *natürlicher Bestandteil der Atmosphäre* und wird von der Vegetation bei der Photosynthese absorbiert. Zum Teil wird es auch wieder in die Atmosphäre abgegeben durch verrottendes Laub im Herbst, sowie durch zyklische Vorgänge der Ozeane, die bei Erwärmung CO₂ aufnehmen und bei Abkühlung CO₂ abgeben. CO₂ ist ein wesentliches anthropogenes Gas, ist aber *unreaktiv* und hat eine *lange atmosphärische Lebenszeit*. Die zeitlich und räumlich gemittelte Konzentration beträgt rund 500 ppmv, wie in Abbildung 8.2 zu sehen. Tabelle 8.3 zeigt einen typischen Jahresumsatz von ca. $2 \cdot 10^{17}$ g CO₂ pro Jahr. Der anthropogene Anteil am CO₂-„Flux“ (Umsatz) macht lediglich rund 3% des natürlichen Flux aus, wird jedoch nicht vollständig ausgeglichen durch die natürlichen Aufnahmen in der Vegetation und den Ozeanen. Die Folge ist der Anstieg der mittleren CO₂-Konzentration in der Atmosphäre um rund 0.5% pro Jahr (siehe Tabelle: $3,3 \cdot 10^{15}$ g CO₂ pro Jahr).

- Zu beobachten ist auch eine räumliche Verteilung der CO₂-Konzentration im Bereich der Industrienationen Nordamerika, Europa und Japan.
- CO₂ wird *vom Wasser adsorbiert* und teilweise zum Karbonat-Ion umgesetzt:



Zukünftig wird der CO₂-Anteil in der Atmosphäre ansteigen und möglicherweise für einen Treibhauseffekt sorgen. Vom Standpunkt der Korrosion aus ist dieser Anstieg nicht kritisch, weil die

- Anstiegsrate klein ist und
- der Einfluss von CO₂ auf die Korrosion nicht sehr dramatisch ist.

Ozon (O₃):

Die meisten gasförmigen Transformationen in der Atmosphäre sind entweder vom Hydroxyl-Radikal OH⁻ oder vom Ozon-Molekül O₃ verursacht. Ozon hat

- weder direkte natürliche noch anthropogene Quellen,
- sondern wird durch photochemische Reaktionen erzeugt.

Der wesentliche Reaktionspfad ist die Photolyse von Stickstoffdioxid (NO₂) gefolgt von der Reaktion mit molekularem Sauerstoff:



- Ozon ist seinerseits empfindlich gegenüber ultravioletter Strahlung, durch die wiederum O-Atome erzeugt werden, die mit Wasser zu Hydroxyl-Radikalen reagieren:



⇒ H₂O₂ und OH sind sehr reaktiv und reagieren prompt mit einem großen Teil der atmosphärischen Gase. Ihre Konzentration ist deshalb äußerst gering.

- O₃ reagiert kaum mit anderen atmosphärischen Gasen
- ist nur schwach löslich in Wasser
- zeigt deshalb eine messbare *Konzentration*:
Im Smog (= **s**moke and **f**og) erreicht O₃ eine photochemisch induzierte Konzentration von (300-500) ppbv. Aber ein *kleiner Anteil von gelöstem O₃* findet sich dennoch in jedem Wassertropfen. Als Folge der zunehmenden Stickoxid-Konzentration in der Atmosphäre nimmt auch die Ozon-Konzentration kontinuierlich zu.

Ammoniak (NH₃):

	Flux (Tg N yr ⁻¹)*
<i>Sources, natural</i>	
Sea surface	8.2
Ecosystems	2.4
Wild animals	0.1
<i>Sources, anthropogenic</i>	
Domestic animals	21.6
Synthetic fertilizer	9.0
Biomass burning	5.7
Human excrement	2.6
Croplands	3.6
Industry	0.2
Fossil fuel combustion	0.1
Total sources	53.5
<i>Sinks</i>	
NH ₄ ⁺ conversion on aerosol particles	24.9
Dry deposition	14.8
Wet deposition	7.0
NH ₄ ⁺ conversion on cloud droplets	4.6
Reaction with OH·	2.2
Total sinks	53.5

Abb. 8.4: Quellen und Senken von NH₃

Ammoniak ist das einzigste wesentliche basische atmosphärische Gas. ⇒ Es ist deshalb wichtig für das Gleichgewicht in Anwesenheit von sauren atmosphärischen Gasen. Es stammt im Wesentlichen aus anthropogenen Quellen, vor allem Viehzucht (siehe obige Abbildung), lediglich ca. 20% haben natürlichen Ursprung.

- NH₃ ist sehr *wasserlöslich* und wird daher effizient von wasserbedeckten Aerosolen und Regentropfen absorbiert; die Planetenoberfläche absorbiert Ammoniak trocken. Des Weiteren reagiert es zum Teil mit OH⁻, was den Anteil in der Atmosphäre senkt.
- Die *Konzentration von Ammoniak variiert stark* und liegt im Bereich von 50 ppbv. Zukünftig sind keine wesentlichen Änderungen der Ammoniak-Konzentration zu erwarten.

Stickstoffdioxid (NO₂):

	Flux (Tg N yr ⁻¹)
<i>Sources, natural</i>	
Lightning	5–10
Biogenic emission	1–7
<i>Sources, anthropogenic</i>	
Fossil fuel combustion	21
Biomass burning	9
Fertilized soil	2
Industrial processes	<1
Total sources	38–49
<i>Sinks</i>	
Reaction with OH·	38–49

Abb. 8.5: Quellen und Senken von NO₂

Hauptquelle des NO₂ ist die Hochtemperaturverbrennung (dabei NO-Erzeugung) gefolgt von der sofortigen Reaktion mit O₃ aus der Atmosphäre:



Besonders wichtig sind dabei die Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Biomasse. Darüber hinaus produzieren auch Blitze („lightning“) und Böden („fertilized soil“) NO₂. Weil die *wesentliche anthropogenen Quellen die selben wie beim CO₂* sind, gibt es auch hier eine räumliche Verteilung.

- Die *Konzentrationen* sind besonderes hoch in den Bereichen der *Industriestaaten*. Dort erreichen die Konzentrationen typischerweise 300 ppbv.
- NO₂ ist *unlöslich in Wasser*, spielt also in Aerosolen und in Wassertropfen keine Rolle. Die einzige mögliche Senke ist die Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen, die zur Produktion von Salpetersäure führt: *)



*) M bezeichnet ein beliebiges drittes Molekül der umgebenden Atmosphäre, das die Überschussenergie abführt in Form kinetischer Energie.

Hydrosulfid (H₂S):

- H₂S ist das Produkt *der anaeroben Zersetzung* von schwefelhaltigen organischen Substanzen. Die Quellen sind *natürlich und anthropogen* (zum Beispiel in der Landwirtschaft). Der komplette weltweite Umsatz beträgt 70-80·10⁹ g H₂S / Jahr, ist also deutlich geringer als die anderen Gase (vergleiche Abbildung 8.2).
- H₂S ist *wasserlöslich*. Die wesentliche Route der Korrosion durch H₂S ist dessen Lösung in Wasser (Aerosole, Nebeltropfen) gefolgt von der Dissoziation:



- HS⁻ ist dann der Reaktionspartner bei der Korrosion.

Schwefeldioxid (SO₂):

	Flux (TgSyr ⁻¹)
<hr/>	
<i>Sources, natural</i>	
Volcanoes	9 (variable)
<i>Sources, anthropogenic</i>	
Fossil fuel combustion	60
Industry (smelter)	5
Biomass burning	2
Total sources	76
<i>Sinks</i>	
Dry deposition	35
SO ₄ ²⁻ conversion on aerosol particles	30
Reaction with OH·	11
Wet deposition	<1
Total sinks	76
<hr/>	

Abb. 8.6: Quellen und Senken von SO₂

SO₂ ist die wahrscheinlich wichtigste Komponente bei der atmosphärischen Korrosion. Es wird gebildet bei der Verbrennung aller fossilen Brennstoffe sowie bei fast allen Metall-Schmelzprozessen. Es ist *fast ausschließlich anthropogen* (67 von 76)·10¹² g/Jahr).

Viele Metalle treten in natürlicher Form als Sulfide auf, die erst beim Schmelzen bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffbeigabe gelöst werden:



- Wie bei CO_2 und NO_2 ist SO_2 *räumlich* verteilt. Im Gegensatz dazu ist SO_2 jedoch *einfach zu binden*.
- SO_2 ist *mittelmäßig löslich in Wasser*. Deshalb ist ein signifikanter Anteil des Luft- SO_2 in Aerosol-Partikeln gebunden. Dabei wird es in Sulfat oxidiert:



- Weitere Prozesse laufen auf Oberflächen ab:



Dabei bildet sich Schwefelsäure, die im Wasser sehr schnell dissoziiert und das hoch-reaktive Sulfat-Ion freisetzt.

- Die typischen SO_2 -Konzentrationen sind sehr lokal. Die Abbildung 8.7 zeigt die Verteilungen in mehreren Städten in $\mu g/m^3$. Der relative Anteil kann dabei aus der Dichte der Luft berechnet werden: $1,2 \text{ g/l} = 1,2 \text{ kg/m}^3$

$$\rightarrow \text{relativer Anteil: } \frac{10^{-7} \text{ kg/m}^3}{1,2 \text{ kg/m}^3} = \frac{100 \mu g/m^3}{1,2 \text{ kg/m}^3} = 8,3 \cdot 10^{-5} = 83 \text{ ppbv}$$

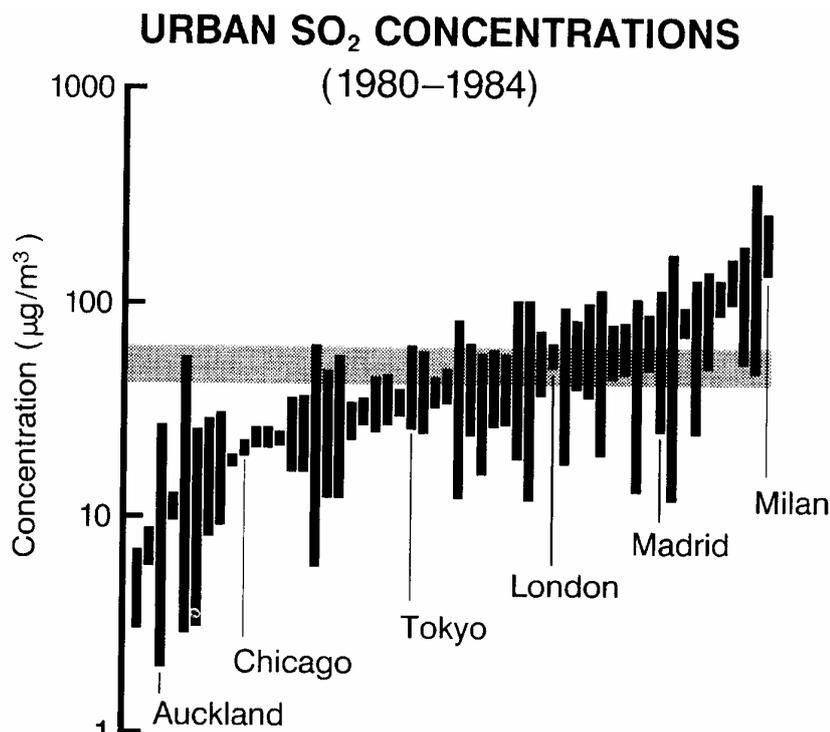


Abb. 8.7: Lokale Konzentrationen von SO_2

Hydrogenchlorid (HCL):

	Flux (Tg Cl yr ⁻¹)
<i>Sources, natural</i>	
Volcanoes	2.0
<i>Sources, anthropogenic</i>	
Sea salt dechlorination	50.0
Fossil fuel combustion	4.6
Biomass burning	2.5
Incineration	2.0
Transport from stratosphere	2.0
Total sources	63.1
<i>Sinks</i>	
Surface deposition	63.1

Abb. 8.8: Lokale Konzentrationen von HCl

HCl in der Atmosphäre wird fast ausschließlich durch die Dechlorisierung von Meersalz-Partikeln bewirkt, die durch die Luft befördert werden. Durch die Anlagerung von starken Säuren aus der Atmosphäre (Salpetersäure oder Schwefelsäure) wird gasförmiges HCl erzeugt:



- Weil diese beiden Säuren in industrielle Umgebungen erzeugt werden, ist die *HCl-Konzentration* in den *industriellen Gegenden* am größten, auch wenn sie weit weg vom Meer sind. Die typische Konzentration liegt bei 10 ppbv.
- HCl ist leicht wasserlöslich und dissoziiert prompt:



Organische Säuren (Ameisensäure, Essigsäure):

Ameisensäure (HCOOH) und Essigsäure (CH₃COOH), die einfachsten und am häufigsten vertretenen organischen Säuren, sind korrosiv auf manchen Metallen, wie z.B. auf Blei (vergleiche Abbildung 8.1).

- Diese Säuren stammen aus:
 - technologischen Prozessen
 - unvollständiger Verbrennung von organischem Material
 - photochemischen Reaktionen in Nebeln
 - frisch geschnittenem Holz
- Globale oder regionale *Konzentrationsdaten* sind kaum verfügbar. Die typischen Konzentrationen liegen zwischen 1 ppbv und 10 ppbv.
- Die organischen Säuren sind *wasserlöslich* und werden dort teilweise dissoziiert ⇨
Beispiel Ameisensäure:



Die meisten der genannten Gase werden also im Wasser gelöst!



Dieses Wasser erreicht *in Tropfenform* die Oberfläche von Materialien als

- Regen
- Nebel
- Schnee
- Wolke
- Tau



Diese Wassertropfen bringen so die reaktiven Spezies an die Oberflächen und sorgen für Korrosion.

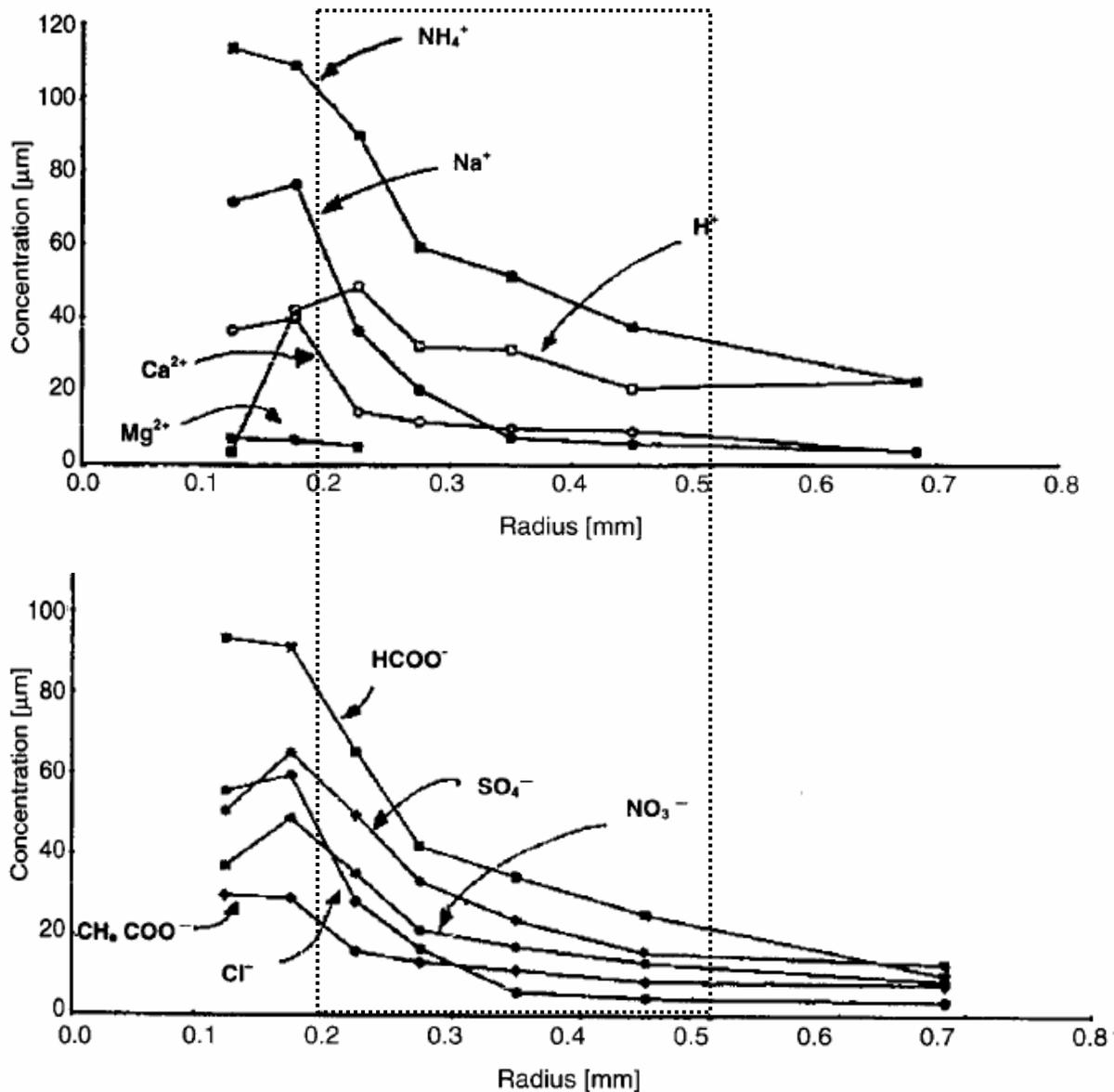


Abb. 8.9: Konzentration der Gase in Abhängigkeit von der Tropfengröße

Zu sehen hier sind jeweils die Konzentrationen der beschriebenen Gase in den Wassertropfen als Funktion ihrer Größe.

Mit zunehmender Größe nimmt die Konzentration ab, weil die Oberfläche der Partikel verantwortlich ist für die Einlagerung. Sie ist eine Funktion von r^2 (r =Radius). Ihr Volumen ist aber eine Funktion von r^3 .

⇒ Die Konzentration nimmt also mit $\frac{r^2}{r^3} = \frac{1}{r}$ ab.

Regentropfen haben eine *typische Größe zwischen 0,2 mm und 0,5 mm*. Aber unabhängig von der Größe sind die meisten reaktiven Komponenten der Atmosphäre in allen Tropfen vorhanden. Die Inhalte der Tropfen variieren natürlich stark vom Ort.

9 Atmosphärische Partikel

► Wiederholung: **Aerosole** ist die Sammelbezeichnung für die in Gasen mitschwebenden, feinst verteilten (dispergierten), festen und flüssigen Teilchen (Schwebstoffe).

Typische Beispiele sind die Bestandteile des Nebels (Wassertröpfchen) oder des Staubes (Feststoffe).

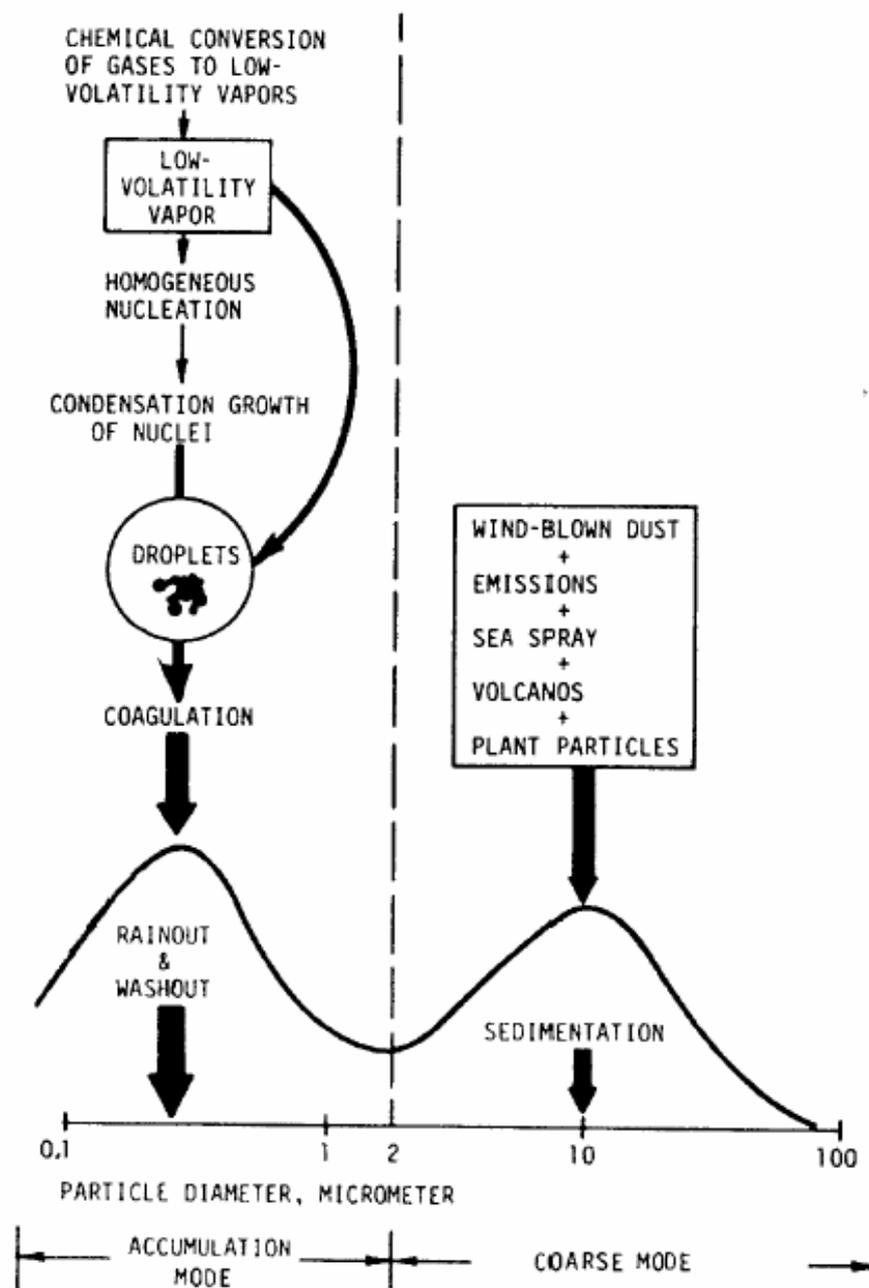


Abb. 9.1: Entstehung von Aerosolen

Aerosole entstehen auf zwei möglichen Wegen (siehe Abbildung 9.1):

Linke Spalte – Akkumulation:

- Kondensation der weniger flüchtigen Gaskomponenten und
 - Bildung von kleinen homogenen Keimen und deren Kondensation
oder
Kondensation der weniger flüchtigen Gaskomponenten auf
atmosphärischen Wassertropfen
 - Koaleszenz dieser Fein-Partikel zu größeren Partikeln
- } ~ 0,1...1µm

Rechte Spalte – Direkterzeugung von Grobpartikeln:

- Produktion von Aerosolen durch verschiedene mechanische Prozesse
 - Staub
 - industrielle Emission
 - Meerpartikel
 - Vulkane
 - Kraftwerke
 - Diese Prozesse erzeugen Partikel mit typische Größen von 10 µm
- } (1)

Die Anzahl der auf diese Weise erzeugten Aerosole ist abhängig von ihrer jeweiligen Größe, wie Abbildung 9.2 zeigt. Zu sehen ist hier die Partikelgrößenverteilung für städtische (urban) und ländliche (rural) Gegenden. Die Anzahl der Partikel aus der Akkumulation ist um Größenordnungen größer, das Volumen in den beiden Partikel-Klassen ist jedoch vergleichbar, da das Volumen von r^3 abhängt.

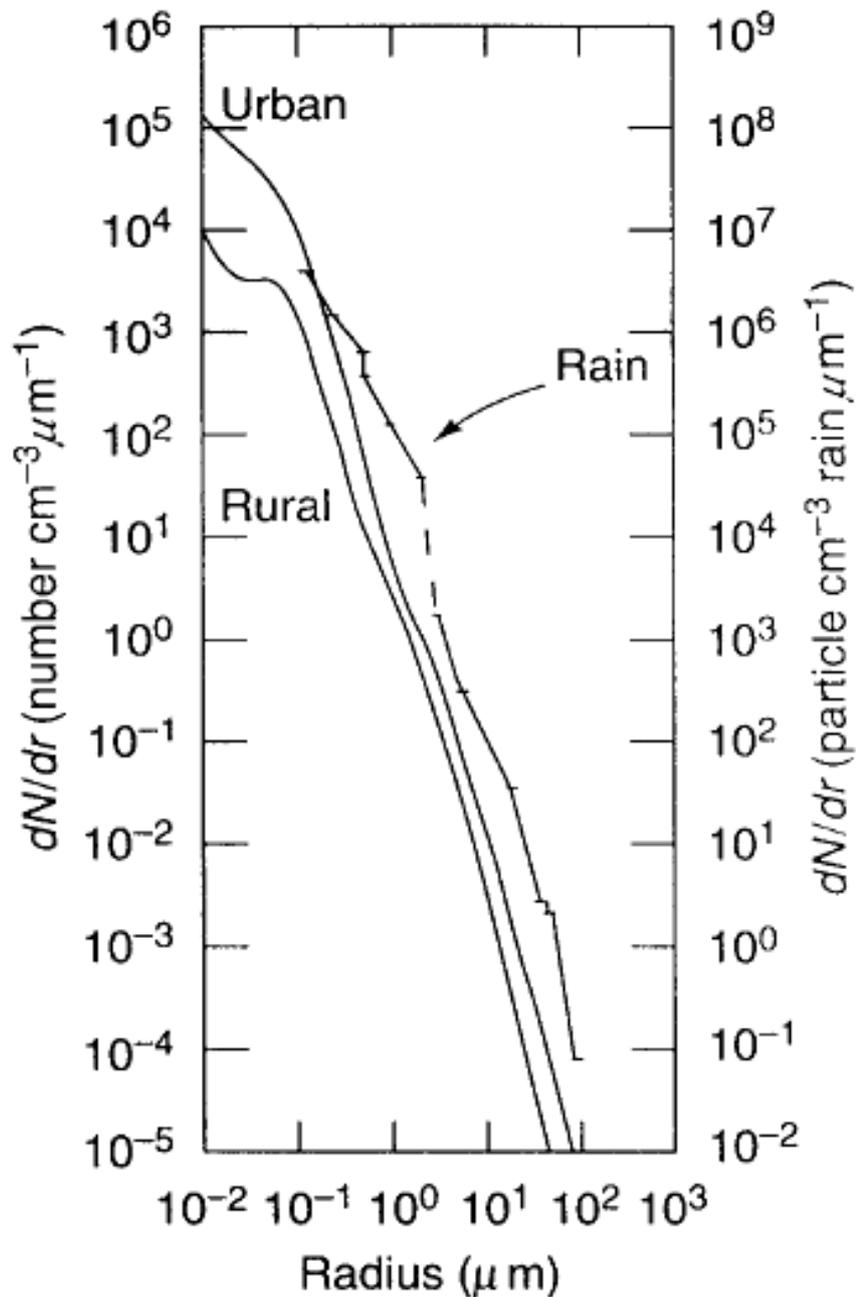


Abb. 9.2: Anzahl der erzeugten Aerosol-Partikel in Abhängigkeit von ihrer Größe

Kleine Partikel haben eine geringe Sinkgeschwindigkeit und werden deshalb mit den Luftströmungen weit verteilt. Große Partikel haben eine größere Sinkgeschwindigkeit in der Atmosphäre und ihre Verteilung ist deshalb lokal.

Das nachfolgende Bild (Abbildung 9.3) zeigt die Sinkgeschwindigkeit als Funktion der Aerosolgröße. Partikel unterhalb Größen von rund 1 μm haben eine so geringe Sinkgeschwindigkeit, dass ihre Aufenthaltsdauer in der Luft sehr groß ist.

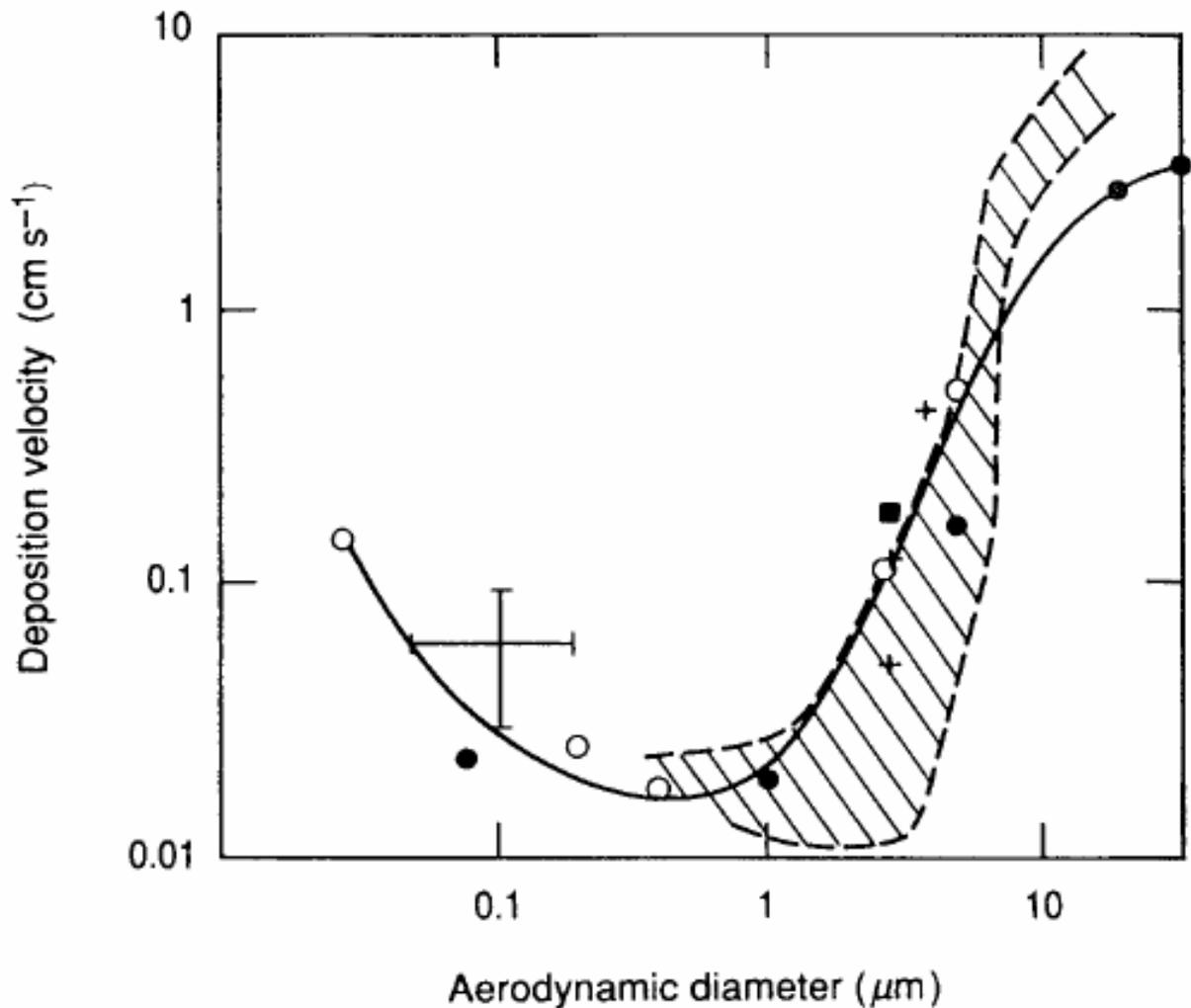


Abb. 9.3: Sinkgeschwindigkeit von Aerosolen in Abhängigkeit vom Durchmesser

Beispielrechnung:

- Aerosol mit Durchmesser 1 μm
- Sinkgeschwindigkeit 0,02 cm/s
- Erzeugt in einer Höhe von 2000 m
- Frage: Sinkzeit T bis zum Erdboden?

$$T = \frac{2000 \text{ m}}{0,02 \frac{\text{cm}}{\text{s}}} = \frac{2 \cdot 10^3 \text{ m}}{2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{m}}{\text{s}}} = 1 \cdot 10^7 \text{ s} = \frac{1 \cdot 10^7 \text{ s}}{86.400 \frac{\text{s}}{\text{d}}} \approx 116 \text{ d}$$

⇒ $T \approx 116$ Tage

Warum nimmt die Sinkgeschwindigkeit aber bei sehr kleinen Partikeln wieder zu (siehe Grafik: bei Partikeln kleiner als 0,1 μm)? Bei kleinen Partikeln ist die Wahrscheinlichkeit der Akkumulation entsprechend höher, so dass sie den Boden nicht erreichen.

Die für die Korrosion wesentlichen ionischen Spezies, die im letzten Kapitel behandelt wurden, finden sich *in den Aerosol-Partikeln*:

- Karbonat CO_3^{2-}
 - Chlorid Cl^-
 - Ammonium NH_3
 - Sulfat SO_4^{2-}
 - Ion der Ameisensäure COOH^-
 - Ion der Essigsäure CH_3COO^-
 - Wasserstoff-Ion H^+
- } Teile von Aerosolen

Aerosol-Partikel sind chemische Mixturen aus allen diesen (und weiteren) Komponenten. In der Regel werden

- *grobe Partikel* ($\geq 1\mu\text{m}$) von direkten Quellen erzeugt (z.B. Kraftwerke, Schornsteine, etc.) und
- *kleine Partikel* ($\leq 1\mu\text{m}$) von indirekten Quellen durch Akkumulation erzeugt.

In Abbildung 9.4 sind **natürliche** direkte und indirekte Aerosol-Quellen zu sehen:

- Bodestaub
- Meersalz
- Biologische Partikel
- Vulkan-Emissionen
- Sulfate aus natürlichen Vorstufen
- Material aus biogenen flüchtigen organischen Komponenten
(= volatile organic compounds = VOC)
(biogen = biologischen oder organischen Ursprungs)

⇒ Wesentliche Quellen sind also vor allem der *Bodestaub* und das *Meersalz*, welche in der Summe bereits 91,5% ausmachen.

Source	Flux (Tg/yr)
<i>Direct</i>	
Soil dust	1500
Sea salt	1300
Biological debris	50
Volcanic dust	33
<i>Indirect</i>	
Sulfates from natural precursors	102
Organic matter from biogenic VOC	55
Nitrates from NO _x	22

Abb. 9.4: Natürliche Quellen von Aerosolen

Die **anthropogenen** direkten und indirekten Aerosol-Quellen sind Abbildung 9.5 zu entnehmen:

- Industriestaub
- Ruß aus der Verbrennung fossiler Materialien
- Ruß aus der Biogasverbrennung
- Sulfate erzeugt aus SO₂ (im vorigen Kapitel behandelt)
- Gase aus der Biogasverbrennung
- Nitrate erzeugt aus NO_x (im vorigen Kapitel behandelt)

Source	Flux (Tg/yr)
<i>Direct</i>	
Industrial dust	100
Soot from fossil fuels	8
Soot from biomass combustion	5
<i>Indirect</i>	
Sulfates from SO ₂	140
Biomass burning	80
Nitrates from NO _x	36

Abb. 9.5: Anthropogene Quellen von Aerosolen

In der Summe werden aus *natürlichen und anthropogenen Quellen* $3381 \cdot 10^{12}$ g/Jahr $\approx 3,4 \cdot 10^9$ Tonnen/Jahr Aerosole in der Atmosphäre umgesetzt. Sie teilen sich so auf:

- | | | | |
|--|-------|---|-------|
| ▪ Direkte Aerosole aus natürlichen Quellen | 83,8% | } | 89,1% |
| ▪ Indirekte Aerosole aus natürlichen Quellen | 5,3% | | |
| ▪ Direkte Aerosole aus anthropogenen Quellen | 3,3% | } | 10,9% |
| ▪ Indirekte Aerosole aus anthropogenen Quellen | 7,6% | | |

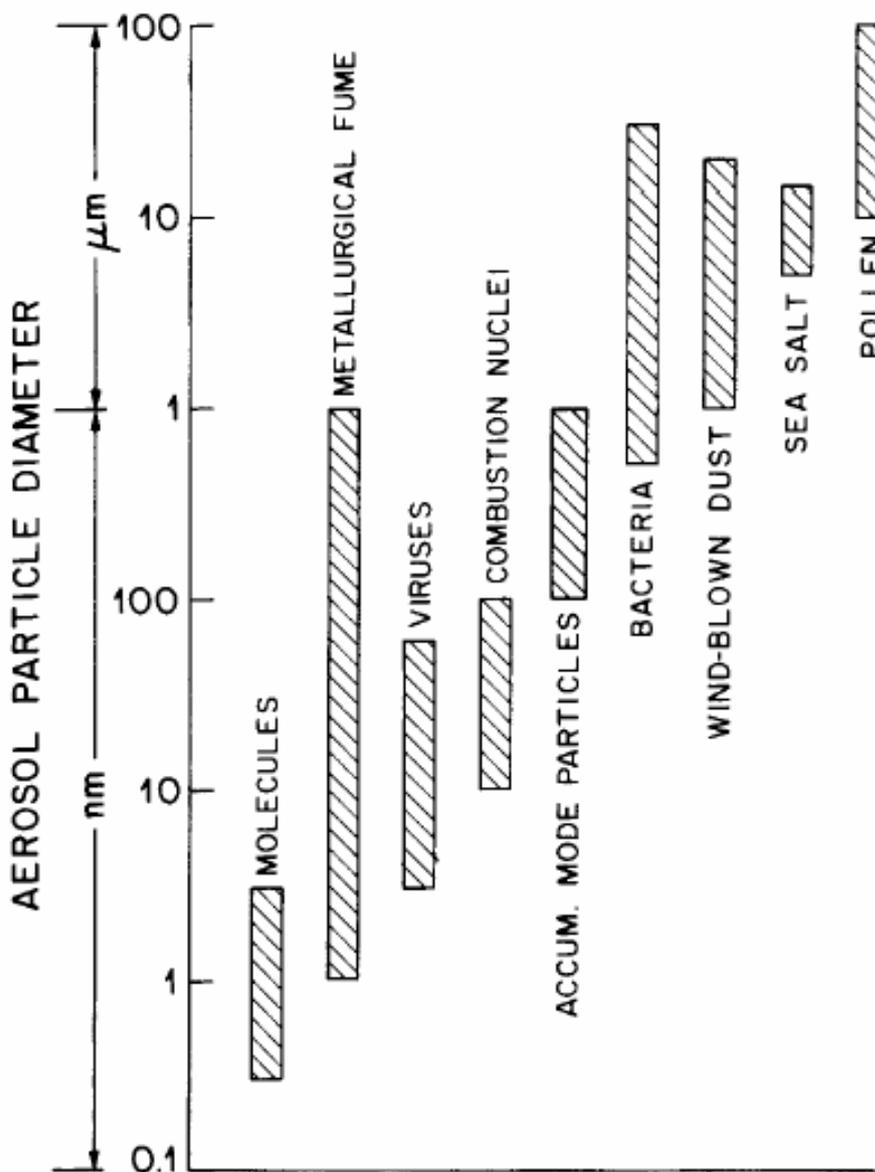


Abb. 9.6: Typische Aerosolgrößen

In Abbildung 9.6 sind die typischen Aerosol-Größen einiger Typen miteinander verglichen. Wir finden:

○ Moleküle	ca. 1 nm
○ Rauch aus Metallherstellung	1 nm bis 1 μm
○ Viren	5 nm bis 100 nm
○ Partikel aus der Verbrennung	10 nm bis 100 nm
○ Akkumulierte Aerosole	100 nm bis 1 μm
○ Bakterien	500 nm bis 50 μm
○ Staub	1 μm bis 40 μm
○ Meersalz	5 μm bis 20 μm
○ Pollen	10 μm bis 100 μm

Die Aerosole weisen eine Vielzahl komplexer physikalischer und chemischer Reaktionen und Eigenschaften auf.

Die wesentliche Eigenschaft aller Aerosole ist die Wasseraufnahme aus der Atmosphäre, bei der sich die Partikel zu hoch konzentrierten Tropfen verändern.

Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 90% hat ein typisches Aerosolpartikel einen 1,5-fach größeren Durchmesser, das bedeutet ein rund 3,4-faches Volumen.

⇒ Aerosole sammeln aus der umgebenden Atmosphäre also

- Wasser
- andere Aerosole
- Gase

auf und bilden mit diesen chemisch komplexe Gebilde.

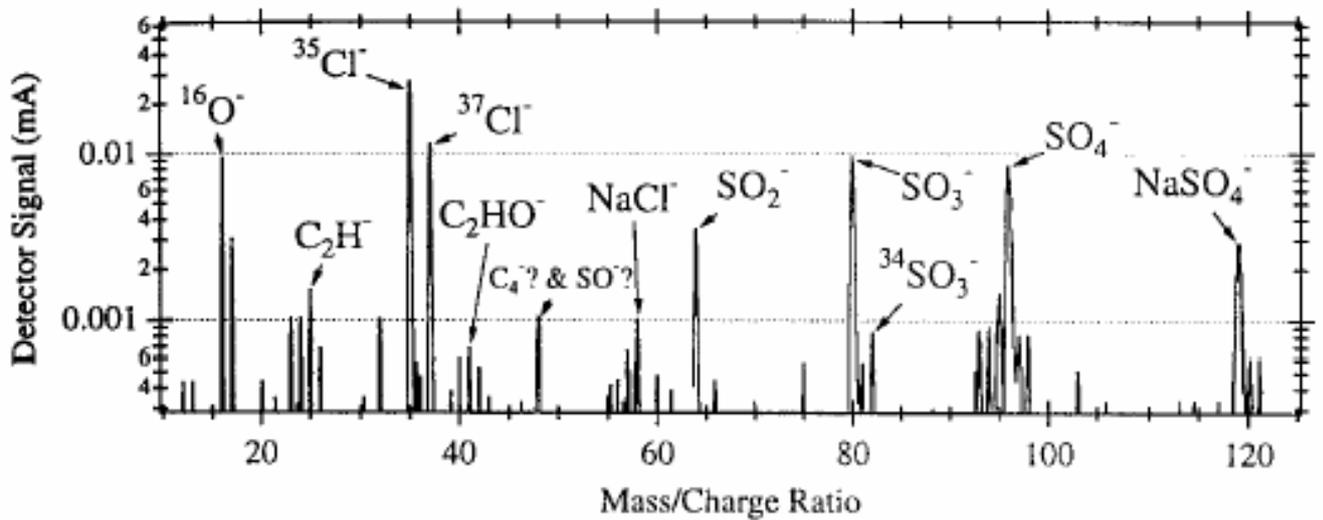
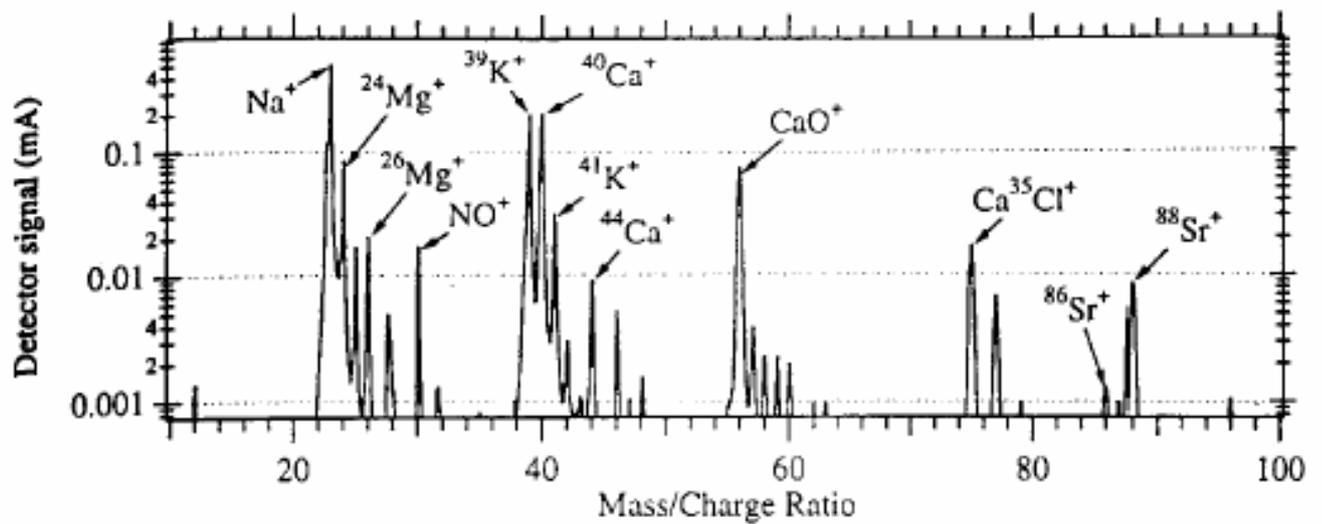


Abb. 9.7: Massenspektroskopische Untersuchungen von Aerosolen

Positive Ionen (oberes Bild):

- Na^+
- Mg^+
- NO^+
- K^+
- Ca^+
- CaO^+
- CaCl^+
- Sr^+

Negative Ionen (unteres Bild):

- O^-
- C_2H^-
- Cl^-
- C_2HO^-
- SO^-
- SO_2^-
- SO_3^-
- SO_4^-
- NaSO_4^-

In obiger Abbildung (Abbildung 9.7) wurden atmosphärische Aerosole gesammelt, mittels Laserbeschuss fragmentiert und anschließend mit Hilfe eines Massenspektrometers analysiert. Die Partikel enthalten eine Vielzahl von positiven und negativen Ionen. Dies sind die Hauptbestandteile von Aerosolen, darüber hinaus ist natürlich noch eine Vielzahl weiterer Ionen in kleinerer Konzentration vorhanden. Die Zusammensetzung der Aerosole ist dabei fast beliebig.

In der Regel sind die Aerosole so aufgebaut:

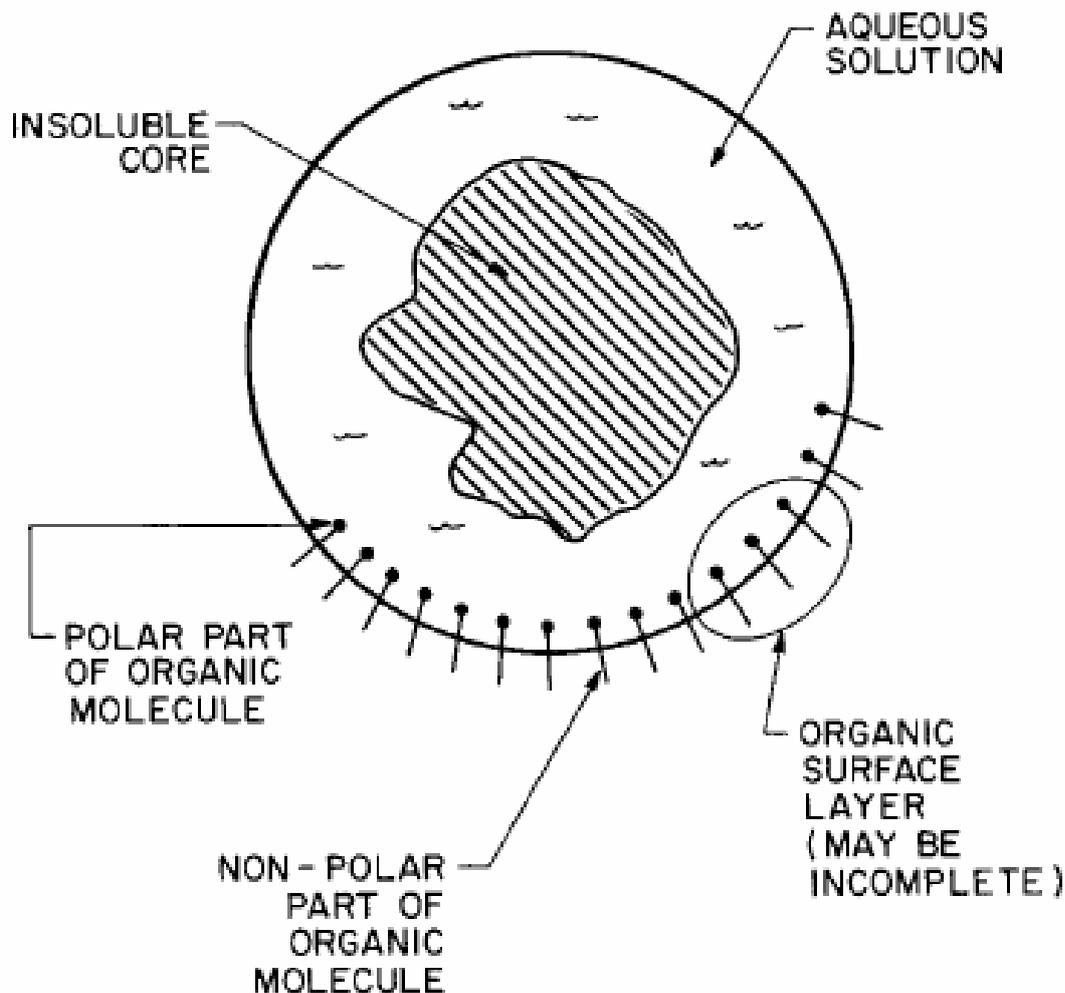


Abb. 9.8: Aufbau eines Aerosols

Die Partikel enthalten einen unlöslichen **Kern** beliebiger Zusammensetzung. Umschlossen sind sie von einer **wässrigen Lösung**, in der organische und anorganische Moleküle und Molekülfragmente gelöst sind. Die äußere Fläche / Hülle wird von **organischen Molekülen** gebildet, deren *hydrophiles Ende nach innen* und *hydrophobes Ende nach außen* zeigt. Dieser Film muss nicht geschlossen sein und hängt von Konzentration und Typ der organischen Moleküle ab.

Die Zusammensetzung der Aerosole kann von der Umgebung abhängen. Das Bild zeigt den Vergleich von der 5 wesentlichen Inhaltsstoffen für städtische und nicht-städtische Umgebung:

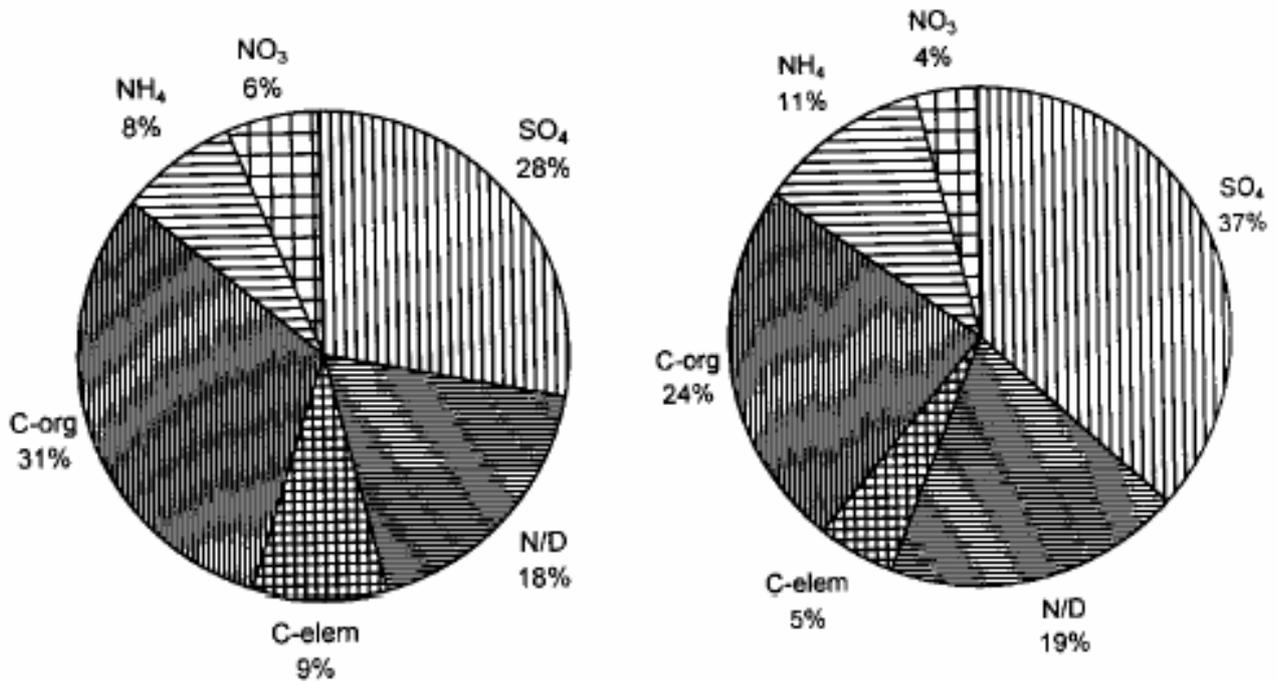


Abb. 9.9: Zusammensetzung von Aerosolen in städtischer (links) und nicht-städtischer Umgebung (rechts)

Inhaltsstoff	städtisch	nicht-städtisch
Elementarer Kohlenstoff (Rauch)	9%	5%
Organischer Kohlenstoff	31%	24%
NH ₄	8%	11%
NO ₂	6%	4%
SO ₂	28%	37%
N/D = not determinable	18%	19%

Wichtig: dies sind relative Anteile, *absolut* sind **im städtischen Bereich mehr Aerosole** zu finden.

⇒ Fazit:

1. die prinzipiellen Inhaltsstoffe sind die selben
2. die relativen Anteile sind jedoch verschieden
3. der unbestimmbare Anteil von 18% bzw. 19% ist im wesentlichen in beiden Fällen Bodengrauschmutz

Da wir uns im Rahmen dieses Kurses mit der Korrosion beschäftigen, muss man noch überlegen, welche der Partikel-Kenngrößen relevant ist.

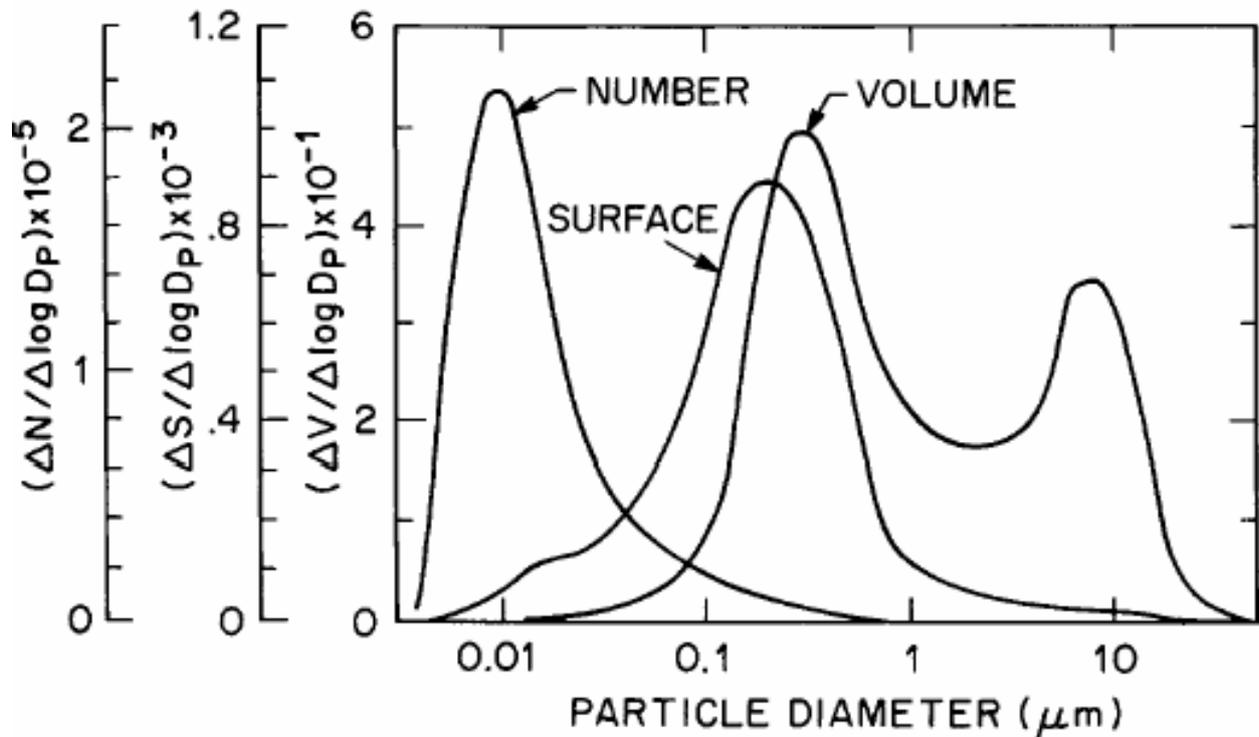


Abb. 9.10: Anzahl-, Oberflächen- und Volumenverteilung des mittleren Smogs Pasadenas

In dieser Abbildung 9.10 ist die Anzahl-, Oberflächen- und Volumen-Verteilung des mittleren Smogs in Pasadena (Jahr 1969) zu sehen. Die Kurven zeigen ein und dieselbe Messung in drei verschiedenen Darstellungen.

Für die *Aufnahme von Wasser relevant* ist die *Oberfläche der Partikel*. Für die Menge von korrosiven Inhaltsstoffen bei der Anlagerung auf einer Oberfläche ist das Volumen relevant.

⇒ Man sieht: Obwohl die Anzahl der Partikel mit kleinem Durchmesser Größenordnungen größer ist, sind für die atmosphärische Korrosion *in diesem Beispiel* nur Partikel zwischen 0,1 μm und 20 μm relevant.

10 Korrosionsschutzmassnahmen

Bisher wurden unter anderem korrosive Prozesse, korrosive Gase und der Einfluss von Aerosolen untersucht. Nun stellt sich die Frage, wie man das Bauteil am besten vor korrosiven Angriffen schützt. Das Ziel dieses Kapitels ist es daher, Strategien zu entwickeln für die Korrosionsvermeidung unter Berücksichtigung der wesentlichen Aspekte

- Anwendbarkeit
- Wirtschaftlichkeit
- Überwachung.

Im Prinzip gibt es verschiedene mögliche Ansätze für solche Strategien:

- Änderung/Anpassung des **Werkstoffs**, z.B. durch:
 - ⇒ Auswahl geeigneter Werkstoffe
 - ⇒ Oberflächenbehandlung
 - ⇒ elektrochemische Polarisation zum anodischen oder kathodischen Schutz
- Änderung/Vermeidung des wirksamen (korrosiven) **Mediums**, z.B. durch:
 - ⇒ Änderung des pH-Werts des umgebenden Mediums
 - ⇒ Vermeidung oder Entfernung von Sauerstoff
 - ⇒ Veränderung des Anteils weiterer korrosiver Elemente,
 - ⇒ Passivierung durch gelöste Inhibitoren
- Änderung/Anpassung möglicher kritischer **Betriebszustände**, z.B. durch Anpassung von
 - ⇒ Temperatur
 - ⇒ Wärmefluss
 - ⇒ Strömungsgeschwindigkeit
 - ⇒ Betriebszyklen

Prinzipiell unterscheidet man zwischen aktivem und passivem Korrosionsschutz:

- **Aktiver Korrosionsschutz** heißt *Eingreifen* in die Parameter des Korrosionssystems, z.B. durch:
 - chemische,
 - elektrische, oder
 - elektrochemische Beeinflussung.
- **Passiver Korrosionsschutz** bedeutet *Trennung* des Werkstoffs vom *Medium* durch Schichten.

Im Folgenden sollen nun *Methoden des passiven Korrosionsschutzes* näher diskutiert werden.

10.1 Konstruktive Aspekte der Korrosion

Korrosionsschutzmassnahmen müssen schon in der Planungs- und Entwicklungsphase berücksichtigt werden. Durch korrosionsschutzgerechte Gestaltung können kritische Belastungen gemindert werden.

Solche konstruktiven Maßnahmen sind z. B.:

- Berücksichtigung von **Fertigungseinflüssen** (z.B. Rauigkeit)
- Richtige **Werkstoffwahl** für das jeweilige Problem
- Optimierte **Konstruktion** durch:
 - Vermeidung von Kondensaten oder Elektrolyseresten in *Hohlräumen* oder Vertiefungen
 - Vermeidung von *Ablagerungen*
 - Vermeidung des *Zutritts* korrosiver Stoffe wie Salze oder Säuredämpfe
 - Vermeidung örtlich *hoher Lasten* durch Zugspannungen, Schwingungen oder Strömungen
 - Vermeidung von spannungsüberhöhenden *Kerben*
 - Verringerung der *Oberflächenrauigkeit*
 - Vermeidung von hohen *Temperaturgradienten*
 - Vermeidung von *Turbulenzen*

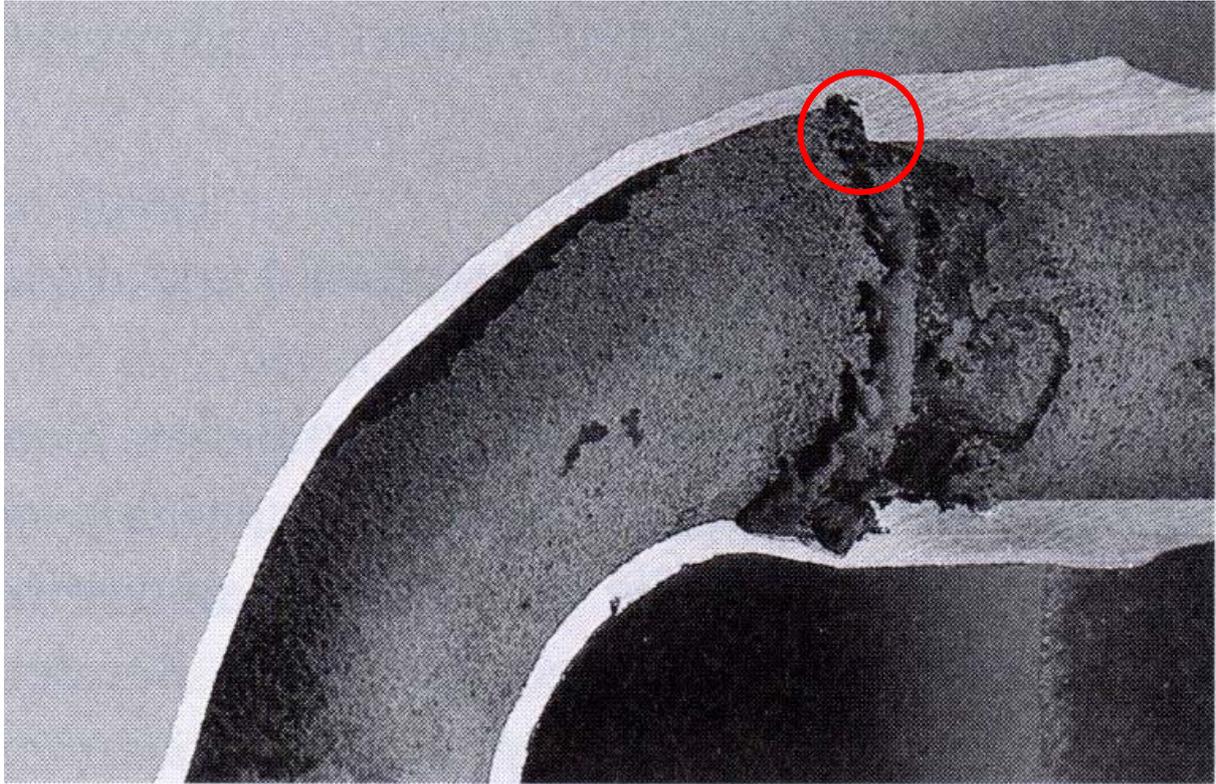


Abb. 10.1: Beispiel Korrosion: verursacht durch Turbulenzen

Hier ist ein Beispiel für Korrosion zu sehen, verursacht durch Turbulenzen. Kupferrohre aus einer salzhaltigen Wasserinstallation leiteten die Strömung von rechts nach links unten in den Bogen hinein. Der nicht entfernte Grad (siehe Markierung in Bild 10.1) sorgte für Turbulenzen hinter der Verengung. Die ansonsten laminare Strömung wurde hier gestört, wodurch korrosive Materialien an die Oberfläche angetragen werden konnten, die dort wiederum eine hohe Verweilzeit besaßen. Dies wäre in einer laminaren Strömung nicht der Fall gewesen.

10.2 Korrosionsschutz durch Werkstoffwahl und –behandlung

Prinzipiell werden heutzutage für die meisten technische Anwendungen eingesetzt:

- Eisenlegierungen
- Aluminiumlegierungen
- Legierungen auf Nickelbasis
- Legierungen auf Kupferbasis

Bei der Frage nach der Korrosionsbeständigkeit eines Materials spielen die folgenden werkstoffspezifischen Einflussgrößen eine wesentliche Rolle:

- Legierungszusammensetzung
- Gefügeausbildung
- Herstellungsverfahren(z.B. Gießen, Schmieden).

Hinzu kommen werkstoffunabhängige Einflüsse der

- Fertigung und
- Oberflächenbehandlung.

Nichtrostende Stähle

► **nichtrostende Stähle** = die Sorten Stahl, die an Luft und in neutralen Wässern keine Rostung zeigen.

Darüber hinaus bezeichnet man

- säurebeständige Stähle
- hitzebeständige Stähle
- hochwarmfeste Stähle

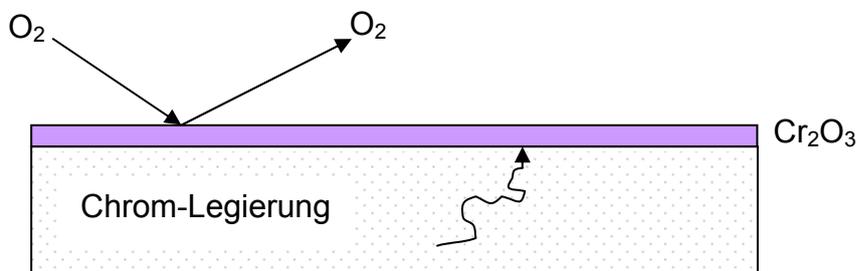


Abb. 10.2: Korrosionsverminderung durch Cr_2O_3 -Bildung

Chrom-Legierungen wirken korrosionsvermindernd, da sich eine stabile Cr_2O_3 -Schicht bildet. Diese Schicht ist extrem dünn (kleiner 5nm) und beeinflusst die Festigkeit des Werkstückes nicht. Cr-Atome diffundieren andauernd aus dem Werkstück an die Oberfläche, weshalb die Cr_2O_3 -Schicht konstant bleibt.

Eisenlegierungen mit mehr als 12,5% Chrom sind in wässrigen Umgebungen passiv, also nichtrostend.

⇒ Nichtrostend bleiben solche Stähle jedoch nur, wenn Ihre Oberflächen fein geschliffen oder poliert sind. Zunder- oder Anlaufschichten, die bei der Warm-Formgebung, der Wärmebehandlung oder beim Schweißen gebildet werden, müssen vor jeder technischen Anwendung beseitigt werden!

Nach DIN 17 440 werden nichtrostende Stähle (in Form von Walz- oder Schmiedestahl) in drei Gruppen eingeteilt, die nach dem jeweiligen Gefügestand benannt sind:

1. Ferritische Stähle:

- Vorwiegend reine Chromstähle (zwischen 13 und 30%) mit Anteilen von Molybdän, Silizium und Titan
- magnetisch
- härtbar
- schweißbar
- schnelle Diffusion der Dotierlemente, heißt schnelles Kornwachstum und schnelle Bildung von Ausscheidungen
- wegen des geringen Kohlenstoffgehalts keine Anfälligkeit für interkristalline Korrosion
- hohe Korrosionsbeständigkeit
- hohe Zähigkeit, deshalb unempfindlich gegen Spannungsrisskorrosion

2. Austenitische Stähle:

- Austenit ist eine Hochtemperaturmodifikation des Eisens
- die austenitbildenden Legierungszusätze wie Nickel, Mangan und Stickstoff stabilisieren diese Stähle auch bei niedrigen Temperaturen
- kaltformbar
- austenitische Chrom-Nickel-Stähle (Chrom typisch 18%, Nickel typisch 10%) ohne Molybdän sind Standardwerkstoffe bei korrosiver Beanspruchung
- Anfälligkeit gegen Spannungsriss-, Spalt und Lochkorrosion ist begrenzt vorhanden
- nicht-härtbar
- schweißbar
- paramagnetisch
- Zugfestigkeit ca. 50% der ferritischen oder martensitischen Stähle

3. **Martensitische Stähle** (dazu gehört auch V2A):

- Chromgehalt 15-20%
- die Austenitbildner Nickel, Kohlenstoff und Stickstoff sind vorhanden
- mechanische Eigenschaften wie Härte und Festigkeit sind durch Wärmebehandlung variierbar
- Einsatz vor allem bei mechanisch hoch beanspruchten Bauteilen wie Wellen, Werkzeugen oder Schneidwaren
- Hohe Korrosionsbeständigkeit gegen oxidierende Medien

Sonderwerkstoffe

Bei korrosiven Spezial-Anwendungen sind eisenhaltige Materialien oft nicht einsetzbar, z.B. bei hohen Drücken und Temperaturen in der chemischen Verfahrenstechnik, weshalb andere Sonderwerkstoffe zum Einsatz kommen müssen:

1. **Nickellegierungen** für besonders aggressive Korrosionsbedingungen:

(Alloy-C-Werkstoffe)

- ≈ 60% Nickel
- ≈ 20% Chrom
- ≈ 15% Molybdän

In sehr aggressiven chloridhaltigen oder sauren Lösungen und Atmosphären zeigen selbst hoch-säurebeständige Stähle eine hohe Anfälligkeit gegen Loch-Spalt- und Spannungsrissskorrosion. Molybdän erhöht die Beständigkeit in reduzierenden Medien; Chrom erhöht die Beständigkeit in oxidierenden Medien.

Abbildung 10.3 zeigt die kritische Lochfraßtemperatur (als Maß für die Korrosionsbeständigkeit) für Nickellegierungen und säurebeständige Stähle als Funktion des Chrom- und Molybdängehalts in einer 10%-igen Eisenchlorid-Lösung. Man erkennt: *Je höher der Chrom-Molybdän-Gehalt desto beständiger.*

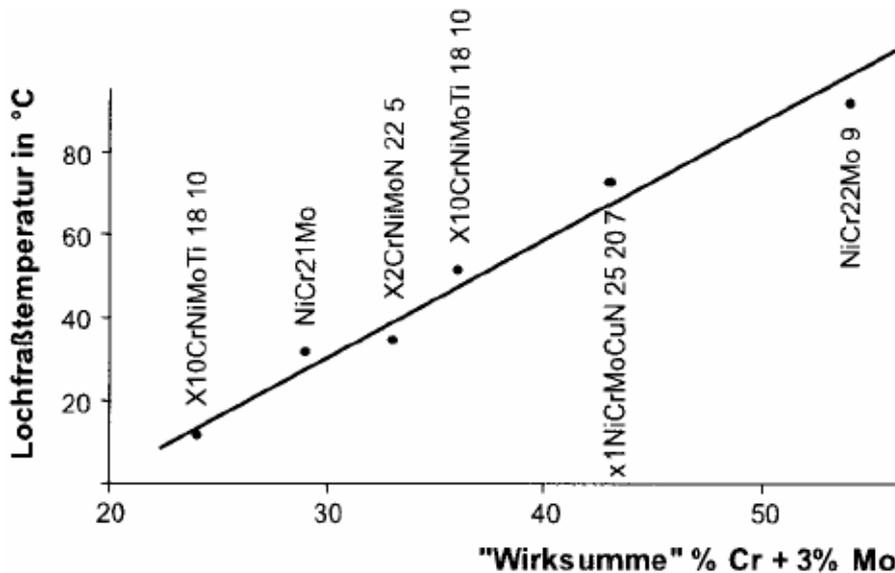


Abb. 10.3: Lochfraß-Beständigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

2. Kupfer-Nickellegierungen:

- typisch: 70% Kupfer
- typisch: 30% Nickel
- werden nicht geschädigt durch *interkristalline Korrosion* und *Lochfraß*
- deshalb einsetzbar in Gebrauchswässern und Meerwasser:

Haupteinsatzgebiete:

- ⇒ Schiffbau
- ⇒ Meerwasserentsalzungsanlagen
- ⇒ Kühlwerke
- ⇒ Wärmetauscher

3. Sondermetalle für Spezialanwendungen:

- Titan
- Zirkonium
- Tantal
- bilden bereits bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken einen *stabilen Oxidfilm*
- jedoch sehr empfindlich gegen atomaren Wasserstoff (gebildet aus Wasserstoffgas oder wasserstoffhaltigen Verbindungen)
- Ti wird von wasserhaltiger Atmosphäre (auch Meerwasser) nicht angegriffen
- Vielzahl von Anwendungen in der chemischen Technik, bei denen alle anderen metallischen Werkstoffe versagen. Zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens unter sauren und reduzierenden Bedingungen werden Titanwerkstoffe mit rund 0,15% Palladium zulegiert.

10.3 Einfluss fertigungstechnischer Vorgänge

Die Korrosionsbeständigkeit kann vor allem verringert werden durch:

- ungeeignete Wärmebehandlung des Halbzeugs mit der Folge von
 - Ausscheidung stabiler Metallcarbide
 - Ausscheidung intermetallischer Verbindungen an Korngrenzen
(vor allem Chrom oder Molybdän werden dabei den korngrenzennahen Bereichen entzogen, diese verarmten Zonen werden dann bei korrosiver Belastung stark angegriffen)
- Gefügeveränderungen beim Schweißen
 - Eigenspannungen (hervorgerufen durch thermisches Fügen) führen beim Einwirken eines korrosiven Mediums zu
 - Spannungsrisskorrosion,
 - Schwingrisskorrosion, oder
 - Spannungsinduzierter Lochkorrosion.
- Kaltverfestigung und die damit verbundene Erzeugung von Eigenspannungen

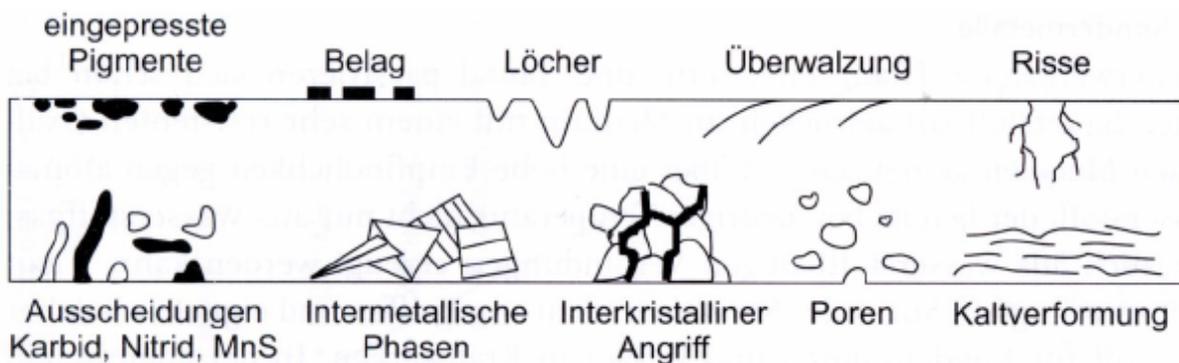


Abb. 10.4: Durch Behandlung in den Werkstoff eingebrachte Störstellen

Bild 10.4 zeigt die durch Behandlung eingebrachten Störstellen in einer Metalloberfläche, die die Korrosion einleiten können:

- Eingepresste Pigmente
- Oberflächenbelag
- Löcher
- Schäden durch Überwälzung
- Risse
- Ausscheidungen
- intermetallischen Phasen
- interkristalliner Angriff
- Poren
- Risse durch Kaltverformung

10.4 Korrosionsschutz durch Oberflächenbehandlung

Prinzipiell gibt es drei Möglichkeiten, korrosionsbeständige Materialien zu erhalten bzw. deren Korrosionsbeständigkeit noch zu erweitern:

- Oberflächenabtragung:
 - Mechanisch
 - Chemisch
 - Elektrochemisch
- Passivschichtbildung oder Passivschichtverstärkung durch
 - Beizen
 - Repassivieren
- Kaltverfestigung durch Strahlen (besonders wichtig bei der Nachbehandlung von Fügeflächen oder Schweißnähten)

Oberflächenabtragung:

Passivierbare Werkstoffe überziehen sich bei der Behandlung mit einem nicht-sichtbaren Passivfilm.

Keine Passivfilme dagegen, sondern *korrosionsfördernd* sind:

- Anlauffarben
- Zunder
- Schweißschlackereste
- Schweißlackspritzer
- Fremdrost

Diese müssen beseitigt werden, z.B. mit mechanischen und chemischen Verfahren. Ziel aller abtragenden Verfahren ist das Herstellen einer sauberen und glatten Bauteiloberfläche, um die Bildung und den Erhalt eines natürlichen Passivfilms zu ermöglichen.

Mechanische Verfahren der Oberflächenabtragung:

- ⇒ Bürsten: Mechanisches Bürsten ist ein schonendes Verfahren, bei dem kaum Material abgetragen wird. Nichtrostende Stähle dürfen nur mit austenitischen Drahtbürsten behandelt werden, weil sonst Fremdmetalle in den Werkstoff eingetragen werden. Bürsten ist zur Entfernung harter Anlagerungen wie Zunderschichten oder Schlackereiten nicht geeignet.

- ⇒ Schleifen: Schleifen ist ein grobes Verfahren, bei dem ein deutlicher Materialsabtrag erreicht werden kann. Die Qualität der erzeugten Oberflächen hängt vom Werkzeug und vom Bearbeiter ab.
- ⇒ Nassschleifen: Die entstehenden Schleifkörner erzeugen auf den bearbeiteten Oberflächen positive Normalspannungen (Zugspannungen), die sich nach der Entlastung in negative Normalspannungen (Druckspannungen) umkehrt, so dass die Oberfläche optimal geschützt ist.
- ⇒ Trockenschleifen: Völlig anders: Es wird die eingebrachte Energie zur Temperaturerhöhung und damit verbunden zur thermischen Ausdehnung im Oberflächenbereich führen. Die Kontraktion nach dem Abkühlen erzeugt positive Normalspannungen und sorgt damit für die Sensibilisierung der Oberfläche für Loch- und Spannungsrisskorrosion.
- ⇒ Polieren: Die effektivste (aber auch aufwendigste) Methode des vorbeugenden Korrosionsschutzes ist das Nassschleifen gefolgt vom Polieren, das mechanisch oder elektrochemisch erfolgen kann. Dabei werden bevorzugt die korrosionsanfälligen Oberflächenbereiche herausgelöst:
 - Rauheitsspitzen
 - Mikrokerben
 - Ausscheidungen
 - weitere Störstellen

Abgetragen wird typisch eine Schicht im Bereich von μm . Nach Abtrag einer Schicht von rund $5 \mu\text{m}$ sind alle korrosionsstimulierenden Defekte als Folge der mechanischen Oberflächenbehandlungen vollständig entfernt.

Kaltverfestigung durch Strahlen:

Durch Kugelstrahlen werden Oberflächen stark verformt und Druckeigenspannungen werden eingebracht. Zugeigenspannungen werden abgebaut und von außen wirkende Spannungen werden kompensiert. Dadurch sinkt die Spannungsriss-anfälligkeit erheblich. Alle im Bild sichtbaren Störstellen werden durch Kugelstrahlen korrosionsbeständiger. Dabei gilt:

- ⇒ kleine Kugeln: gute *Reinigung*
- ⇒ große Kugeln: hohe *Verfestigung*

10.5 Korrosionsschutz durch metallische Überzüge

Zumeist dienen metallische Überzüge zum Schutz niedriglegierter Stähle.

Erzeugt wird dabei ein Verbundwerkstoff, bei dem:

- das Grundmetall die Festigkeit, und
- der Überzug die funktionellen Oberflächeneigenschaften (Korrosionsschutz, Verschleißschutz) bestimmt.

Voraussetzungen für die optimale Wahl des Überzugs sind:

- grundlegende Kenntnis der korrosionschemischen Zusammenhänge zwischen Überzug, Grundmetall und Medium
- Herstellungskosten und Nutzungsdauer im Vergleich zur Kostenersparnis (Kosten-Nutzen-Analyse)

Die Klassifizierung der metallischen Beschichtungen erfolgt nach dem Auftragsverfahren:

- Schmelztauchen
 - ⇒ Feuerverzinken
 - ⇒ Schmelztauchaluminieren
- Galvanische Prozesse
- Thermisches Spritzen
- Diffusionsüberzüge
- Plattieren

Schmelztauchverfahren:

Dabei werden niedrigschmelzende Metalle wie

- Zink
- Zinn
- Aluminium

auf zumeist niedriglegierten Stahl aufgebracht. Die Bauteile werden durch Beizen oder Flußmittelbenetzung *vorbehandelt* und in die jeweilige flüssige Metallschmelze getaucht.

An der Phasengrenze Grundmetall und Metallschmelze entstehen dabei Legierungsschichten. Die oberste Schicht wird vom reinen Metall der Schmelze gebildet.

⇒ Feuerverzinken:

Metallische Überzüge durch Feuerverzinkung sind die häufigsten Korrosionsschutzschichten. Porenfreie Überzüge können erzeugt werden mit Dicken von mehr als 50 µm. Dabei werden die zu beschichtenden Materialien durch eine Zink-Schmelze (≈ 450 °C) gezogen.

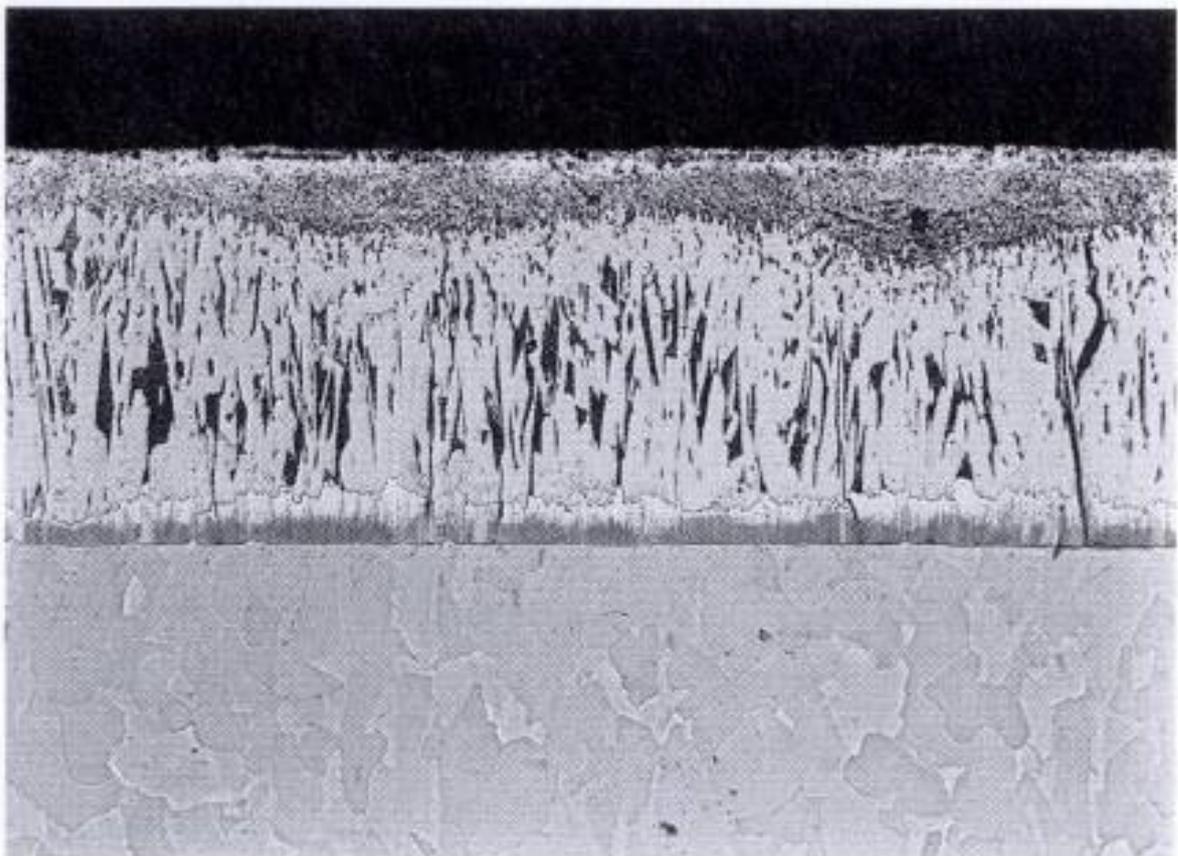
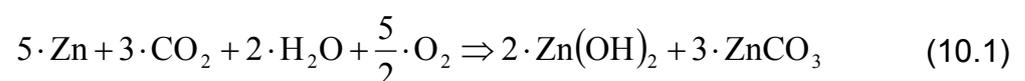


Abb. 10.5: Deckschicht aus Hydrozinkit auf unlegiertem Stahl

In diesem Bild ist eine Fe-Zn-Legierungsschicht auf unlegiertem Stahl zusehen (unten), darauf befindet sich eine "stengelkristalline" Ψ-Schicht (Legierung) als Zwischenschicht. Die oberste Schicht besteht aus reinem Zink und ist nicht belastbar.

Bei atmosphärischer Korrosion bilden sich auf solchen reinen Zink-Oberflächen Deckschichten aus basischem Zinkcarbonat:



Diese schützende und korrosionsstabile Deckschicht aus Hydrozinkit wird in feuchter schwefeldioxid-haltiger Atmosphäre jedoch leicht abgebaut, wobei die

Korrosionsgeschwindigkeit vom SO_2 -Gehalt der umgebenden Atmosphäre abhängt. Durch Maßnahmen der Luftreinhaltung ist der Schwefeldioxid-Gehalt in der Luft deutlich zurück gegangen:

1970: $70 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$

1990: $10 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$

Bei diesem Wert beträgt die atmosphärische Zinkkorrosion durchschnittlich $1,2 \mu\text{m}/\text{Jahr}$.

Beschichtungen von $50 \mu\text{m}$ und mehr bieten deshalb ausreichenden Schutz während der gesamten Lebensdauer belasteter Bauteile!

⇒ Schmelztauchaluminieren:

Aluminierte Bauteile werden häufig bei Gefährdung durch atmosphärische Korrosion eingesetzt. Sie dienen vor allem als Schutz gegen Freibewitterung.

In der Atmosphäre oder in Wässern bilden sich passivierende oxidisch-hydroxidische Überzüge. Bis etwas $800 \text{ }^\circ\text{C}$ bieten diese Schichten auch Schutz gegen Verzunderung. Jedoch wird die Beweglichkeit der Al-Atome oberhalb von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ so stark erhöht, dass ihre Diffusion zur Oberfläche problematisch wird. Außerdem ist dieses Verfahren aufgrund der hohen Energiekosten sehr teuer.

Galvanische Prozesse:

Hierbei werden metallische Überzüge elektrochemisch auf beliebig geformten metallischen Bauteilen abgeschieden. Nebenstehendes Bild zeigt einen solchen Prozess am Beispiel der Kupferabscheidung: Die Cu-Anode taucht gemeinsam mit der Metallkathode (darauf wird Kupfer abgeschieden). Das funktioniert bei allen Metallen, die unedler als Kupfer sind. Diese Prozesse wurden bereits schon im Detail besprochen.

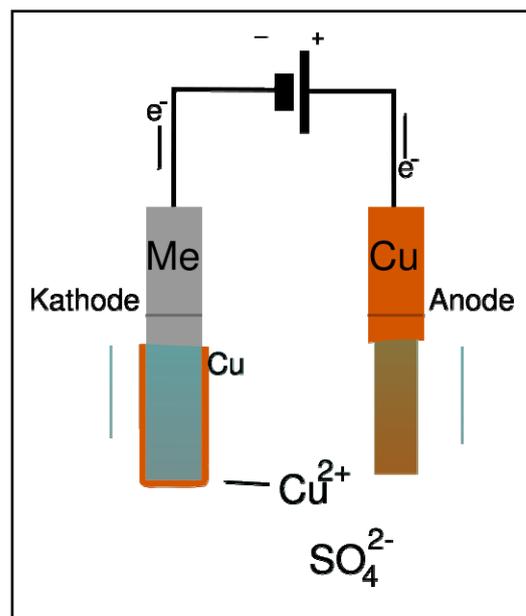


Abb. 10.6: galvanische Kupferabscheidung

Thermische Spritzen:

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der *geringen Einschränkung* bezüglich der Kombination von Schichtmaterial und Werkstoff.

Im Bereich metallischer Überzüge werden vor allem

- Aluminium
- Zink
- Blei
- Magnesiumlegierungen
- legierter Stahl

als Korrosionsschutz für nicht korrosionsbeständige Substratwerkstoffe eingesetzt.

Bei allen Überzügen wird

1. das Material aufgeschmolzen durch eine Wärmequelle in der Spritzpistole,
2. das aufgeschmolzene Material zerstäubt, und
3. beim Auftreffen auf dem Substratwerkstoff angelagert.

Dazu muss in der Regel die Oberfläche des Substratwerkstoff mechanisch (Aufrauen, Strahlen) oder chemisch *funktionalisiert* werden.

Typische Dicken bei diesem Verfahren sind 150 µm bis 200 µm.

Die Schichten weisen je nach Verfahren eine hohe Porosität auf, können jedoch mechanisch nachverdichtet werden und mit einem kunststoffbasierenden Porenverschluss optimiert werden. Die am häufigsten eingesetzten Materialien sind *Aluminium und Zink*.

Korrosionsschutz durch Diffusionsüberzüge:

Diffusionsüberzüge entstehen bei der Glühbehandlung von Werkstoffen in

- Gasen,
- Schmelzen, oder
- Pulverpackungen

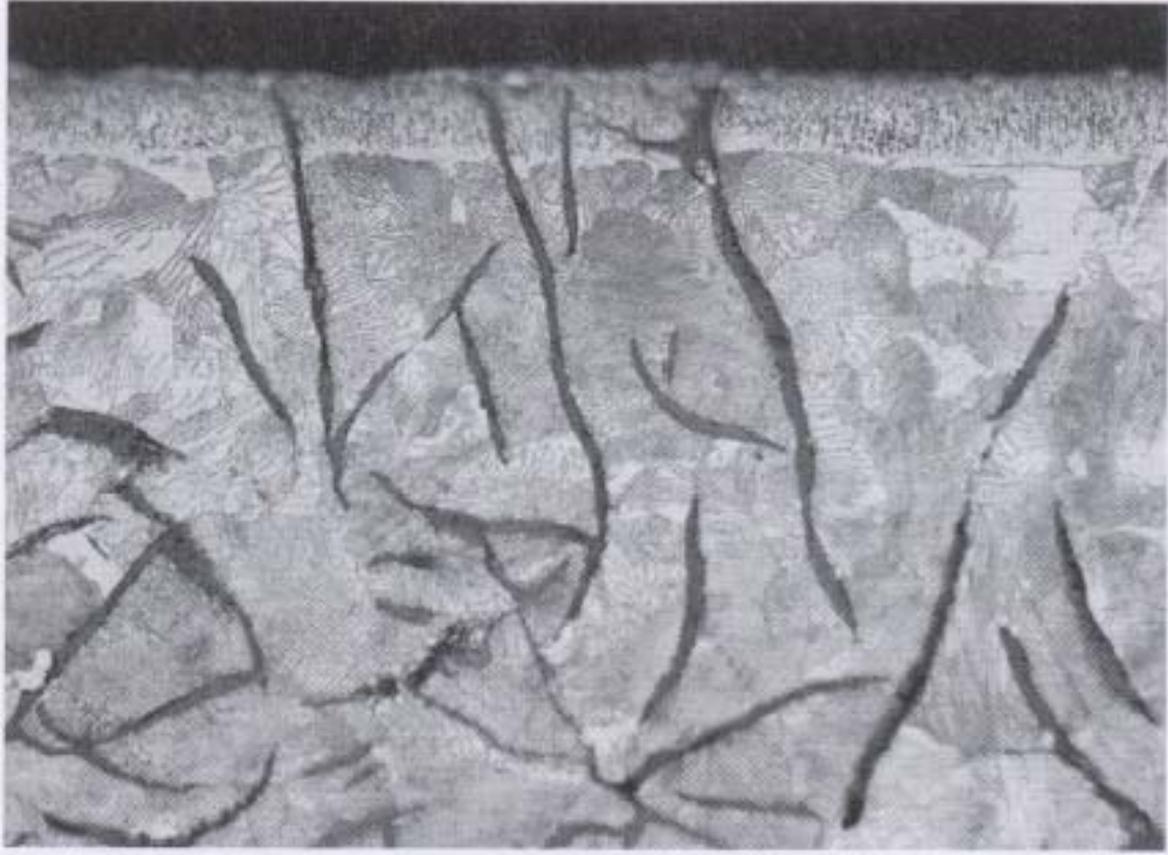
des Spendermaterials. Dieses diffundiert in die Werkstoffoberfläche und bildet dort

- innere und
- äußere Reaktionsschichten.

Wegen der Interdiffusion sind solche Überzüge immer sehr gut im Grundwerkstoff verankert und wegen innerer Druckspannungen oft extrem hart. Sie dienen deshalb neben dem Schutz vor Korrosion auch als Verschleißschutz.

Beispiel: Nitrierschichten

Behandlung von Bauteilen in einer Gasatmosphäre mit Stickstoffverbindungen sorgt für die Bildung von Nitrierschichten auf Stahl.



(1)

(2)

Abb. 10.7: Nitrierschicht auf Stahl

Typische Behandlungsparameter sind hierbei 500-600 °C für eine Zeitdauer zwischen 1...100 h.

Dabei bilden sich:

- eine stickstoffreiche Verbindungsschicht an der Bauteiloberfläche (1), und
- eine stickstoffarme Schicht, die Diffusionszone (2).

Beide Schichten wachsen abhängig vom Legierungsgehalt des Werkstoffs und abhängig von der Nitrierdauer.

Im Allgemeinen gilt: *Nitrierschichten*

- *steigern die Dauerfestigkeit (vor allem durch die Diffusionszone),*
- *vermindern den adhäsiven Verschleiß bei Metall-Metall-Paarungen, und*
- *verbessern die Korrosionsbeständigkeit von Stählen erheblich (vergleichbar mit einer galvanischen Nickelschicht).*

Korrosionsschutz durch Plattieren:

Eine *Plattierung* ist eine durch erhöhte Temperatur oder Druck erzeugte Vereinigung zweier oder mehrerer verhältnismäßig dicker Metallschichten. Bei normaler Beanspruchung sind solche Schichten nicht mehr trennbar.

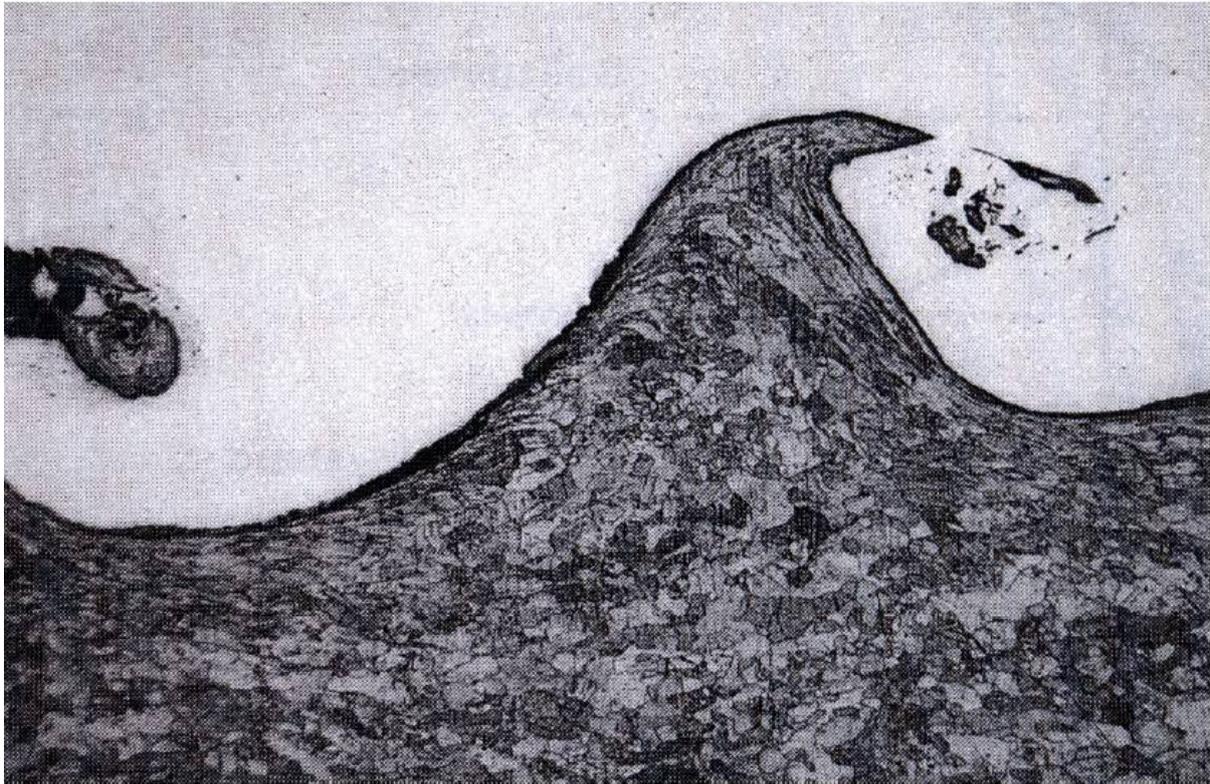


Abb. 10.8: Spreng-Plattierung: Stabilität durch mechanische Verzahnung

Abbildung 10.8 zeigt eine durch Sprengplattieren aufgebrachte Silberschicht (hell) auf Stahl als Grundwerkstoff (dunkel).

Die *Metallkombinationen sind dabei fast beliebig*, man kann also durch Kombination geeigneter Eigenschaften der Komponenten die Qualität des Bauteils optimieren.

Man verwendet:

- Walzplattieren
- Schweißplattieren
- Sprengplattieren

Je nach Materialkombination werden die Materialien mechanisch verzahnt (wie im Beispiel im Bild) oder durch gegenseitige Diffusion miteinander verbunden.

Hauptvorteile des Plattierens sind:

- *die aufgetragenen Schichten sind porenfrei,*
- *es können beliebige Dicken aufgebracht werden,*

- *ungenügend feste oder teure Materialien (z.B. Aluminium oder Silber) können durch Plattieren z.B. für Auskleidungen in der chemischen Industrie verwendet werden*
- *beliebige Materialkombinationen möglich*
- *sehr feste Schichten*

Allerdings ist diese Methode nicht für jede beliebige Bauform geeignet.

10.6 Korrosionsschutz: Überwachung

Wir haben bereits festgestellt:

Korrosion ist unvermeidbar!

Aus diesem Grunde wollen wir uns nun einem weiteren Aspekt des Korrosionsschutzes widmen: der Überwachung von Korrosionsvorgängen und Entwicklung von Sicherungsstrategien.

Der Austausch von korrosiv belasteten Bauteilen (z.B. an den beiden Brücken der Oker-Talsperre) soll möglichst selten notwendig sein, muss aber geschehen, bevor ein katastrophaler Ausfall passiert.

Zur Bewertung wurde der Begriff des Abnutzungsvorrats in einer DIN eingeführt:

► **Abnutzung** = Vorgang, bei dem der Vorrat der notwendigen Funktionserfüllung einer Einheit infolge physikalischer oder chemischer Einwirkung abgebaut wird.

► **Abnutzungsvorrat** = Vorratsmenge an Funktionserfüllung, die einem Bauteil bei seiner Herstellung oder Instandsetzung mitgegeben wurde.

Am Beispiel der Korrosion könnte der Abnutzungsvorrat eine Korrosionsschutzschicht bestimmter Dicke sein, die im Laufe der Zeit aufgebraucht wird. Das heißt also:

Die Auslegung erfolgt immer auf die Betriebsdauer!
--

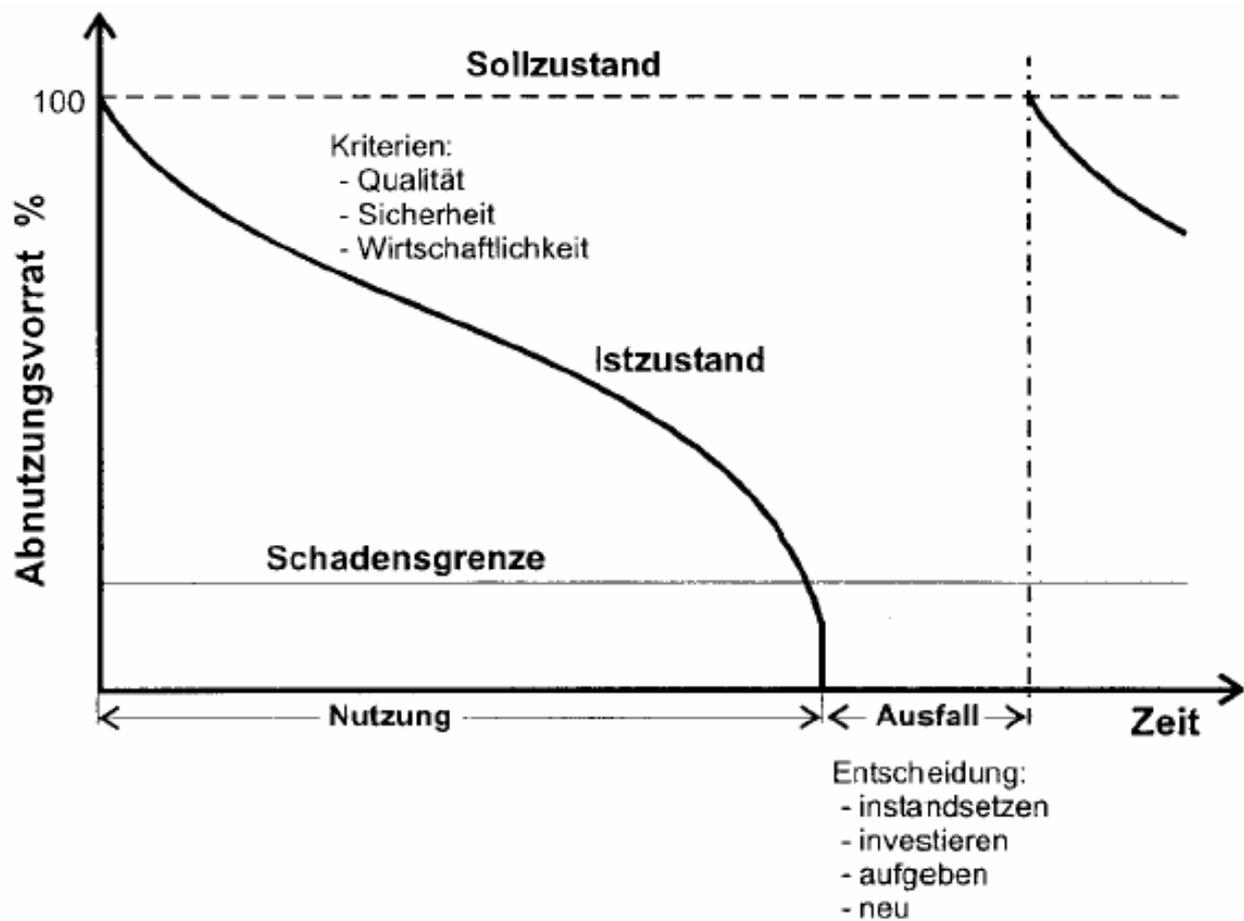


Abb. 10.9: Abnutzungsvorrat in Abhängigkeit der Zeit

In Abbildung 10.9 ist der Abnutzungsvorrat als Funktion der Nutzungszeit dargestellt. Die Nutzbarkeit eines Bauteils muss die Gesamtheit aller Zustände umfassen, wie sie in der Abbildung zu sehen sind.

11 Atmosphärische Korrosion in Beispielen

11.1 Atmosphärische Korrosion von Aluminium

Aluminium findet u.a. Anwendungen in der

- Telekommunikation
- Halbleiterindustrie
- Bekleidung
- Fensterbeschichtung

Ein Kernproblem ist die Wechselwirkung von Aluminium mit Chlorid-Ionen und SO₂.

Aluminium bildet nach der Herstellung einen dünnen Aluminiumoxid-Film, der unter den Umgebungsbedingungen weiter wächst mit den folgenden Raten:

- Ländliche Umgebung: 0.0 – 0.1 µm/Jahr
- städtische Umgebung: ≈ 1µm/Jahr
- maritime Umgebung: 0.4 – 0.6 µm/Jahr

Die Korrosionsraten hängen stark von der relativen Luftfeuchtigkeit ab. Die Korrosion erfordert eine Luftfeuchtigkeit von mind. rd. 70%.

11.1a Morphologie der Korrosionslagen

- Gut ausgebildete Aluminiumoxid/Aluminiumhydroxid-Filme sind in Wasser stabil bis zu Potentialen von -1.5 V. In typischen Atmosphären stellen sich Potentiale von +0.5 V ein, deshalb ist Aluminium stabil, solange keine aggressiven korrosiven Spezies vorhanden sind.
- In Anwesenheit von Wasser oder Wasserdampf wird der natürlich gewachsene Oxidfilm in eine hydratische Form überführt. Der resultierende Film ist in der Regel porös. Die Hydratisierung führt zu
 - chemischer Bildung von hydroxidischen Mineralien, und
 - Einlagerung von Wasser in die mineralischen Schichten.
- Aluminium-Korrosion tritt auf an
 - Fehlern, oder
 - Korngrenzen.

Zumeist tritt bei der Al-Korrosion *Lochfrass* auf statt einer gleichmäßigen Zersetzung der Oberfläche. Dafür ist der oben beschriebene lokale Angriff an mechanisch induzierten Defekten verantwortlich.

11.1b Chemische Mechanismen der Al-Korrosion:

Oxide und Hydroxide:

Minerals and Other Crystalline Substances Found on Corroded Aluminium

Substance	Hey index no.	Crystal system	Formula	K_{sp}^c
<i>Oxides and hydroxides</i>				
Aluminum oxide		Cub.	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Akdalaite	7.6.8	Hex.	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	4.8×10^{-13}
Boehmite	7.6.3	Orth.	$\gamma\text{-AlOOH}$	
Gibbsite	7.6.4	Mon.	$\text{Al}(\text{OH})_3$	3.7×10^{-15}
Bayerite	7.6.5	Mon.	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1.5×10^{-14}
Tucanite		Amor.	$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	
<i>Sulfates</i>				
Aluminium sulphate hydrate		Amor.	$\text{Al}_x(\text{SO}_4)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$	
Jurbanite			$\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.6×10^{-18}
Aluminite	25.6.5	Mon.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
<i>Chlorides</i>				
Aluminium chloride		Mon.	AlCl_3	
Cadwaladerite	8.6.17	Amor.	$\text{AlCl}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	

Abb. 11.1: Komponenten der Aluminium-Korrosion unter natürlichen Bedingungen

In der Tabelle dargestellt sind die Komponenten der Aluminium-Korrosion unter natürlichen Bedingungen, die bisher identifiziert wurden oder für deren Existenz es sehr starke Hinweise gibt.

Obwohl das System Aluminium das einfachste der relevanten Systeme ist, gibt es schon eine Vielzahl von auftretenden Mineralien.

Zunächst bildet eine Al-Oberfläche in der Atmosphäre sehr schnell:



Als Maß für die Schnelligkeit dieses Prozessablaufes gilt folgende Definition:

► **Langmuir** = 1 L = $1 \cdot 10^{-6}$ mbar·sec

Bei einem Gasangebot von 1 L wird eine Oberfläche mit einem Haftkoeffizienten von 1 in 1 sec mit 1 Monolage Gas aus der Atmosphäre belegt.

Mit anderen Worten bedeutet dies: Bei einem Angebot von 1 L wird jeder mögliche Adsorptionsplatz einer beliebigen Oberfläche 1-mal pro Sekunde von einem Molekül der umgebenden Atmosphäre getroffen.

Folgende Rechnung soll den Sachverhalt veranschaulichen: Nehmen wir einen Haftkoeffizienten $s=0.5$ für reine Al-Oberflächen und $s=0.1$ für anoxidierte Oberflächen an, dann ergibt sich daraus bei 4 Monolagen Oxid ein mittlerer Haftkoeffizient von $s_{\text{mittl}}=0.2$. Damit ergibt sich die Bildungszeit T_{Oxid} für einen geschlossenen und gesättigten 2.5 nm (= 4 ML) dicken Oxidfilm:

$$10^{-6} \text{ mbar} \cdot s \cdot 4(\text{ML}) = 10^3 \text{ mbar} \cdot T_{\text{Oxid}} \cdot s_{\text{mittl}} \quad (11.1)$$

$$\Rightarrow T_{\text{Oxid}} = \frac{10^{-6} \text{ mbar} \cdot s \cdot 4(\text{ML})}{10^3 \text{ mbar} \cdot 0.2} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ s} \quad (11.2)$$

Der Oxidfilm bildet sich also nach der Herstellung des Aluminium-Bauteils innerhalb von **ca. 1/100 μs** .

In wässriger oder feuchter Umgebung (wir erinnern uns: rel. Luftfeuchtigkeit von mind. 70%) wird das Oxid innerhalb einiger Monate mit einem dünnen Film bedeckt:

⇒ $\gamma\text{-ALOOH}$ → *Boehmit*

Dieses Boehmit wird anschließend sukzessive umgewandelt in

⇒ $\text{AL}(\text{OH})_3$ oder genauer $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ → *Bayerit*

Folgende hydratisierte Varianten des Oxids treten ebenfalls gelegentlich auf:

⇒ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ → *Akdalait*

⇒ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ → *Tucanit*

Das Potential-pH-Diagramm des Systems Aluminium-Wasser ist in Abbildung 11.2 dargestellt. Die pH-Bereiche von Regen (rain), Nebel (fog) und Tau (dew) sind ebenfalls angegeben.

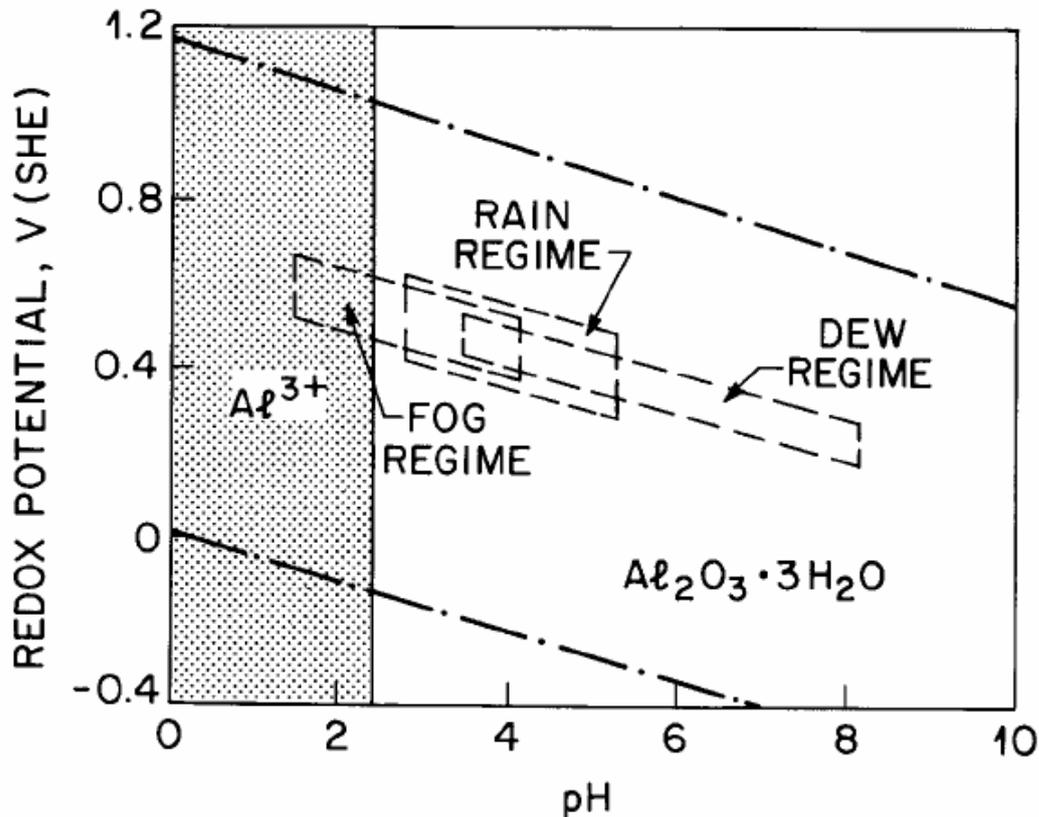


Abb. 11.2: Potential-pH-Diagramm von Wasser

Bayerit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) ist über einen sehr großen pH-Bereich stabil bis herunter zu pH 2,4. Experimentell beobachtet werden erste Auflösungen ab pH 4. Die

- meisten Nebel (pH 1,2 ↔ pH 4,2),
- selten Regen (pH 2,6 ↔ pH 5,4), und
- nie Tau (pH 3,6 ↔ pH 8,2)

erreichen diesen pH-Wert.

Unterhalb von pH 4 beginnt die Zersetzung als Lochfrass, wobei auch in den Löchern passivierende Oxidfilme gebildet werden.

Weiter wichtig bei der Al-Korrosion ist die Anlagerung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2), das auch bei der Korrosion anderer Metalle eine wichtige Rolle spielt. H_2O_2 ist ein starkes Oxidanzmittel. In der Natur kann sich Wasserstoffperoxid überall dort bilden, wo atomarer Sauerstoff auf Wasser einwirkt. So ist es u.a. im Regen und Schnee nach Gewittern enthalten. Es entsteht bei Oxidation von anorganischen und organischen Stoffen an der Luft. Auch entsteht es bei vielen biologischen Oxidationsprozessen wie Atmung oder Gärung.

Aluminium ist resistent gegen Wasserstoffperoxid, aber H_2O_2 spielt eine wesentliche indirekte Rolle bei der atmosphärischen Umwandlung von Aluminiumoberflächen.

Sulfide und Sulfate:

Schwefelhaltige Komponenten spielen bei der atmosphärischen Korrosion von Aluminium eine wichtige Rolle, weil

- SO_4^{2-} in die korrodierenden Oberflächenschichten eingebaut wird, und weil
- **Aluminium-Sulfat-Hydrat $\text{Al}_x(\text{SO}_4)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$** das vor allem auftretende Korrosionsprodukt auf Aluminium in maritimen und vielen industriellen Umgebungen ist.

Aluminium-Sulfat-Hydrat und Aluminit ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) werden bei der Wechselwirkung mit gelösten SO_4^{2-} -Ionen auf den Al-Oberflächen gebildet. Typische

Aufnahmeraten sind $0.1 - 0.7 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{year}}$.

Dabei stammen die SO_4^{2-} -Ionen entweder

- aus der Gasphase, oder
- werden in der wässrigen Oberflächenschicht durch Oxidation gebildet.

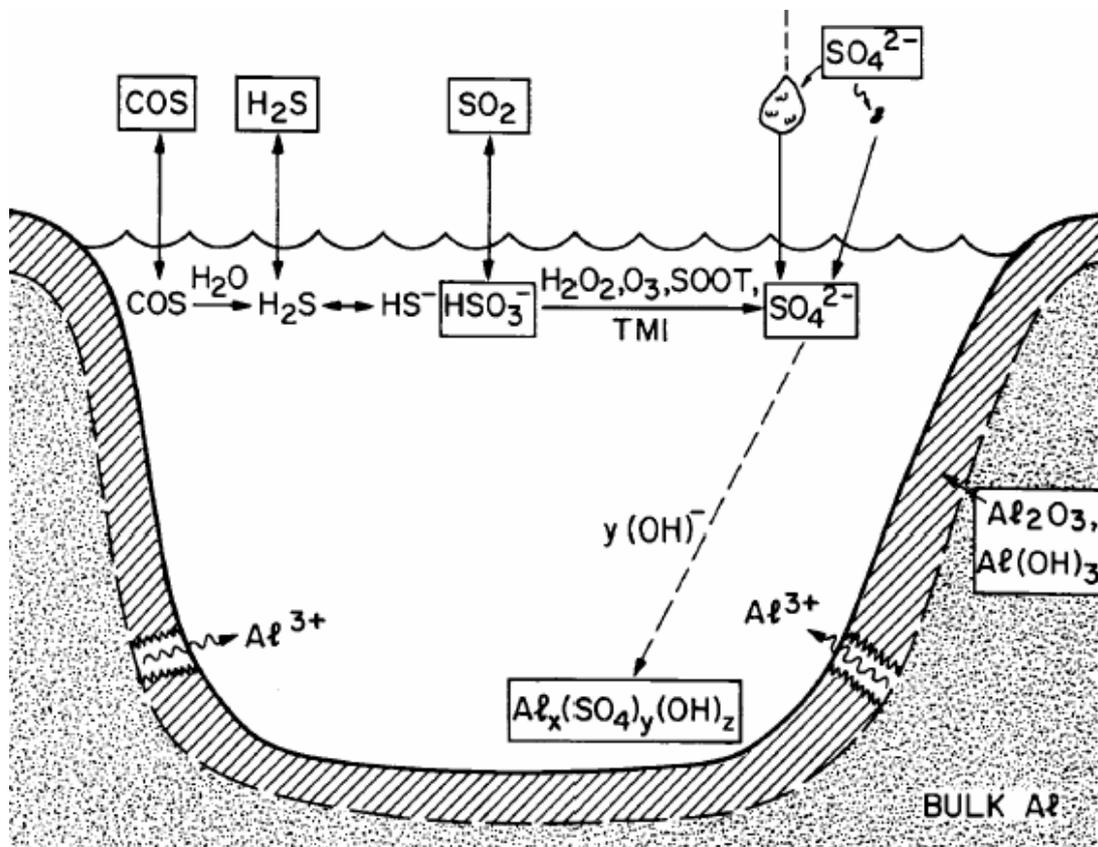


Abb. 11.3: Schwefelchemie auf einer Oberfläche

Abbildung 11.3 zeigt die Schwefelchemie auf einer Oberfläche: Im Bild oben sieht man die umgebende Atmosphäre, im unteren Teil befindet sich das Aluminium-Werkstück. In der Mitte sieht man ein Loch, gefüllt mit wässriger Lösung. Die Abkürzung COS steht für „Carbonylsulfid“, SOOT für „Ruß“ und TMI bedeutet „Transition Metal Ions“. Die Rechtecke bezeichnen Elemente, die bereits nachgewiesen worden sind, Elemente ohne Rechtecke werden vermutet. Auch Reaktionen mit durchgezogenem Pfeile sind nachgewiesen worden, hingegen werden Reaktionen mit nicht-durchgezogenem Pfeil nur vermutet.

In der Summe werden folgende Stoffe gebildet

- eine Aluminiumoxid-Aluminiumhydroxid-Schicht, und
- Aluminium-Sulfat-Hydrat, das ausfällt und *Lochfrass* verursacht

Im elektrischen Feld wandern die Aluminium-Ionen nach außen und reagieren dort.

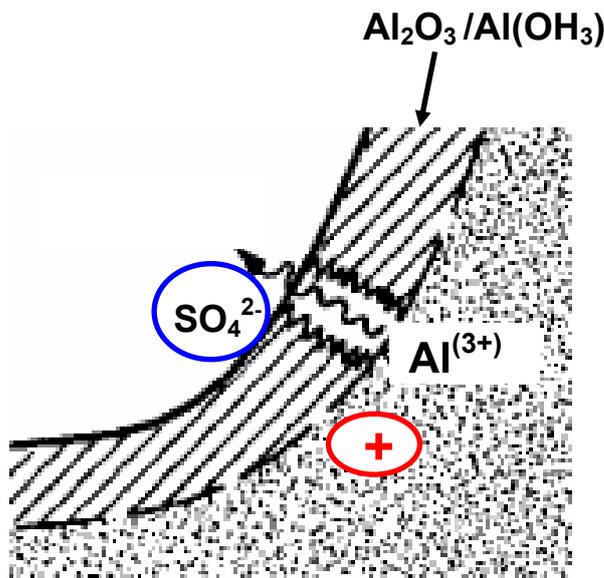


Abb. 11.4: Diffusion von Al-Ionen auf Grund des elektrischen Feldern

Chloride:

Chloride sind ebenfalls ein wichtiges Element bei der Aluminium-Degradation unter natürlichen Bedingungen. Chlorhaltige Komplexe sind leicht löslich, deshalb findet man keine größeren Partikel oder Mineralien. In Außenexperimenten findet man auf Al-Oberflächen gar keine chlorhaltigen Moleküle, in Innenexperimenten findet sich AlCl_3 . Offenbar werden diese Moleküle in Außenexperimenten ausgewaschen. Ein geringer Teil des Chlors wird in die Korrosionslagen eingebaut. Typische

Aufnahmeraten sind $0.01-0.13 \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{year}}$.

AlCl₃ wird in einem mehrstufigen Prozeß gebildet:



Um diesen Vorgang thermodynamisch zu untersuchen, betrachten wir die Bilanz der Gesamtreaktion:



Die Energiebilanz ergibt sich zu:

$$\Delta H = [\Delta H_f(\text{Al(OH)}_3) + 3 \cdot \Delta H_f(\text{HCl}_{\text{aq}})] - [\Delta H_f(\text{AlCl}_3) + 3 \cdot \Delta H_f(\text{H}_2\text{O})] \quad (11.7)$$

$$\Delta H = [-1272.8 + 3 \cdot (-167.4)] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - [-695.4 + 3 \cdot (-285.8)] \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -222.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (11.8)$$

Die Bindungsenthalpie ist negativ, das heißt: die Reaktion ist exotherm:

$$\Delta H < 0$$

Da der Entropieterm ΔS kaum verändert werden wird, weil die Ordnung gleich bleibt (zur Erinnerung: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ (3.4)):

$$\Delta S \approx 0$$

gilt sicher auch:

$$\Delta G \leq 0$$

Das bedeutet: die Reaktion ist exergonisch, sie läuft also freiwillig und spontan ab. Bei der stufenweise Chloridisierung ((11.3) bis (11.5) werden die OH⁻ sukzessive durch Cl⁻ ausgetauscht. Das nennt man einen Ligandenaustausch.

Abbildung 11.5 zeigt die Chlorchemie auf einer Oberfläche. Darüber befindet sich wieder die Atmosphäre, unten im Bild ist das Aluminium-Werkstück zu sehen und in der Mitte befindet sich ein Loch, welches mit wässriger Lösung gefüllt ist.

„R“ im RCl steht für den Rest, z.B. H oder Na. Auch in dieser Abbildung stehen die Elemente in Rechtecken, die bereits nachgewiesen worden sind, vermutete Elemente bleiben ohne Rechteck. Durchgezogene Pfeile weisen auf Reaktionen hin, die bereits nachgewiesen wurden; nicht-durchgezogene Pfeile kennzeichnen hier wieder vermutete Reaktionen.

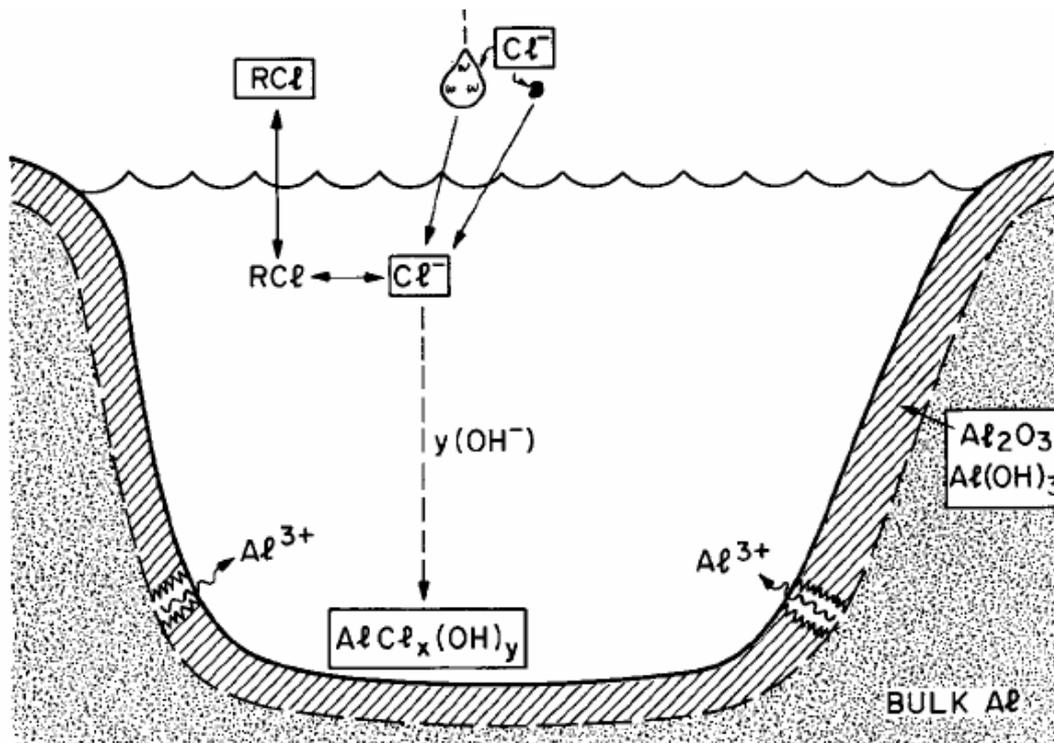


Abb. 11.5: Chlorchemie auf einer Oberfläche

Gebildet werden

- $\text{AlCl}_x(\text{OH})_y \rightarrow$ Hydroxychloride (z.B. Cadwaladerit $\text{AlCl}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- $\text{AlCl}_3 \rightarrow$ Aluminiumchlorid

Dieses Bild ist vereinfacht, es vernachlässigt:

- den Einfluss des ebenfalls in der Atmosphäre vorhandenen SO_2
- den Einfluss des vorhanden oder in saurer Lösung gebildeten H_2O_2
- den Einfluss von Defekten und Korngrenzen

Carbonate und organische Komponenten:

Es gibt keinen Hinweis darauf, dass Aluminium in der Atmosphäre durch Carbonate oder organische Komponenten angegriffen wird. Trotzdem können kohlenstoffhaltige Spezies im wässrigen Oberflächenfilm bei der Bildung von Korrosionslagen beteiligt sein.

Zusammenfassung von 11.1 (Atmosphärische Al-Korrosion):

Die wesentlichen Anionen auf Al-Oberflächen sind:

Ion	Indoor - Akkumulationsrate $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{year}} \right]$	Reaktionsrate $\left[\frac{\text{Atmosphärische Ionen}}{\text{OF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Molekül} \cdot \text{year}} \right]$
SO_4^{2-}	0.1 – 0.7	0.2
NO_x^-	0	0
Cl^-	0.01 – 0.13	0.4

Im Schnitt wird also jedes aktive Molekül der Oberfläche im Innenexperiment pro Jahr von einem Anion getroffen. Im Außenexperiment ist diese Zahl einige Größenordnungen größer. Generell ist die Korrosions-Empfindlichkeit auf $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{Cl}^-$.

NO_3^- ist dabei nicht zu beachten, weil keine Reaktion stattfindet. Auch spielt NO_3^- in keinem weiteren Prozess eine indirekte Rolle.

Alle Anionen bewirken eine Verdünnung der Al-Oxid-Hydroxid-Filme auf den Oberflächen durch die beschriebenen Auflösungen. Dadurch können Al-Ionen durch die Al-Oxid-Hydroxid-Filme diffundieren und (wie in den Diagrammen zu sehen) in der wässrigen Lösung reagieren. Alle Vorgänge hängen dabei vom pH-Wert ab!

11.2 Atmosphärische Korrosion von Kalziumkarbonat

CaCO_3 ist kein Metall, sondern ein Isolator. Deshalb ist an dieser Stelle besonders interessant, ob die Vorgänge mit der atmosphärischen Korrosion vergleichbar sind.

CaCO_3 tritt natürlich in zwei Varianten auf:

- Kalkstein (limestone), und
- Marmor (marble)

Letzteres ist eine Metamorphose des Kalksteins.

Bis heute sind die Mechanismen der CaCO_3 -Korrosion kaum verstanden, obwohl intensive Untersuchungen dazu über viele Jahre stattgefunden haben. Das System ist kompliziert auf Grund

- der Porosität des Materials,
- biologischer Einflüsse, und
- physikalischer Degradation.

Deshalb wollen wir im Folgenden die in Laboruntersuchungen gesicherten Erkenntnisse näher betrachten. Wir haben bereits gelernt, dass Korrosionsprodukte auf vielen Metallen unlöslich sind, weshalb Lochfraß und ähnliches auftreten, bei denen diese Korrosionsprodukte von den Oberflächen entfernt werden.

Auf Kalziumkarbonat ist das Gegenteil der Fall: die gebildeten Korrosionsprodukte sind leicht löslich und können von den Oberflächen wieder leicht entfernt werden, zum Beispiel durch Regen.

Die Untersuchung der Korrosion liefert bei diesem Material Informationen über Materialverlust, der der Menge der Korrosionsprodukte entspricht. Unter Umgebungsbedingungen (in den USA) wurden die folgenden mittleren Raten bestimmt:

- Kalkstein: 10 – 150 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$
- Marmor: 0.5 – 50 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$

11.2a Morphologie der Korrosionslagen:

Im Gegensatz zu Metallen sind Kalkstein-Bauteile sehr porös:

- Kalkstein: 15 – 45 %
- Marmor: 0.5 – 1 %

Wasser und damit alle im Wasser gelösten chemischen Spezies dringen deshalb in das Material ein, insbesondere beim Kalkstein.

Das wesentliche Korrosionsprodukt auf Kalkstein ist Gips: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die folgende Abbildung zeigt das Potential-pH-Diagramm des Systems Kalziumkarbonat-Wasser ist hier dargestellt (schon von Al bekannt). Die pH-Bereiche von Regen (rain), Nebel (fog) und Tau (dew) sind ebenfalls wieder angegeben.

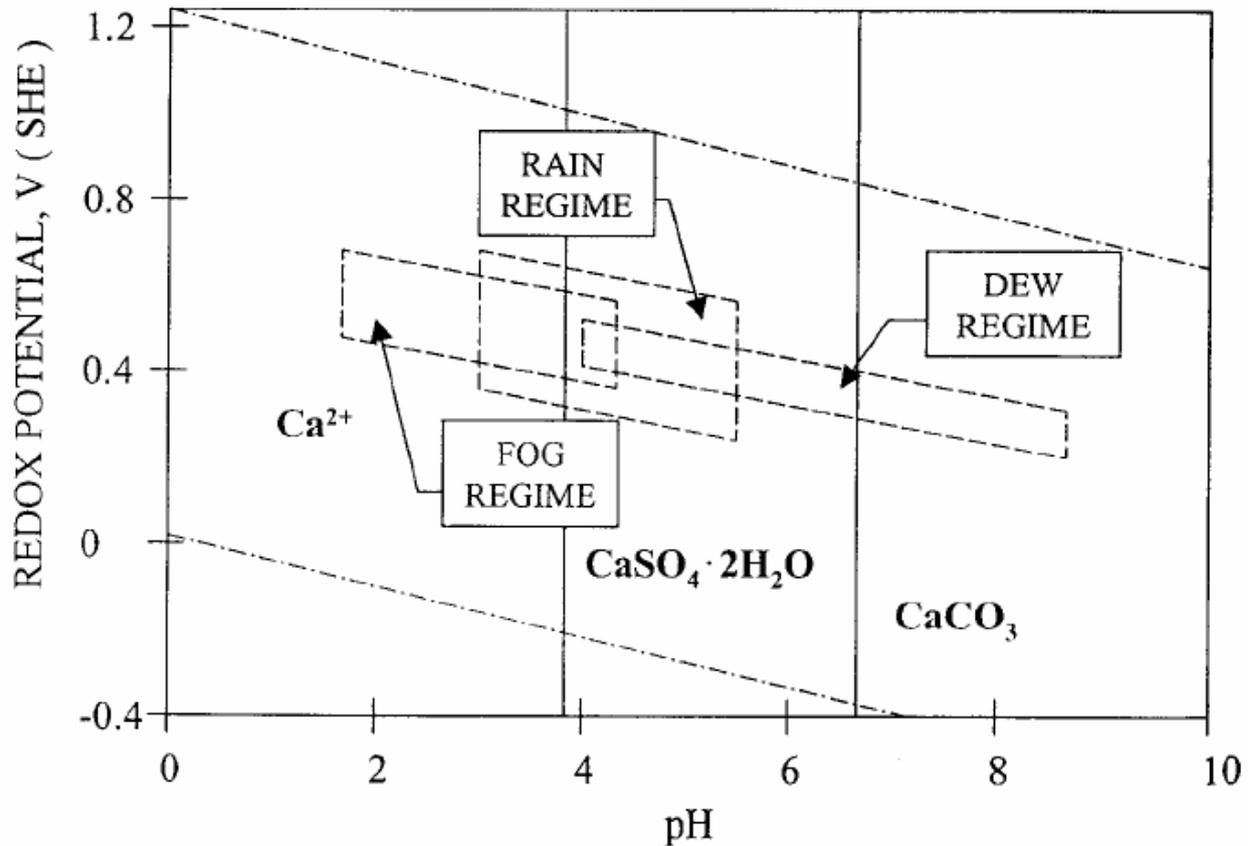


Abb. 11.6: Potential-pH-Diagramm des Systems Kalziumkarbonat – Wasser

Wir beobachten:

- $0 \leq \text{pH-Wert} \leq 3.9$: Zersetzung des Kalziumkarbonats
- $3.9 \leq \text{pH-Wert} \leq 6.8$: Reaktion zu Gips in Sulfationen-haltiger Atmosphäre
- $6.8 \leq \text{pH-Wert}$: Kalziumkarbonat ist stabil, keine Zersetzung

Diese Angaben sind Gleichgewichtsangaben, sie sagen nichts über Geschwindigkeiten.

In Abbildung 11.7 ist folgendes Experiment zu sehen: Kleine Kalziumkarbonat-Teilchen wurden für jeweils Drei-Tage-Perioden einer städtischen Atmosphäre ausgesetzt. Die Umwandlung erheblicher Teile des Kalziumkarbonats in Gips innerhalb von einigen Tagen ist offensichtlich. Die weitere Entwicklung hängt von der Art der Atmosphäre ab, unter anderem wegen

- der hohen Porosität des Materials,
- des Einflusses von Bakterien, Algen u.s.w.,
- des bisher nicht untersuchten Einflusses von Ruß und Aerosolen auf die Kalziumkarbonat-Korrosion

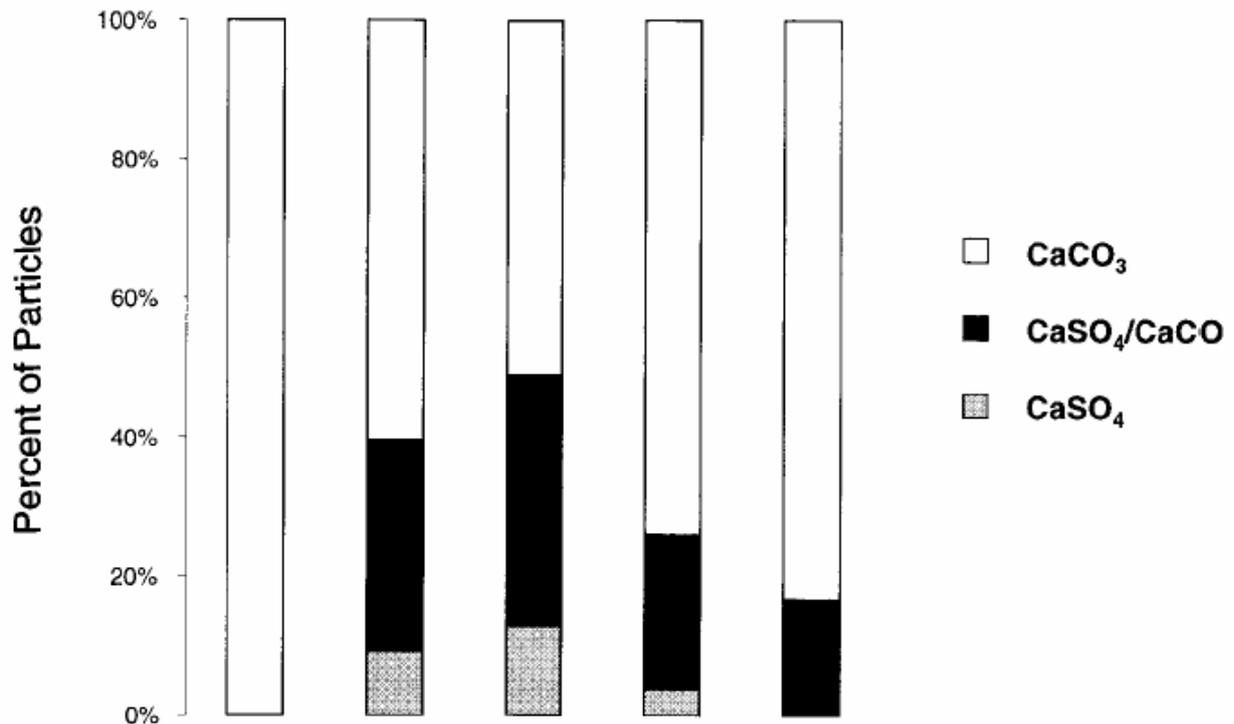


Abb. 11.7: Experiment: Umwandlung von Kalziumkarbonat-Teilchen in Gips

11.2b Chemische Mechanismen der CaCO₃-Korrosion:

In Abbildung 7.6 ist eine Liste der möglichen Mineralien zu sehen, die bei der CaCO₃-Korrosion auftreten können. Die Mineralien ohne speziellen Namen treten nicht natürlich (geochemisch) auf, sondern werden nur in technischen Prozessen erzeugt.

Die Elemente in der rechten Spalte wurden direkt nachgewiesen als Korrosionsprodukte.

In der Regel findet man ursprünglich eine Calcit-Oberfläche. Auf ihr finden sich:

- in nicht oder schwach verschmutzten Atmosphären:
die beiden Oxalate
- in stark verschmutzten Atmosphären:
Gips (z.B. in Athen)

Carbonate-Containing Minerals and Other Crystalline Substances with Relevance to the Atmospheric Corrosion

Substance	Hey index no.	Crystal system	Formula	Detection ^b
Carbonates				
Calcite	11.4.1	Rhomb.	CaCO ₃	Yes
Aragonite	11.4.2	Rhomb.	CaCO ₃	Yes
Dolomite	11.4.6	Trig.	CaMg(CO ₃) ₂	
Ankerite	11.13.6	Rhomb.	Ca(MgFe)(CO ₃) ₂	Yes
Sulfites				
Calcium sulfite hemihydrate			CaSO ₃ *½ H ₂ O	
Hannebachite	27.1.1	Orth.	CaSO ₃ *H ₂ O	
Calcium sulfite dihydrate			CaSO ₃ *2H ₂ O	
Sulfates				
Anhydrite	25.4.1	Orth.	CaSO ₄	
Bassanite	25.4.2	Orth.	CaSO ₄ *½ H ₂ O	Yes (P)
Gypsum	24.4.3	Monocl.	CaSO ₄ *2H ₂ O	Yes
Nitrates				
Nitrocalcite	13.5	Monocl.	Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	Yes
Oxalates				
Whewellite	31.1.5	Monocl.	Ca(C ₂ O ₄)*H ₂ O	Yes
Weddellite	31.1.6	Tetr.	Ca(C ₂ O ₄)*2H ₂ O	Yes

^b P indicates detection on atmospheric carbonate particles; the same species presumably are formed also on large carbonate stones.

Abb. 11.8: Bei der CaCO₃ auftretende Mineralien

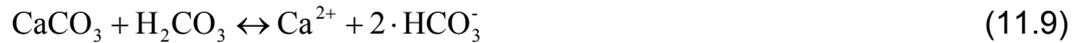
Einfluss des adsorbierten Wassers:

Die atmosphärische Korrosion von Calcit ist sehr stark abhängig von adsorbiertem Wasser. Die Menge des adsorbierten Wassers hängt ab von

- der Luftfeuchtigkeit
- der Porosität und Beschaffenheit des CaCO₃
- der Temperatur

Anders als bei Metallen, wo das Wasser als auf der Oberfläche adsorbierte Spezies beschrieben werden kann, spielt hier das eingelagerte Wasser (in den Poren) eine erhebliche Rolle.

In den wässrigen Filmen kann Kalziumkarbonat prinzipiell gelöst werden. Es bildet sich ein Gleichgewicht mit dem CO₂-Gehalt der Luft:



Bei Abwesenheit weiterer gelöster Ionen liegt das Gleichgewicht sehr weit links.

Dieser lange bekannte Prozess sorgt für die Zersetzung von Kalkstein und Marmor.

Sulfide und Sulfate:

SO₂ ist ganz allgemein die wichtigste Substanz bei der Korrosion von Kalziumkarbonat. Es ist überall in der Atmosphäre vorhanden und bildet sehr leicht schwefelige Säure, in der das Schwefel-Ion 4-fach positiv ist:



In diesem Zustand verbleibt es, solange keine effektiv oxidierende Spezies vorhanden ist. Die bei der Kalziumkarbonat-Korrosion höchst-effektive starke Säure H₂SO₄ wird so nicht gebildet. Unter wässrigen atmosphärischen gibt es jedoch eine Vielzahl von möglichen Routen der H₂SO₃-Oxidation, vor allem:

- H₂O₂ (Wasserstoffperoxid)
 - O₃ (Ozon)
- } *bereits in der Luft ja vorhanden*



Diese Reaktionen werden durch Übergangsmetall-Ionen in Ruß oder Asche noch sehr effizient auf Oberflächen katalysiert.

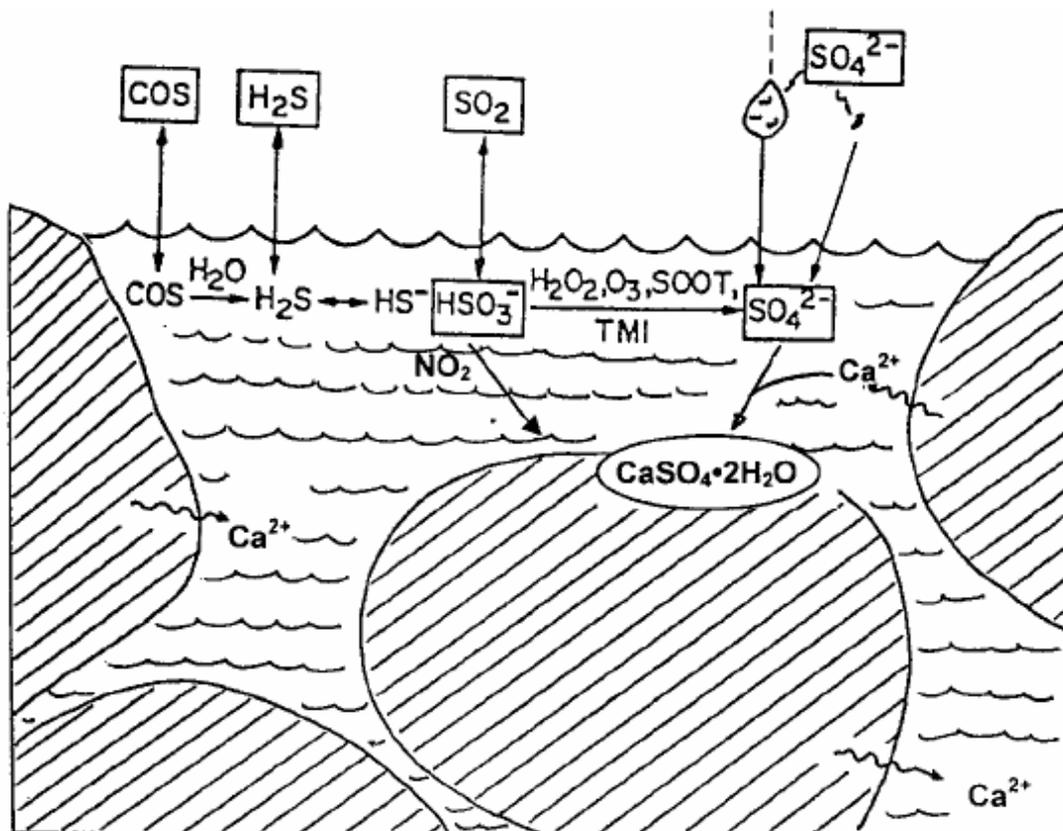


Abb. 11.9: Reaktionsschema von CaCO_3

Diese Abbildung zeigt eine bereits bekannte Darstellung. Hier bedeutet „COS“ Carbonylsulfid, „SOOT“ steht wieder für Ruß und „TMI“ bezeichnet die Übergangsmetalle (transition metal ions). Elemente in einem Rechteck sind bereits nachgewiesen worden, wobei Elemente ohne Rechteck nur vermutet werden. Durchgezogene Pfeile deuten auf bereits nachgewiesene Reaktionen hin, Reaktionen ohne durchgezogenen Pfeil werden dagegen nur vermutet. Die Kalzium-Ionen diffundieren aus dem Festkörper in die Lösung, wo sie mit Sulfat-Ionen zu Kalziumsulfat (Gips) reagieren können. Des Weiteren können in den Poren noch zusätzlich Organismen sitzen, wie z.B. Algen und Bakterien, die die Chemie noch komplizieren.

Nitrate:

NO_3^- ist in vielen Partikeln oder Regentropfen vorhanden. Deshalb wird das Mineral Nitrocalcite auf den Oberflächen gebildet; es wurde in einer Studie nachgewiesen:



Nitrate sind sehr leicht löslich und werden z.B. durch Regen oder Wind abgetragen.

Oxalate:

Oxalate sind eine Kombination von Ca mit dem Anion einer schwachen Säure. Sie treten vor allem in Regionen mit keiner oder geringer Luftverschmutzung auf.

Es existieren drei Quelle für Oxalat-Ionen:

- Ausscheidungen von Algen und Flechten
- Abbau von Oberflächenpigmenten auf den Cacliten
- Atmosphärische Partikel

Es gilt heute als sicher, dass die Ausscheidungen von Algen und Flechten die Hauptquelle darstellen, wie folgende Grafik verdeutlicht:

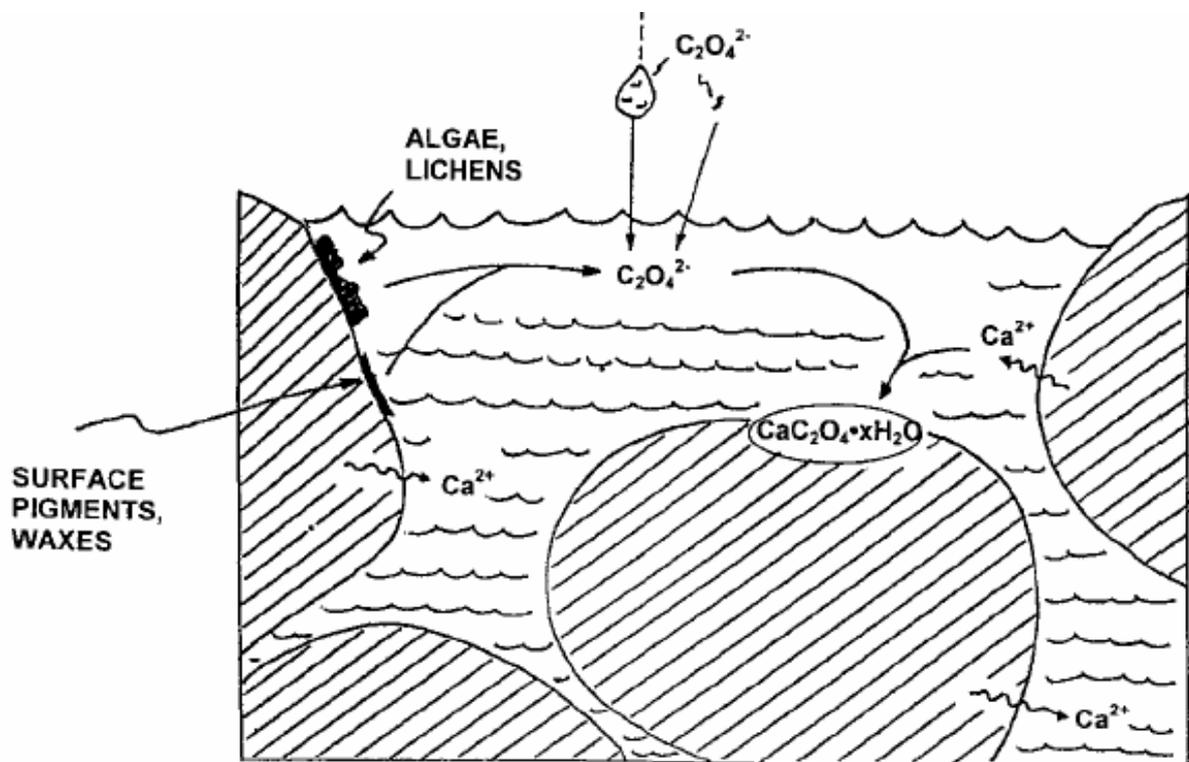


Abb. 11.10: Algen und Flechten als Quelle für Oxalate

In der Anwesenheit von Wasser werden alle erzeugten Oxalate sofort gelöst. Dort kombinieren sie mit freien Ca^{2+} -Ionen aus der Lösung zum Kalziumoxalat.

Oxalate treten jedoch nicht (wie oben beschrieben) bei stark verschmutzten Atmosphären auf, da Oxalate vor allem von Algen und Flechten erzeugt werden, die wiederum durch SO_2 vergiftet werden.

11.3 Atmosphärische Korrosion von Eisen

Eisen und Eisenlegierungen zeigen umfassende und sehr komplexe Reaktionen mit allen möglichen atmosphärischen Gasen. Deren Korrosion ist in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht worden. Trotzdem sind die fundamentalen Prozesse der Eisenkorrosion bisher nur in wenigen Fällen detailliert verstanden (unter Laborbedingungen für die einfachsten Gase). Das gleiche gilt für Stahl. Eisen, die Kohlenstoffstähle (Eisen mit $\leq 1\%$ Kohlenstoff und Anteile von Mn, S, P und Si) und die Bewitterungstähle (Eisen mit $\leq 1\%$ Cu, Mn, Si, Ni und Cr) haben verschiedene Zusammensetzungen, ihre Wechselwirkung mit korrosiven Atmosphären ist jedoch ähnlich. Bei rostfreiem Edelstahl liegen die Verhältnisse anders, weil dessen Oberflächen wegen des hohen Chromanteils im Stahl selbstpassivierend sind. Zunächst wollen wir uns deshalb mit Eisen und schwach legierten Stählen beschäftigen.

Die Bildung von Rost ist ein chemisch komplizierter Prozess, obwohl er doch allgegenwärtig ist. Man kann die Rostbildung (im einfachen Fall) in drei Stufen aufteilen:

- (1) Bildung eines dünnen Oxid-/Hydroxid-Films (1-4 nm), der in Abwesenheit von atmosphärischen Verunreinigungen und in Abwesenheit von hohen Luftfeuchtigkeiten **selbstpassivierend** und stabil ist,

⇒ Zeitskala: ms bis s

- (2) In Anwesenheit von Wasser bilden sich im nächsten Schritt zwei Arten von "grünem Rost":



Diese unterscheiden sich nur im Anteil von zweiwertigem Eisen Fe^{II} .

⇒ Zeitskala: 2-3 h

- (3) Anschließend wird der grüne Rost in den bekannten, sichtbaren braunen Rost überführt, der aus
 - Eisenoxid, und
 - Eisenhydroxidbesteht.

⇒ Zeitskala: einige Wochen

Minerals and Other Crystalline Substances Found on Corroded Iron

Substance	Val.	Hey index no.	Crystal system	Formula
Oxides and Hydroxites				
Ferrous hydroxide	2		Hex.	Fe(OH) ₂
Magnetite	2,3	7.20.3	Cub.	Fe ₃ O ₄
Green Rust I	2,3		Trig., Hex., Rhom.	Fe ^{II} Fe ^{III} O _x (OH) _y
Green Rust II	2,3		Hex.	Fe ^{II} Fe ^{III} O _x (OH) _y
Maghemite	3	7.20.4	Trig.	δ-Fe ₂ O ₃
Ferric oxide (h)	3		Hex.	Fe ₂ O ₃ *H ₂ O
Ferric hydroxide	3		Cub.	Fe(OH) ₃
Goethite	3	7.20.7	Orth.	α-FeOOH
Akagneite	3	7.20.6	Tetrag.	β-FeOOH
Lepidocrocite	3	7.20.8	Orth.	δ-FeOOH
Feroxyhyte	3		Hex.	δ-FeOOH
Sulfates				
Szomolnokite	2	25.10.1	Mon.	FeSO ₄ *H ₂ O
Rozenite	2	25.10.2a	Mon.	FeSO ₄ *4H ₂ O
Melanterite	2	25.10.5	Mon.	FeSO ₄ *7H ₂ O
Chlorides				
Lawrencite	2	8.11.1	Trig.	FeCl ₂
Ferrous ferric chloride (b)	2,3		----	Fe ₄ Cl ₂ (OH) ₇
Ferric oxychloride	3		Orth.	FeOCl
Nitrate				
Ferric nitrate (h)	3		Mon.	Fe(NO ₃) ₃ *9H ₂ O
Carbonates				
Siderite (chalybite)	2	11.13.1	Trig.	FeCO ₃
Ferrous ferric carbonate (b)	2,3		Hex.	Fe ₄ ^{II} Fe ₂ ^{III} (OH) ₁₂ (CO ₃)*3H ₂ O

An Index of Mineral Species and Varieties Arranged Chemically, with an Alphabetical Index of accepted Mineral Names and Synonyms.
By M. H. HEY. Pp. xx+609. London: printed by order of the Trustees of the British Museum. 1950. Price 30s.

Abb. 11.11: Reaktionsprodukte der Eisenkorrosion

Diese drei beschriebenen Stufen beschreiben jedoch nur die Rostbildung in

- wässriger,
- sauerstoffhaltiger, aber ansonsten
- reiner Atmosphäre (ohne Aerosole oder andere Gase).

Der Beginn der dritten Stufe beginnt mit der Bildung von Lepidrococit



Die dritte Stufe wird meist beendet mit der Bildung von Goethit



Unter Umgebungsbedingungen wachsen die Rostfilme auf Kohlenstoffstählen mit den folgenden Raten:

- Ländliche Umgebung: 4 – 65 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$
- städtische Umgebung: 23 – 71 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$
- industrielle Umgebung: 26 – 175 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$
- maritime Umgebung: 26 – 104 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$

Bewitterungsstahl ist weniger empfindlich als Kohlenstoffstahl. Dort finden sich mittlere Raten von:

- 4 – 10 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$

11.3a Morphologie der Korrosionslagen:

Rostlagen sind

- porös
 - mit Porengrößen zwischen 5 und 15 nm,
 - mit einem Volumenanteil zwischen 5 und 10% im Rost
- nur schwach haftend

Solche Strukturen sind optimal für die weitere Einlagerung von Wasser und korrosiven Gasen und Partikeln, so dass die Rostfilme das große oben beschriebene Wachstum aufweisen.

Rostfilme auf schwach legierten Stählen sind

- dichter (also weniger porös), und
 - besser haftend
- } als auf Eisen.

Rostfilme auf Bewitterungsstahl weisen eine doppelagige Struktur auf, mit einer inneren Phase, die eine mittelmäßige Diffusionsbarriere für Sauerstoff und Wasser darstellt. Dieser Film haftet besser als die Rostfilme auf den Eisen oder Kohlenstoff-Stählen. Sulfate auf korrodiertem Eisen sind in der Regel in "Nestern" lokalisiert. Diese Nestkorrosion ist Folge von elektrochemischen Prozessen in konzentrierten elektroyltischen Lösungen, die lokal vorhanden sind. Weitere Ausführungen dazu folgen später.

11.3b Chemische Mechanismen der Eisen- und (schwach legiertem) Stahl-Korrosion:

In Abbildung 11.11 sind ca. 20 verschiedene Mineralien aus der Eisen- und Stahl-Korrosion im gewöhnlichen Rost zu sehen. Mit „val.“ wird die Ionizität des Eisens bezeichnet. Das *Hey index* – System wurde von M. H. Hey (London) aufgestellt und nummeriert ca. 18.000 verschiedene Mineralien auf und klassifiziert sie.

Die Rostung von Eisen benötigt eine wässrige Atmosphäre. Bei

- Raumtemperatur, und einer
- Luftfeuchtigkeit von mind. 60%

finden sich auf Eisen- und (schwach legierten) Stahloberflächen rund 2-3 Monolagen-Äquivalente Wasser. Das meiste Wasser liegt in Clustern vor und nicht als homogen verteilte Lage. Mit der Zeit sammeln diese Cluster Salze auf und nehmen an Größe zu, so dass eine elektrolytische Lösung gebildet wird.

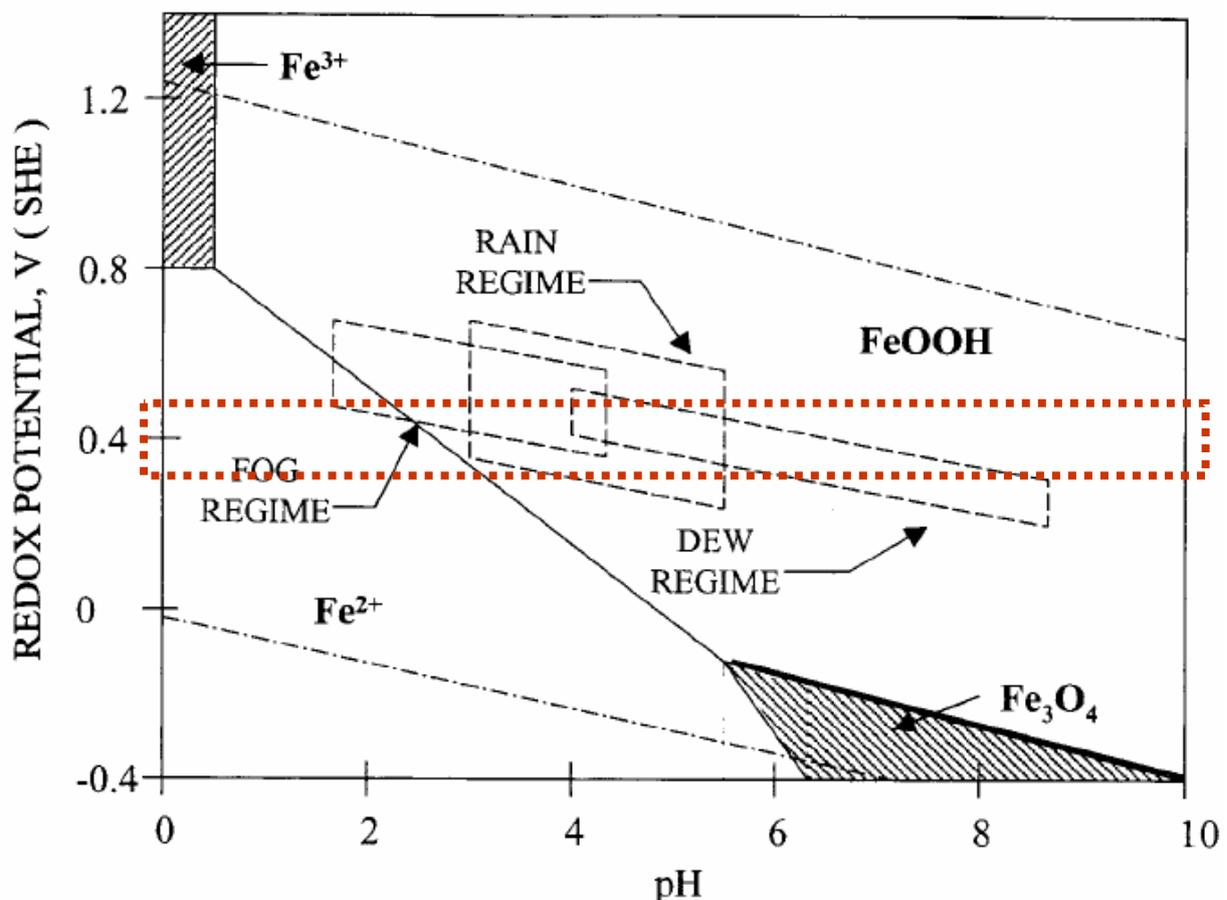
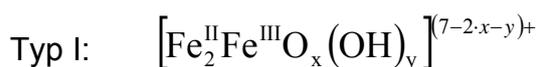


Abb. 11.12: Redoxpotential des Systems H_2O-Fe in Abhängigkeit vom pH-Wert

In Abbildung 11.12 ist die bekannte Darstellung eines Potential-pH-Diagramms für das System H₂O-Fe zu sehen. Für Frischwasser und für Meerwasser sind typische Redoxpotentiale 0.3-0.5V (eingezeichnet als punktiertes Rechteck). Dafür gilt: Unterhalb von pH≈4 können die Eisenoxide und -hydroxide zu Fe²⁺ (=Fe^{II}) reduziert werden. Solche pH-Werte können in manchen Regen und vielen Nebeln in städtischen Bereichen auftreten.

Oxide und Hydroxide:

Die Ladungsneutralität während der Oxidation von Fe⁰ → Fe^{II} wird bestimmt von der Reduktion von gelöstem O₂ oder Wasser. Die Raten für diese Reaktionen sind abhängig von der Legierung und der Zusammensetzung der lokalen Elektrolyte (z.B. in Poren). Die Generierung stabiler Oxide und Hydroxide geschieht über viele Zwischenprodukte. Davon ist der grüne Rost die wesentlichste Komponente, der positiv geladen ist:



Diese Komponenten können noch

- Karbonate, oder
- Chloride

enthalten, die zur Bildung von gemischten Salzen führen.

Die in der Tabelle 11.11 zu sehenden 12 Oxide und Hydroxide treten in natürlichem Rost alle auf.

FeOOH, ist dabei die vorherrschende Spezies und tritt in 4 verschiedenen kristallinen Formen auf.

Das einfache thermodynamische Bild liefert zum Verständnis dieser Vorgänge nur den Startpunkt, weil

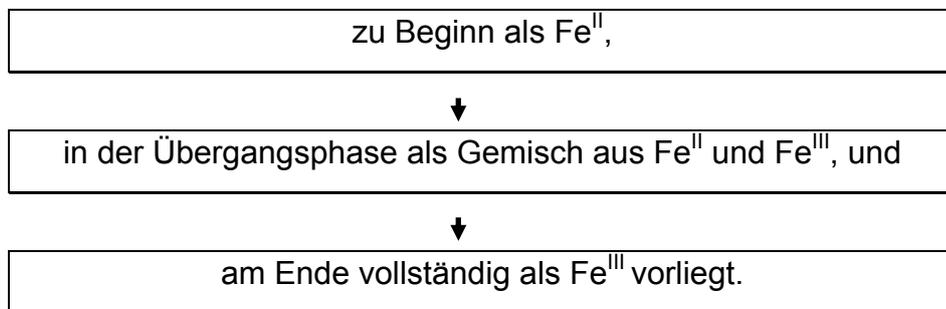
- die hohe chemische Komplexität einerseits,
- und dynamische Vorgänge andererseits

nicht abgebildet werden können. Zu sehen sind hier nur die Gleichgewichtszustände.

Generell gilt für alle Rostlagen, dass sie aus zwei Regionen bestehen:

- innere Region:
 - dichtes amorphes FeOOH
 - etwas kristallines Fe₃O₄ (Magnetit)
- äußere Region:
 - lose, meist kristalline Ensembles von α-FeOOH (Goethit)
 - δ-FeOOH (Lepidocrocit)
 - δ-Fe₂O₃ (Maghemit)
 - In der Anwesenheit von Chloriden in ausreichender Masse findet sich in den äußeren Lagen auch noch β-FeOOH (Akagenit)

Bei der Analyse der Korrosionsvorgänge ist es wichtig zu verstehen, dass Eisen



Zum Verständnis der Korrosionsvorgänge ist beispielsweise das Studium der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Eisen unter trockenen Bedingungen völlig irrelevant, weil keiner der tatsächlichen Korrosions-Prozesse so verläuft.

Ist die Oberfläche (wie in der Atmosphäre fast immer) mit einem Wasserfilm bedeckt, dann reduziert die geringe O₂-Löslichkeit im Wasser die Versorgung der Oberfläche mit O-Atomen:

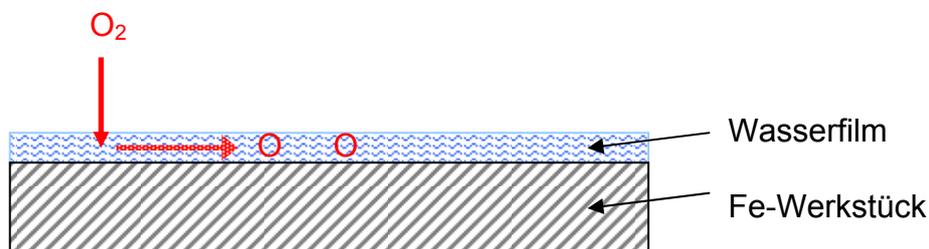


Abb. 11.13: Dissoziation / Lösung von O₂ im Wasserfilm

In diesem Fall ist die kathodische Reaktion (wir erinnern uns: die Reduktion von O₂ zu OH⁻) die ratenbestimmende Größe der Korrosion. Die obere Grenze unter reinen Bedingungen lässt sich abschätzen:

Der O₂-Diffusionskoeffizient in einer wässrigen Lösung beträgt 10⁻⁵ cm·s⁻¹. Daraus ergibt sich eine maximale O-Einbaurrate in die Eisenoberfläche von 10⁻² ML·s⁻¹ (Monolagen pro Sekunde). In Anwesenheit von Verschmutzungen steigt diese Rate jedoch erheblich.

Wir betrachten zunächst die Fe^{II}-Oxidation durch reaktive Spezies, die erzeugt werden durch

- photoneninduzierte Reaktionen in der Atmosphäre, oder
- Reaktionen im wässrigen Film.

Solche Spezies sind in der Regel:

- Wasserstoffperoxid (H₂O₂),
- das Hydroxyl-Radikal (HO·),
- das Hydroperoxyl-Radikal (HO₂·), oder
- das Superoxid-Radikal (O₂·⁻)

Die folgenden Reaktionen werden beobachtet:



Welche dieser Reaktionen dominierend sind, hängt von den jeweiligen Umständen ab, z.B. von der Sonneneinstrahlung:

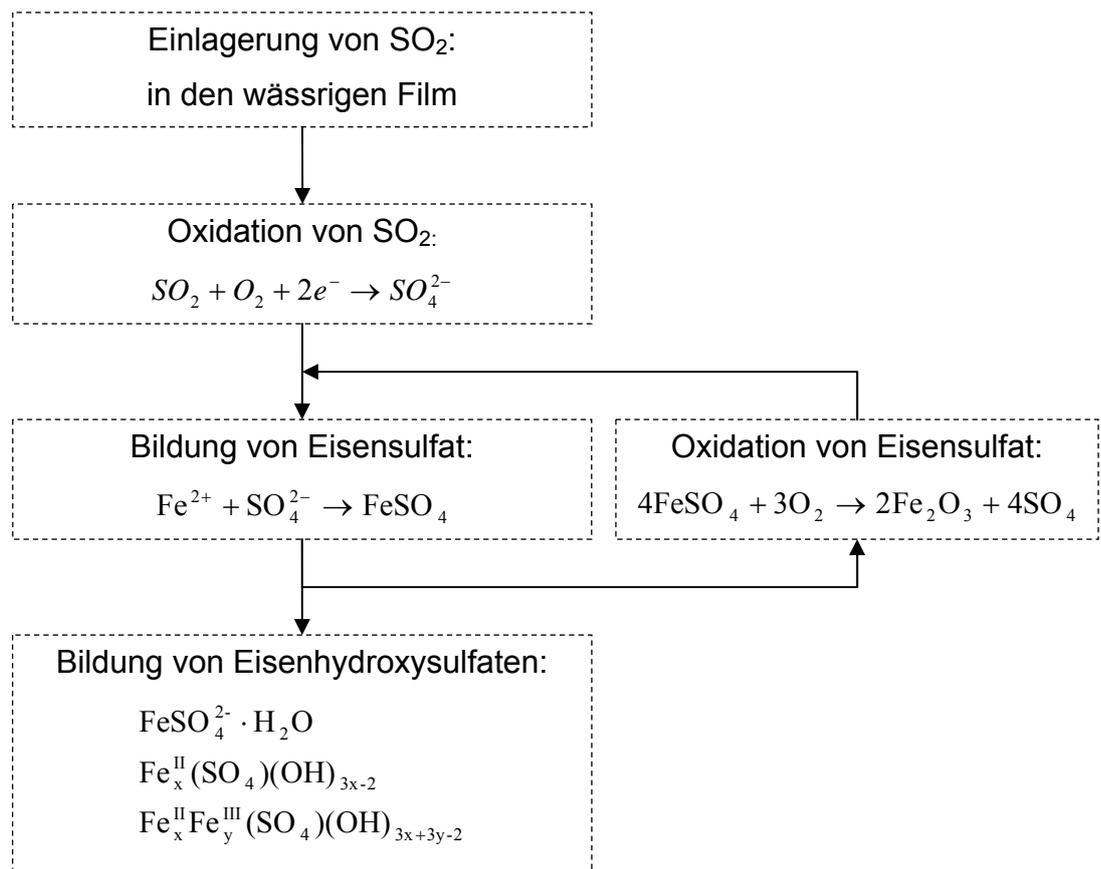
- Reaktion (11.15), (11.16) und (11.17) dominieren tagsüber, weil die *Sonnenstrahlung* diese Radikale erzeugt
- Reaktion (11.14) dominiert nachts, wenn die Radikale nicht zur Verfügung stehen.

Sobald die Fe^{III}-Ionen gebildet sind, werden sie zumindest teilweise in die besprochenen Oxyhydroxide übergehen.

Sulfide und Sulfate:

Nach den Oxiden und Hydroxiden sind Sulfate die wichtigsten Komponenten von Rostlagen unter atmosphärischen Bedingungen.

SO₂ beschleunigt die Korrosion von Eisen erheblich, wobei folgende Prozesse auftreten:



Der Zyklus mit der Oxidation des Eisensulfats geht solange weiter, bis gelegentlich Eisensulfat in eins der Eisenhydroxysulfate überführt wird, die dann unlöslich sind.

Die Anwesenheit von SO₂ beschleunigt die Eisenkorrosion erheblich, obwohl die Bildung von schwefelhaltigen Verbindungen keine Rolle spielt.

Dies ist ein *katalytischer Prozess!*

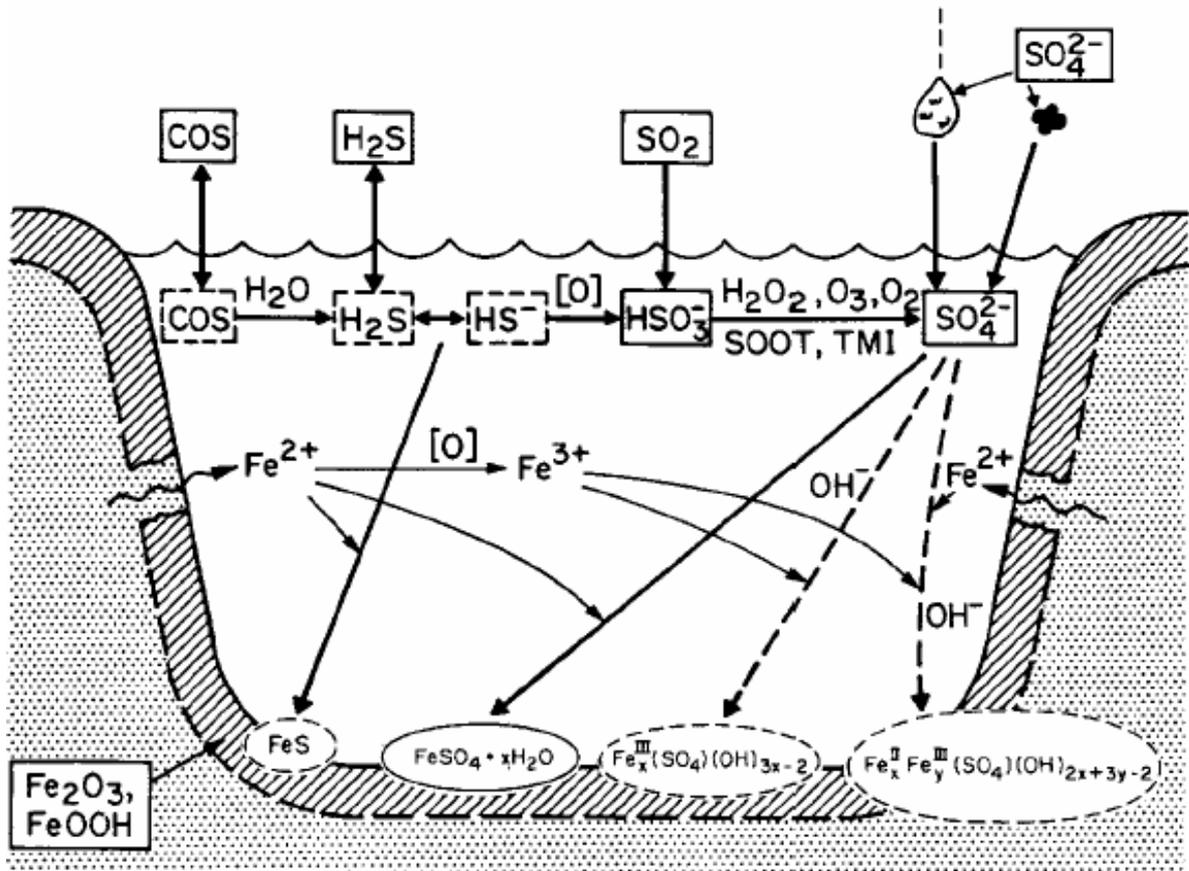


Abb. 11.14: Reaktionsschema von Eisen unter Einwirkung von SO_2 und SO_4

Diese Abbildung zeigt wieder die schon bekannte Darstellung möglicher Prozesse. Die Abkürzungen sind haben die gleichen Bedeutungen, wie in den vorherigen Kapiteln: „COS“ bedeutet Carbonylsulfid, „SOOT“ steht wieder für Ruß und „TMI“ bezeichnet die Übergangsmetalle (transition metal ions). Elemente in einem Rechteck sind bereits nachgewiesen worden, wobei Elemente ohne Rechteck nur vermutet werden. Durchgezogene Pfeile deuten auf bereits nachgewiesene Reaktionen hin, Reaktionen ohne durchgezogenen Pfeil werden dagegen nur vermutet.

Alle ausfallenden Hydroxysulfate sind unlöslich und werden weggespült, es entsteht **Lochfraß**.

Chloride:

Chloride beschleunigen ebenfalls die Eisenkorrosion, obwohl die zugrunde liegenden Mechanismen bisher nicht sauber untersucht wurden.

In maritimen Umgebungen sind sie wesentlich für die atmosphärische Korrosion. Grüner Rost von Typ I enthält unter solchen Bedingungen häufig Chlor-Atome anstelle von Sauerstoff-Atomen. Chloride sind ebenfalls katalytisch involviert in der Bildung von Akagneit.

In Lösung bilden Fe^{III} -Atome

- Komplexe mit Cl^- , und
- gemischte Komplexe mit OH^- und Cl^-

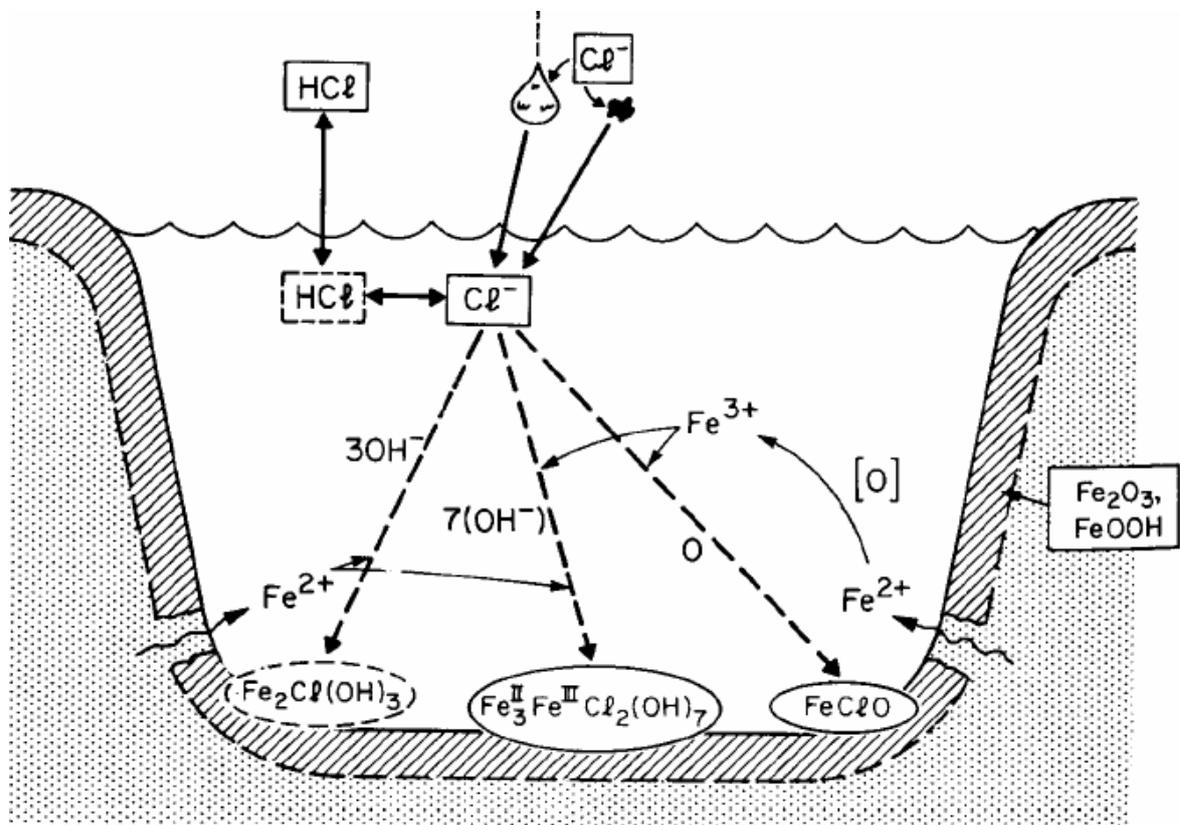


Abb. 11.15: Reaktionsschema von Eisen unter Einwirkung von Chlor

Auch für diese Abbildung gelten selbige Abkürzungen, wie für Abbildung 11.14. Die wesentlichen, nicht-löslichen (\rightarrow Lochfraß) Reaktionsprodukte sind die Hydroxychloride:

- $\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Cl}(\text{OH})_3$
- $\text{Fe}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{OH})_7$
- $\text{Fe}^{\text{III}}\text{ClO}$

Nitrate:

In Rostablagerungen wurden Nitrate gefunden, obwohl die Prozesse ihrer Bildung nicht verstanden sind. Die Erhöhung der Korrosionsrate in Anwesenheit von NO_2 ist ebenfalls nicht verstanden, reduziert sich aber möglicherweise auf die einfache Tatsache, dass in wässriger Lösung eine starke Säure gebildet wird. Gefunden wurde im Rost bisher nur wässriges Eisennitrat: $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Karbonate:

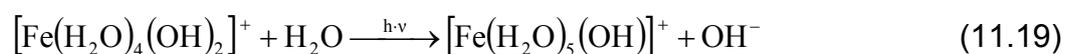
Obwohl es zur Karbonatbildung in Rostfilmen keine Untersuchungen gibt, wurden sie in Rostablagerungen nachgewiesen: $\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_3$ und $\text{Fe}_4^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Solche Karbonate wurden vor allem im grünen Rost nachgewiesen, so dass dort eine Mischung aus Oxyhydroxide, Chloriden und Karbonaten auftritt.

Photoneninduzierte Prozesse:

Zusätzlich zur Oxidation von Fe^{II} zu Fe^{III} , die vor allem durch photoneninduzierte freie Radikale geschieht, wird die Korrosion von Eisen durch Photonen auch direkt bewirkt. Eisenoxid absorbiert Photonen im sichtbaren Bereich, sein Absorptions-Maximum liegt bei der Wellenlänge von ca. 400 nm.

Ein auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ einfallendes Photon bewirkt:

- Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren, die zur Bildung von Hydroxyl-Radikalen führen, die wiederum an der Oberfläche gebunden werden
 - darüber hinaus reduktive Dissoziation von Oxiden (in der Lösung)
 - Ladungstransport von den Liganden zu Fe^{III} -Komplexen
- ⇒ Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II}
- ⇒ gleichzeitig Oxidation des Liganden
- ⇒ diesem Redox-Prozess folgt Freisetzung eines Donator-Liganden-Radikals in die Lösung sowie Solvatisierung des übrig bleibenden Fe^{II} -Komplexes:



- ⇒ Diese Reaktionen erzeugen freie Hydroxyl-Radikale, die die Korrosion beschleunigen.

Die nachstehende Abbildung zeigt noch mal eine Zusammenfassung aller Ergebnisse, die wir uns in diesem Kapitel für die Korrosion von Eisen und schwach legierte Stähle erarbeitet haben:

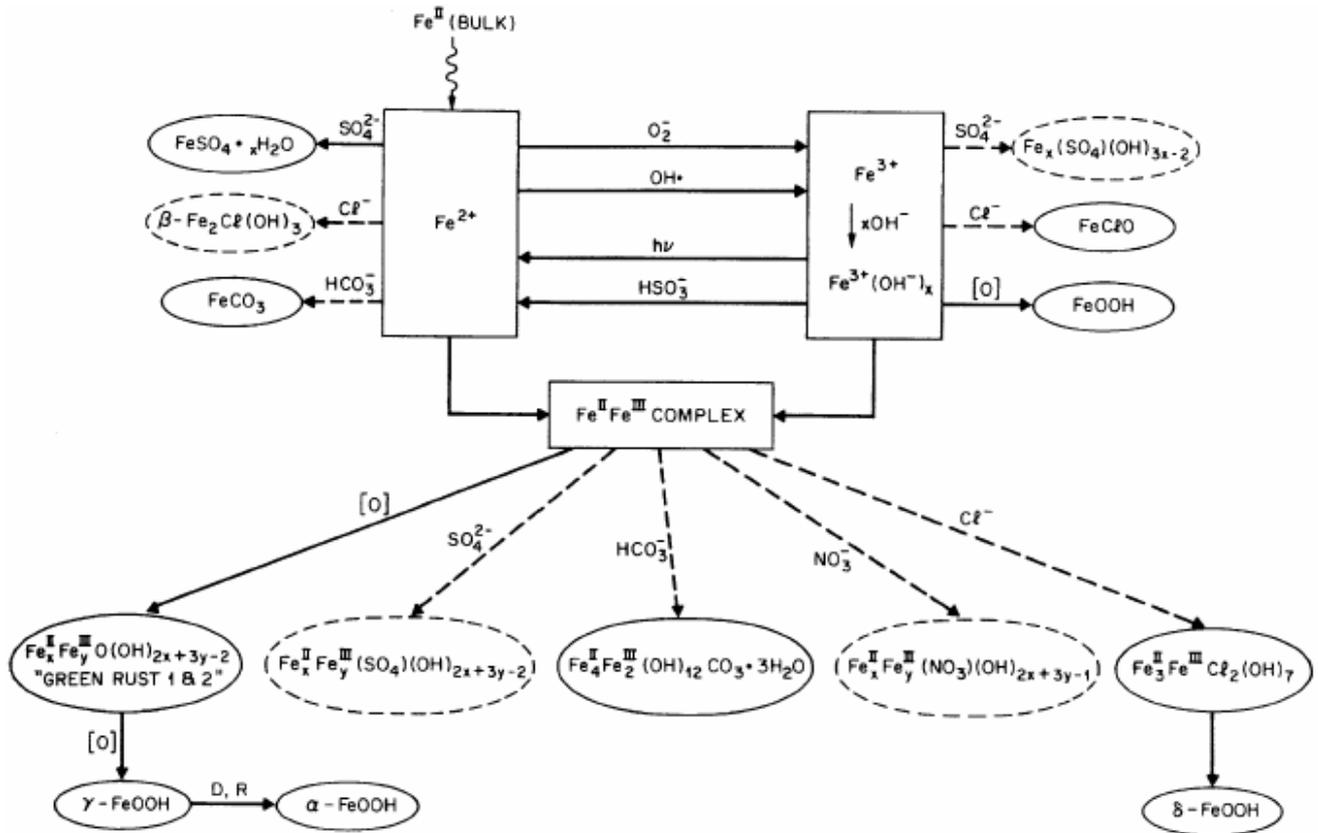


Abb. 11.16: Zusammenfassung aller Korrosionsarten für Eisen und schwachlegierte Stähle

11.3c Edelstahl-Korrosion

Edelstahl besitzt die positive Eigenschaft, nicht zu korrodieren. Es bildet innerhalb kürzester Zeit eine chromreiche passive Schicht mit einer Dicke von rund 2 nm, die Angriffe aus der Atmosphäre in aller Regel vollständig verhindern. Attacken können lediglich auftreten an fehlerhaften Einschlüssen oder Oberflächen-Beschädigungen der **passivierenden Chromschicht**. Korrosion des unterliegenden Stahls tritt dann auf, wenn die Auflösungsrate des Metalls größer ist als die Rate der Repassivierung. Dies ist in der Regel jedoch nicht der Fall. Im Gegensatz zum reinen Eisen, wo die Oxide porös sind und deshalb nicht zur Passivierung beitragen können, bilden die Chromschichten auf Edelstahl eine dichte und geschlossene Lage. Edelstahlkorrosion ist deshalb sehr selten. Durch ungeeignete Wahl des behandelnden Werkzeugs (z.B. beim Fräsen oder Bohren), können jedoch korrosionsaktive Zentren eingebaut werden, die das Material stark schädigen.

Zur Vollständigkeit werden nun im Folgenden noch einmal alle für die atmosphärische Korrosion relevanten Mineralien zusammengefasst:

Index of Minerals Related to Atmospheric Corrosion

Substance	Hex Index Number	Chemical
Acanthite	3.2.1	Ag ₂ S
Akdalaite	7.6.8	Al ₂ O ₃ * ¹ / ₄ (H ₂ O)
Aluminite	25.6.5	Al ₂ SO ₄ (OH) ₄ *7H ₂ O
Anglesite	25.7.1	PbSO ₄
Anhydrite	25.4.1	CaSO ₄
Antlerite	25.2.7	Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄
Argentine	3.2.1	Ag ₂ S
Atacamite	8.2.4	Cu ₂ Cl(OH) ₃
Azurite	11.2.2	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Bassanite	25.4.2	CaSO ₄ * ¹ / ₂ H ₂ O
Bayerite	7.6.5	Al(OH) ₃
Bianchite	25.5.14	ZnSO ₄ *6H ₂ O
Boehmite	7.6.3	γ-AlOOH
Botallackite	8.2.6	Cu ₂ Cl(OH) ₃
Brockantite	25.2.10	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆
Bunsenite	7.22.1	NiO
Cadwaladerite	8.6.17	AlCl(OH) ₂ *4H ₂ O
Calcite	11.4.1	CaCO ₃
Cerussite	11.9.1	PbCO ₃
Chalcanthite		CuSO ₄ *5H ₂ O
Chalcocite	3.1.1	Cu ₂ S
Chalcocyanite	25.2.1	CuSO ₄
Chlorargyrite	8.3.1	AgCl
Cotunnite	8.8.2	PbCl ₂
Cuprite	7.3.1	Cu ₂ O
Dwornickite		NiSO ₄ *H ₂ O
Feroxyhyte		δ-FeOOH
Galena	3.6.3	PbS
Gaspeite	11.14.9	NiCO ₃
Gerhardite	13.4	Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃
Gibbsite	7.6.4	Al(OH) ₃
Goethite	7.20.7	α-FeOOH
Goslarite	25.5.2	ZnSO ₄ *7H ₂ O
Gunningite	25.5.1a	ZnSO ₄ *H ₂ O
Gypsum	25.4.3	CaSO ₄ *2H ₂ O
Hannebachite	27.1.1	CaSO ₃ *H ₂ O
Heazlewoodite	3.11.2a	Ni ₃ S ₂
Hellyerite	11.14.7a	NiCO ₃ *6H ₂ O
Hydrocerussite	11.9.2	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂
Hydrozincite	11.6.3	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
Jurbanite		Al(SO ₄)(OH)*5H ₂ O

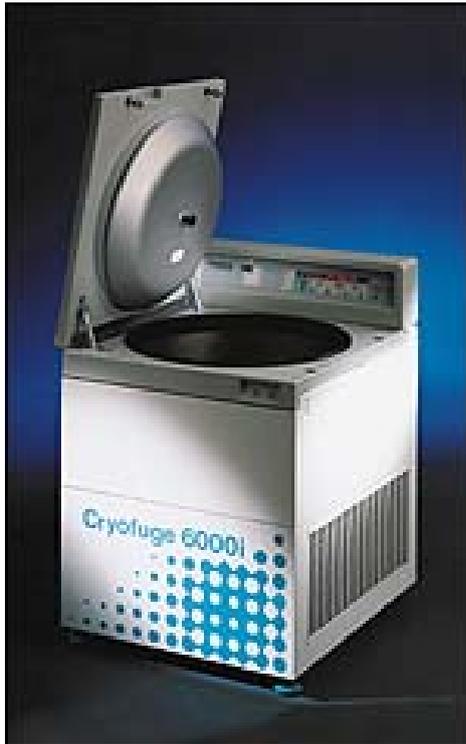
Abb. 11.17: Zusammenfassung aller korrosionsrelevanten Mineralien

Laurionite	8.8.3	PbClOH
Lawrencite	8.11.1	FeCl ₂
Lepidocrocite	7.20.8	γ-FeOOH
Litharge	7.11.5	PbO
Maghemite	7.20.4	γ-Fe ₂ O ₃
Magnetite	7.20.3	Fe ₃ O ₄
Malachite		Cu(CO ₃)(OH) ₂
Melanterite	25.10.5	FeSO ₄ *7H ₂ O
Millerite	3.11.1	γ-NiS
Morenosite	5.12.6a	NiSO ₄ *7H ₂ O
Nitrocalcite	13.5	Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O
Nullaginite		Ni ₂ CO ₃ (OH) ₂
Odnevallite		NaZn ₄ Cl(OH) ₆ SO ₄ *6H ₂ O
Otwayite		Ni ₂ CO ₃ (OH) ₂ *H ₂ O
Paratacamite	8.2.5	Cu ₂ Cl(OH) ₃
Posnjakite	25.2.11a	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ *H ₂ O
Retgersite	5.12.6a	α -NiSO ₄ *6H ₂ O
Rozenite	25.10.2a	FeSO ₄ *4H ₂ O
Scotlandite		PbSO ₃
Siderite	11.13.1	FeCO ₃
Simonkolleite		Zn ₅ Cl ₂ (OH) ₈ *H ₂ O
Smithsonite	11.6.1	ZnCO ₃
Strandbergite		Cu _{2,5} SO ₄ (OH) ₃ *2H ₂ O
Szomolnokite	25.10.1	FeSO ₄ *H ₂ O
Theophrastite	7.22.2a	Ni(OH) ₂
Tucanite		Al(OH) ₃ *½H ₂ O
Weddellite	31.1.6	Ca(C ₂ O ₄)*2H ₂ O
Whewellite	31.1.5	Ca(C ₂ O ₄)*H ₂ O
Wulfingite		ε-Zn*(OH) ₂
Wurtzite	3.4.3	β-ZnS
Zaratite	11.14.7	Ni ₃ (CO ₃)(OH) ₄ *4H ₂ O
Zincite	7.5.1	ZnO
Zincosite	25.5.1	ZnSO ₄

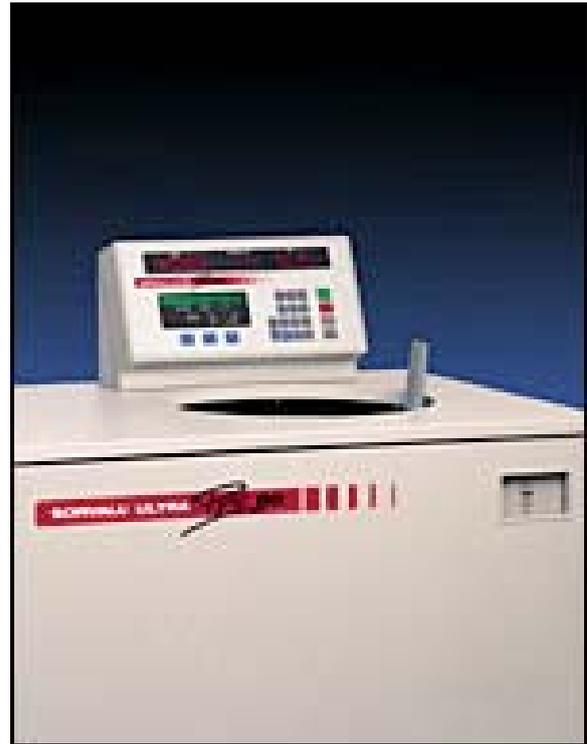
Abb. 11.18: Zusammenfassung aller korrosionsrelevanten Mineralien (Fortsetzung)

12 Aktuelle Korrosionsforschung an Al-Bauteilen

In diesem Kapitel sollen nun ein praktisches Beispiel für die aktuelle Clausthaler Forschung dargestellt werden, welche in Zusammenarbeit mit den Instituten IMAB, IWW und IPPT durchgeführt wurde.



5.000 rpm
8 x 1,0 l



80.000 rpm
8 x 1,5 l

Kendro Laboratory Systems / Osterode

Abb. 12.1: Beispiele für Clausthaler Forschung

Auf dem linken Bild erkennt man eine Blutbank-Zentrifuge. Im Bild rechts ist eine Ultrazentrifuge abgebildet. An diesen Geräten sollte geklärt werden, wo die hochbelasteten Stellen liegen und wie hoch die Lasten an diesen Stellen sind.

Typische Abmessungen eines solchen Gerätes sind:

$$r = 0,2 \text{ m}$$

$$m = m_{\text{Becher}} + m_{\text{Beladung}} = 0,8 \text{ kg} + 1,5 \text{ kg} = 2,3 \text{ kg}$$

$$f = 8 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1} = \frac{8 \cdot 10^4}{60} \text{ s}^{-1} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\omega = 2\pi \cdot f = 8,4 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$F = m \cdot \omega^2 \cdot r \approx 32,5 \text{ kN}$$

Dies entspricht also einem Auflagegewicht von rd. 3,3 t.

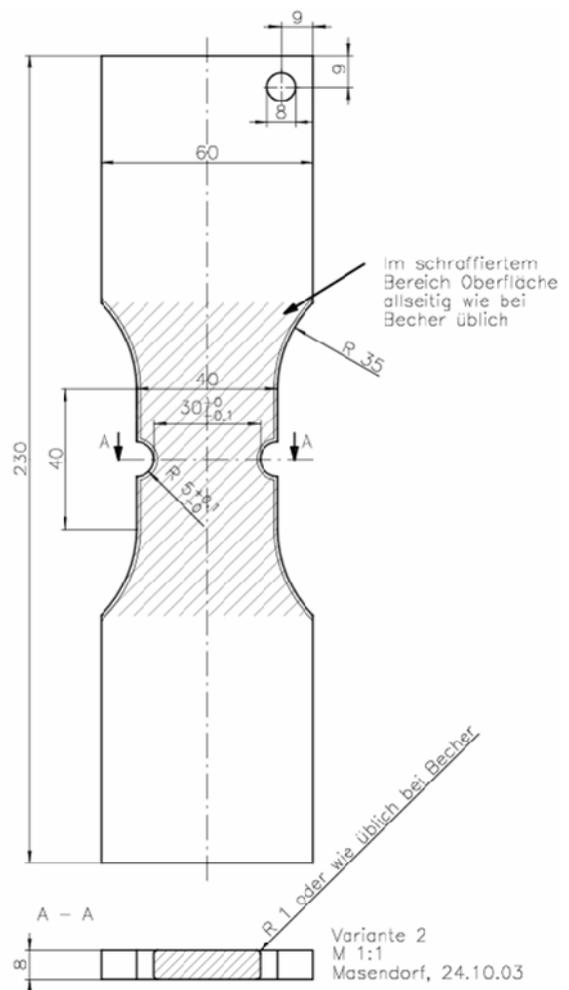


Abb. 12.2: Links: zu Untersuchendes Bauteil: Becher einer Zentrifuge; Rechts: Flachprobe

Abbildung 12.2 links zeigt einen hochbelasteten Becher einer solchen Zentrifuge, den es zu untersuchen galt. Um sich dem Problem zu nähern und die Belastungen zu simulieren, wurde eine unbehandelte Flachprobe (rechts im Bild) verwendet und im Zugversuch untersucht. Abbildung 12.3 zeigt das Ergebnis dieses Tests.

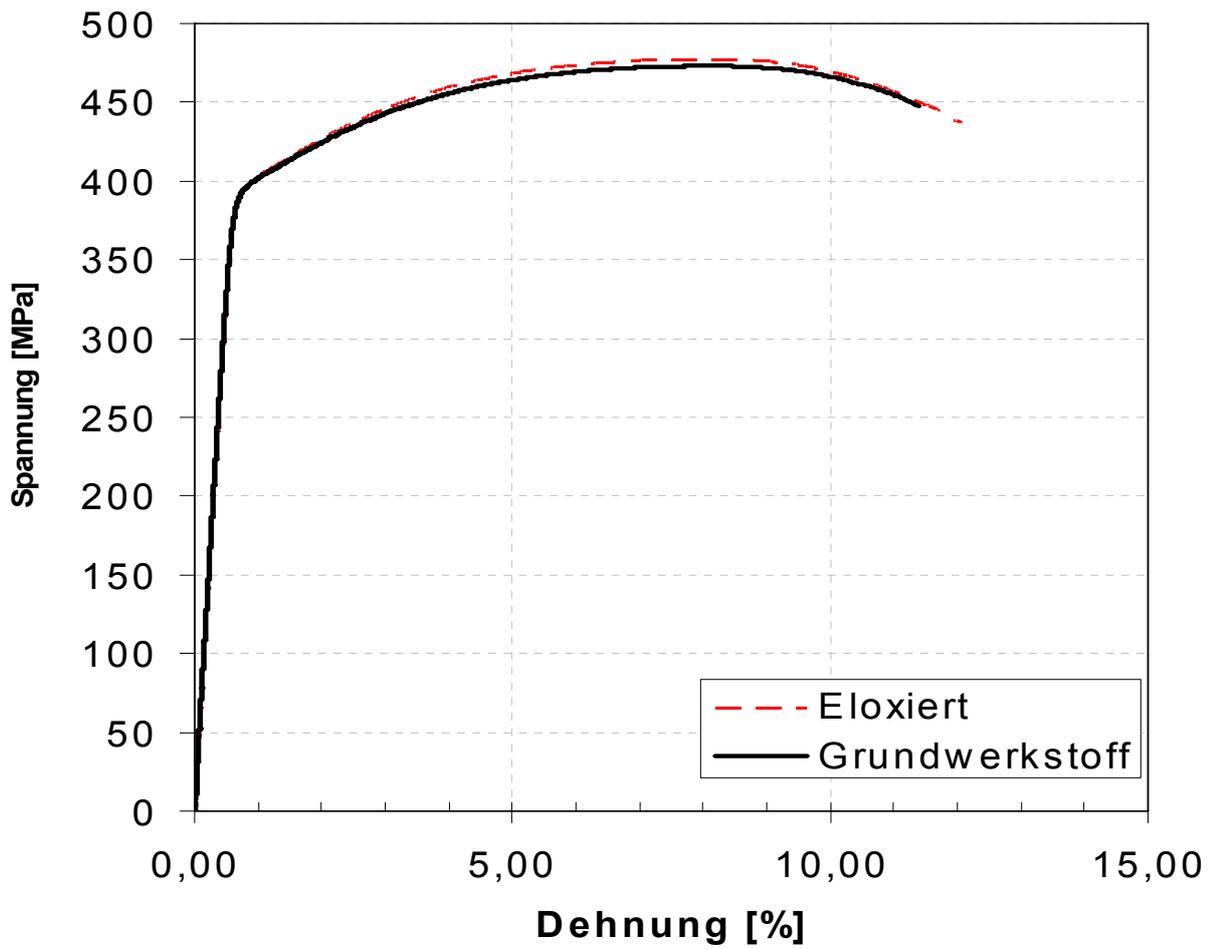


Abb. 12.3: Ergebnis des Zugversuches

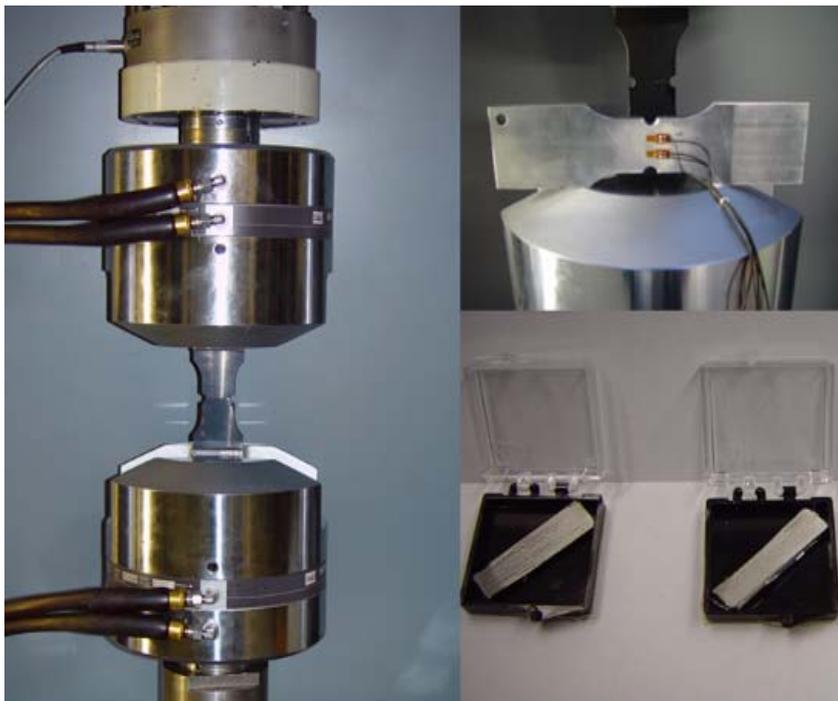


Abb. 12.4: Aufbau des Wöhlerversuches

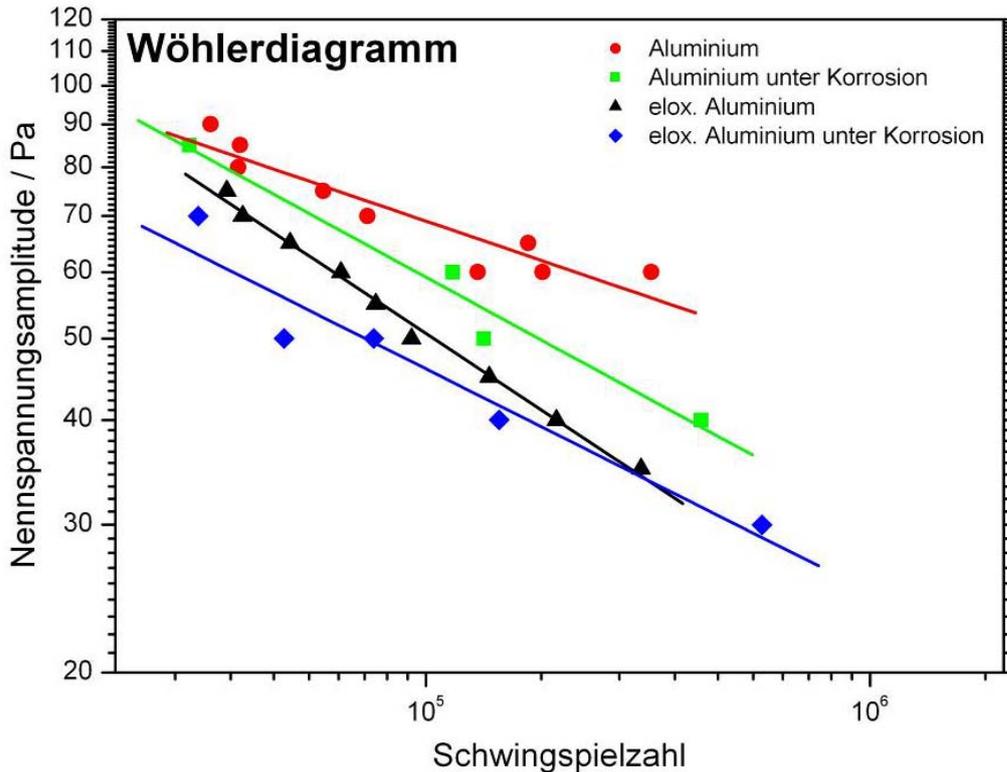


Abb. 12.5: Wöhlerversuch mit eloxiertem Aluminium

Des Weiteren wurde die Probe mit Hilfe des Wöhlerversuchs auf Dauerschwingfestigkeit untersucht. Abbildungen 12.4 und 12.5 zeigen den Wöhlerversuch an eloxierten und unbehandelten Aluminium-Werkstoffen.

Wie wir bereits in Kapitel 7 kennengelernt haben, werden mit dem **Wöhlerversuch** Dauerfestigkeitswerte von Werkstoffen oder Bauteilen (Bauteil-Wöhlerversuch) festgestellt. Für einzelne Proben eines Werkstoffes wird jeweils ermittelt, nach welcher Lastspielzahl (Schwingungszahl) sie zu Bruch geht. Zur Ermittlung der Werte erhöht man die Belastung stufenweise (vorzugsweise jeweils mit einer oder mehreren neuen Proben). Von niedrigen Belastungsstufen steigernd durchschreitet man dabei die *Dauerfestigkeit*, anschließend die *Zeitfestigkeit* und schließlich die *Kurzzeitfestigkeit*. Bei einer Belastung, die innerhalb von einem halben Schwingspiel zum Bruch führt, spricht man von der statischen Festigkeit (die auch im Zugversuch bestimmt wird). Für die Feststellung der Dauerfestigkeit wird eine "Grenzlastspielzahl" definiert, die mit etwa 10^7 (10 Millionen) Lastspielen für Stahlwerkstoffe, und mit 10^8 (100 Millionen) Lastwechseln für Leichtmetalle festgelegt ist.

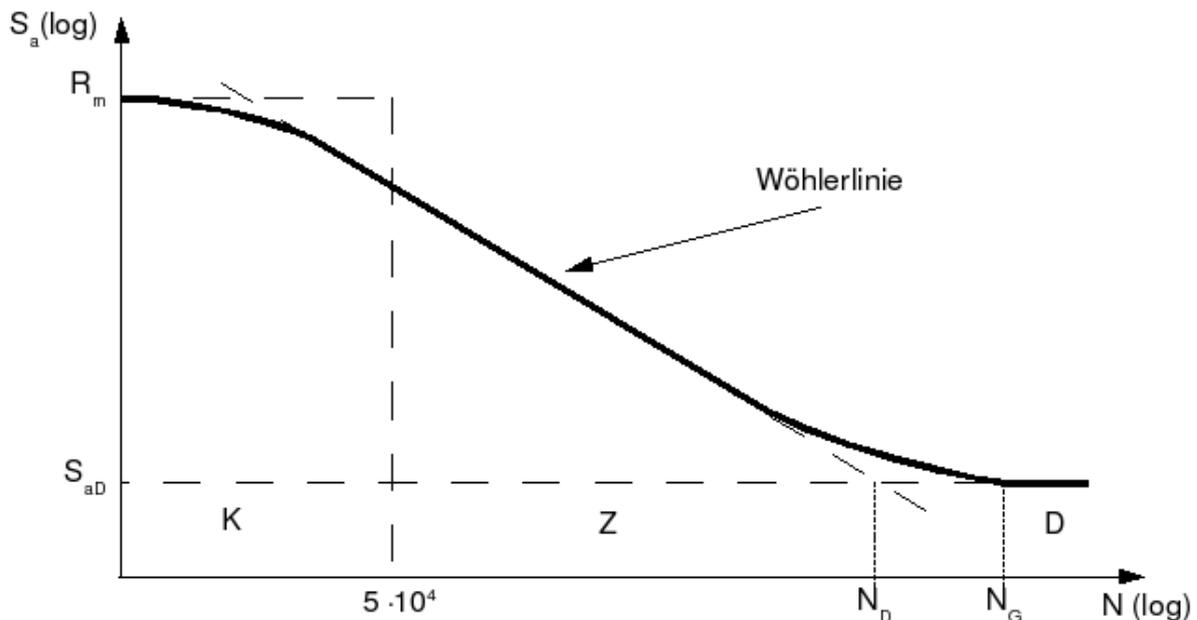


Abb. 12.6: Wissenschaftliche Darstellung der Wöhlerlinie

Die Ergebnisse des Versuchs trägt man in ein Diagramm ein, den sich ergebenden Kurvenzug nennt man die *Wöhlerkurve* oder *Wöhlerlinie*. Üblicherweise wird im Wöhlerdiagramm die Nennspannungsamplitude S_a über der ertragbaren Schwingenzahl aufgetragen. Man sieht dann im Diagramm:

- den Bereich der *Kurzzeitfestigkeit* bzw. Kurzzeitschwingfestigkeit K (auch LCF = Low-Cycle-Fatigue) unterhalb von 10^5 Schwingspielen,
- den Bereich der *Zeitfestigkeit* bzw. Zeitschwingfestigkeit Z zwischen 10^5 und etwa 10^6 Schwingspielen
- und den Bereich der Dauerfestigkeit D jenseits der Grenzlastspielzahl.

Unterhalb der Dauerfestigkeit S_{aD} kann ein Bauteil prinzipiell beliebig viele Schwingspiele ertragen (abhängig vom Werkstoff, einige Materialien, z.B. Aluminium, besitzen keine ausgeprägte Dauerfestigkeit). Belastungen oberhalb der Dauerfestigkeit bewirken ein Versagen des Bauteils nach einer bestimmten Zahl an Schwingspielen. Die Zahl der ertragenen Schwingspiele bis zum Bauteilausfall kann im Rahmen statistischer Genauigkeit mit Hilfe der Wöhlerlinie vorausgesagt werden. Dazu verwendet man die Methoden der linearen Schadensakkumulation nach Palmgren, Langer und Miner. Man spricht hierbei von betriebsfester Bemessung eines Bauteils. Betriebsfestigkeit wird heute in nahezu allen Bereichen der Technik zum Zweck des Leichtbaus eingesetzt.

Abbildung 12.5 zeigt, dass oxidiertes Aluminium deutlich weniger fest ist, als unbehandeltes (die Ergebnisse stammen von einem Vorderlenker eines Audi A8). Dies kann unter anderem darauf zurückzuführen sein, dass mit der Eloxierung bereits Anrisspunkte „vor-“ fixiert werden.

Dasselbe Experiment unter starker korrosiver Last (Salzsprühtest) bestätigt diese Annahme: Eloxiertes Aluminium ist noch weniger stabil, als Al unter starken korrosiven Bedingungen.

⇒ Als Fazit ergibt sich daraus: Eine Eloxierung ist als Schutzbeschichtung mechanisch belasteter Bauteile ungeeignet!

Als Basis für eine Entwicklung von wirksamen Schutzkonzepten ist es notwendig, die korrosiven Vorgänge gründlich zu untersuchen.

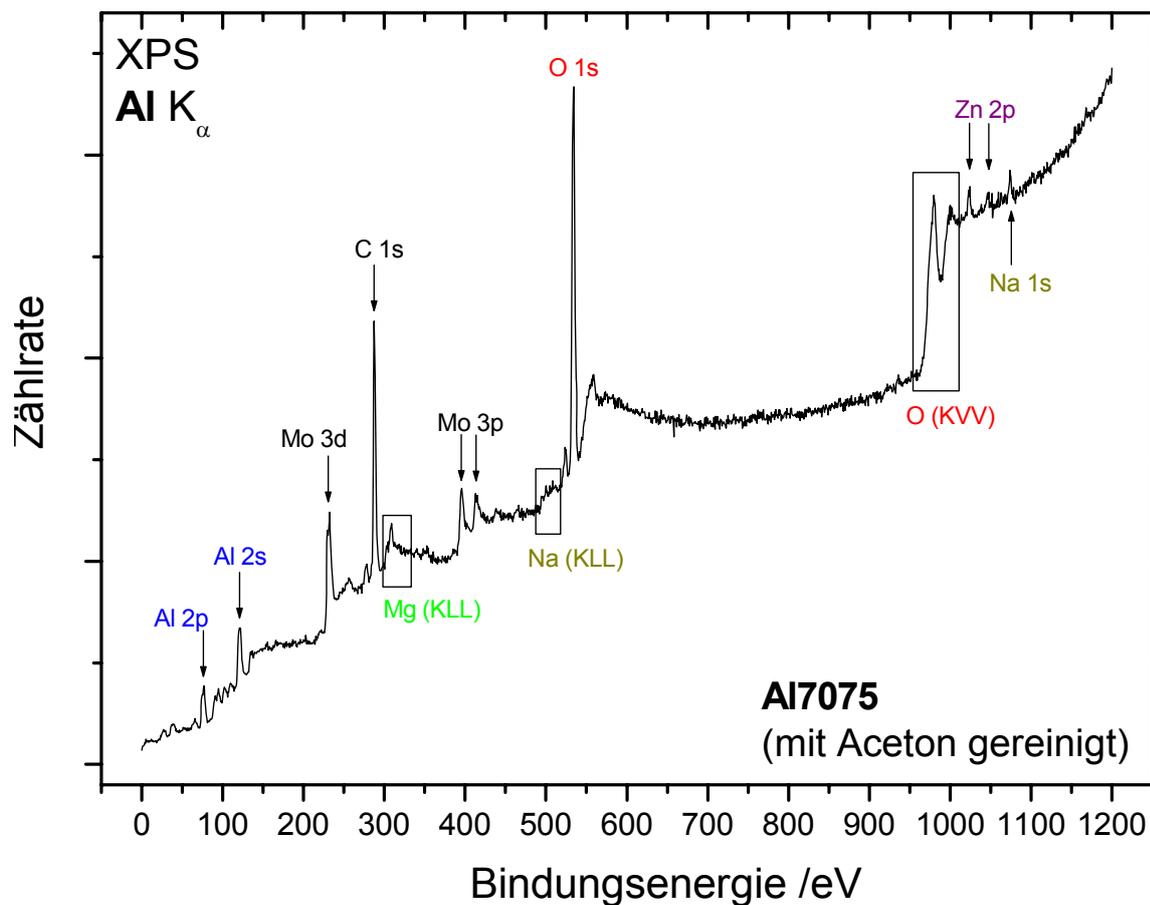


Abb. 12.7: Ergebnisse einer XPS-Analyse von Aluminium

Abbildung 12.7 zeigt Ergebnisse einer XPS-Analyse von Aluminium.

XPS ist eine:

- quantitative Elementanalyse
- Analyse der Bindungsverhältnisse durch chemical shifts (Chemische Verschiebungen)

Um quantitative Aussagen treffen zu können, ist eine saubere Analyse einzelner Bindungen (z.B. metallische Al, oxidisches Al, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ...) notwendig. Die folgende Abbildung zeigt das Funktionsprinzip einer solchen XPS-Analyse.

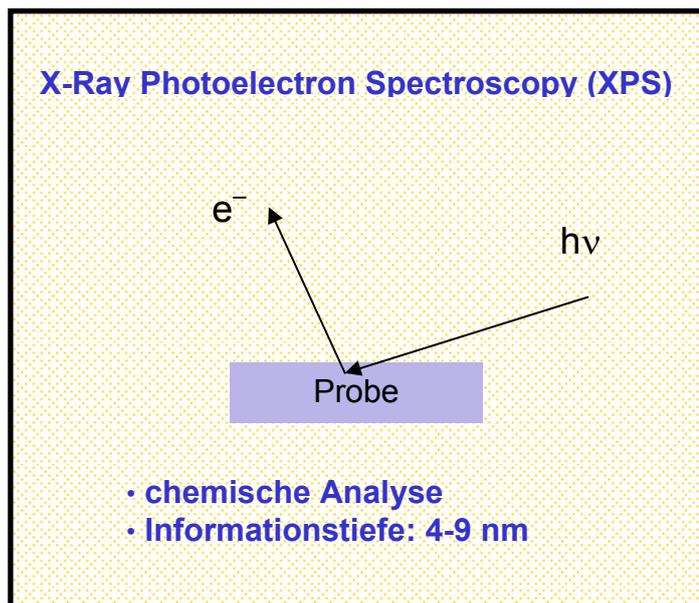


Abb. 12.8: Funktionsprinzip einer XPS-Analyse

Man erkennt in Abbildung 12.7 folgende Elemente:

Al, O	keine Überraschung
C	Verschmutzung aus dem Restgas
Mg, Zn	Anteile aus dem Material Al7075
Na	ebenfalls aus dem Material, aber deutlich an der Oberfläche angereichert

Al7075-Zusammensetzung:

Al:	Cr: 0,2%
Zn: 5,8%	Si: 0,1%
Mg: 2,7%	Rest: < 0,1%
Cu: 1,6%	Na: 0,0%
Fe: 0,4%	C: 0,0%

Wenden wir uns nun im Folgenden genauer der Konzentration von Aluminium und Sauerstoff zu:

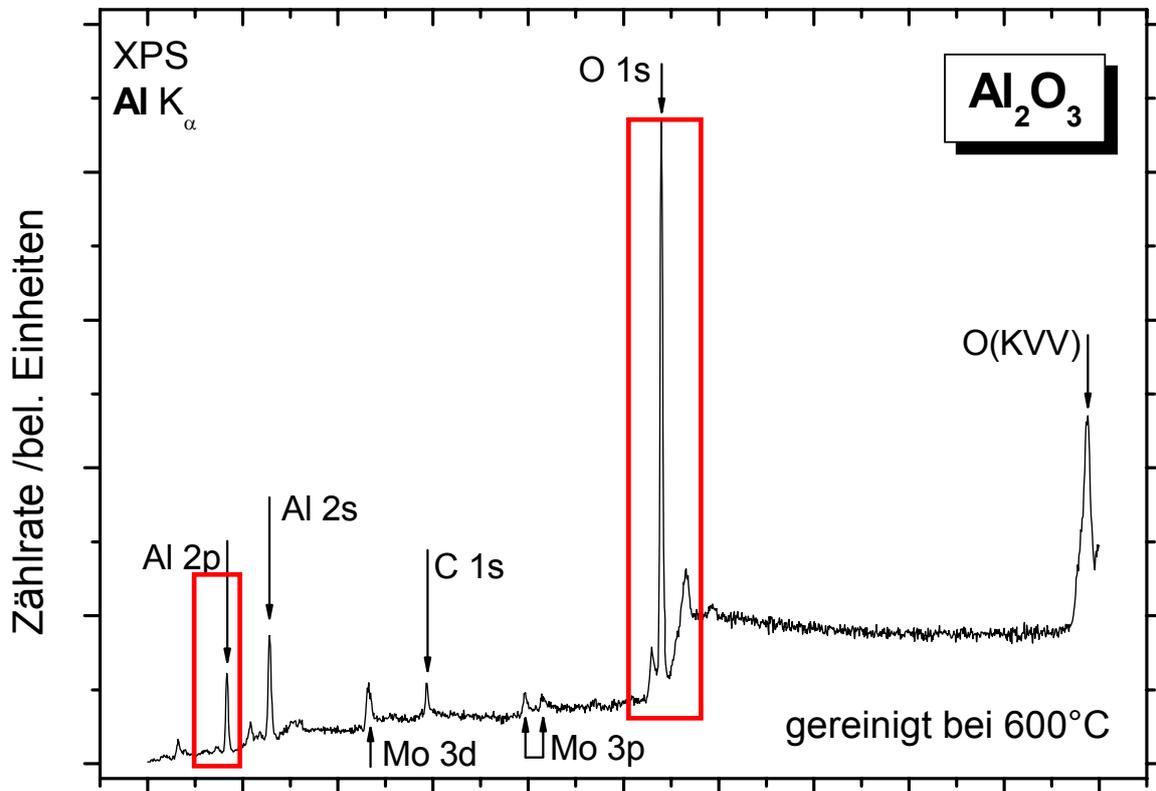


Abb. 12.9: Ausgewählte Peaks der XPS-Analyse: Sauerstoff und Aluminium

In dieser Messung wurde einkristallines Al₂O₃, ebenfalls leicht verschmutzt mit Restgasen (C-Peak), vermessen.

Um die Reaktionen zu modellieren, sind zunächst Kenntnisse der elementaren Peaks (wie z.B. Position und Halbwertsbreite) erforderlich. Wir konzentrieren uns also auf Aluminium Al2p und Sauerstoff O1s. Man kann also für vollständig oxidiertes Aluminium ermitteln:

- Al2p-Halbwertsbreite
- O1s-Halbwertsbreite
- Al2p-O1s-Abstand

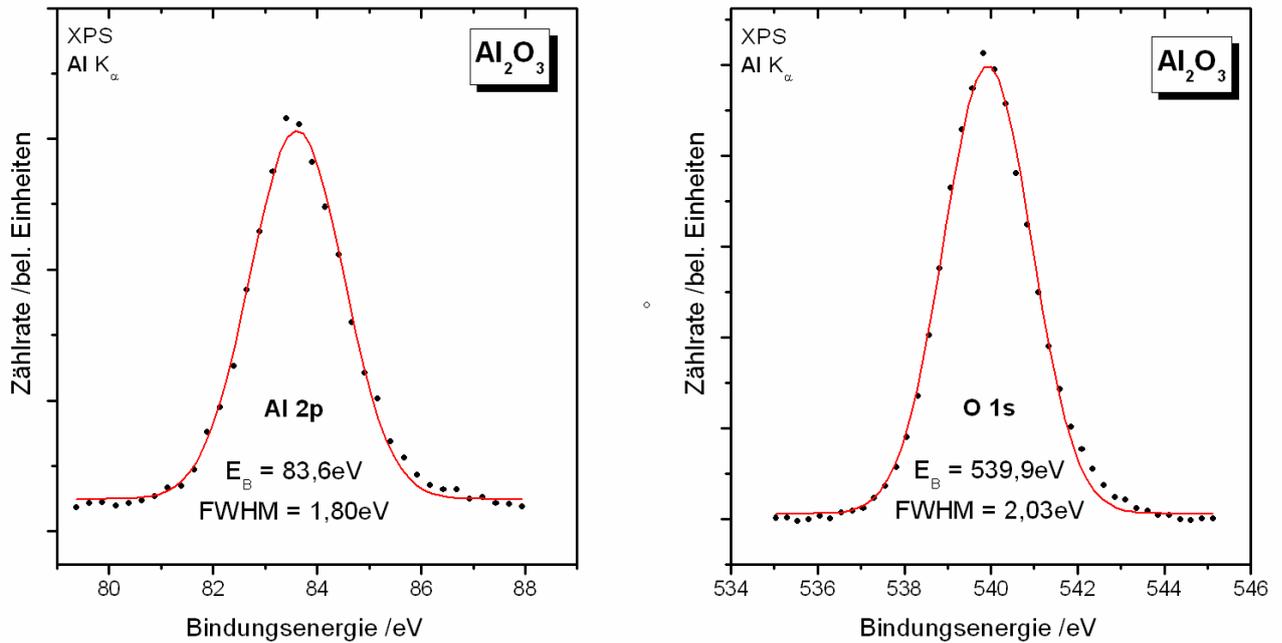


Abb. 12.10: Ausgewählte Peaks der XPS-Analyse: Sauerstoff O 1s und Aluminium Al 2p

Allerdings ist Al_2O_3 ein Isolator, weshalb sich die Probe bei der Elektronenspektroskopie aufladen kann. Durch solche Raumladungen können sich die Positionen der Peaks verschieben und damit falsch sein, weshalb ein nächster Schritt erforderlich wird: Übergang zu dünnen oxidischen Filmen:

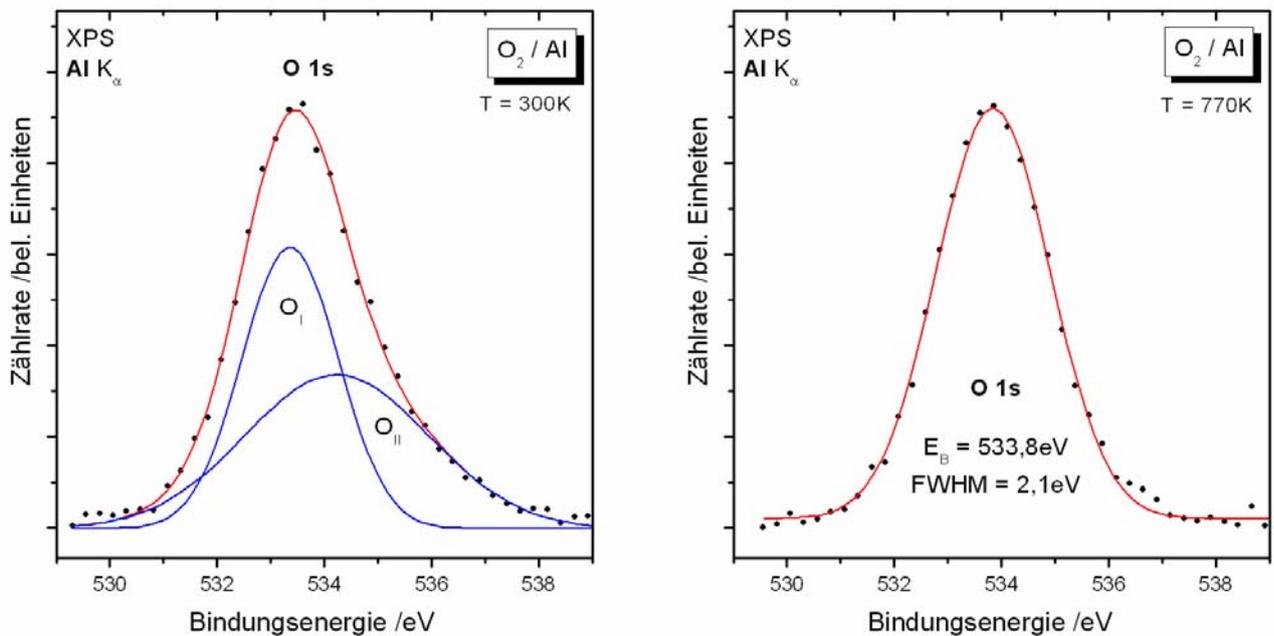
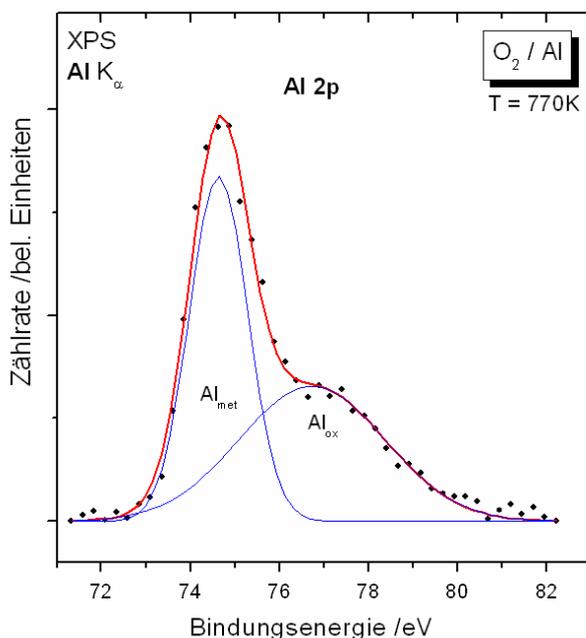


Abb. 12.11: Ausgewählte Peaks der XPS-Analyse: Sauerstoff O 1s und Aluminium Al 2p

Das linke Spektrum in Abbildung 12.11 zeigt eine Überlagerung der O 1s-Peaks von Sauerstoff in Al_2O_3 (O_I) und unkoordiniertem Sauerstoff (O_{II}) in einer ungeheizten Probe. Beide Peaks sind auf Grund der unterschiedlichen Bindungsenergien verschoben (= chemische Verschiebung). Tempert man dieselbe Probe auf 770K (rechtes Bild), so wird der unkoordinierte Sauerstoff eingebaut, wodurch sich der O_{II} -Peak über den O_I -Peak schiebt.

Nun haben wir die uns die Position des Sauerstoffpeaks O1s genauer angeschaut. Im nächsten Schritt werden wir uns näher mit metallischem Aluminium beschäftigen:



Al_{metall}:
 $E_B = 74,6 \text{ eV}$
 $\text{FWHM} = 1,3 \text{ eV}$

Al_{oxidisch}:
 $E_B = 76,4 \text{ eV}$
 $\text{FWHM} = 3,3 \text{ eV}$

→ Möglichkeit der Bestimmung der Oxidschichtdicke

Abb. 12.12: Verschiebung des Al 2p - Peaks

Der Al2p-Anteil enthält

- Al_{met} bei 74,6 eV mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 1,3 eV und
- Al_{ox} bei 76,4 eV mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 3,3 eV

“FWHM” bedeutet Full Width Half Maximum.

Aus der Halbwertsbreite der Einzelpeaks bzw. aus deren Verhältnissen ist es nun möglich, die Dicke der Oxidschicht zu bestimmen. Die Oxiddicken sind ein Maß für Korrosionsvorgänge und -geschwindigkeiten.

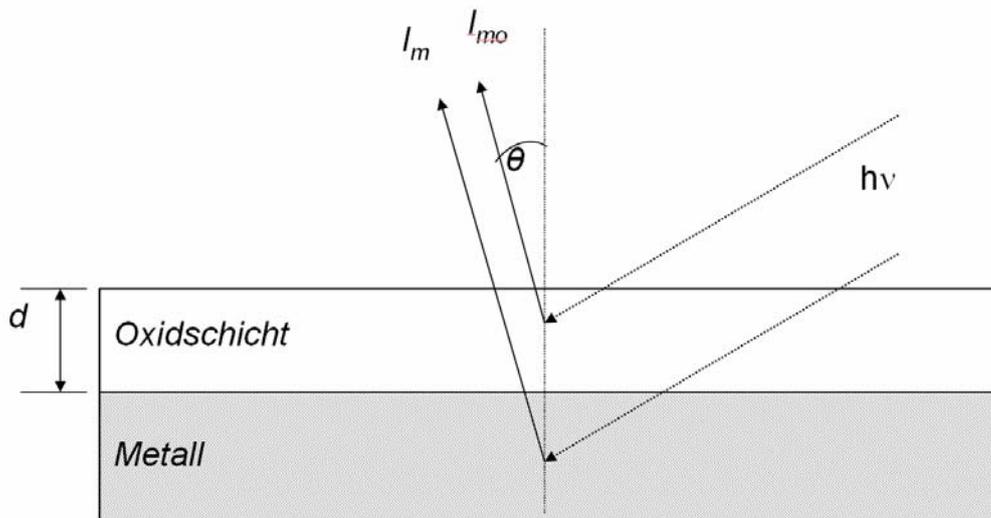


Abb. 12.13: Schichtsystem bei der XPS-Analyse

Die Schichtdicke lässt sich daraus wie folgt berechnen:

$$d = \lambda_{MO} \cdot \cos\Theta \cdot \ln \left\{ \left[\frac{D_M \cdot \lambda_M}{D_{MO} \cdot \lambda_{MO}} \right] \cdot \left[\frac{I_{MO}}{I_M} \right] + 1 \right\} \quad (12.1)$$

mit:

- D_M - Dichte der Metallatome (Al: $6,024 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)
- D_{MO} - Dichte der Metallatome im Oxid (Al_2O_3 : $4,605 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)
- λ_M - mittlere freie Weglänge der ausgelösten Elektronen im Metall (Al: 2,579 nm)
- λ_{MO} - mittlere freie Weglänge der ausgelösten Elektronen im Metalloxid (Al_2O_3 : 2,678 nm)
- I_M - Intensität des metallischen Peaks (hier: Al_{met}) (siehe letzte Folie und diese Folie)
- I_{MO} - Intensität des oxidischen Metallpeaks (hier: Al_{ox}) (siehe letzte Folie und diese Folie)
- Θ - Austrittswinkel der analysierten Elektronen (festgelegt durch die Geometrie der Messapparatur) zur Oberflächennormalen (siehe Folie) (hier: 10°)

Auf diese Weise tastet man sich an echte Reaktionsprodukte immer mehr heran und kann so zwischen vielen Spezies in ihren verschiedenen Reaktionszuständen unterscheiden. Am Beispiel Al:

- Al
- Al₂O₃
- Al-Oxid (nicht durchoxidiert, sondern nur chemisorbiert)
- AlCl₃
- Al(OH)₃

Allerdings sind dies nur die Reaktionsprodukte. Wie beobachtet man jedoch die Reaktionen selbst? Die Messmethoden MIES und UPS spielen dabei eine bedeutende Rolle. Im Folgenden sind zwei solcher Spektren dargestellt, Abbildung 12.15 illustriert das Funktionsprinzip dieser Methoden.

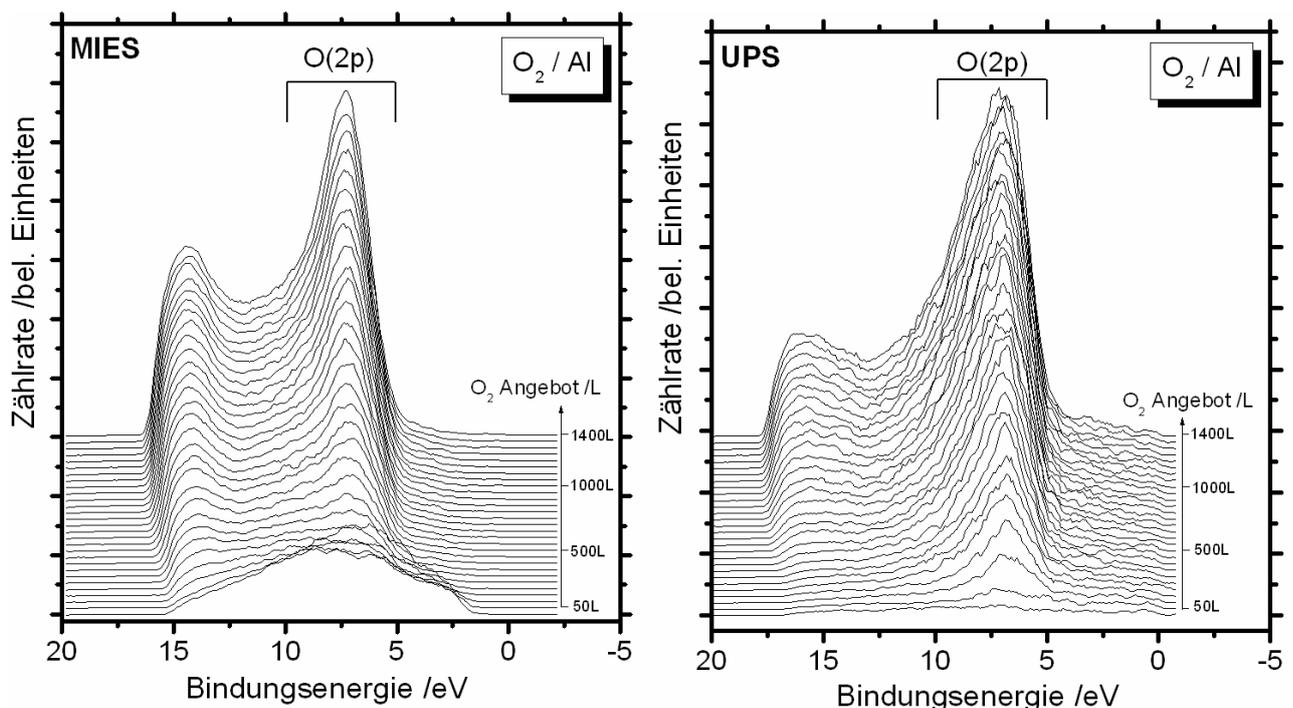
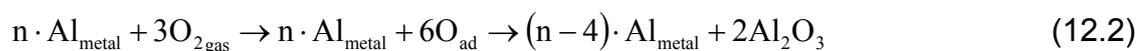


Abb. 12.14: Spektrum von O 2p, aufgenommen mittels MIES (links) und UPS (rechts)

Aus der XPS-O1s-Untersuchung weiß man, dass Al-Oxid noch kein Al₂O₃ ist. Folgende Reaktion findet statt.



Daraus folgt, dass die *Dissoziation* des O₂-Moleküls der entscheidende Schritt ist. Auf Oxiden findet keine Dissoziation statt, weshalb es zur **Selbstpassivierung** kommt. Wenn auf der Oberfläche O-Atome sitzen würden, würden sie bis in Oxidlagen von einigen 100 Å eingebaut werden.

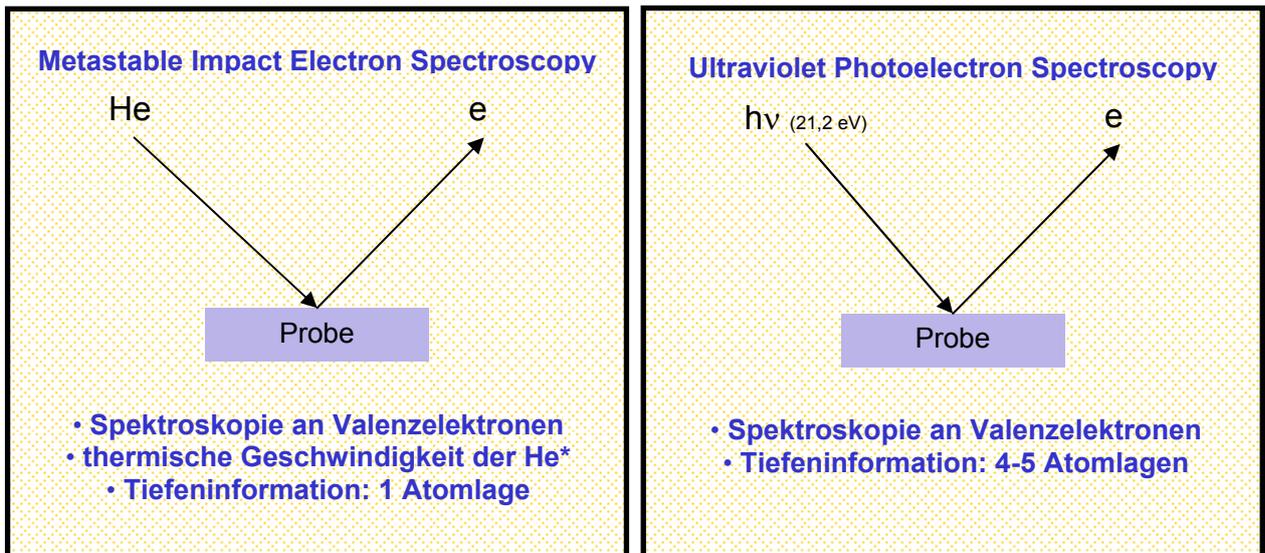


Abb. 12.15: Funktionsprinzip von MIES (links) und UPS (rechts)

Untersucht man Korrosionsvorgänge, so müssen auch die einzelnen Vorgänge im Zusammenhang mit Wasser genauer betrachtet werden.

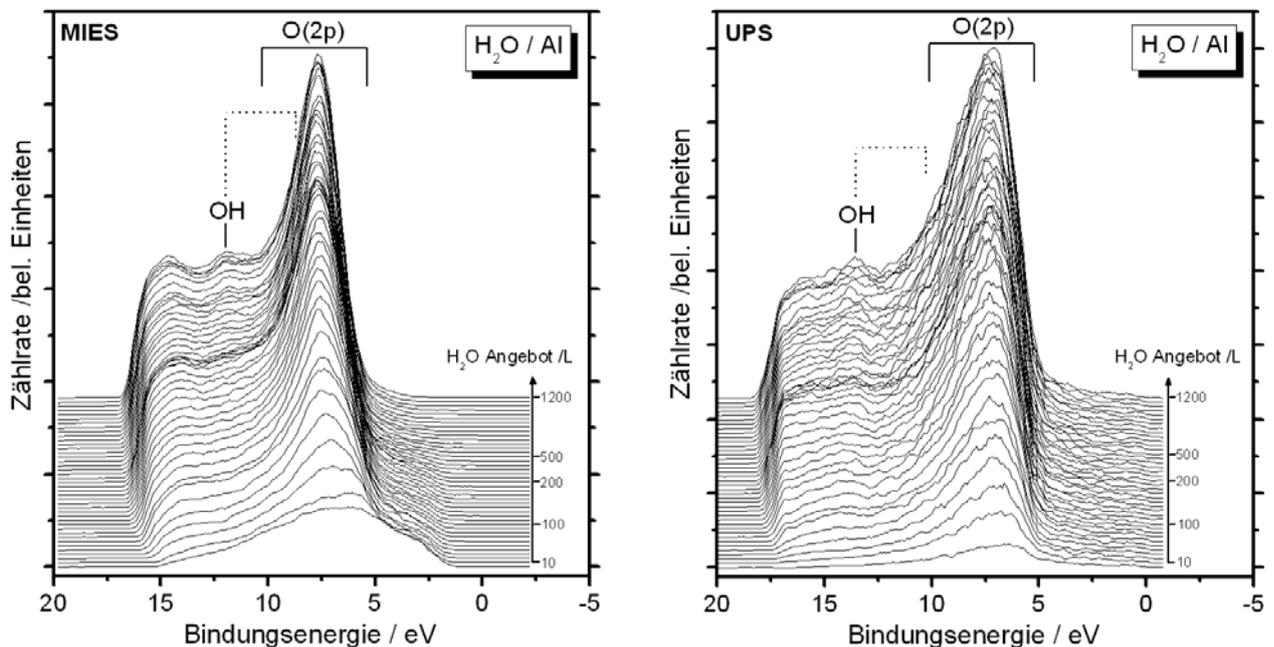
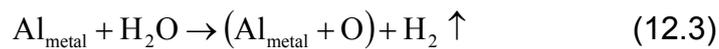


Abb. 12.16: Spektrum von O 2p in H₂O und OH, aufgenommen mittels MIES und UPS

Die Spektren in Abbildung 12.16 zeigen Sauerstoff in Wasser bzw. OH-Ionen. Im O₂-Peak selbst gibt es kaum Unterschiede, bis auf das OH-Feature.

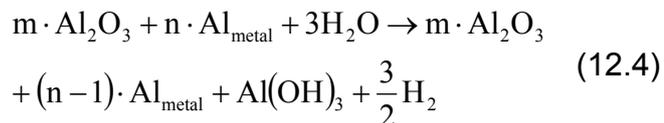
Die Tatsache, dass XPS fast nur Al-Oxid findet (bis auf ganz wenige OH-Anteile), unterstützt diese Interpretation. Im Einzelnen passiert Folgendes:

Phase 1: hoher metallischer Al-Anteil:



⇒ vollständige Wasserdissoziation, H_2 wird desorbiert, (wird durch begleitende Experimente mit H_2 -Angebot gezeigt)

Phase 2: geringer metallischer Al-Anteil:



Zur Wechselwirkung von Wasser mit Al können wir also festhalten:

1. Dissoziation des H_2O , zunächst vollständig, später teilweise
2. Ausbildung eines amorphen Oxidfilms
3. geringfügige Bildung von Aluminiumhydroxid und deren Einlagerung (siehe UPS)
4. kaum Bildung von Aluminiumhydroxid auf den Oberflächen (siehe MIES)

Dabei ist noch zu sagen, dass das Wasserangebot sehr viel schneller zur Oxidation führt, als das Sauerstoffangebot (z.B. aus Austrittsarbeitsmessungen ermittelt).

Jetzt folgt eine weitere Verkomplizierung, und zwar die Wechselwirkung mit Salzwasser. Die folgende Abbildung zeigt eine solche Probe.



Abb. 12.17: Foto einer unbeschichteten Al7075 Probe nach einem 3-tägigem Bad in einer NaCl-Lösung (2,5% Lösung, hochreines Wasser, reines NaCl)

Wird diese Probe mit XPS analysiert, erhält man folgende Ergebnisse:

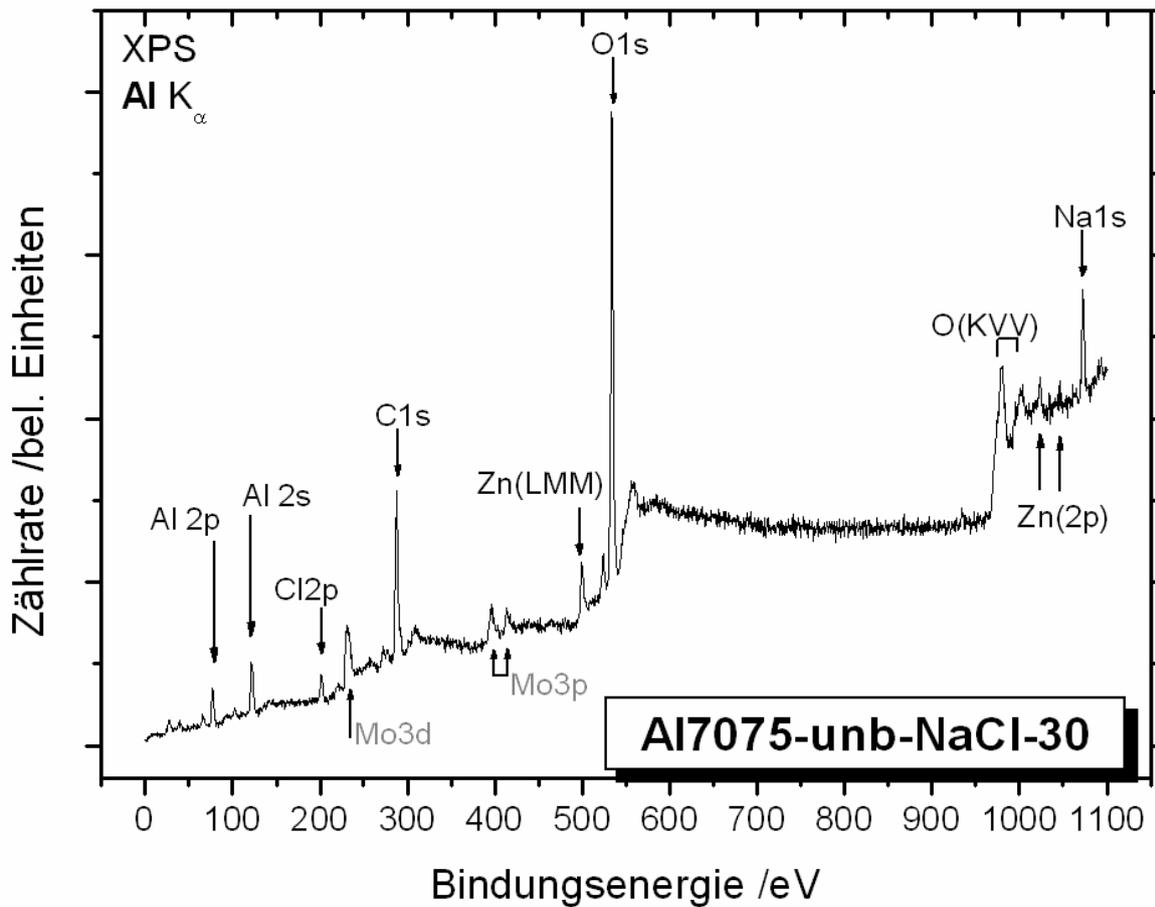


Abb. 12.18: XPS-Analyse einer in Salzwasser korrodierten Al7075 Probe

Anhand der Untersuchung finden wir:

- Al
- O
- C
- Cl
- Na
- Zn

Bei diesem Experiment wachsen die Oxid-Schichtdicken nochmals sehr viel schneller und dicker als beim Sauerstoffangebot, wie die folgenden Abbildungen zeigen:

Oxid-Dicke:
 $d = 3,18 \text{ nm}$

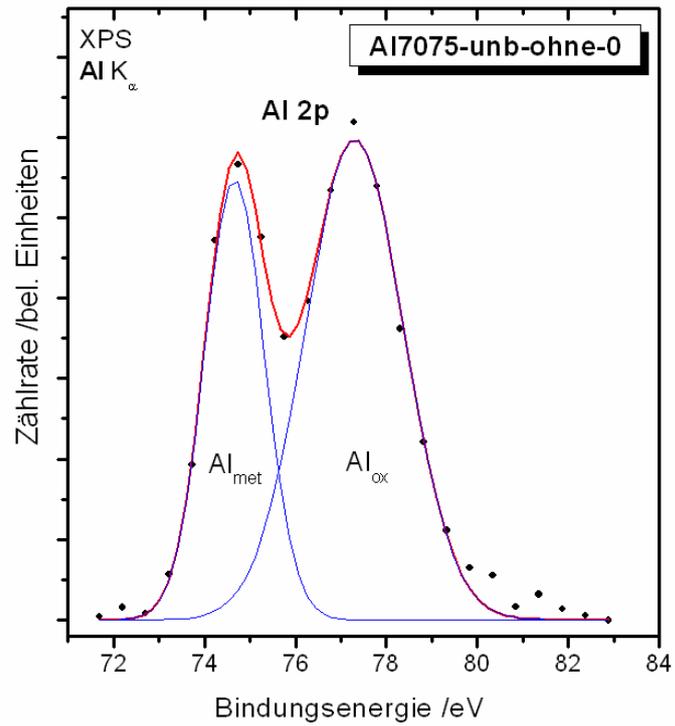


Abb. 12.19: Al 2p - Peak einer korrodierten Al7075 Probe (Oxid-Dicke 3,18nm)

Oxid-Dicke:
 $d = 7,37 \text{ nm}$

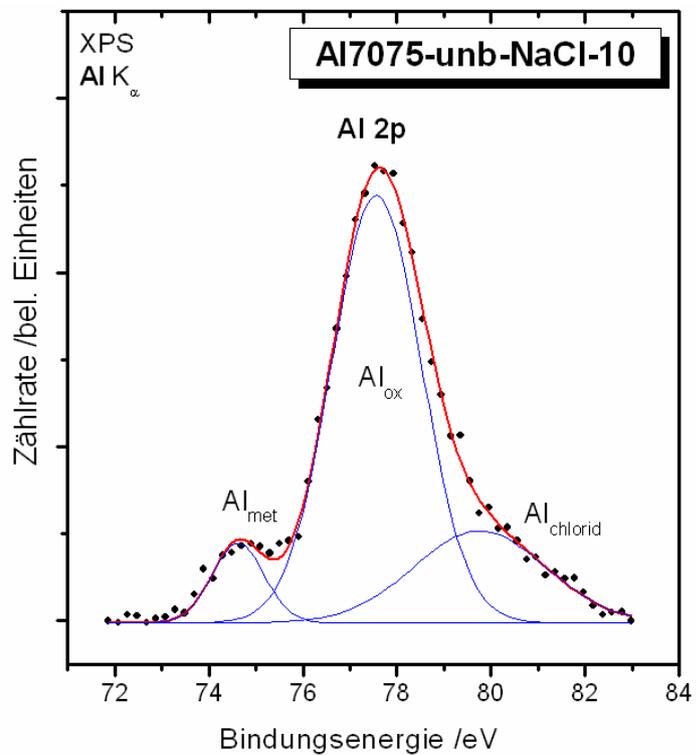


Abb. 12.20: Al 2p - Peak einer korrodierten Al7075 Probe (Oxid-Dicke 7,37nm)

Oxid-Dicke:
 $d = 9,02 \text{ nm}$

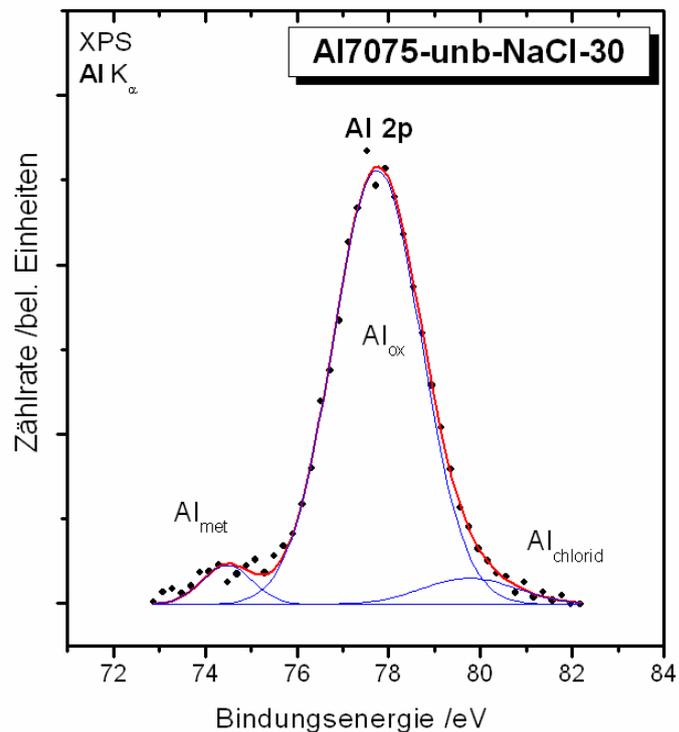


Abb. 12.21: Al 2p - Peak einer korrodierten Al7075 Probe (Oxid-Dicke 9,02nm)

komplett oxidiert
 mind. 12 nm

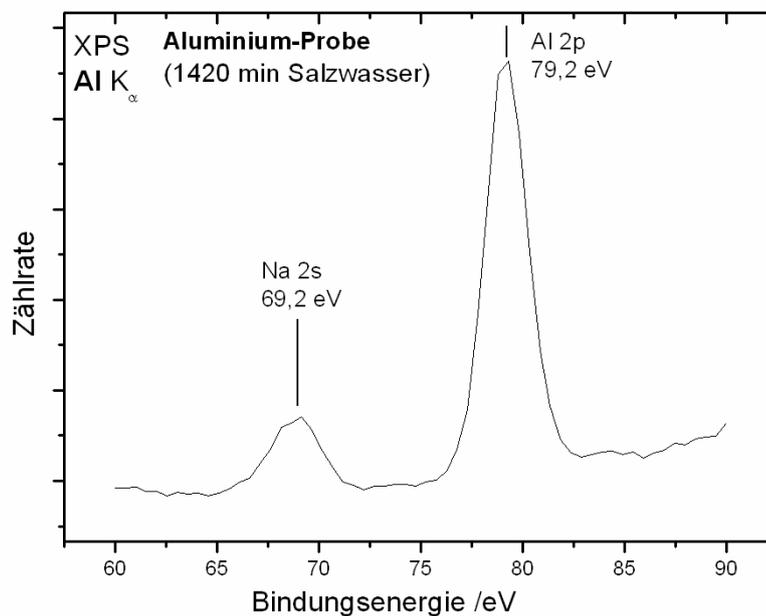


Abb. 12.22: Al 2p - Peak einer korrodierten Al7075 Probe (Oxid-Dicke mind. 12nm)

Man erkennt, dass unbehandeltes Al eine natürliche (wächst nicht weiter) Oxiddicke von 3,2 nm ausbildet. Nach 10 min in Salzwasser bildet sich eine 7,4 nm dicke Oxidschicht. Nach 30 min in dem Salzbad beträgt die Oxiddicke bereits 9 nm und nach knapp 1420 min (knapp 1 Tag) ist die Oxiddicke größer als 12 nm (siehe

Abbildung 12.22). Allerdings ist dieses Spektrum auf Grund der begrenzten Tiefeninformation nicht mehr sauber auswertbar.

Weitere Experimente zeigen, dass die Probe kontinuierlich weiter korrodiert und Lochfraß sowie Materialzersetzung beginnt. Die Messmethode AES mit Tiefenprofilanalyse ermöglicht eine solche Auswertung:

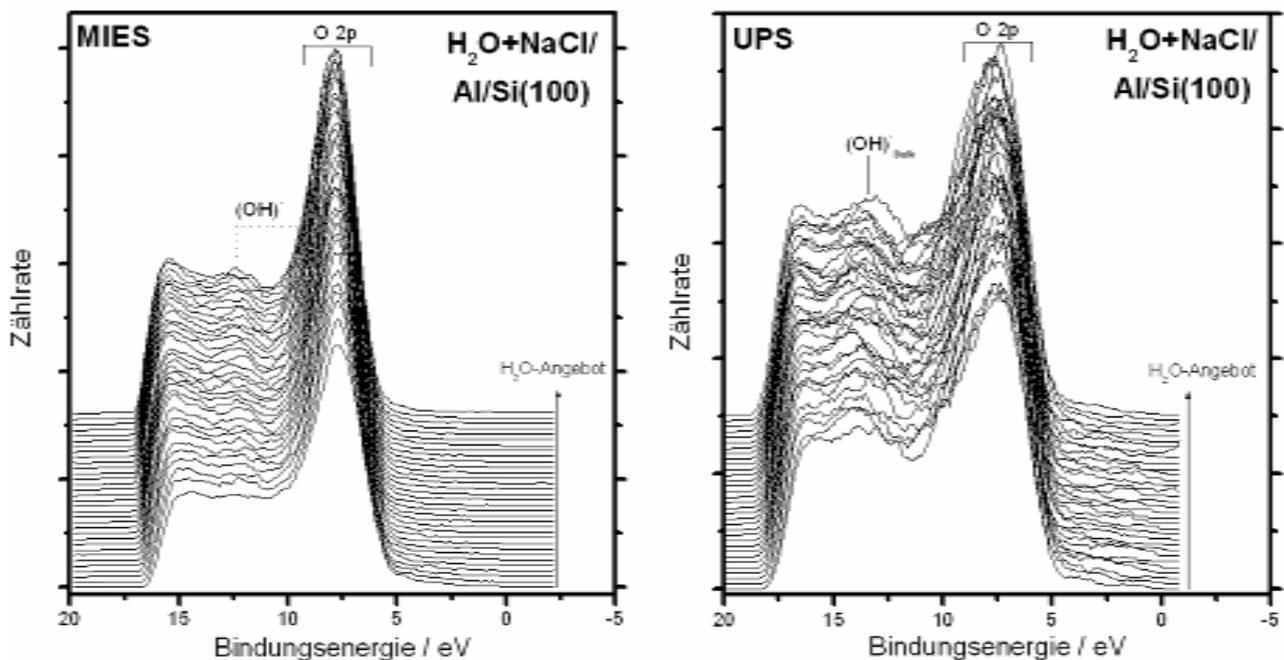
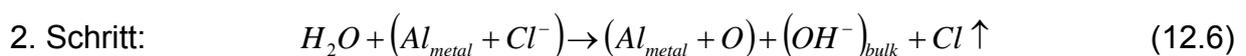
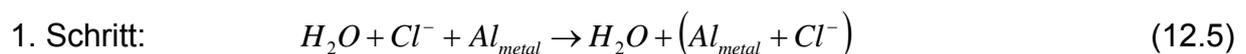


Abb. 12.23: MIES- (links) und UPS- (rechts) Spektrum von O 2p in H₂O und OH einer Salzlösung

Die Untersuchungen mittels MIES und UPS zeigen:

Eine mit NaCl-vorbedeckte (≈ 0.5 ML dicke) Oberfläche + Wasserangebot (1700L) sieht aus wie bei Wasserangebot, der Prozess geht aber viel schneller (gezeigt an einer Al2p-Analyse).

Die XPS-Cl2p-Analyse zeigt auch: Cl wird während der Wasserumsetzung von der Oberfläche desorbiert:



Dieser Ligandenaustausch wurde bisher in der Korrosionsforschung als einer von mehreren möglichen Prozessen diskutiert. Hier wurde er erstmals nachgewiesen.