



# Korrosion und Korrosionsschutz

Von Tobias Reichelt und Birte Schwan

## Teil A

- I. Einleitung
- II. Thermodynamik
- III. Kinetik

## Teil B

- I. Korrosionsarten (atmosphärischer Korrosion)
- II. Vermeidungsstrategien
- III. Elektrochemischer Korrosionsschutz

## I. Einleitung

- Corrodere (lat.): zernagen, zerfressen
- Definition (im weitesten Sinne):

Das Auflösen bzw. die Umwandlung eines Metalles, Halbmetalles oder ionischen Kristalles an dessen Oberfläche, infolge einer elektrochemischen Reaktion mit dem Umgebungsmedium.

Beinhaltet auch Vorgänge wie:

- > Glaskorrosion
- > Anaerobe bakterielle Korrosion

## I. Einleitung

- Definition (im engeren Sinne):

Das Auflösen bzw. die Umwandlung eines Metalles an dessen Oberfläche durch den Kontakt mit Wasser oder feuchter Luft.

Beschränkt sich auf die beiden Vorgänge:

- > Sauerstoffkorrosion
- > Wasserstoffkorrosion

## I. Einleitung

Vorkommen:

- Überall dort, wo Metalle Witterung oder anderen extremen chemischen Bedingungen ausgesetzt sind.
- Gebrauchsgegenstände
- Sanitäreanlagen
- Wasser-, Gas-, -Ölleitungen
- Baubereich
- Transport, besonders Schifffahrt
- Chemische Industrie
- Off-shore Bereich
- Jährliche Kosten für Korrosionsschutz und -schäden liegen im einstelligen Milliardenbereich (Deutschland)

## II. Thermodynamik

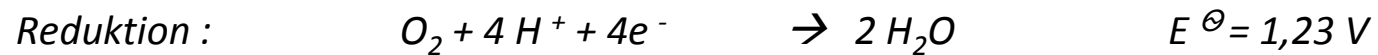
Allgemeine Redoxgleichung



*Wasserstoffkorrosion*



*Sauerstoffkorrosion*



## II. Thermodynamik

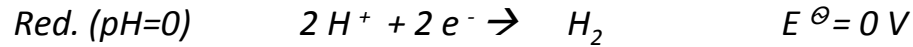
reduzierende Wirkung nimmt zu

Halb-Reaktion					E°/V
reduzierte Form	$\rightleftharpoons$	oxidierte Form	+	z e <sup>-</sup>	
Li(s)	$\rightleftharpoons$	Li <sup>+</sup> (aq)	+	e <sup>-</sup>	- 3.04
K (s)	$\rightleftharpoons$	K <sup>+</sup> (aq)	+	e <sup>-</sup>	- 2.92
Ca (s)	$\rightleftharpoons$	Ca <sup>2+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	-2.87
Na (s)	$\rightleftharpoons$	Na <sup>+</sup> (aq)	+	e <sup>-</sup>	- 2.71
Al (s)	$\rightleftharpoons$	Al <sup>3+</sup> (aq)	+	3 e <sup>-</sup>	- 1.68
Mn (s)	$\rightleftharpoons$	Mn <sup>2+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	- 1.18
Zn (s)	$\rightleftharpoons$	Zn <sup>2+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	- 0.76
S <sup>2-</sup> (aq)	$\rightleftharpoons$	S (s)	+	2 e <sup>-</sup>	- 0.48
Fe (s)	$\rightleftharpoons$	Fe <sup>2+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	- 0.41
Cd (s)	$\rightleftharpoons$	Cd <sup>2+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	- 0.40
Sn (s)	$\rightleftharpoons$	Sn <sup>2+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	- 0.14
Pb (s)	$\rightleftharpoons$	Pb <sup>2+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	- 0.13
H <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	0.00
Sn <sup>2+</sup> (aq)	$\rightleftharpoons$	Sn <sup>4+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	+ 0.15
Cu (s)	$\rightleftharpoons$	Cu <sup>2+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	+ 0.34
2I <sup>-</sup> (aq)	$\rightleftharpoons$	I <sub>2</sub> (s)	+	2 e <sup>-</sup>	+ 0.54
Fe <sup>2+</sup> (aq)	$\rightleftharpoons$	Fe <sup>3+</sup> (aq)	+	e <sup>-</sup>	+ 0.77
Ag (s)	$\rightleftharpoons$	Ag <sup>+</sup> (aq)	+	e <sup>-</sup>	+ 0.80
NO + 6H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)+ 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	3 e <sup>-</sup>	+ 0.96
2Br <sup>-</sup> (aq)	$\rightleftharpoons$	Br <sub>2</sub>	+	3 e <sup>-</sup>	+ 1.07
6 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	O <sub>2</sub> (g) + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	4 e <sup>-</sup>	+ 1.23
2 Cr <sup>3+</sup> (aq) + 21 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> + 14 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	4 e <sup>-</sup>	+ 1.33
2Cl <sup>-</sup> (aq)	$\rightleftharpoons$	Cl <sub>2</sub>	+	2 e <sup>-</sup>	+ 1.36
Pb <sup>2+</sup> (aq) + 6 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	PbO <sub>2</sub> (s) + 4 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	2 e <sup>-</sup>	+ 1.46
Au (s)	$\rightleftharpoons$	Au <sup>3+</sup> (aq)	+	3 e <sup>-</sup>	+ 1.50
Mn <sup>2+</sup> (aq) + 12 H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)+ 8 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)	+	5 e <sup>-</sup>	+ 1.51
2F <sup>-</sup> (aq)	$\rightleftharpoons$	F <sub>2</sub> (g)	+	2 e <sup>-</sup>	+ 2.87

oxidierende Wirkung nimmt zu

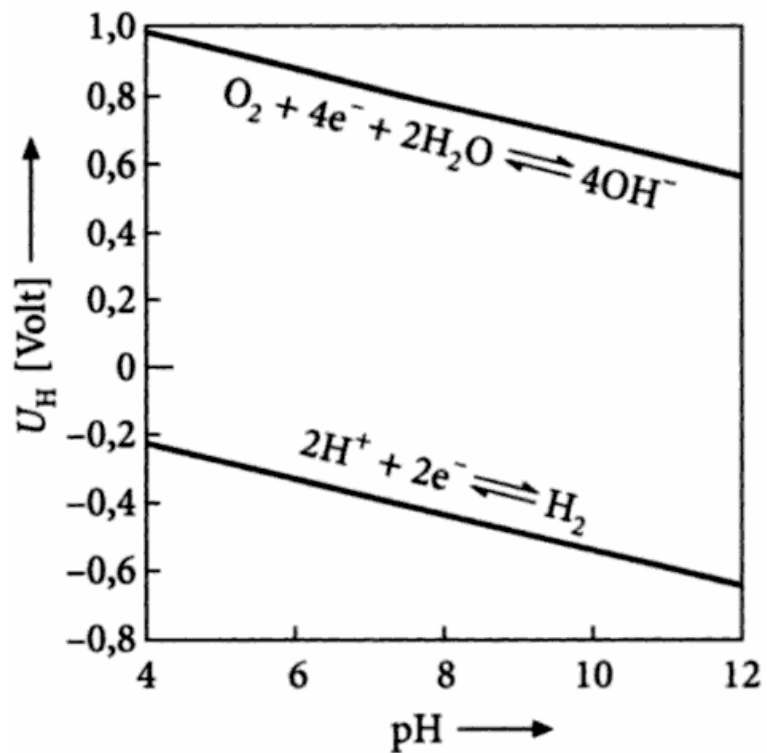
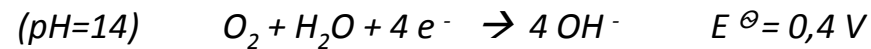
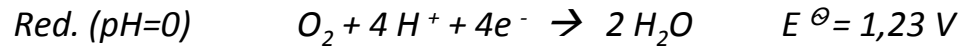
Wasserstoffkorrosion

$$E^{\ominus} = (0 - 0,059\text{pH}) \text{ V}$$



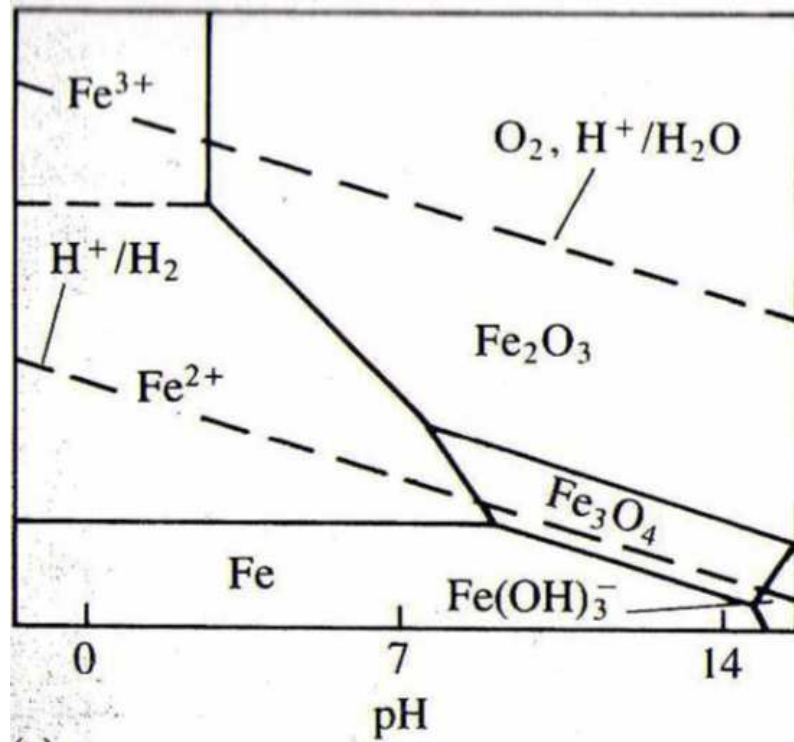
Sauerstoffkorrosion

$$E^{\ominus} = (1,23 - 0,059\text{pH}) \text{ V}$$

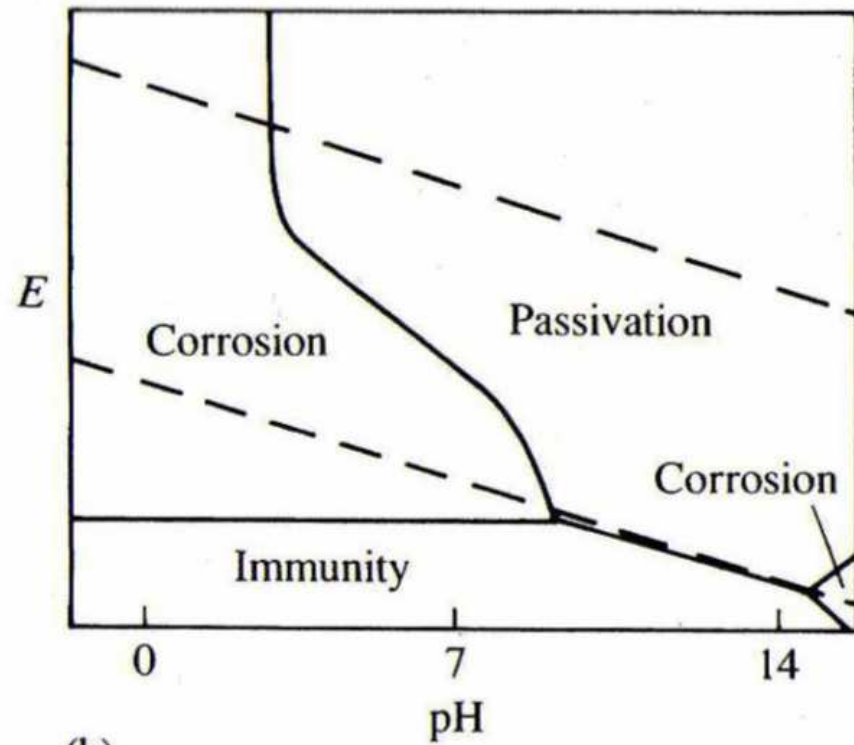




## II. Thermodynamik - Pourbaixdiagramme

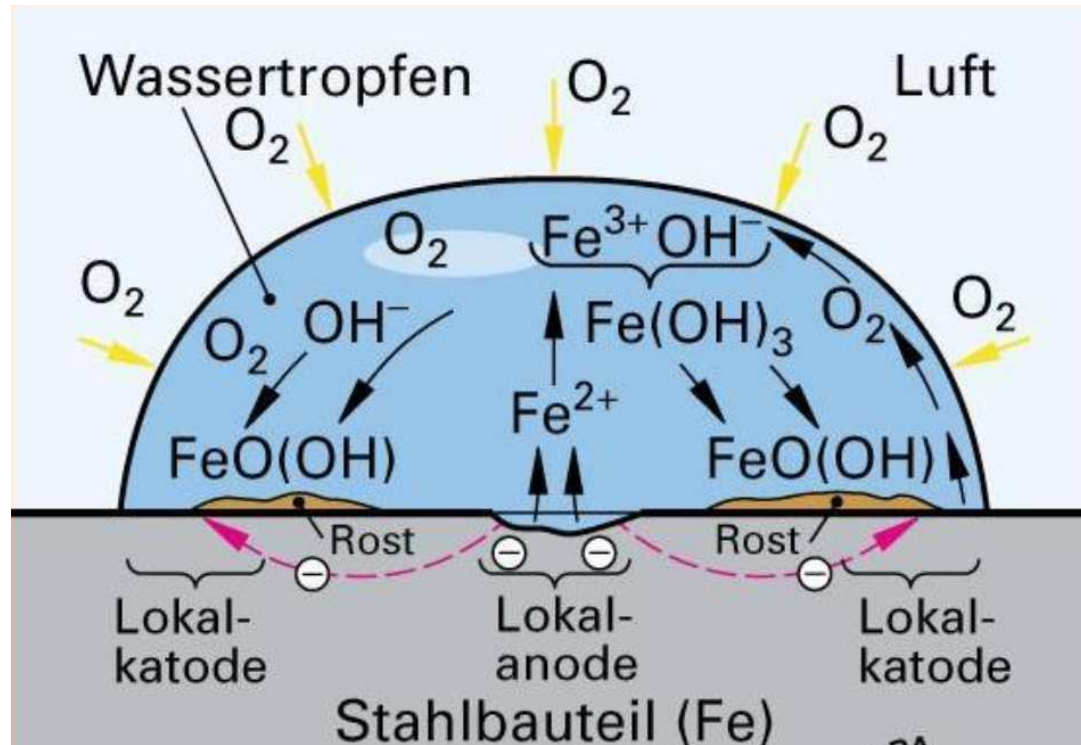


(a)



(b)

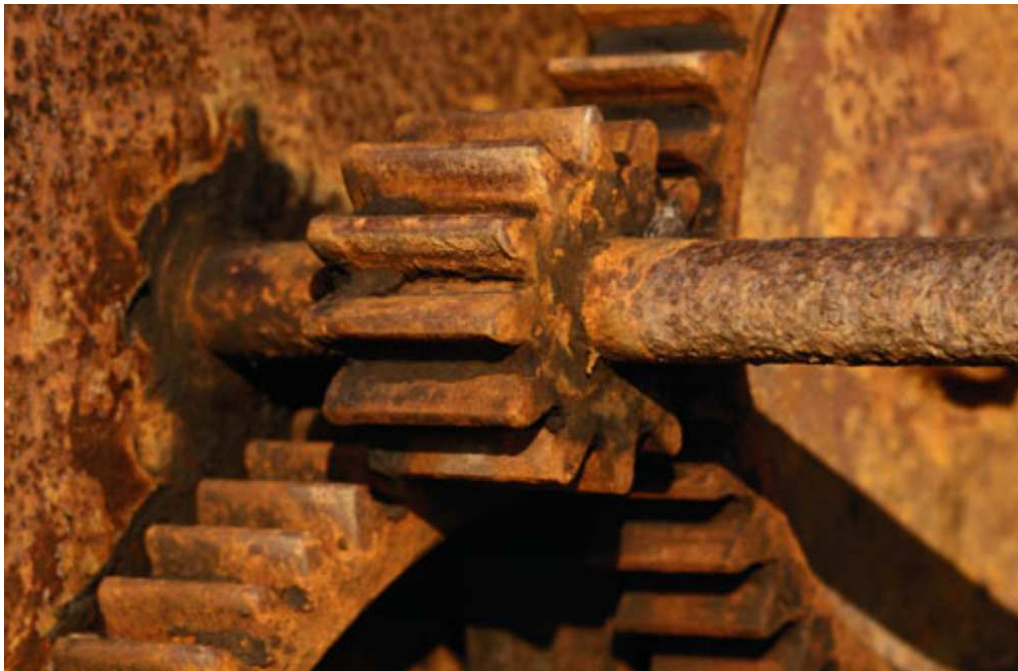
## II. Thermodynamik - Lokalelement



- Kurzgeschlossene galvanische Zelle (anodische und kathodische Reaktion in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander)
- Widerstand ist sehr klein

### III. Kinetik

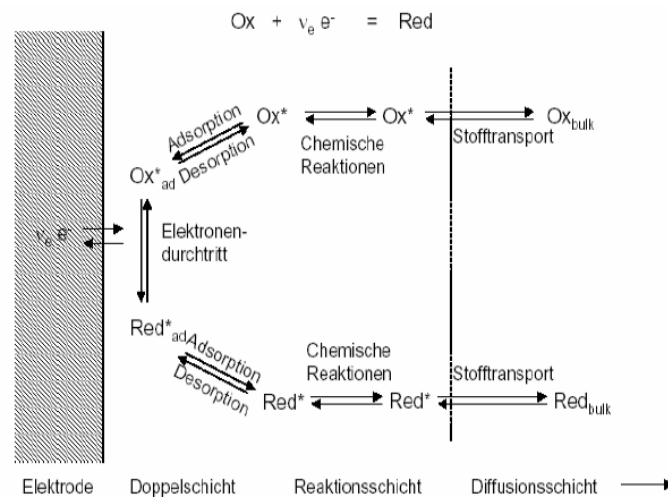
- Aus thermodynamischer Sicht sollten viele Metalle umgehend korrodieren
- Dank der kinetischen Hemmung vieler Prozesse ist das aber nicht der Fall
- Zentral ist der Begriff der Überspannung (Reaktionswiderstand)



### III. Kinetik

Welche kinetischen Effekte beeinflussen das Auftreten von Korrosion?

- Diffusion des Reaktanten zur Metalloberfläche / von dieser weg
- Mögliche Reaktionen der Spezies unmittelbar vor der Elektrode
- Adsorption an der Metalloberfläche
- Desorption von der Metalloberfläche
- Kinetik des Elektronenaustausches



### III. Kinetik - Passivierung

tritt auf bei Titan, Chrom, Aluminium (sind alle unedler als Eisen)

- bilden schwerlösliche Oxide (abhängig vom pH-Wert)
- Vorteil: Die Schicht ist selbst heilend
- Pilling-Bedworth-Verhältnis:

$$PBV = \frac{V_{\text{Oxid}}}{V_{\text{Metall}}} = \frac{M_{\text{Oxid}} \cdot \rho_{\text{Metall}}}{M_{\text{Metall}} \cdot n \cdot \rho_{\text{Oxid}}}$$

- $PBV < 1$  : Aufreißen der Oxidschicht, keine Schutzwirkung
- $PBV = 1-3$  : Passivierung
- $PBV > 3$  : Abplatzen der Oxidschicht, keine Schutzwirkung

PBV: Fe/FeO(OH) = 3,6    Mg/MgO = 0,81    Chrom/Chrom(III)Oxid = 2,07

### III. Kinetik - Korrosionsgeschwindigkeit

- Der Stoffumsatz je Zeiteinheit (Reaktionsgeschwindigkeit) ist proportional zum

Stromfluss:  $i$   

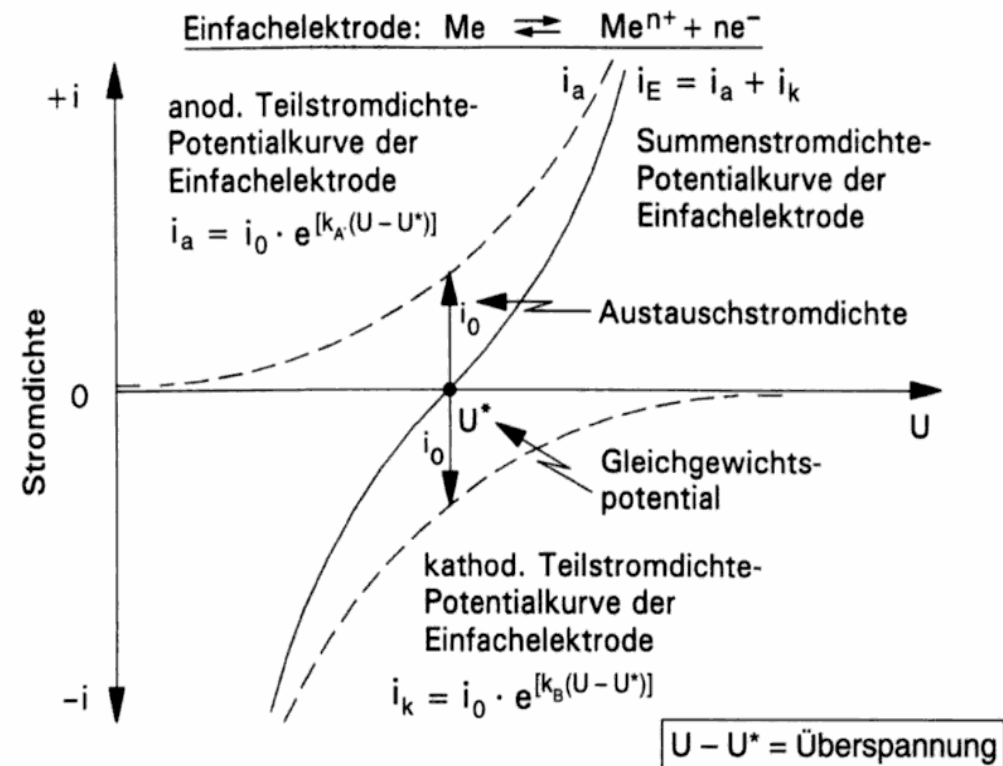
$$v = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{i}{zFA}$$

- Aufschluss über den Stromfluss gibt die Butler-Volmer Gleichung:

- $I = |I_{\text{Anode}}| - |I_{\text{Kathode}}|$

- Butler-Volmer Gleichung für eine Halbreaktion:

$$I_{\text{kor}} = I_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha n F (U - U_0)}{RT} \right] - \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha) n F (U - U_0)}{RT} \right] \right\}$$



### III. Kinetik - Korrosionsgeschwindigkeit

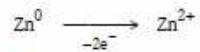
$$I_{Kor} = |I_K| = I_A$$

Säurekorrosion von Zink:

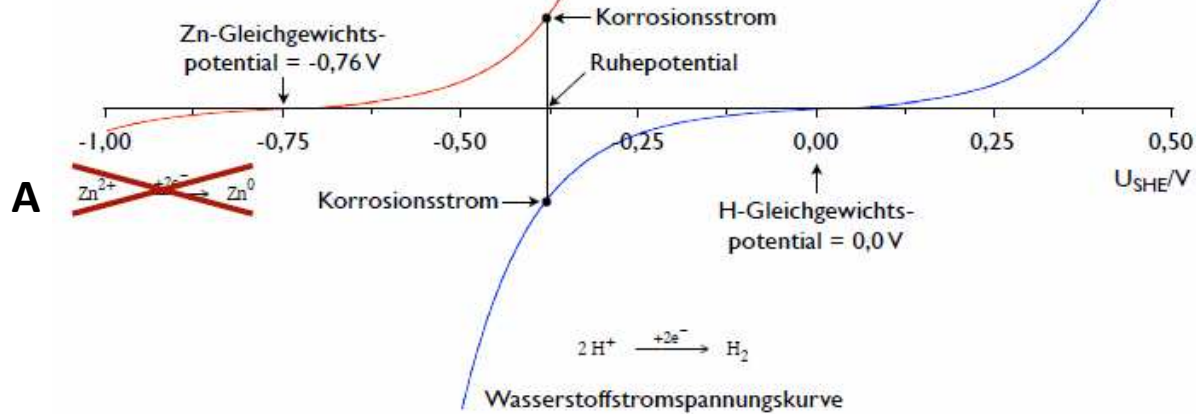
Für große Entfernungen vom Ggw. **kann der *kathodische Teilstrom A* (der Zinkoxidation) bzw. der *anodische Teilstrom B* (der Wasserstoffreduktion) vernachlässigt werden.** Der entsprechende exp -Term fällt weg.

$$I_{Kor} = I_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha' n F (U - U_0)}{RT} \right] \right\} = I_A$$

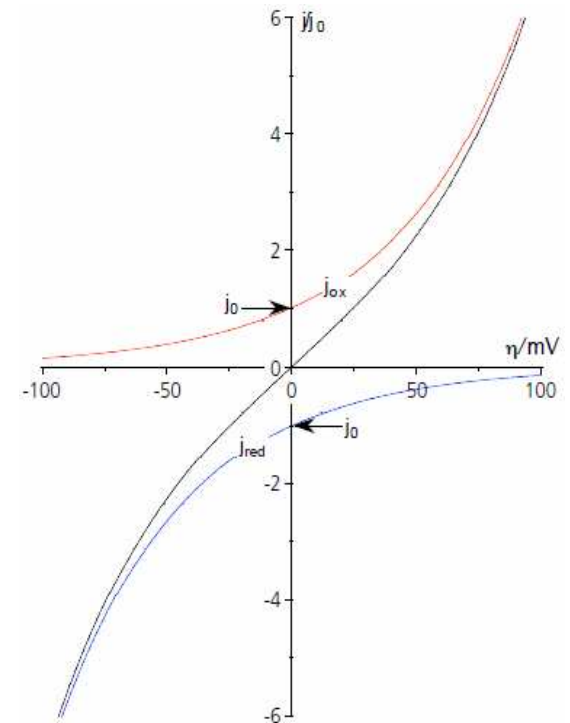
Zinkstromspannungskurve



**B**

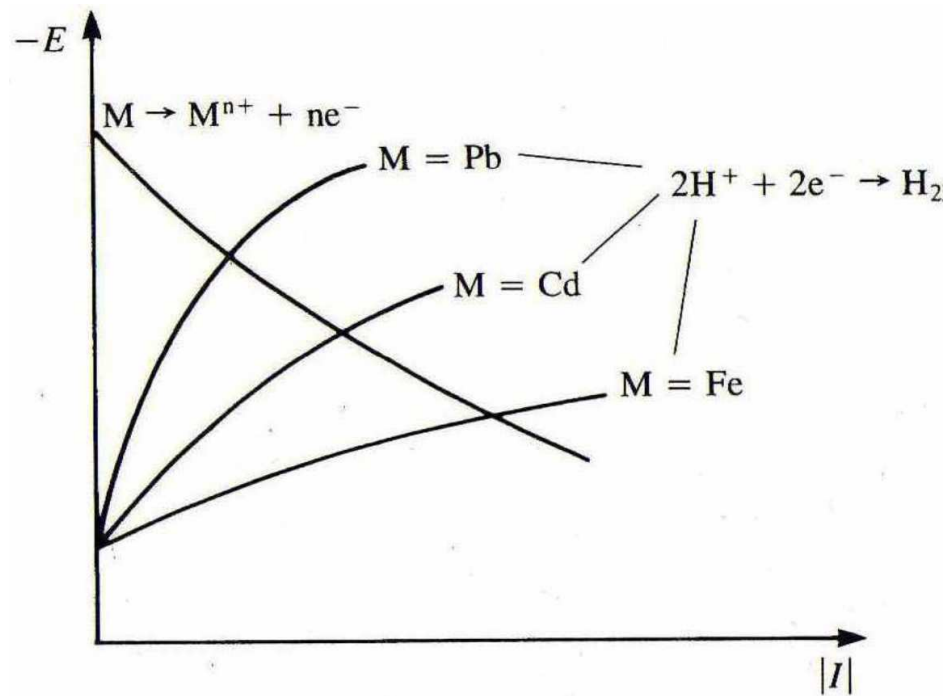


$$I_{Kor} = -I_0 \left\{ \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha) n F (U - U_0)}{RT} \right] \right\} = I_K$$



### III. Kinetik - Evans-Diagramm

Die Graphische Auftragung der Beträge der kathodischen bzw. anodischen Stromflüsse bezeichnet man als Evans-Diagramm

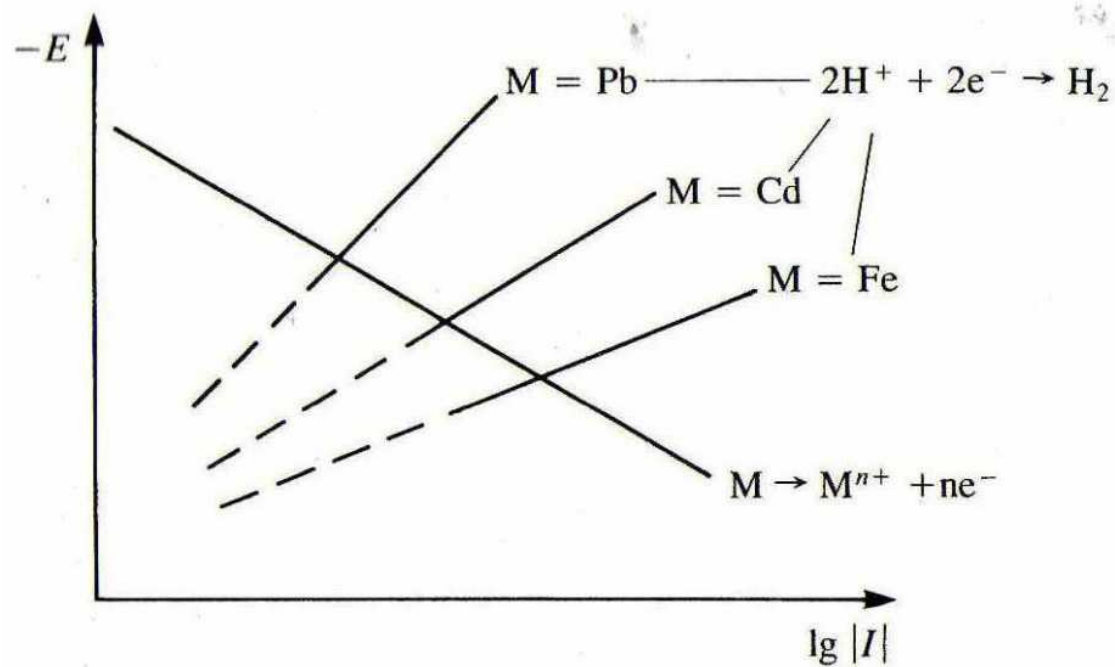




### III. Kinetik - Tafel-Gerade

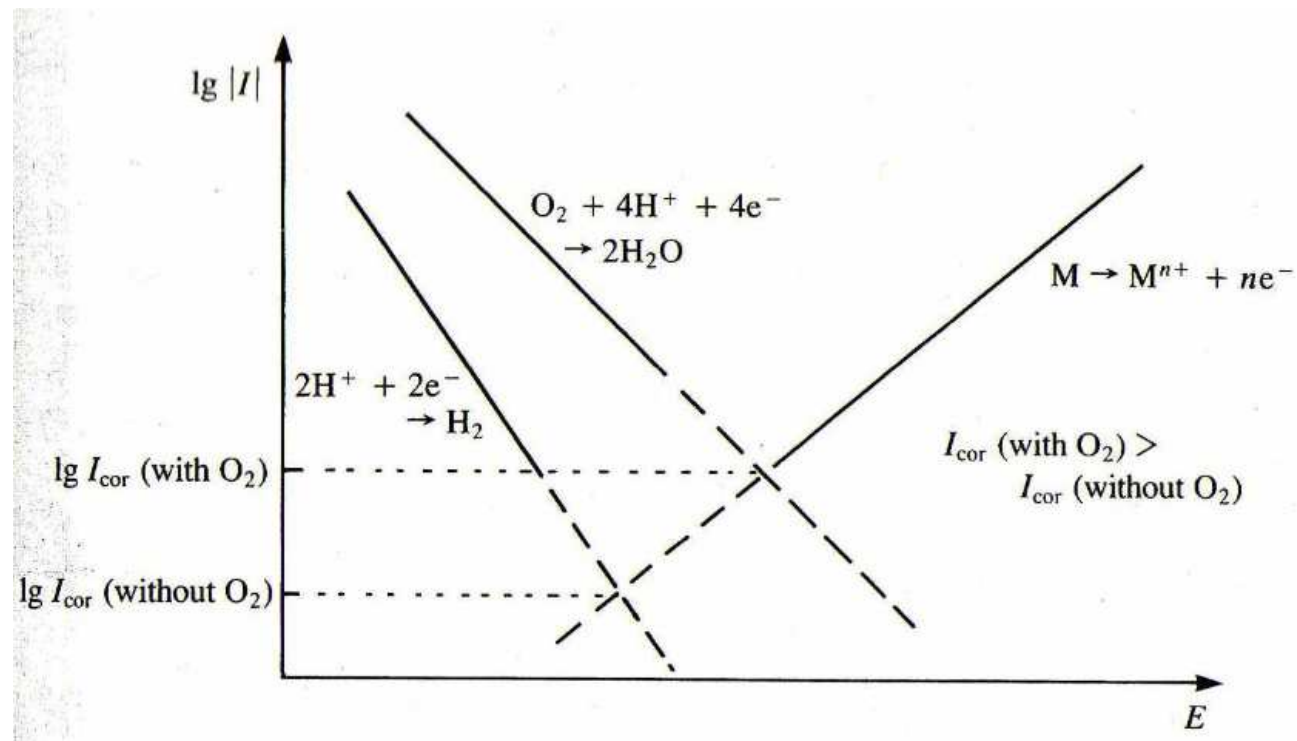
Die Logarithmierte Form des kathodischen bzw. anodischen Terms nennt man Tafelgleichung:

$$\ln(I_{kor}) = \ln(I_0) + \frac{\alpha n F (U - U_0)}{RT}$$



### III. Kinetik - Tafel-Gerade

- Tafelgeraden eines Korrosionsprozesses in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser



# 1. Korrosionsarten (atmosphärischer Korrosion)

## 2. Vermeidungsstrategien

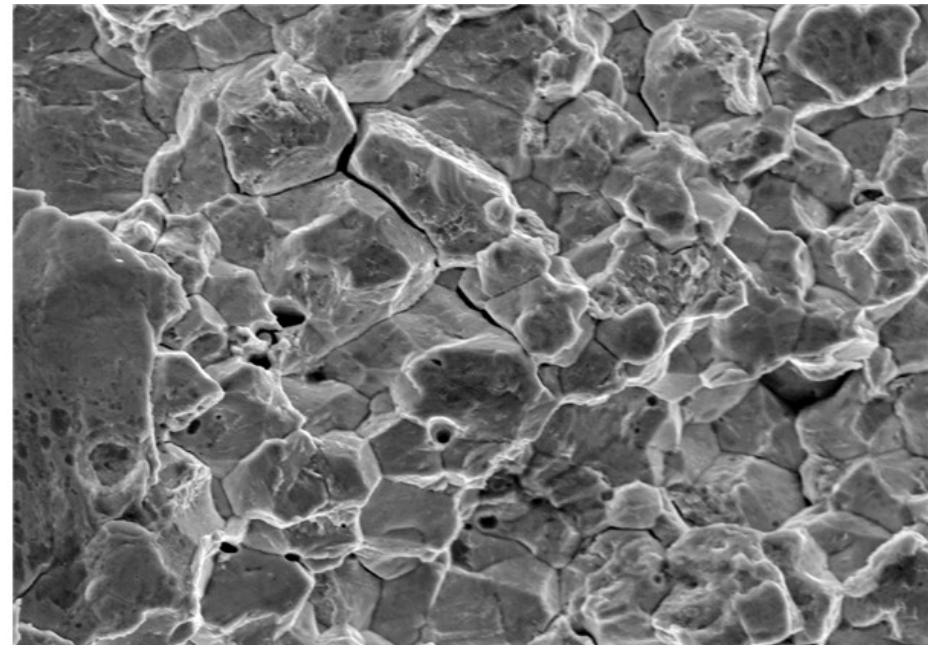
## 3. Elektrochemischer Korrosionsschutz



## 1. Korrosionsarten

### 1.1 Wasserstoffversprödung

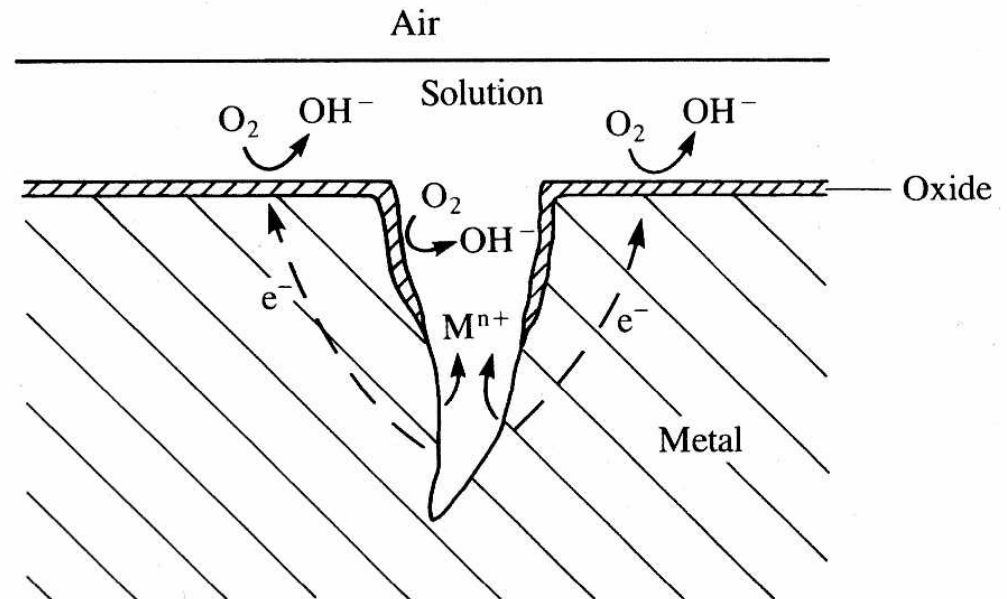
- Entsteht durch H Einlagerung in das Metallgitter
- atomarer H entsteht durch z.B. galvanische Verzinkung durch kathodische Reduktion:  
$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$$
- H Diffusion in das Metallgitter
- Kombination zu  $\text{H}_2$
- Druckerhöhung führt zu Sprödigkeit



# 1. Korrosionsarten

## 1.2 Spaltkorrosion

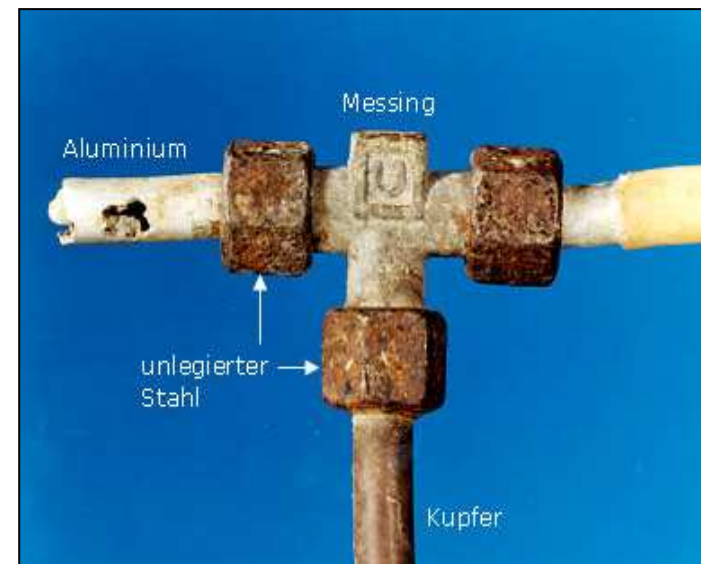
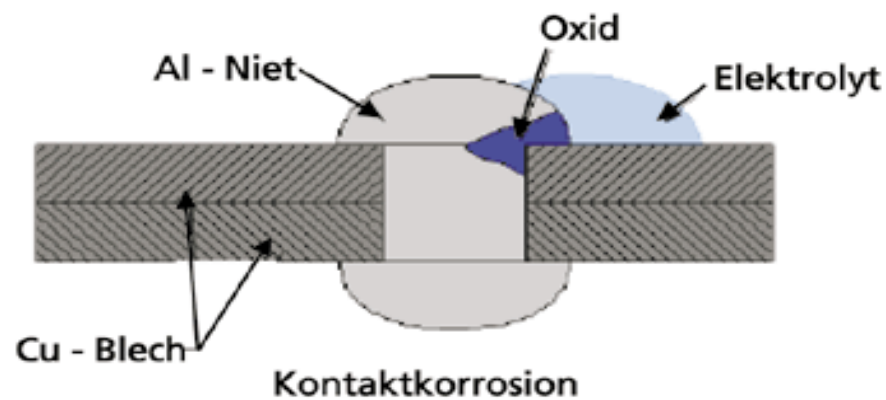
- Sauerstoffverarmung im Spalt
- anodischer Prozess findet ausschließlich im Spalt statt
- erhebliche pH-Wert Differenz zwischen Anode und Kathode
- Beschleunigung der Korrosion



## 1. Korrosionsarten

### 1.3 Kontaktkorrosion

- vergl. galvanische Zelle ( $\Delta G < 0$ )
- Korrosion des unedleren Metalls ( $Me_1$ ) erhöht sich um  $\Delta i_{Me1}$
- Korrosion des edleren Metalls ( $Me_2$ ) erniedrigt sich um  $\Delta i_{Me2}$

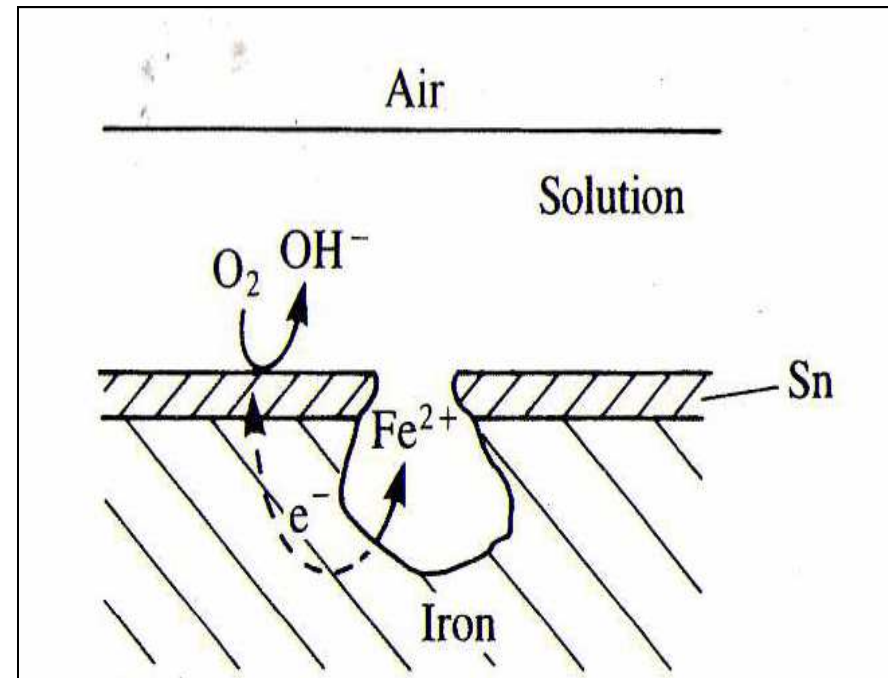


## 1. Korrosionsarten

### 1.4 Lochkorrosion

- Beschädigung der elektronenleitenden Deckschicht
- Deckschicht = Kathode
- Fehlstelle = Anode

→ große Kathodenströme führen zu großen Korrosionsströmen innerhalb der Fehlstelle

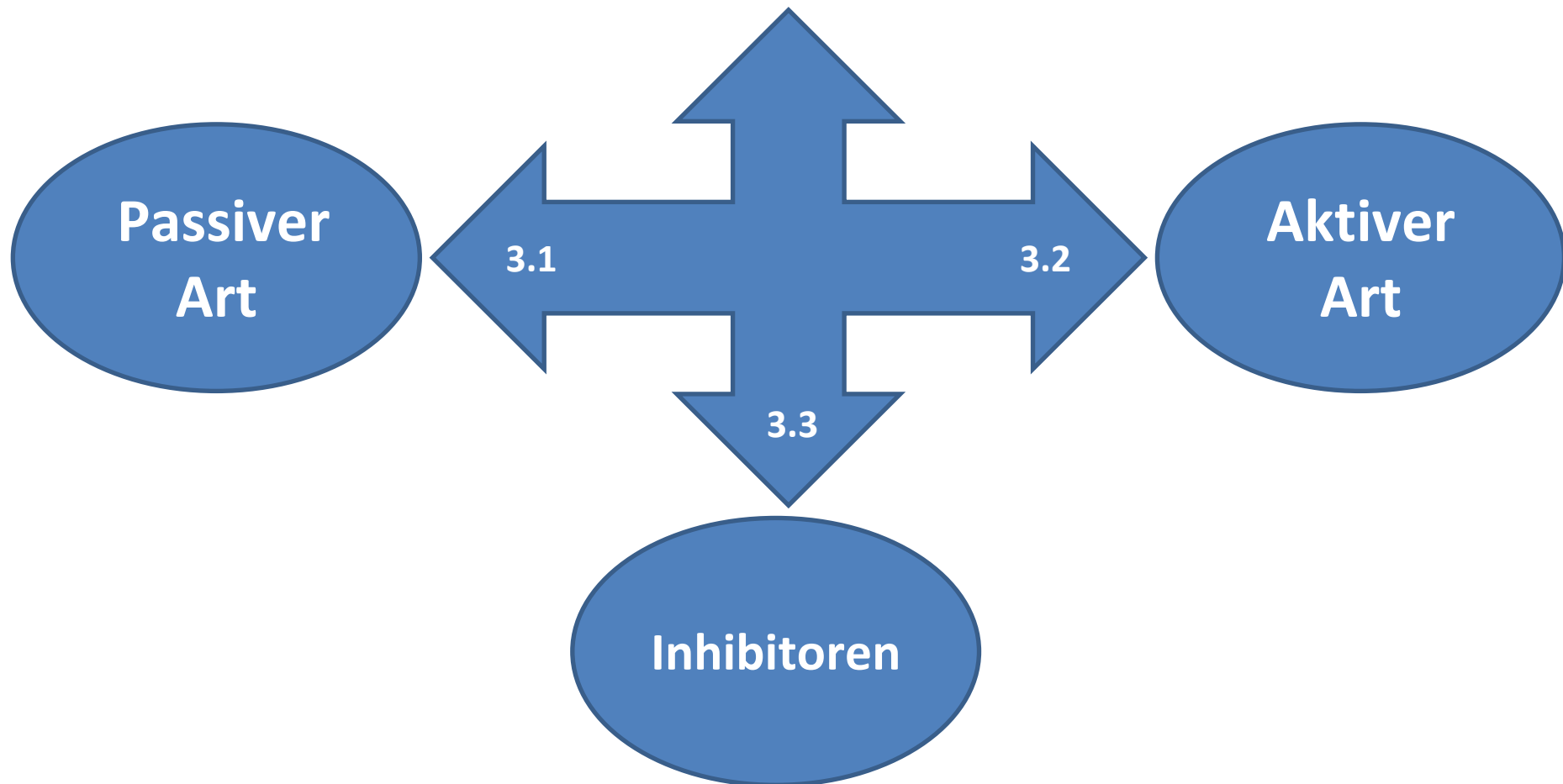


## 2. Vermeidungsstrategien

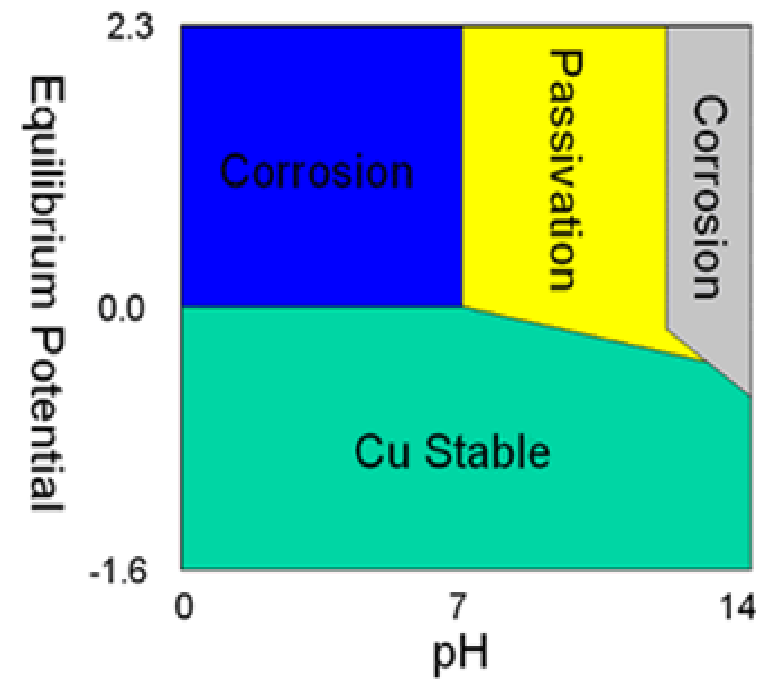
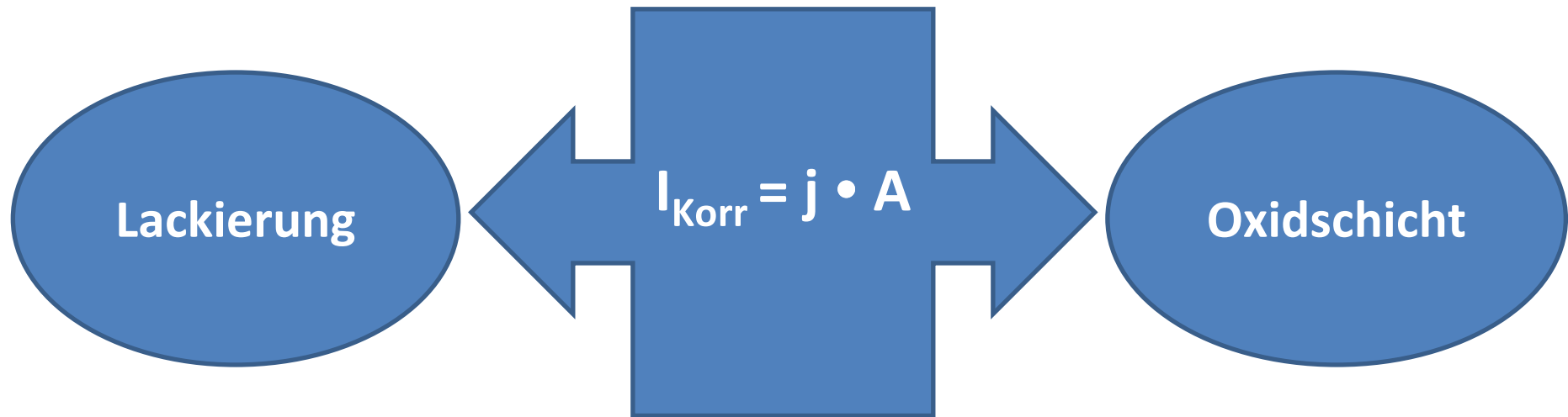
- korrosionsbeständigeres Material verwenden
- Kontakt zwischen verschiedenen Metallen vermeiden
- Korrosionsschutz
- Vermeiden mechanischer Beanspruchung



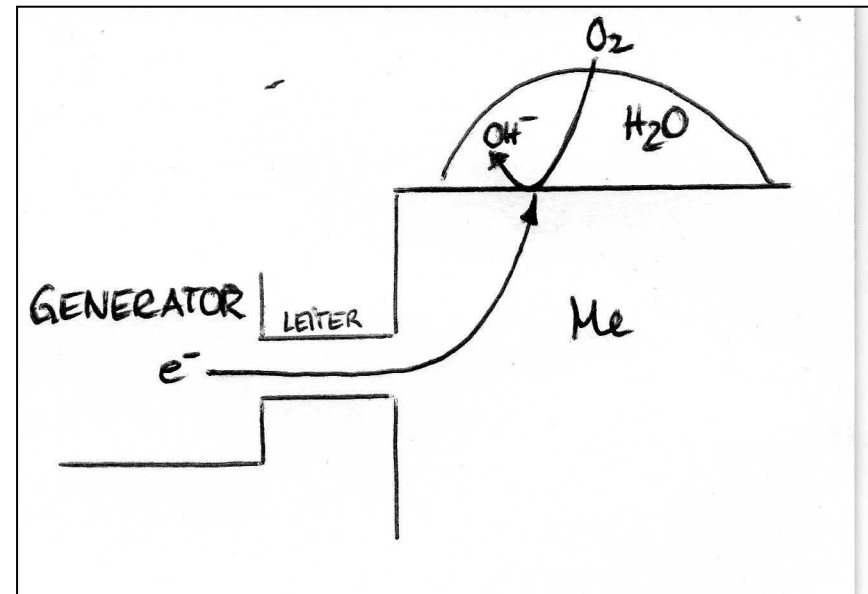
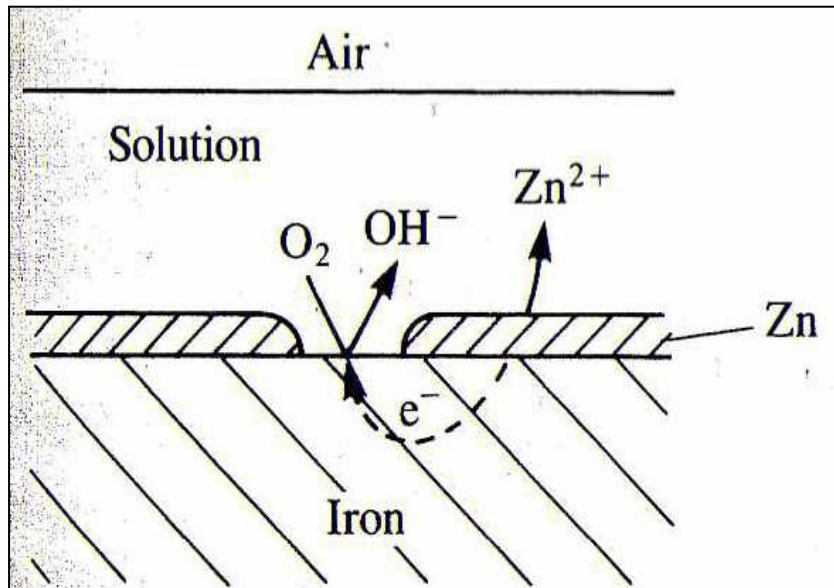
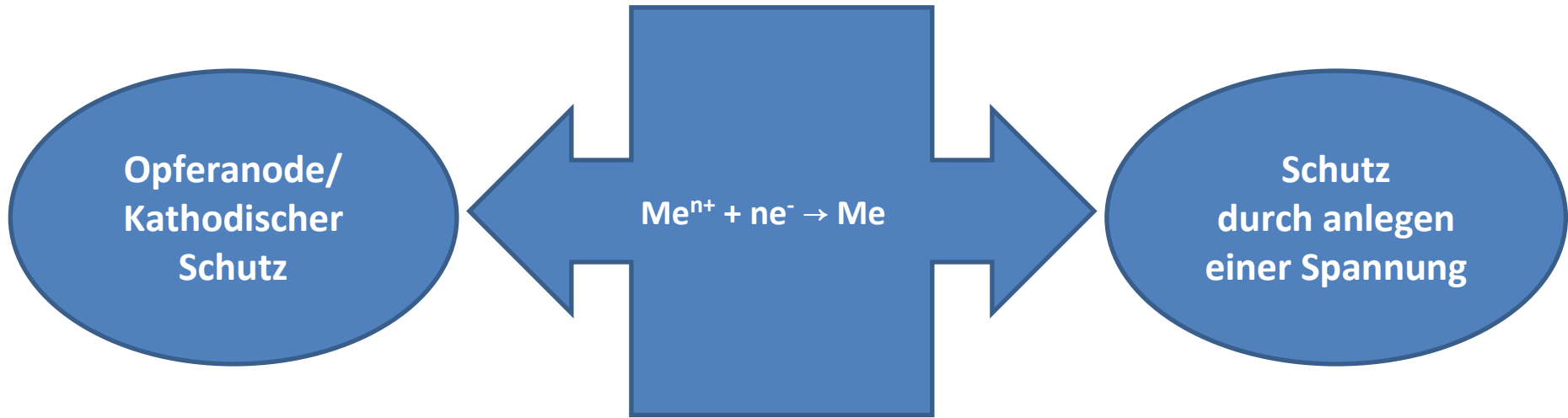
## 3. Korrosionsschutz



### 3.1 Passiver Korrosionsschutz



### 3.2 Aktiver Korrosionsschutz



### 3.3 Inhibitoren

Reagenzien zur Förderung schützender Oxidschichten

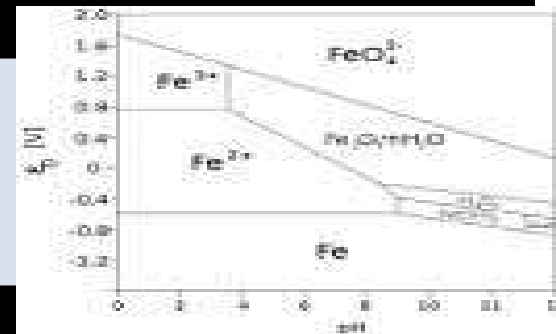
- Carbonate
- Phosphate

Reagenzien zur Verschiebung des Potentials in passiven Bereich

- Nitrite
- Chromate

Reagenzien zur Adsorption an Metalloberfläche  
Reduktion  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$

- Organische, aromatische und aliphatische Stoffe, mit Aminogruppen, Schwefel, Carbonylgruppen
- Phosphor, Arsen, Antimon



## Quellen

- Elsbeth Wendler-Kalsch, Hubert Gräfen (1998): Korrosionsschadenskunde
- Karl-Helmut Tostmann (2001): Korrosion: Ursachen und Vermeidung
- Helmut Kaesche (1990): Die Korrosion der Metalle
- Peter W. Atkins (2001), 3. Auflage: Physikalische Chemie