

Korrosion

GFS im Fach Chemie von Karla Lauer

Kurs: 12.2 (2006)



Gliederung

1. Einleitung

- 1.1 Alltag
- 1.2 Geschichte und Normung
- 1.3 Verschleiß
- 1.4 Korrosionserscheinungen

2. Vorgänge bei der Korrosion

- 2.1 Elektrochemische Korrosion
 - 2.1.1 Lokalelement
 - 2.1.2 Säurekorrosion
 - 2.1.3 Sauerstoffkorrosion
- 2.2 Chemische Korrosion

3. Korrosionsarten und ihre Ursachen

- 3.1 gleichmäßige Flächenkorrosion
- 3.2 Loch- und Muldenkorrosion
- 3.3 Bimetallkorrosion/ galvanische Korrosion
- 3.4 Spaltkorrosion
- 3.5 Selektive Korrosion
- 3.6 Spannungskorrosion
- 3.7 Blasenbildung
- 3.8 Erosion und Kavitation

4. Bedeutung der Korrosion

5. Korrosionsschutz

- 5.1 geeignete Werkstoffe und günstige Konstruktion
- 5.2 Inhibitoren
- 5.3 Oberflächenschutzschichten („passiver Schutz“)
 - 5.3.1 Metallische Überzüge
- 5.4 kathodischer Korrosionsschutz („aktiver Schutz“)

6. Versuche und Übungen

1. Einleitung

1.1 Alltag

- Im allgemeinen Sprachgebrauch bezeichnet man die Korrosion als „rosten“
- Bekannt ist uns, dass Metalle durch Witterungseinflüsse verändert werden
- Es handelt sich also um einen Vorgang, der bei Metallen (die Werkstoffe die hier betrachtet werden sollen) zu einer Schädigung führt

Beliebte Beispiele sind Rost an

- Auto
- Fahrrad
- Gartenzaun

- Korrosion an Brücken und Gebäuden
- und an undichten Wasserrohren

1.2 Geschichte und Normung

- „Korrosion“ kommt von lat. *corrodere* = zerfressen, zernagen
- Dies zeigt das negative Image des Vorgangs
- Menschen beobachteten Korrosion schon in einem frühen Stadium der technischen Entwicklung
- Es existieren Aufzeichnungen vom Philosophen Plato (427-347 v.Ch.) in denen er „Rost als das Erdige, dass sich aus Metall ausscheidet“ bezeichnet
- Ab dem 18. Jh. (~ Industrialisierung) verstand man Korrosion als einen chemischen Prozess
- Relativ neu sind die umfassenden Erkenntnisse über die elektrochemische Korrosion
- Der Begriff wird meist im Zusammenhang mit metallischen Werkstoffen genannt, in Sonderfällen kann man aber auch bei nichtmetallischen und organischen Werkstoffen von Korrosion reden

Per Definition ist

Korrosion die nicht beabsichtigte von der Oberfläche ausgehende, durch chemischen oder elektrochemischen Angriff entstehende Veränderung eines metallischen Stoffes.

(nach DIN 50 900, T.1)

- Bei diesen elektrochemischen und chemischen Vorgängen handelt es sich um Redoxreaktionen zwischen

Werkstoff \leftrightarrow angreifendes Medium

- Das angreifende Medium wird auch korrosives Mittel genannt
- Es handelt sich hierbei um Stoffe (fest, flüssig, oder gasförmig), die das Metall umgeben und die Korrosion verursachen

- z.B.: Raumluft, Freiluft (mit und ohne Industrieverschmutzung), Meerwasser, „normales“ Wasser, Erdboden oder Chemikalien
- Korrosion muss nicht immer Zerstörung bedeuten. So kann eine Eisenbahnschiene über Jahre hinweg mit einer bestimmten Korrosionsgeschwindigkeit rosten, ohne ihre Funktionsfähigkeit innerhalb der normalen zu erwartenden Lebensdauer zu verlieren.

1.3 Verschleiß

- Bei der Korrosion verändern sich die beteiligten Stoffe durch chemische Reaktionen, wobei neue Stoffe entstehen können
- Beim Verschleiß ändern sich die Stoffe durch mechanische Einwirkungen („Abnutzung“), die chemische Zusammensetzung ändert sich hingegen nicht

1.4 Korrosionserscheinungen

- Meist beobachtet man Änderungen in Form und Farbe des Werkstücks
- Dies kann durch Zerstörung des Stücks oder durch Entstehen von Korrosionsprodukten („Rost“) hervorgerufen werden

2. Vorgänge bei der Korrosion

2.1 Elektrochemische Korrosion

- Da es sich hierbei um Redoxreaktionen handelt, muss es also Elektronenübergänge geben
- → Lokalelementversuch
- Man taucht einen Zinkstab in verdünnte Schwefelsäure ein
- Beobachtung? : Es kommt zu einer Wasserstoffentwicklung
- Grund? : Es liegen die Redoxpaare Zn/Zn^{2+} und $2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 / 2\text{H}_3\text{O}^+$ vor
- $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (Oxidation)
- $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ (Reduktion)
- $\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- Nun berührt man den Zinkstab mit einem edleren Metall (z.B. Platin)
- Beobachtung? Man erkennt eine relativ heftige H_2 – Entwicklung und dies vorwiegend an der Oberfläche des edleren Metalls
- Grund? Wegen den Normalpotentialunterschieden fließen Elektronen zum edleren Metall, an dessen Oberfläche dann H_3O^+ -Ionen zu H_2O und Wasserstoff reduziert werden. Der Oxidationsvorgang findet immer noch an der Oberfläche des Zinks statt.
- Also laufen Oxidation und Reduktion wie in einem galvanischen Element an getrennten Stellen ab
- Man hat:
 1. Zwei sich berührende Metalle mit unterschiedlichen Normalpotentialen
 2. Die Kontaktfläche ist von einem Elektrolyt umgeben
- Man erhält ein so genanntes Lokalelement oder Kontaktelement, ein auf kleinsten Raum kurzgeschlossenes galvanisches Element
- Durch die Potentialunterschiede liegt eine Spannung vor, dadurch kommt es zu einem Stromfluss/Elektronenfluss
- Vom unedleren (Minuspol, Lokalanode)
- Zum edleren (Pluspol, Lokalkathode)
- Somit gelangt man zur stärkeren H_2 –Entwicklung am edleren Metall
- Das unedlere wird zersetzt und „löst sich auf“

Man sieht also Korrosion, die auf Bildung von Lokalelementen beruht. Man spricht hier von der elektrochemischen Korrosion.

- Als Elektrolyt braucht man nicht unbedingt eine saure Lösung, wie im Versuch, also Laborbedingungen
- In der Realität genügt ein hauchdünner Feuchtigkeitfilm, Wasserreste, Schweißwasser bei Heizungen oder Handschweiß

Wichtig ist, dass ein Elektrolyt vorliegt. Meist beruht Korrosion auf der Reduktion von Oxoniumionen (H_3O^+)

Diese Korrosion kommt vor bei:

- Berührung zweier Bauteile unterschiedlicher Metalle
- Legierungen, also unterschiedlichen Gefügekörnern
- Schadhstelle einer Beschichtung

Auch ist Korrosion möglich bei

- Einem Metall in Lösungen mit unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen. Man erhält dann Konzentrationselemente
- Einem Metall mit Stellen verschiedener Temperatur, denn das Potential ist temperaturabhängig
- Einem Metall mit unterschiedlicher Belüftung, da man hier unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen erhält

Somit kommt man auch zur Säure- und Sauerstoffkonzentration

- Hierbei betrachtet man das Rosten von Eisen
- Auch dieses beruht auf der Bildung von Lokalelementen, z.B. durch Legierungen mit edleren Metallen oder oxidbedeckte Stellen der Metalloberfläche
- Eisen ist in beiden Fällen wegen seinem kleineren Normalpotential der Minuspol.
- $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (Oxidation)

Säurekorrosion:

- Durch die Autoprotolyse des Wassers enthält es immer auch Oxonium- und Hydroxidionen
- $4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{OH}^-$
- Es kommt wieder zu einer Reduktion der H_3O^+ -Ionen
- $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- $\text{Fe} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- Diese Korrosion findet in sauren Lösungen bei Sauerstoffmangel statt

Sauerstoffkorrosion:

- Sauerstoff wird im Wasser zu OH^- reduziert.
- $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
- $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^-$
- Diese Korrosion findet in neutralen oder alkalischen Lösungen bei Sauerstoffzutritt statt.
- Durch Diffusion im Medium treffen sich Fe^{2+} und OH^- -Ionen
- Dabei entsteht das schwer lösliche Eisen(II)-hydroxid
- $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$
- Mit Sauerstoff wird dieser Stoff dann bis zum Eisen(III)-hydroxid-oxid weiteroxidiert.
- $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow \overset{+III}{\text{FeO}}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$
- Rost ist
- spröde, porös
- und leitfähig
- somit wird das Eisen nicht weiter vor Korrosion geschützt, da nach wie vor ein Lokalelement vorliegt
- bei der Anwesenheit von Salzen, wird der Korrosionsvorgang sogar beschleunigt, da diese die Leitfähigkeit erhöhen und katalytisch wirken
- Metallbauteile sind in feuchten Räumen und bei feuchter Witterung im Freien oft mit einem Feuchtigkeitsfilm überzogen, welcher das Medium, bzw. den Elektrolyt bildet
- Sauerstoff kann meist auch gut hinzutreten
- Es kommt zum Rosten

2.2 chemische Korrosion

- bei der chemischen Korrosion reagiert der Werkstoff direkt mit dem angreifenden Medium
- Bsp.: das Verzundern glühender Metallteile beim Schmieden, wenn man sie verformen möchte und deshalb bis zum Glühen erhitzt
- Ein Eisenstück reagiert dann beispielsweise direkt mit dem Luftsauerstoff zu Zunder,
- $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
- Bei normalen Umgebungstemperaturen reagieren die metallischen Werkstoffe im Vergleich zur elektrochemischen Korrosion mit „trockenen“ (ohne Elektrolyt) Stoffen nur in Ausnahmefällen (z.B. Chlorgas)
- Mit der Luft und ihrem Sauerstoff reagieren die Metalle erst bei erhöhten Temperaturen
- Daher nennt man die chemische Korrosion auch Hochtemperaturkorrosion oder Verzunderung
- Sie tritt beim Schmieden, Glühen und Härten von Werkstoffen auf

3. Korrosionsarten und ihre Ursachen

3.1 gleichmäßige Flächenkorrosion

- Der Werkstoff wird hier von der Oberfläche her nahezu gleichmäßig abgetragen
- Die Korrosion verläuft parallel zur Oberfläche des Werkstoffs
- Kommt in der Praxis sehr häufig vor
- Man besitzt bereits ein Maß für diese Korrosionsart
- Dies ist der Masseverlust in $g / (m^2 * h)$
- Oder mm/Jahr
- Kommt z.B an Stahlkonstruktionen ohne Beschichtung vor

3.2 Loch- und Muldenkorrosion

- Wird auch „Lochfraß“ genannt
- Ist örtlich begrenzt
- Typisch für diese Korrosion ist, dass sie tiefer ist, als ihr Durchmesser weit ist
- Außerdem gibt es außerhalb des Lochs kaum Schaden am Metall
- Kommt z.B an Wasserrohren, stählernen Heizöltanks usw. vor, vor allem wenn Schwitzwasser(tropfen) vorliegen
- Lochkorrosion ist sehr gefährlich, wenn Behälter oder Leitungen unter Druck stehen, da es zu einem Gas oder Flüssigkeitsaustritt kommen kann

3.3 Bimetallkorrosion/ galvanische Korrosion

- ist die einfachste Form der Korrosion, wie anfangs beschrieben
- sie beruht nur auf Lokalelementen, also kurzgeschlossenen galvanischen Elementen
- Beispiele sind Leitungen von Heizölen, die aus verschiedenen Teilen aus verschiedenen Metallen bestehen

3.4 Spaltkorrosion

- Entsteht bei behindertem Luftzutritt in einen Spalt
- Im Elektrolyt können dadurch unterschiedliche Sauerstoffkonzentrationen entstehen
- Vorkommen: Passungsspalt zwischen zwei Bauteilen („Passungsrost“)
- Oder : Spalt zwischen einer Schraube und ihrem Durchgangsloch

3.5 selektive Korrosion

- Hier verläuft der Korrosionsangriff bevorzugt (selektiv) entlang bestimmter Gefügebereiche im Werkstoff
- Interkristalline Korrosion: Zerstörung entlang der Korngrenzen, da die Grenzsubstanz oft unedler ist, als die Körner oder bei unterschiedlichen Körnern
- Transkristalline Korrosion: Spannungsrisse quer durch die Körner des Werkstücks

- z.B. wenn das Material unter Spannungen steht und das angreifende Medium eindringen kann

3.6 Spannungskorrosion

- Spannungskorrosion entsteht, wenn
- Ein elektrochemischer Angriff und
- Starke Zugbelastung zusammenwirken
- Dann kommt es zu einer Form der selektiven Korrosion

3.7 Blasenbildung

- Bei beschichteten Materialien die dennoch rosten, erkennt man oft Blasen
- Diese entstehen, wenn
- Das Haftvermögen der Beschichtung nicht mehr so gut ist, da sich das Korrosionsprodukt zwischen Schicht und Metall schiebt
- Oder wenn H_2 – Gas entsteht, das nicht einfach entweichen kann

3.8 Erosion und Kavitation

- Hierbei handelt es sich um Zerstörungen durch mechanische Einwirkung

Erosion:

- Geht von der Oberfläche aus
- Und wird durch Festkörperteilchen, die in schnell strömenden Gasen und Flüssigkeiten enthalten sind hervorgerufen
- z.B. Gasgemische in Verbrennungsmotoren

Kavitation:

- tritt an Oberflächen von Maschinenteilen auf, die schnell in Flüssigkeiten rotieren
- laut dem Gesetz von Bernoulli ist der Druck in einer Flüssigkeit umso geringer, je höher die Geschwindigkeit in ihr ist
- ist der Druck bei hohen Geschwindigkeiten sehr niedrig, kann der Siedepunkt des Wassers soweit herabsinken, dass er unter der Wassertemperatur liegt
- darauf entstehen Blasen mit Wasserdampf
- bei Auftreffen an die Oberfläche wird dort punktförmig Material geschmolzen und abgetragen
- Vorkommen: bei Laufrädern von Kreiselpumpen, Wasserturbinen oder –Propellern.

In der Praxis wirken Korrosion, Erosion und Kavitation oft bei der Zerstörung von Werkstoffen zusammen.

4. Bedeutung der Korrosion

- Bsp. Der Eiffelturm (s.Folie)
- Korrosion ist der Grund für die enorme Kostenaufwendung zur Erhaltung des Turms
- 3% der Metalle, die jährlich gewonnen werden, gehen durch Korrosionsschäden wieder verloren
- Korrodierende Metalle sind auch oft ein Sicherheitsrisiko (porös und instabil)
- z.B. undichte Öltanks, Rohre, instabile Stahlkonstruktionen , PKWs, Maschinen
- Korrosion geht oft bis zur Werkzerstörung
- Damit einher gehen oft hohe Reparatur und Wartungskosten und Schäden in Milliardenhöhe
- Man ist also bemüht aus wirtschaftlichen und technischen Gründen Korrosion zu vermeiden oder zu vermindern

5. Korrosionsschutz

5.1 Auswahl geeigneter Werkstoffe und Konstruktionen

- Der beste und billigste Schutz vor Korrosion ist die Auswahl eines Werkstoffes, der bei den zu erwartenden Bedingungen keine Korrosion erleidet
- Vorteil: man muss nur das Korrosionsverhalten der Stoffe kennen
- Nachteil: aus technischen Gründen, wie Festigkeitsanforderungen und Kostengründen kann man nicht immer den Stoff wählen, der unter Korrosionsgesichtspunkten am günstigsten ist
- Auch kann man so bauen und konstruieren, dass keine korrosionsgefährdeten Stellen vorliegen
- D.h.
- Kontaktelemente verhindern, also gleiche Werkstoffe in einer Bauteilgruppe
- Wenn große Potentialunterschiede bestehen, muss man ausreichend isolieren
- Keine Spalten
- Glatte Oberflächen
- Manche Legierungen machen Metalle rostbeständiger
- z.B. Stahl mit 12% Chromanteil

5.2 Inhibitoren

- oft ist nicht der ganze umgebende Stoff korrosiv, sondern nur einzelne Stoffbestandteile
- z.B. Feuchtigkeit in der Luft oder H_3O^+ -Ionen in Schmierstoffen
- man strebt also eine Wegnahme der korrosiven Stoffe an
- dies geschieht durch Inhibitoren, die z.B Schmierstoffen beigemischt werden
- sie binden die aggressiven Bestandteile (H_3O^+) und machen sie somit unschädlich

5.3 Oberflächenschutzschichten

- Einölen , bzw. einfetten mit Korrosionsschutzöle, bzw. Korrosionsschutzfett.
- Brünieren: Eintauchen des Metalls in eine saure oder alkalische Lösung mit Oxidationsmittel, so dass sich eine Oxidschicht bilden kann
- Aluminium: wird oft elektrische oxidiert, indem man es in einem schwefelsäurehaltigen Bad als Anode schaltet und es somit oxidiert wird. Dabei entsteht eine Aluminiumoxidschicht Al_2O_3 , die so genannte Eloxalschicht
- Auftragen von Phosphatschichten, wie Zinkphosphat $Zn_3(PO_4)_2$ oder Zinkchromat $ZnCrO_4$. Diese Schichten dienen oft als Grundierung
- Emaillüberzüge: bestehen aus Silikaten und sind durch Metalloxide einfärbbar
- Kunststoffe als Schutzschicht
- Farbschichten (Lacke). Diese gibt es heute auf Kunstharzbasis zu kaufen und sie müssen dick und gleichmäßig aufgetragen werden
- Sie bestehen aus einem Grundanstrich, der Luft vom Metall fernhält und einem Schlussanstrich, der den ersten schützt und dekorativ ist
- Moderne Farben vereinen auch beide Anstriche

5.3.1 metallische Überzüge

- Das Werkstück wird in Metallschmelzen eingetaucht
- Zinn → Feuerverzinnen
- Zink → Feuerverzinken
- Hierbei handelt es sich um ein sehr altes Verfahren
- Nach dem Herausnehmen bleibt ein dicker Metallüberzug (bis 0,05mm) hängen
- Man kann hier ein edleres oder unedleres Metall als den Werkstoff nehmen und unterscheidet dann:

1. edleres Schutzmetall (unechtes Schutzmetall)

- Ist korrosionsbeständiger als der Werkstoff und hält dadurch Luft und Wasser fern
- Schützt jedoch nur solange, wie die Schicht nicht beschädigt wird
- Wird z.B. Zinn verletzt, korrodiert darunterliegender Stahl schneller als ungeschützter

2. unedleres Schutzmetall (echtes Schutzmetall)

- Korrodiert leichter als der Werkstoff und bildet an Luft eine schützende Oxidschicht
- Bei Verletzung der Schicht wird das Schutzmetall im Elektrolyt zerstört, das Trägermaterial bleibt aber erhalten
- Die Schicht wird dann zu einer so genannten „Opferanode“

- Eine weitere wichtige Methode zum Auftragen der Überzüge ist das Galvanisieren, sodass das Überzugsmaterial elektrolytisch auf dem Werkstoff abgeschieden wird

- Die häufigsten Schutzmetalle sind: Kupfer, Blei, Zinn, Zink, Cadmium, Nickel und Chrom

5.4 kathodischer Korrosionsschutz

- Man versucht hier künstlich Lokalelemente und „Opferanoden“ zu schaffen
- So wird beispielsweise eine Eisenkonstruktion mit auswechselbaren Elektroden aus Magnesiumlegierungen oder Zink leitend verbunden
- Es kommt zu einem kurzgeschlossenen galvanischen Element (Lokalelement)
- Eisen ist hierbei der Pluspol, die Kathode
- Magnesium der Minuspol, also die Opferanode
- Diese löst sich auf, wird also zersetzt, wobei das Eisen unbeschadet bleibt
- Der notwendige Elektrolyt ist hierbei oft
- Meerwasser (bei Schiffswänden und Rohren)
- Oder der Erdboden, bzw. dessen Bodenfeuchtigkeit (bei unterirdischen Tanks und Rohren)
- Eine weitere Möglichkeit ist der Korrosionsschutz mit Fremdstromanoden.
- Hierbei wird die zu schützende Konstruktion mit dem Minuspol einer Gleichstromquelle verbunden
- An den Pluspol hängt man Graphit oder Gusseisen
- Das Bauteil ist dann Kathode und somit geschützt