

HENRY

Hydraulic Engineering Repository

Ein Service der Bundesanstalt für Wasserbau

Conference Paper, Published Version

Isecke, Bernd

Korrosion und Korrosionsschutz – wie funktioniert das?

Verfügbar unter/Available at: <https://hdl.handle.net/20.500.11970/102437>

Vorgeschlagene Zitierweise/Suggested citation:

Isecke, Bernd (2017): Korrosion und Korrosionsschutz – wie funktioniert das?. In: Bundesanstalt für Wasserbau (Hg.): Korrosionsschutz und Tragfähigkeit bestehender Stahlwasserbauverschlüsse. Karlsruhe: Bundesanstalt für Wasserbau. S. 1-6.

Standardnutzungsbedingungen/Terms of Use:

Die Dokumente in HENRY stehen unter der Creative Commons Lizenz CC BY 4.0, sofern keine abweichenden Nutzungsbedingungen getroffen wurden. Damit ist sowohl die kommerzielle Nutzung als auch das Teilen, die Weiterbearbeitung und Speicherung erlaubt. Das Verwenden und das Bearbeiten stehen unter der Bedingung der Namensnennung. Im Einzelfall kann eine restriktivere Lizenz gelten; dann gelten abweichend von den obigen Nutzungsbedingungen die in der dort genannten Lizenz gewährten Nutzungsrechte.

Documents in HENRY are made available under the Creative Commons License CC BY 4.0, if no other license is applicable. Under CC BY 4.0 commercial use and sharing, remixing, transforming, and building upon the material of the work is permitted. In some cases a different, more restrictive license may apply; if applicable the terms of the restrictive license will be binding.



Korrosion und Korrosionsschutz – wie funktioniert das?

Dir. und Prof. i. R. Dr.-Ing. Bernd Isecke
(Corr-Less Isecke & Eichler Consulting GmbH & Co KG, Berlin)

Einführung und Grundlagen

Die Korrosion von Bauteilen, Bauwerken, Anlagen und Geräten belastet die Volkswirtschaft jährlich mit Aufwendungen von ca. 3,5 % des Bruttonationaleinkommens, mithin einer Summe, die in Deutschland ungefähr 90 Milliarden Euro entspricht. Allein durch Anwendung des verfügbaren Wissens zum Themenbereich Korrosion und Korrosionsschutz ließen sich diese Verluste um 25 % verringern, d.h. der Korrosionsschutz von Metallen bildet ein erhebliches volkswirtschaftliches Einsparungspotenzial.

Nach DIN EN ISO 8044 versteht man unter Korrosion: „Die physikochemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann.“ In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer Natur sein.“

Korrosion ist also die Veränderung eines Werkstoffes durch die Reaktion mit Stoffen aus seiner Umgebung. Diese zunächst wertfreie Definition im Hinblick auf die schädigende Wirkung der Korrosion wird dann ergänzt durch die Definition des Korrosionsschadens, der als „Korrosionserscheinung, die eine Beeinträchtigung der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, verursacht“, definiert ist. Im Weiteren wird dann der Begriff des Korrosionsschutzes als Veränderung eines Korrosionssystems beschrieben, so dass Korrosionsschäden verringert werden. Die hier beschriebenen Definitionen sind zur Beurteilung von Korrosionserscheinungen insofern wichtig und ausschlaggebend, dass in technischen Systemen nicht jede beobachtbare Korrosionserscheinung vermieden werden muss, sondern, dass Korrosionsschutzmaßnahmen nur dann erforderlich sind, wenn die Korrosionsreaktion im ungeschützten Bauteil zu einer schädigenden Wirkung während der angestrebten Lebensdauer des Bauteils oder der Anlage führt.

Bei der physikochemischen Wechselwirkung zwischen dem Metall und seiner Umgebung kann zwischen dem elektrolytischen und dem chemischen Mechanismus unterschieden werden, d. h. in dem erstgenannten Fall ist die Korrosionsreaktion elektrochemischer Natur (Redoxreaktion), in dem zweiten Fall handelt es sich um eine topochemische Grenzflächenreaktion. Zur abschließenden Beurteilung von Korrosionssystemen, unabhängig von deren Mechanismus, sind thermodynamische und kinetische Betrachtungen zum Ablauf der Reaktion von Bedeutung, wobei die Kinetik der Reaktionen im Sinne der Definition einer Korrosionsgeschwindigkeit von ausschlaggebender

der Bedeutung für die Gestaltung der Schutzmaßnahmen (Vermeidung von Schäden und nicht notwendigerweise Korrosionserscheinungen, s.o.) ist.

Die Thermodynamik bildet die Basis für das Verständnis einer Verhaltensänderung eines Korrosionssystems im Kontakt mit einer Umgebung. Metalle befinden sich in einem thermodynamisch betrachtet instabilen Zustand, d.h. unter gemeinsamer Einwirkung einer Elektrolytlösung und eines Oxidationsmittels kann spontan eine Korrosionsreaktion einsetzen, die, wenn sie dem elektrolytischen Mechanismus folgt, nach elektrochemischen Vorgängen abläuft.

Elektrochemische Vorgänge

Die Korrosion der Metalle ist ein Redoxprozess, der mit dem Austausch von Elektronen unter den Reaktionspartnern verbunden ist. Gleichzeitig ist die Korrosion immer eine Grenzflächenreaktion, das heißt neben der metallischen Phase muss mindestens noch eine weitere Phase beteiligt sein. Aufgrund der thermodynamischen Grundlagen läuft die Korrosion eines Metalls in einer Elektrolytlösung spontan ab, da alle Metalle den oxidischen Zustand als Zustand niedrigster Energie anstreben.

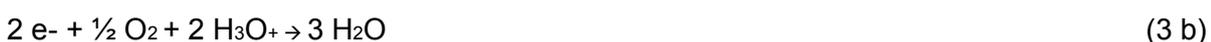
Der metallauflösende Schritt einer *elektrochemischen* Korrosionsreaktion besteht darin, dass ein Metallatom unter Zurücklassung seiner Valenzelektronen seinen Gitterplatz verlässt und als Ion durch die Phasengrenze hindurch in den Elektrolyten übertritt. Definitionsgemäß ist der Ort, an dem eine solche Reaktion stattfindet, eine Anode, der Prozess selbst heißt anodische Teilreaktion. Sie wird durch Gleichung (1) allgemein beschrieben:



M: beliebiges Metall

z: Wertigkeit (Ladungszahl) des Ions

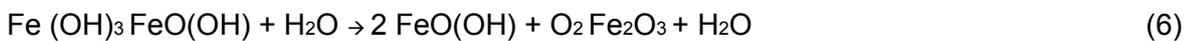
Da der Grundsatz der Elektronenneutralität sowohl für das Metall, als auch für den Elektrolyten gilt, muss die zu „z e⁻“ äquivalente Ladungsmenge in einem gekoppelten Reduktionsschritt an einen Reaktanden aus dem Elektrolyten abgegeben werden (kathodische Teilreaktion). Dieser Reaktionspartner kann entweder Wasser (bzw. in sauren Medium H₃O⁺) sein, wobei Wasserstoff nach Gleichung (2a,b) entsteht, oder gelöster Sauerstoff, der entsprechend Gleichung (3 a,b) reduziert wird.



Für die Korrosion von Eisen in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff gilt in neutralem Milieu beispielsweise die Summe von Gleichung (1) und Gleichung (3 a):



Das primär gebildete Eisen(II)hydroxid ist jedoch noch kein Rost. Rost besteht aus einer Vielzahl von sekundären Korrosionsprodukten wie Eisenhydroxiden, Eisen-Oxidhydraten und Eisenoxiden. Diese Korrosionsprodukte entstehen durch weitere Oxydation und Dehydratisierung. Vereinfacht kann die weitere Eisenkorrosion wie folgt dargestellt werden.



Für den Ablauf der Korrosionsreaktion ist es nicht erforderlich, dass Oxydationsschritt und Reduktionsschritt an gleicher Stelle stattfinden. Anoden und Kathoden können von geringer Ausdehnung sein und gleichmäßig auf einer Metalloberfläche verteilt sein. In diesem Fall stellt das korrodierende Metall eine homogene Mischelektrode dar.

Notwendige Voraussetzung für die Korrosion eines Metalls nach dem elektrochemischen Mechanismus ist nach den obigen Ausführungen die Gegenwart einer wässrigen Phase (Elektrolytlösung) und eines Oxidationsmittels; d.h. in trockenen Gasen ist unabhängig von deren Zusammensetzung eine Korrosion auszuschließen, da sich kein leitfähiger Elektrolytfilm bilden kann.

Von weiterer und ebenfalls ausschlaggebender Bedeutung ist neben der Gegenwart des Elektrolyten, die Kinetik der Teilreaktionen, die im Wesentlichen durch deren Polarisationswiderstände bestimmt ist; d.h. unter Umständen kann die Korrosionsrate durch die Bildung korrosionshemmender Reaktionsschichten soweit gesenkt werden, dass sie auf technisch vernachlässigbare Werte absinkt. Dieser Zustand wird in der Korrosionsliteratur als Passivierung bezeichnet und bildet die mechanistische Basis für die Korrosionsresistenz der sog. nichtrostenden Stähle.

Aussagen über das Korrosionsverhalten sind gebunden an die in Frage stehende Werkstoff/Medium Kombination und die resultierenden Betriebsbedingungen; d.h. alle getroffenen Aussagen sind nur gültig unter den zu analysierenden, gegebenen Randbedingungen.

Korrosionsarten und Korrosionserscheinungen

Je nach der Werkstoff/Medium Kombination und den konstruktiven Gegebenheiten können verschiedene Korrosionsarten auftreten:

- **Gleichförmige Korrosion**, d.h. ein über die Werkstoffoberfläche homogener Metallabtrag tritt dann ein, wenn auf der gesamten Metalloberfläche Anoden- und Kathodenbereiche nanoskopisch gleichmäßig nebeneinander vorliegen. Das bekannteste Beispiel aus der Praxis ist das Abrosten einer Eisenbahnschiene, die nicht mit zusätzlichen Korrosionsschutzmaßnahmen betrieben wird. Statt einer zusätzlichen Schutzmaßnahme wird ein auf die projektierte Lebensdauer abgestimmter Korrosionszuschlag zusätzlich zur statischen Sicherheit vom Planer vorgegeben. Diese Vorgehensweise ist allerdings nur dann zulässig, wenn keine Korrosionselemente auftreten können, die zu oberflächlich heterogenen Abträgen führen können.
- Liegt eine inhomogene Verteilung von Anoden- und Kathodenflächen auf dem Werkstoff vor, so führt dies zu Korrosionselementen, d.h. es tritt ein ungleichmäßiger Abtrag auf der Werkstoffoberfläche ein, der zur sogenannten **Muldenkorrosion** führt. Diese Korrosionselemente sind entweder auf Ungleichmäßigkeiten im Werkstoff oder in der Elektrolytlösung zurückzuführen. Prominente Beispiele dafür bilden eine ungleichmäßige Verteilung von Feuchtigkeit oder unterschiedliche Konzentrationen von Inhaltsstoffen des Elektrolyten, wobei dem Sauerstoff als wesentlichem Partner für die kathodische Teilreaktion eine bedeutende Rolle zukommt. Letztlich führen diese Konzentrationselemente zu örtlich unterschiedlichen Stromdichten der anodischen und kathodischen Teilreaktion mit daraus resultierenden höheren Abtragsraten an den Oberflächenbereichen mit höherer anodischer Teilstromdichte.
- Auch die **Spaltkorrosion** gehört zu diesen auf Potenzialunterschiede zurückzuführenden Korrosionsarten, wobei die treibende Kraft der Korrosion auf Konzentrationsunterschiede, insbesondere des Sauerstoffs innerhalb und außerhalb des Spaltes gegeben ist und als Folge ein mit hoher Korrosionsrate im Spalt auftretender Abtrag zu verzeichnen ist.
- **Lochkorrosion** tritt vorwiegend bei sogenannten passivierbaren Werkstoffen (z.B. nichtrostender Stahl, Aluminium) auf, wenn die Passivschicht durch spezifische Agenzien (im Wesentlichen Chloride oder andere Halogenide) örtlich zerstört wird und an diesen depassivierten Stellen ungehindert **Lochfraß** einsetzt. Die zunächst mikroskopisch kleinen Korrosionsstellen wachsen mit großer Geschwindigkeit in die Tiefe des Werkstoffs und können bei dünnwandigen Bauteilen unter Umständen innerhalb weniger Tagen zur Perforation führen, da sich durch elektrochemische Folgereaktionen in den gebildeten Löchern die Aggressivität der Elektrolytlösung erheblich erhöht und damit ein autokatalytischer Effekt eintritt. Des Weiteren ist von Bedeutung, dass zur Ausbildung stabiler Lochkorrosion die Überschreitung eines signifikanten Grenzpotentials (**Lochkorrosionspotential**) notwendig ist, andererseits eröffnet diese Tatsache auch die Möglichkeit Lochkorrosion durch eine Potenzialverschiebung (kathodischer Schutz) zu unterbinden.
- **Spannungskorrosion** kann bei spezifischen Werkstoff/Medienkombinationen unter zusätzlichen mechanischen Beanspruchungen des Werkstoffs eintreten. Unter Umständen reichen Eigenspannungen beispielsweise aus vorhergehenden Verarbeitungsprozessen des Bauteils

aus, um **Spannungsrissskorrosion** zu initiieren; die Folge ist in allen Fällen, dass durch die im Werkstoff induzierte Einleitung und Ausbreitung inter- oder transkristallin wachsender Risse letztendlich ein verformungsarmes, sprödes Rissversagen durch Bruch eintritt.

- Ähnliche Korrosionserscheinungen können eintreten, wenn der durch die kathodische Teilreaktion erzeugte Wasserstoff vom Werkstoff absorbiert wird und dort ebenfalls eine Rissausbreitung einleitet. Dies ist vorwiegend bei hochfesten Stählen (z.B. Spannstählen) beobachtet worden und wird als **Wasserstoffinduzierte Risskorrosion** oder auch **Wasserstoffversprödung** bezeichnet.
- **Bimetall- oder Kontaktkorrosion** kann bei elektrisch leitender Verbindung zwischen Metallen mit unterschiedlichen elektrochemischen Potentialen auftreten, die zusätzlich durch eine ionenleitfähige Lösung miteinander verbunden sind. Das Metall mit niedrigem elektrochemischen Potential (im allgemeinen Sprachgebrauch als unedlerer Partner in der elektrochemischen Kurzschlusszelle bezeichnet) korrodiert dann mit höherer Korrosionsgeschwindigkeit als ohne die Verbindung mit dem „edleren“ Partner, während das Metall mit höherem Potential langsamer korrodiert als ohne den Kontakt. Der erstgenannte Umstand ist unerwünscht, betrachtet man das System unter dem zweitgenannten Aspekt, so erfährt der edlere Partner **kathodischen Schutz** in diesem galvanischen Element. Für die Wirkung des Elementes spielen neben den Potentialunterschieden die Flächenanteile der Anode und Kathode eine außerordentliche Rolle. Die höchsten und damit ungünstigsten Beeinflussungseffekte für den Korrosionsabtrag ergeben sich bei kleinflächigen Anoden und Kathoden mit großer Ausdehnung, bei umgekehrter Konstellation ist der Effekt trotz der Potentialunterschiede eher vernachlässigbar.
- Neben diesen quantitativ häufigsten Korrosionsarten können **weitere mechanische (Schwingungen, Erosion, Kavitation), konstruktive, elektrische oder biologische** Parameter den Korrosionsprozess beeinflussen und auch zu speziellen Korrosionserscheinungen führen.

Korrosionsschutz

Grundsätzlich basieren alle Möglichkeiten und Verfahren des Korrosionsschutzes auf einer Absenkung der Korrosionsrate auf einen für das jeweilige Korrosionssystem im Hinblick auf die projektierte Lebensdauer zulässigen Wert. Damit sind sie in ihrer Gesamtheit einfach und zwanglos darzustellen, da sie entweder auf einer Verlangsamung der elektrochemischen Teilreaktionen oder einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes in der elektrochemischen Kurzschlusszelle zwischen Anode und Kathode beruhen.

Es kann zwischen verschiedenen Möglichkeiten des Korrosionsschutzes unterschieden werden. Beim aktiven Korrosionsschutz werden die Bedingungen für die Korrosion geändert, bei der An-

wendung passiver Korrosionsschutzmaßnahmen werden die Reaktionspartner durch eine schützende Zwischenschicht getrennt. Als aktive Schutzverfahren haben sich der elektrochemische Schutz (kathodisch oder anodisch), die Anwendung von Inhibitoren, die Wasseraufbereitung oder der Einsatz von schützenden Atmosphären (getrocknete Luft, Stickstoff) in verschiedenen Bereichen der Technik bewährt.

Für den passiven Korrosionsschutz kommen vornehmlich nichtmetallische Schichten in Frage, die als Barriere zwischen dem Substrat und dem Medium wirken sollen. Von besonderer Bedeutung ist, dass bei der Verwendung solcher Beschichtungssysteme das Verhalten an Fehlstellen in der Beschichtung eine besondere, häufig sogar strategische Bedeutung im Hinblick auf die langfristige Wirksamkeit und Effektivität der Maßnahme besitzt. Ihre Eignung wird deshalb auch immer über die Überprüfung des Verhaltens an Fehlstellen nachgewiesen.

Bei den metallischen Überzügen ist die Wirksamkeit zum Korrosionsschutz auf die Bildung möglichst unlöslicher oxodischer Reaktionsprodukte, sogenannter Deckschichten zurückzuführen. Je nach den Ansprüchen an die Lebensdauer ist dann, abgestimmt auf die jeweiligen Umgebungsbedingungen, der optimale Überzug auszuwählen. Prominente Anwendungen sind die Deckschichtbildungen auf Zink unter atmosphärischen Bedingungen oder Kupfer in wässrigen Elektrolyten.

Bei nichtrostenden Edeltählen oder anderen passivierbaren Metallen besitzt die durch die anfängliche Reaktion mit der Umgebung gebildete Schicht einen besonders hohen Widerstand gegen weitere Korrosion, der durch die Bildung einer submikroskopisch dünnen Passivschicht von wenigen Nanometern Ausdehnung gegeben ist. Diese Passivschicht hemmt die anodische Teilreaktion der Korrosion in außerordentlichem Maße und führt zu einer technisch vollständig zu vernachlässigenden Korrosion. Allerdings muss bei der Werkstoffauswahl, abgestimmt auf die jeweiligen Umgebungsbedingungen, der richtige Werkstoff ausgewählt werden, da all diese Werkstoffe in Gegenwart von Chloriden oder konstruktionsbedingten Spalten ihre Beständigkeit verlieren können und auch bei der Verarbeitung durch Schweißen den technischen Regeln gefolgt werden muss, um Anlauffarben zu vermeiden, da letztere die Korrosionsempfindlichkeit dieser Werkstoffe entscheidend beeinflussen können.

Selbstverständlich können auch Kombinationen der vorgestellten Schutzmöglichkeiten eingesetzt werden. So hat sich der kathodische Schutz als Fehlstellenschutz an beschichteten Bauteilen außerordentlich bewährt und stellt eine auch wirtschaftlich vertretbare Maßnahme dar, um Anlagenteile wie Rohrleitungen in Böden, Offshore-Bauwerke oder Stahlbetonbauwerke langfristig zu erhalten.