

## Elektrochemische Grundlagen der Korrosion

J. Hupfeld

### 1. Thematische Abgrenzung

Dieser Beitrag ist auf die Korrosion an metallischen Werkstoffen im Zusammenhang mit Leitungswassersystemen ausgerichtet. Leitungswasser ist hier im Sinne der Versicherungsbedingungen zu verstehen, umfaßt demnach die Versorgung und die Entsorgung, die jeweils eingebundenen Anlagenteile sowie die Korrosion von innen und von außen.

Begriffe nach DIN 50 900 [1]

Teil 1 (April 1982)

„Korrosion  
Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine meßbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines Systems führen kann. In den meisten Fällen ist diese Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie jedoch auch chemischer (nichtelektrochemischer) oder metallphysikalischer Natur sein.“

Teil 2 (Januar 1984)

„Elektrochemische Korrosion  
Korrosion, bei der elektrochemische Vorgänge stattfinden. Sie laufen ausschließlich in Gegenwart einer ionenleitenden Phase ab. Hierbei muß die Korrosion nicht unmittelbar durch einen elektrolytischen Metallabtrag bewirkt werden, sie kann auch durch Reaktion mit einem elektrolytisch erzeugten Zwischenprodukt (z. B. atomarer Wasserstoff) erfolgen.“

Kennzeichnend für die elektrochemische Korrosion ist eine Abhängigkeit der Korrosionsvorgänge vom Elektrodenpotential bzw. von einem Strom, der durch die Phasengrenzfläche Werkstoff/Medium fließt.“

Nach allgemeinem Verständnis spricht man von einer elektrochemischen Reaktion in strengem Sinn, wenn der Fluß elektrischer Energie mit ihr verknüpft ist. Einige Autoren geben, wie DIN 50 900, die Beteiligung eines Elektrolyten, andere den Ladungsträgertransport über atomare Entfernungen hinaus als Kriterien für elektrochemische Reaktionen an. Im erweiterten Sinn werden diese Kriterien durch ein mit einer beliebig gearteten Deckschicht aus Reaktionsprodukten

korrodierendes Metall erfüllt. Die Einstellung und Aufrechterhaltung des elektronischen Gleichgewichts kann in Metallen als stets gegeben angesehen werden; elektronische Reaktionen sind den ionischen bzw. chemischen in der Kinetik um Größenordnungen überlegen.

In diesen Zitaten ist die gemeinsame Basis des Fachschrifttums zusammengefaßt. Speziell in der Anwendung elektrochemischer Aussagen und Gesetzmäßigkeiten auf praktische Probleme sind jedoch in der Literatur unterschiedliche Auffassungen und zu Mißverständnissen führende Interpretationen festzustellen. Aus diesem Grund und wegen der den elektrochemischen Vorgängen zukommenden allgemeinen Bedeutung sollen hier die Grundlagen der Korrosion, praktische Beispiele und Folgerungen für den Korrosionsschutz behandelt werden.

### 2. Elektrochemische Spannungsreihe der Metalle, chemische Triebkraft

Im Periodensystem der Elemente kann als gemeinsames Kennzeichen aller Metalle ihre geringe Besetzung mit Elektronen auf der äußeren Energieschale angesehen werden. Diese Valenzelektronen führen als frei bewegliche Bestand-

*Dr. phys. Jürgen Hupfeld  
Institut für Schadenverhütung und  
Schadenforschung (IFS), Kiel*

teile einer Materialgesamtheit der Elemente oder Legierungen zur charakteristischen metallischen Bindung; sie sind im chemischen wie im physikalischen Sinn dominierende eigenschaftsbestimmende Faktoren („Elektronengas“ metallischer Werkstücke). Der Elektronenzug durch elektronenaffine Agentien wird im erweiterten Sinn Metalloxydation genannt. Die Eigenschaft, Elektronen abzugeben, ist bei den Alkali- und Erdalkalimetallen besonders ausgeprägt, sie verliert sich mit Abstufungen bei den Edelmetallen. Die in der Praxis im Bereich der Thematik eingesetzten Werkstoffe sind also, mehr oder weniger, leicht oxidierbar und damit korrosionsgefährdet.

Entsprechend ihrem Bestreben Valenzelektronen abzugeben, unterliegen die Metalle in wäßrigen Systemen einem materialspezifischen Lösungsdruck; sie gehen in ionischer Form in Lösung und hinterlassen zunächst die zugehörigen Elektronen. Ist eine Reaktion der Elektronen, die aufgrund ihrer Beweglichkeit auch an entfernten Stellen ablaufen kann, nicht möglich, so kommt der Vorgang durch sich aufbauende elektrische

Potentiale (lokale Störung der Elektroneutralität) zum Stillstand. Ein solches Potential ist ein direktes Maß für die Triebkraft der chemischen bzw. elektrochemischen Reaktion. Meßtechnisch müssen jeweils zwei solcher Vorgänge gegeneinander erfaßt werden (geschlossener Meßkreis), wobei für Nichtmetalle, wie z.B. Gase, ähnliche Überlegungen gelten. Als Bezugssystem bzw. Referenzelektrode hat man sich dahin geeinigt, die sogenannte Normalwasserstoffelektrode zu verwenden. In analogem Aufbau wurden die Metalle gemessen und ihre Ergebnisse tabelliert. Die prinzipiellen Vorgänge und die Messung sind in Fig. 1 grafisch dargestellt. Aus experimentellen Gründen werden als Referenz häufig sogenannte Elektroden zweiter Art benutzt, bei denen das potentialbestimmende Kation im Gleichgewicht mit seinem Metall und seinem schwerlöslichen Salz steht. Von Literaturbedeutung ist die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE aus engl. saturated calomel electrode) mit einem Normalpotential von + 245 mV. Darauf bezogene Angaben (v. SCE) sind additiv auf Normalpotential entsprechend umzurechnen.

Fig. 2 Normalpotentiale der wichtigsten Elemente bei 25 °C, 1 bar in wäßrigen Lösungen in Volt (aus diversen Quellen zusammengestellt)

	Volt
Mg = Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 2,34
Al = Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	- 1,69
Mn = Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 1,05
Zn = Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 0,76
Cr = Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 0,51
Fe = Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 0,44
Cd = Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 0,40
Ni = Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 0,24
Sn = Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 0,14
Pb = Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	- 0,13
H <sub>2</sub> = 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0,00
Cu = Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 0,35
Ag = Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+ 0,80
2Hg = Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 0,80
Hg = Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 0,85
Au = Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+ 1,38
Pt = Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+ 1,60

Die Normalpotentiale beziehen sich auf die Wasserstoffelektrode und Normalbedingungen. Es ist qualitativ leicht einzusehen, daß Temperatur, Konzentrationen, wie auch Oxidationsstufen bzw. Wertigkeit von Einfluß sein müssen. Die Nernst-Gleichung trägt diesen Parametern unmittelbar Rechnung.

$$U = U_H^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (\text{Nernst-Gleichung})$$

U = Meßpotential, U<sub>H</sub><sup>0</sup> = Normalpotential, T = abs. Temperatur (K)

$$R = 8,314 \text{ VAs mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (\text{universelle Gaskonstante})$$

$$F = 96492 \text{ As mol}^{-1} \quad (\text{Faradaykonstante})$$

z = Wertigkeit, a = Aktivität (Konzentration), ox/red = oxidierte/reduzierte Stufe

Bei einer metallischen Elektrode, die unter Metallionenabgabe reagiert, liegt als reduzierte Form das Metall selbst kompakt mit der Aktivität 1 vor. Es ist direkt zu erkennen, daß sich aus der Nernst-Gleichung (wegen ln 1 = 0) für die Messung das Normalpotential ergibt, wenn die oxidierte Form ebenfalls die Aktivität 1 (Konzentration der Metallionen = 1 mol/l) besitzt. Durch Einsetzen der Zahlenwerte (T = 298,15 K) und Umwandlung der natürlichen in dekadische Logarithmen ergibt sich eine einfach zu handhabende Formel, die durch negatives Vorzeichen von z auch für Anionen anwendbar ist. Die auf 25 °C bezogene „Nernstspannung“ von 59 mV ändert sich im Bereich üblicher Wassertemperaturen um ca. 0,2 mV K<sup>-1</sup>. Die Nernstspannung bzw. ihr Quotient mit z tritt als Steigung in der graphischen Darstellung des Elektrodenpotentials über log a auf (siehe auch Fig. 3).

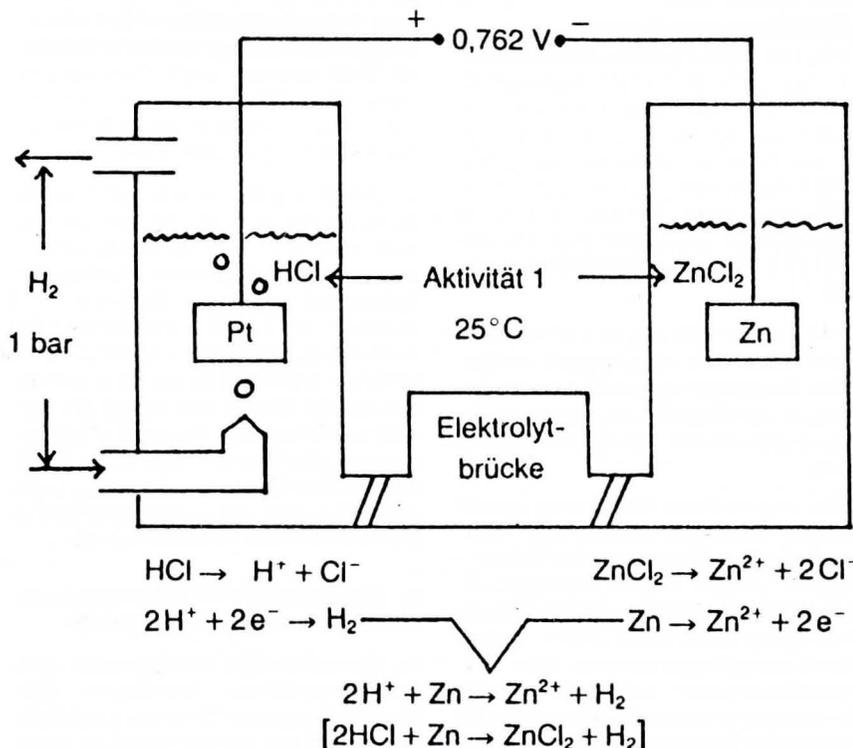


Fig. 1. Bestimmung der Standardpotentiale, Meßanordnung und Reaktionen

Anwendung der Nernst-Gleichung für Metalle.

$$U = U_H^0 + \frac{8,314 \cdot 298,15}{z \cdot 96485} \text{V} \cdot 2,303 \log a_{\text{Me}^{z+}}$$

$$= U_H^0 + \frac{0,059 \text{V}}{z} \cdot \log a_{\text{Me}^{z+}}$$

Die Normalpotentiale der Spannungsreihe bzw. die nach der Nernst-Gleichung auf veränderte Bedingungen berechneten Potentiale zeigen, wie sich die Elemente gegenseitig aus der Ionenform zu verdrängen vermögen. Betrachtet man z.B. in vereinfachter Form das Daniell-Element aus den beiden Halbzellen  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{ZnSO}_4$  - Elektrolyt, 1 molar) und  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{CuSO}_4$  - Elektrolyt, 1 molar) bei  $25^\circ\text{C}$ , so ergibt sich aus der Spannungsreihe eine Potentialdifferenz von 1,2 V, die das Element im stromlosen Idealfall aufzubauen vermag. Der höhere Lösungsdruck des unedleren (negativen) Zinks drängt durch Elektronenübertragung (elektrischer Strom) das edlere (positivere) Kupfer aus der Lösung, bis durch Materialaufzehrung bzw. Konzentrationsänderungen die Potentialdifferenz abgebaut ist. Noch heute wird in einfachen physiologischen Experimenten und Demonstrationen eine Zink-Kupfer-Pinzette zur elektrochemischen Reizung von Nervenfasern benutzt.

Nicht nur als Bezugspunkt (Normalpotential = 0) ist das Potential des Wasserstoffs von Bedeutung, das völlig analog zu den Metallen zu betrachten ist; so zeigt die Spannungsreihe allein vom negativen Vorzeichen her schon an, welche Metalle sich in Säuren vom pH-Wert 0 (Aktivität bzw. Konzentration  $\text{H}^+ = 1 \text{ mol/l}$ ) lösen. In neutraler wässriger Lösung (pH = 7, Konzentration  $\text{H}^+ = 10^{-7} \text{ mol/l}$ ) ergibt sich aus der Nernst-Gleichung  $U_H = 0,0 + 0,059 \cdot \log 10^{-7} = -0,413 \text{ V}$  als Wasserstoffpotential. Es lösen sich also unter Wasserstoffentwicklung nur Metalle in ihrer Ionenlösung, die unedler sind (z. B. Eisen). Setzt man realistischere Konzentrationen der schon in Lösung befindlichen Metallionen an, z. B.  $0,001 \text{ mol/l}$  Cadmiumionen, so ergibt sich für diesen Fall

$$U_{\text{Cd}} = -0,40 + \frac{0,059}{2} \cdot \log 10^{-3} = -0,49 \text{ V}$$

und damit ein Lösungsbestreben von Cadmium in neutralem Wasser.

Ähnlich wie das Wasserstoffpotential ist auch das Sauerstoffpotential mit dem pH-Wert verknüpft. Das zugehörige Hydroxylion ( $\text{OH}^-$ ) ist für die Bestimmung des Sauerstoffnormalpotentials mit einer Aktivität (Konzentration)  $1 \text{ mol/l}$  anzusetzen. Über das Ionenprodukt des Wassers ( $\text{cH}^+ \cdot \text{cOH}^- = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ) ergibt sich hieraus der pH-Wert 14. Wegen der Bedeutung der Wasserstoff- und Sauerstoffpotentiale in der elektrochemischen Korrosion ist deren pH-Abhängigkeit grafisch dargestellt (Fig. 3).

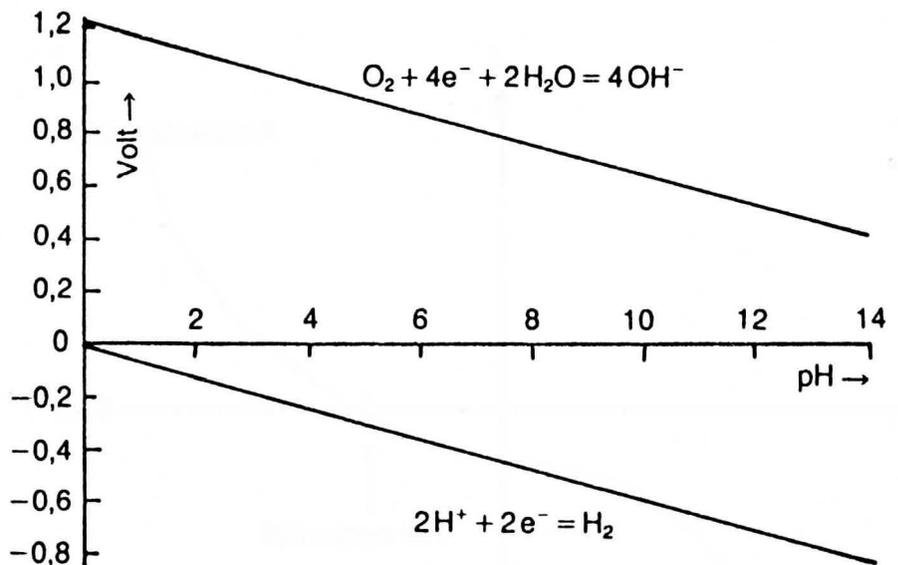


Fig. 3. pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtspotentiale Sauerstoff- und Wasserstoffelektrode ( $25^\circ\text{C}$ ; 1 bar)

Die bisher gebrauchten Ausdrücke chemische Triebkraft, Lösungsdruck, Lösungsbestreben deuten an, daß Reaktionsergien in direktem Zusammenhang mit den Potentialangaben stehen; dies läßt sich auch aus dem theoretisch möglichen maximalen Arbeitsinhalt elektrochemischer Elemente verstehen.

$$G = -z F \Delta U \quad (G = \text{Gibbs-Energie})$$

Die Nernst-Gleichung trägt auch dem Wertigkeitswechsel umladbarer Ionen unmittelbar Rechnung. Die Redoxpotentiale einiger wichtiger Metalle in Fig. 4 lassen in Kombination mit den Normalpotentialen anderer Metalle in Fig. 2 die elektrochemische Wirkung erkennen. So ist z. B.  $\text{Fe}^{3+}$  als Oxidationsmittel gegenüber Cu anzusprechen.  $\text{Fe}^{3+}$  kann bei Zutritt von Sauerstoff zu wässrigen Systemen im neutralen und sauren Bereich entstehen.

Fig. 4 Normalpotentiale von Redoxsystemen bei  $25^\circ\text{C}$  und Atmosphärendruck in wässrigen Lösungen in Volt, nach Holleman Wiberg [3] (Die Potentiale stellen sich ein, wenn beide Oxidationsstufen in gleicher Aktivität zugegen sind.)

Ionenumladungen	Volt
$\text{Cr}^{2+} = \text{Cr}^{3+} + \text{e}$	-0,41
$\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}$	+0,14
$\text{Cu}^{1+} = \text{Cu}^{2+} + \text{e}$	+0,15
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}$	+0,77
$\text{Pb}^{2+} = \text{Pb}^{4+} + 2\text{e}$	+1,69

### 3. Hemmungserscheinungen bei Elektrodenvorgängen

Die elektrochemischen Potentiale der in einem System in Verbindung stehenden Materialien geben Aufschluß über die Richtung und die Triebkraft der zu erwartenden Reaktionen, sie ermöglichen jedoch noch keine Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeiten. Hemmungen unterschiedlicher Art bestimmen den Geschehensablauf und ermöglichen überhaupt erst die langfristige Verwendung der reaktiven Metalle in Installationssystemen.

Eine physikalische Hemmung plausibler Art tritt beim Übergang von den idealisiert zu betrachtenden Gleichgewichtspotentialen zu realen Stoffumsätzen durch den inneren Widerstand der stromliefernden Zelle auf. Während im stromlosen Zustand das elektrochemische Potential der Reaktion allein über den äußeren, als unendlich anzusetzenden, Widerstand abfällt, ist es im stromführenden Fall (Stoffumsatz) entsprechend den bekannten Ohmschen Gesetzen auf den inneren und äußeren Widerstand zu verteilen. Bei stofflichem Umsatz an den Elektroden müssen die beteiligten Ionen zu- und abgeführt werden. Entstehen hierbei, mit steigendem Umsatz ist dies unvermeidbar, Konzentrationsgefälle, so bilden sich Konzentrationspotentiale, die denen der elektrochemischen Reaktion entgegenstehen (Konzentrationspolarisation). Ebenfalls vom Umsatz bzw. vom

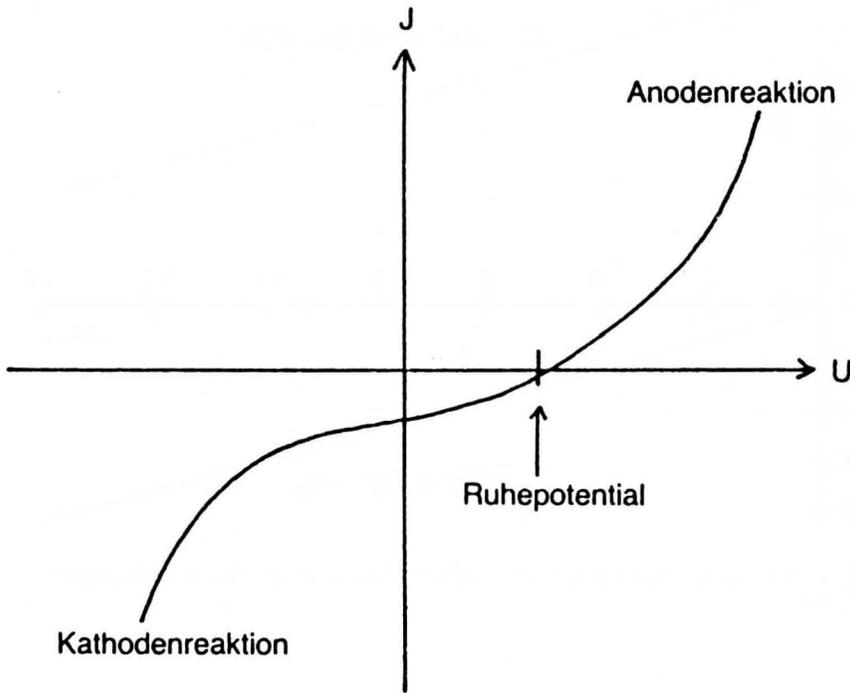


Fig. 5. Strom-Spannungs-Kurve einer Metallelektrode (schematisch)

Stromdurchgang abhängig sind Polarisationserscheinungen an den Elektroden, die sich mit empfindlicherer Wirkung materialspezifisch bei von außen erzwungenem Stromdurchgang bemerkbar machen. Gegenüber dem Nernst-Potential ist ein z. T. erheblich erhöhtes Potential zur Erzeugung des Stromdurchgangs erforderlich. Die Differenz wird Überspannung genannt, man spricht von polarisierbaren Elektroden.

An der Anode, also der eigentlichen Korrosionsstelle, bilden einige Metalle feste Verbindungen, die als Schutzschicht die weitere Auflösung des Metalls behindern oder unterbinden.

In der Mehrzahl der Fälle handelt es sich um hydroxidische bis oxidische fest aufsitzende Deckschichten. Oxidierende Elektrolyte begünstigen diesen Vorgang, man spricht von Passivität oder bei gezielten Maßnahmen von Passivierung. Als Beispiel für Oxidschutzschichten sind die Metalle Al, Cr (Legierungskomponente von Stahl) und mit begrenzter Wirkung Cu, Fe zu nennen. In Installationssystemen sind weitere Elektrolytbestandteile an der Schutzschichtbildung beteiligt, z.B. Karbonate.

In einem Reaktionssystem werden Hemmungen soweit wie möglich umgangen (Weg des geringsten Widerstands); die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird vom langsamsten Teilschritt, also

der größten unumgänglichen Hemmung bestimmt.

#### 4. Strom-Spannungs-Kurven, Praktische Spannungsreihen

Um das elektrochemische Verhalten eines Metalls gegenüber speziellen Elektrolyten zu verfolgen und z.B. Korrosionsprognosen stellen zu können, werden Elektroden gegenüber einer Arbeitselektrode variabel polarisiert unter Verfolgung des spannungsabhängigen Stroms. Um verfälschende Polarisierungen der Arbeitselektrode zu umgehen und einen reproduzierbaren Bezugspunkt zu erhalten, werden die Potentiale der zu untersuchenden Elektroden gegen eine Standardelektrode stromlos gemessen und auch in den Ergebnissen angegeben (Potentiostatenschaltung). Beim Durchlaufen eines wenige Volt umfassenden Intervalls um den Nullpunkt ergibt der zugehörige Strom die Strom-Spannungs-Kurve (Fig. 5). Für die direkte Korrosion ist dem anodischen Teilbereich (Freisetzung positiver Metallionen) bzw. der Übergang zu diesem von überwiegendem Interesse, indirekt kann jedoch auch der kathodische Teilbereich z. B. bei der Säurekorrosion mit Wasserstoffentwicklung von Bedeutung sein (Wasserstoffüberspannung als Reaktionshemmung).

In die Strom-Spannungskurven gehen neben der chemischen Triebkraft auch

die Hemmungen mit ein. Elektrochemisch ist derjenige Werkstoff beständiger, der zur Erzwingung anodischer Ströme eines höheren Potentials bedarf. Das sogenannte Ruhepotential, stromloser Kurvenschnittpunkt mit der Abszisse, wird deshalb häufig als Kenngröße in standardisierten Elektrolyten (synthetisches Meerwasser oder Phthalatpuffer) angegeben. Auch die sogenannten technischen Spannungsreihen, stromlos gegen Referenzelektroden in üblichen Brauchwässern gemessen, sind hier einzuordnen. Die Steigung der Strom-Spannungs-Kurven kann als Aussage über die Polarisierbarkeit angesehen werden; eine flachere Kurve bedeutet, daß das untersuchte Metall polarisierbar und korrosionsbeständiger ist.

Vor Verwechslungen mit der ausführlicher behandelten Elektrochemischen Spannungsreihe, die die chemische Triebkraft der Grundmaterialien wieder spiegelt, muß eindringlich gewarnt werden. Die praktischen oder technischen Spannungsreihen werden durch die jeweiligen Oberflächenschichten bestimmt, so daß einzelne Metalle z. B. bei Elektrolytwechsel oder Änderung sonstiger Parameter sprunghaft ihre Position und damit ihre elektrochemische Wirkung ändern können. Dieser Vorgang wird allgemein als „Potentialumkehr“ bezeichnet. Als wichtigstes Beispiel ist die „Potentialumkehr“ zwischen Zink und Eisen bei Erwärmung auf über 60 °C in Leitungswasser zu nennen. Sie beruht auf einer Veränderung in der Deckschicht des Zinks zum stabilen Zinkoxid hin. Als Meßgröße tritt deshalb eine Potentialdifferenz auf, die das Verhalten der Deckschichten von Zn und Fe gegenüber dem Elektrolyten bzw. gegeneinander im Elektrolyten widerspiegelt. Bezogen auf die reinen Metalle bleibt Zink selbstverständlich auch bei 60 – 80 °C unedler als Eisen. Über diesen Mechanismus hinaus gibt DIN 50 930 Teil 3 [5] auch Kupferionen aus dem Leitungswasser als begünstigend für die Verschiebung des freien Korrosionspotentials von Zink zu positiveren Werten an. Dies läßt sich jedoch unter der Berücksichtigung einer „Legierungsbildung“ aus Zink und Kupfer (Messing) als flächig entstehende Kathode auffassen, wie sie weiter unten in Fig. 8 erklärt wird. Hieraus ergibt sich die Korrosionsgefahr für verzinkte Stahlrohre in Gegenwart von Kupferionen unmittelbar; die „vermessigten“ Zinkflächen wären edler als kleine freiliegende Stahlflächen, was zu Lochkorrosionen Anlaß gibt. Naheliegender ist, daß die aus der Praxis bekannten Korrosionserscheinungen an verzinktem Stahl in Warmwassersystemen primär auf die nachgewiesene erhöhte Korrosionsrate des Zinks mit einem ausgeprägten Maximum bei ca. 70°C [6] zurückzuführen sind und erst sekundär an den hierdurch freigelegten Stahlflächen lokaler Lochfraß auftritt.

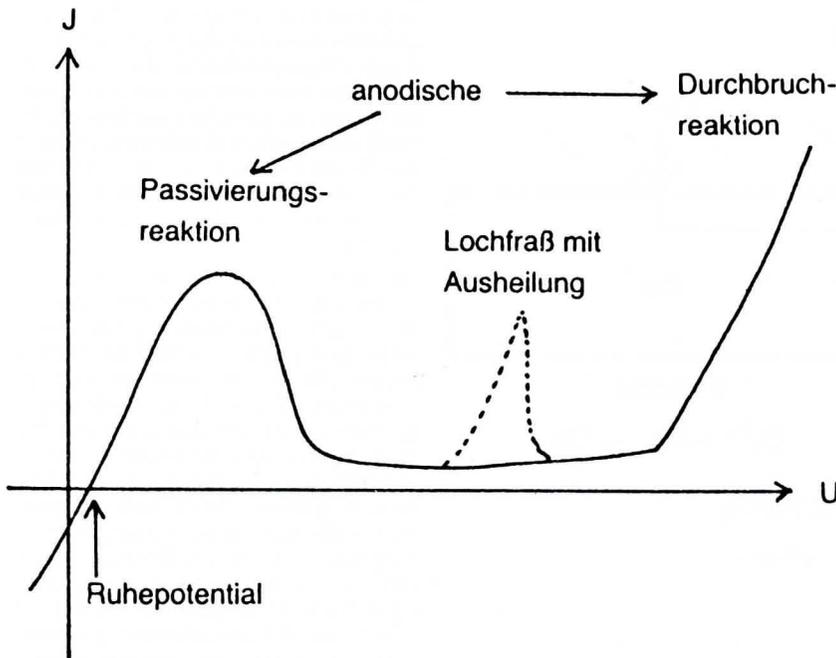


Fig. 6. Strom-Spannungs-Kurve einer passivierbaren Metallelektrode (schematisch)

Die Strom-Spannungs-Kurve passivierbarer Metalle zeigt im Regelfall ein niedrigeres Ruhepotential mit steilem Kurvengendurchgang, also hohe Korrosionsaktivität. Erst nach der damit verbundenen Passivierungsreaktion wird ein Passivzustand bzw. eine Potentialzone niedriger Reaktivität erreicht, die als Gebrauchszustand erwünscht ist.

Metalle können idealisiert betrachtet als amorphe Masse oder geordnet als Kristalle vorliegen. Der sich unter realen Bedingungen einstellende Zustand zusammengebackener Körner wird Gefüge genannt. Es ist leicht einzusehen, daß selbst bei reinen Metallen entlang der Korngrenzen, Oberflächen, Versetzungen und sonstigen Fehlstellen Plätze und Bereiche existieren, an denen die Reaktivität erhöht ist. Bei Legierungen und sonstigen Metallzuschlägen kommen lokale Entmischungen mit ähnlicher Wirkung hinzu. Eine Elektrode mit Inhomogenitäten der vorstehenden Art ist im Experiment wie unter entsprechenden Umständen auch in der Praxis durch ungleichmäßige Stromflußdichte und Korrosionsraten gekennzeichnet. DIN 50 900 spricht von heterogenen Mischelektroden.

##### 5. Zum elektrochemischen Korrosionsmechanismus

Die unerwünschte Lochkorrosion der in der Praxis eingesetzten Metalle wird überwiegend durch natürliche Schutzschichten und -effekte verhindert, die ihrerseits ebenfalls auf (Flächen-) Korrosionswirkung zurückzuführen sind. Die

elektrochemischen Reaktionen müssen deshalb differenziert und keinesfalls nur unter dem Aspekt ihrer Unterdrückung betrachtet werden. Als Ziel mit fast allgemeiner Gültigkeit kann vielmehr angesehen werden (vor allem bei Neuinstallationen), eine gewisse Korrosionsrate mit gleichmäßiger Verteilung auf die Metallflächen zu erreichen. Nur bei Lokalisierung auf enge Bereiche treten Abtragungsraten auf, die zu Durchbrüchen innerhalb der vorgesehenen Standzeiten führen. Aus dem Vorgenannten wird deutlich, daß chemische und physikalische Inhomogenität nach Zeit und Ort

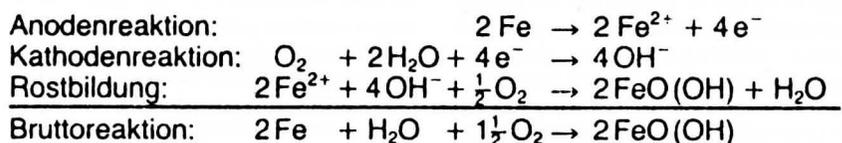
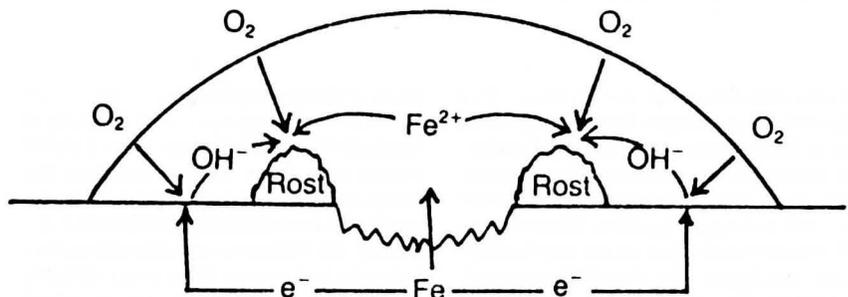
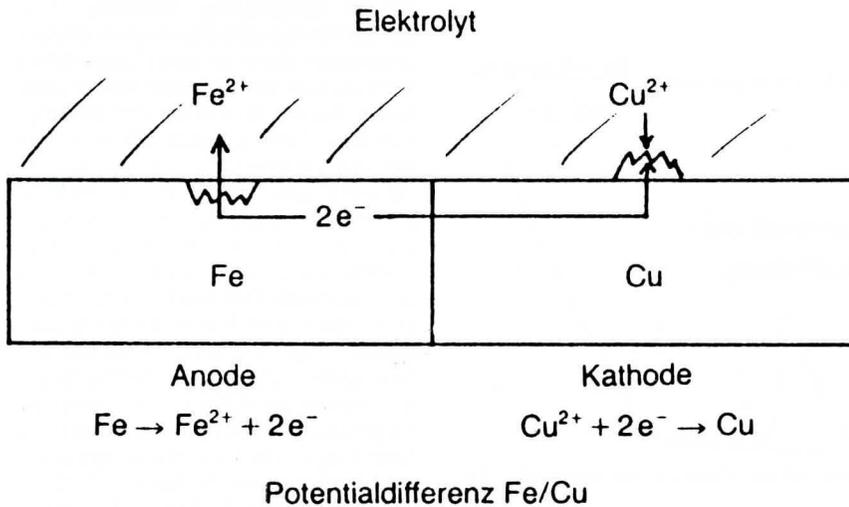


Fig. 7. Eisenkorrosion unter einem Salzwassertropfen

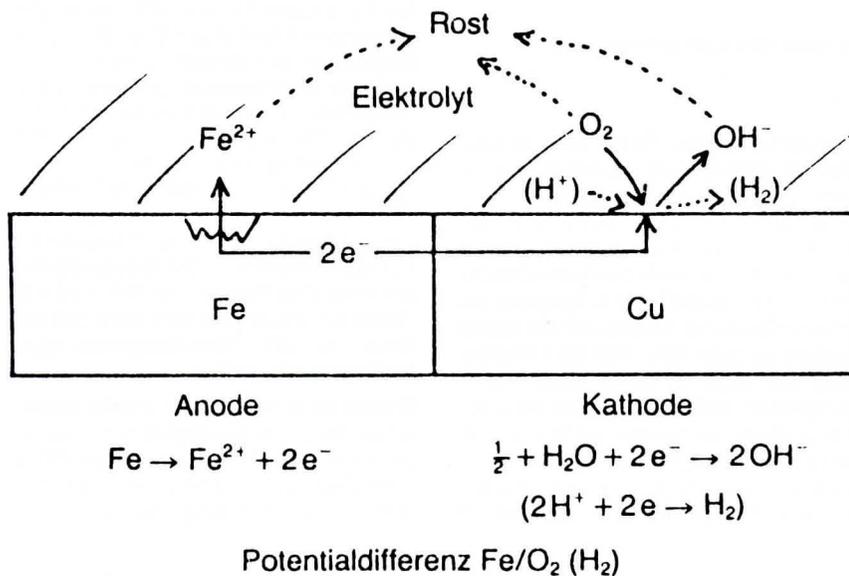
als eigentliche Korrosionsursachen im schädlichen Sinn anzusehen sind. Die früher im Vordergrund stehende sogenannte Aggressivität des Wassers ist demgegenüber mehr in einer sekundären Rolle als beschleunigender Faktor anzusehen. Bei der Wirkungsweise des Wassers bzw. seiner Inhaltsstoffe ist jedoch ein thermodynamisch aktiver Beitrag (Triebkraftanteil) z.B. durch gelösten Sauerstoff gegenüber thermodynamisch passivem Beitrag (quasi-katalytische Funktion) z.B. durch gelöste Salze zu unterscheiden. Dennoch sind die „passiven“ Salze vielfach von entscheidender Wirkung, wenn ein thermodynamisch hinreichend „aktives“, das heißt aufgrund der Potentialverhältnisse zur Reaktion neigendes, System z.B. durch reaktionshemmende Deckschichten geschützt wird. Insbesondere die Anionen der Salze durchbrechen als Elektrolyt die Schutzschichten. In der Praxis sind Chloride ( $\text{Cl}^{-}$ ) und Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) als Leitungswasserbestandteile von entscheidender Bedeutung, die auch von DIN 50930 gegenüber allen Eisenwerkstoffen und Kupfer entsprechend erfaßt werden. Die kationischen Anteile der Salze sind demgegenüber nur indirekt wirksam, entweder im Zusammenhang mit einer gegebenenfalls sauren Hydrolyse der Salze oder als Deckschichtkomponenten. Erst nach vielfachen Reaktionszyklen kommt es auch zu einer Fixierung der Salze in den Korrosionsprodukten bzw. in den Deckschichten. Das in Fig. 7 dargestellte Korrosionsmodell – Salzwassertropfen auf einer Eisenfläche – ist fast in jedem Fachbuch wiederzufinden, ohne daß die Salze in den Reaktionsgleichungen berücksichtigt werden.

Wasser allein vermag den elektrochemischen Potentialen entsprechend nur im sauren Bereich Eisen zu oxidieren (Wasserstoffkorrosion). Der potentialbestimmende Sauerstoff depolarisiert die Was-

Fig. 8. Kontaktkorrosion Eisen/Kupfer



A Mit Kupferionen im Elektrolyt (Ionenverdrängungsreaktion)



B ohne Kupferionen im Elektrolyt (Sauerstoffkorrosion)

Sauerstoffüberspannung der Kathode. Das experimentell belegte Modellbeispiel ist durch Materialhomogenität und Elektrolytinhomogenität (Sauerstoffkonzentrationsprofil) gekennzeichnet. Die Korrosion tritt in Fugen, Spalten, Rissen oder unter Schmutzablagerungen mit Rostbildung (bedingte Schutzschichtwirkung) außerhalb des eigentlichen Angriffsbereiches auf. Gewissermaßen als Paradoxon greift der im Wasser gelöste Sauerstoff dort materialabtragend an, wo er nur schwer hingelangen kann. Das aufgeführte Beispiel verdeutlicht aber auch in seiner thermodynamischen Auslegung die praktisch risikolose Verwendung von unlegiertem Eisen in geschlossenen Heizungssystemen.

Werkstoffinhomogenitäten an Löt-, Schweiß-, Übergangs- und sonstigen Kontaktstellen bei freiem Wasserzutritt lassen sich durch ein galvanisches Element aus einem unedlen und einem edleren Metall in einheitlichem Elektrolyt darstellen. Die Differenz der Standardpotentiale gibt jedoch nur dann einen Anhaltspunkt für die Triebkraft der Reaktion, wenn beide Metalle in Ionenform im Elektrolyten enthalten sind; genauere Aussagen ergeben sich aus der Anwendung und Berechnung der Nernst-Gleichung auf die tatsächlichen Ionenkonzentrationen. Hiervon zu unterscheiden ist ein Element, in dem Inhaltstoffe des Elektrolyten als Oxidationsmittel wirken, z. B. gelöster Sauerstoff; die Triebkraft errechnet sich

dann aus den Potentialen des unedleren Metalls und des Sauerstoffs, unabhängig vom Potential des edleren Metalls. Die elektrochemischen Vorgänge sind in Fig. 8 zum Vergleich nebeneinander gestellt. In beiden Fällen wirkt das unedlere Metall als Anode und das edlere als Kathode. Im Fall B ist das edlere Metall jedoch nicht in den Reaktionen vertreten; es übernimmt die Funktion des am unedleren Metall gehemmten kathodischen Elektronenübertritts.

Der Fall A (in Kombination mit B) tritt in der Praxis bei Mischinstallationen auf, in denen z. B. in Fließrichtung das unedle Eisen dem edleren Kupfer nachgeschaltet ist. Die an sich harmlose, flächige (Sauerstoff-) Korrosion des Kupfers führt zu geringer Kupferionenbelastung des Wassers, die vom nachfolgend durchströmten Eisen aus der Lösung verdrängt wird. Es bilden sich metallische Kupferausscheidungen an geringfügigen Inhomogenitäten, die ihrerseits für den weiteren Korrosionsvorgang als Kathoden nach A und B fungieren. Der Fall B ist durch jede Art Lokalelement gegeben, wenn Werkstoff und Wasser gegeneinander thermodynamisch reaktiv sind, z. B. auch Kupfer (hier als Anode) gegen luftgesättigtes Wasser mit edlerem Kathodenmaterial, z. B. Rost. Teilreaktionen zwischen Rost und Kupfer (Sauerstoffübertragungsfunktion des Rostes) sind als Parallelreaktion anzusehen. Die Wirkung der Lokalelemente wird eingeschränkt oder unterbunden, wenn sich die jeweils unedleren Metalle mit einer zuverlässigen, meist oxidischen Schutzschicht überziehen. So sind Lötverbindungen des Kupfers mit dem unedleren Zinn (Schutzschicht Zinnoxid) unproblematisch bezüglich der Metalle.

## 6. Korrosionsschutz

Nun in wenigen Fällen ist es möglich, einen gegenüber dem wässrigen System vom Grundmaterial her chemisch beständigen Werkstoff einzusetzen (z. B. Eisen in Heizungssystemen, Keramik oder Glas in der Entsorgung); Preis, Installationsaufwand oder mechanische Eigenschaften stehen dem häufig entgegen.

Zur Trennung vom angreifenden Medium werden korrosionsgefährdete Metalle mit beständigeren Werkstoffen beschichtet. Bei gegenüber dem Korrosionsvorgang unbeteiligten Materialien ist die mechanische Beschaffenheit, insbesondere die vollständige und dichte Bedeckung, von ausschlaggebender Bedeutung (Beispiele für Beschichtungen: Kunststoff, Bitumen, Emailen, Anstriche); bei partieller Durchlässigkeit für Elektrolytbestandteile (z. B. Wasserdampfdurchlässigkeit der üblichen Lackierungen) wird die Metalloberfläche vorbehandelt (z. B. Rostschutzgrundierung). In ähnlicher Weise sind Beschichtungen mit edleren Metallen zu verstehen, bei denen jedoch durch perforierende Beschädigungen gefährlich korrosions-

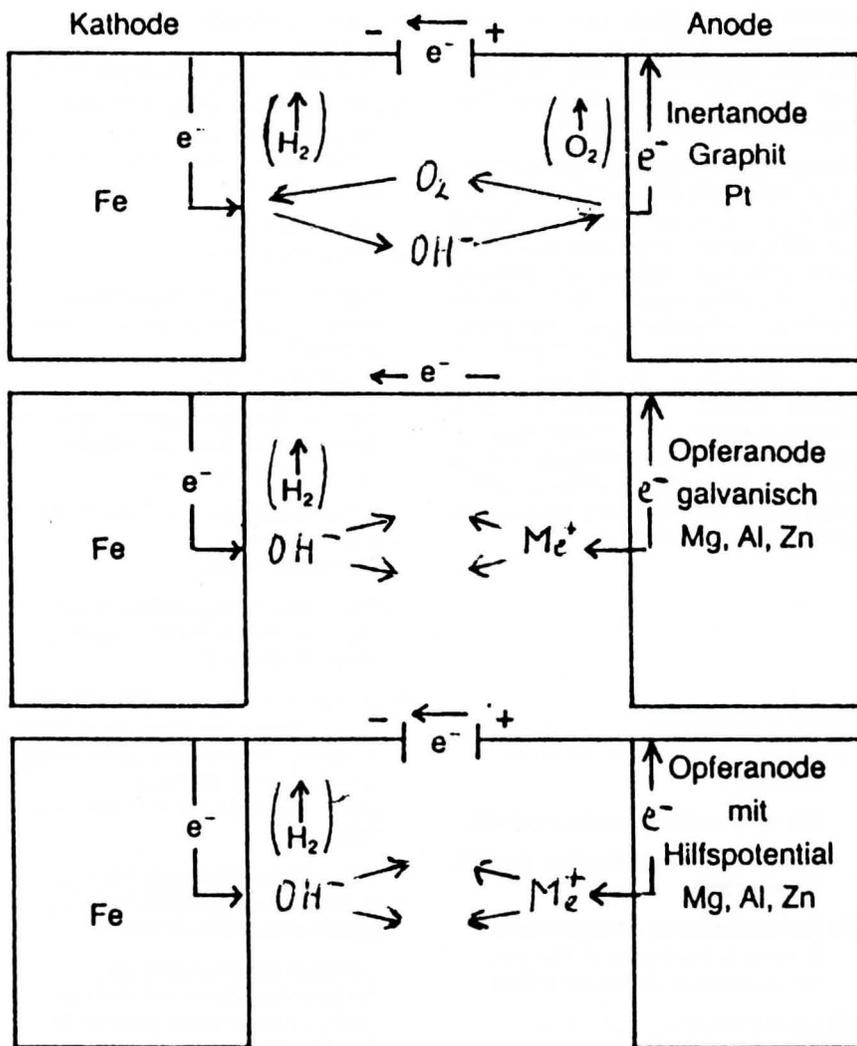
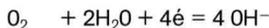
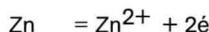
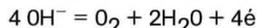


Fig. 9. Kathodischer Korrosionsschutz

Kathodenreaktionen



Anodenreaktionen



aktive Lokalelemente mit schnellem Lochfraß am freigelegten Basismaterial (Anode) entstehen. Man spricht deshalb auch von unechtem Korrosionsschutz. Als echter Korrosionsschutz werden metallische Überzüge aus unedlerem Metall, das natürliche Schutzschichten ausbildet, verstanden. Bei nicht durchgreifenden oder geringfügigen Beschädigungen wird das Basismaterial kathodisch polarisiert. (Beispiel: verzinkter Stahl). Ebenfalls als Schutzschicht, aber nicht mit überwiegend mechanisch, sondern chemisch blockierender Wirkung sind Behandlungen in Salzbädern zu verstehen mit anionenspezifischer Anlagerung (Phosphatieren, Oxalieren, Chromatieren). Schließlich sind hier auch die natürlich in den Gebrauchswässern enthaltenen oder gezielt zugesetzten sogenannten Inhibitoren einzuordnen, über

deren Wirksamkeit und Wirkungsmechanismen die Diskussion noch nicht abgeschlossen ist.

In stärkerem Maße vom Basismaterial selbst hängt die Bildung oxidischer Schutzschichten ab. Ein wesentlicher Teil der metallurgischen Entwicklungsarbeiten wird mit dieser Zielsetzung betrieben. Einige Werkstoffmetalle wie Aluminium und Titan bilden selbst dichte und schwer lösliche Oxidhäute, bei anderen übernehmen Legierungsbestandteile diese Funktion (Edelstähle). Im Gegensatz zu den weiter oben behandelten Beschichtungen sind die Werkstoffe aus sich heraus, vom Volumen her, geschützt und damit den Edelmetallen ähnlich; bei der Verarbeitung entstehende frische Metalloberflächen überziehen sich mit neuen Oxidhäuten. Die natürlichen Oxidschichten können durch gezielte Behandlung,

mit geeigneten Oxidationsmitteln oder auch elektrochemisch verstärkt werden (anodische Oxidation, Eloxal-Verfahren).

Die praktischen Potentiale der „veredelten“ Legierungen und passivierbaren Metalle sind gegenüber den elektrochemischen der Grundmaterialien zu positiveren Werten verschoben. Es sei hier die Warnung wiederholt: das thermodynamische Verhalten (die Triebkraft der Reaktionen) des Grundmaterials bleibt erhalten. Die korrosive Zerstörung von Edelstahl durch Eisen(III)-chlorid-Lösung mag als Beispiel dienen.

Die Korrosion von außen bedarf einiger Zusatzanmerkungen. Besonders durch die Verwendung von Schaumstoffen bei Warmwassersystemen, aber auch durch die allgemeine Zunahme von Dämmstoffen im Baubereich, entstehen an den äußeren Metalloberflächen bei wechselndem Zutritt von Luft und Wasser korrosionsgefährdete Zonen. Das ausführlicher diskutierte Belüftungselement sei zum Verständnis der Korrosionsvorgänge von Grenzstellen zwischen Luft und Wasser noch einmal erwähnt. Die grünen Korrosionsprodukte an undichten Heizungsventilen aus Messing sind dem Praktiker hinlänglich bekannt. Bei der Planung und Ausführung in Dämmstoffen verlegter Wassersysteme ist deshalb erhöhte Sorgfalt hinsichtlich des äußeren Korrosionsschutzes geboten. Wenn zuverlässige Lüftungs-(Trocknung) und Revisionsmöglichkeiten nicht zur Verfügung stehen, kann die Wahl eines hochwertigeren Werkstoffs erforderlich werden. Ähnlich sind die Verhältnisse bei offen verlegten Systemen zu beurteilen, wenn eine natürliche, möglicherweise durch Kondenswasser wechselnde Raumfeuchtigkeit gegeben ist. Die beidseitige Verzinkung von Stahlrohren trägt dem beispielsweise Rechnung.

Dem potentialbildenden elektrochemischen Grundvorgang entsprechend, lassen sich korrodierende Metalle durch aufgezwungene gegenläufige Fremdpotentiale in ihren Reaktionen umkehren (siehe auch Strom-Spannungs-Kurven). Die Fremdpotentiale können von einer äußeren Quelle her an das zu schützende Metall (Kathode) und eine dem gegenüber isoliert installierte inerte Gegenelektrode (Anode) angelegt und mit relativ geringem Stromfluß aufrechterhalten werden. Die einzuhaltende Mindesthöhe des schützenden Potentials ergibt sich aus der Spannungsreihe unter Anwendung der Nernst-Gleichung. Als zweckmäßig hat sich im Sinne des Korrosionsschutzes wie des Energieverbrauchs eine Potentiostatensteuerung bewährt. Eine weitere Möglichkeit ist durch den Einsatz sogenannter Opferanoden aus den unedleren Metallen Magnesium, Zink oder auch Aluminium gegeben. Das Potential wird in diesen Fällen aus dem galvanischen Element zu schützendes Metall / Opferanode gebildet, kann aber auch durch eine zusätzliche Quelle unterstützt werden. In Fig. 9 werden die elektrochemischen Verhältnisse schematisch dargestellt.

An den Elektroden bilden sich u. U. auch Gase (Elektrolyse des Wassers), die nach Möglichkeit in gelöster Form im Durchfluß abtransportiert werden sollten. Zur Sicherheit sind ggf. Entlüftungsventile vorzusehen. Opferanoden unterliegen einem stromäquivalenten Materialabtrag und müssen von Zeit zu Zeit erneuert werden. In jedem Fall sind die Folgewirkungen der vom Wasser aufgenommenen Gase oder Ionen bei der weiteren Wasserzuführung oder -nutzung zu berücksichtigen. Ihrer Bauart nach sind die Schutzelektroden nur in Behältern sinnvoll einzusetzen. Dennoch kann in den anschließenden Leitungssystemen eine Schutzwirkung erzielt werden; einerseits indem Ionen edlerer Metalle nicht aus apparativen Teilen in nachfolgende Leitungsteile gespült werden, andererseits indem Reaktionsprodukte aus dem elektrochemischen Korrosionsschutzverfahren zur Schutzschichtbildung beitragen. Letztere Wirkung wird dem aus Aluminiumopferanoden entstehenden Aluminiumoxidhydrat zugeschrieben.

Aus gegebenen Anlässen muß auf die mit dem kathodischen Korrosionsschutz verbundene Gefahr der Wasserstoffentwicklung hingewiesen werden, die insbesondere bei sauren Wässern und überhöhten Schutzpotentialen bzw. Schutzströmen gegeben ist (Fig. 9). Eine beachtete Erhöhung der Schutzwirkung durch „kräftiger“ eingestellte Ströme kann über die Wasserstoffversprödung zu Korrosionsschäden anderer Art oder zu Explosionen führen. Bekannt geworden sind Unfälle bzw. Schäden auf der Basis der Knallgasentwicklung (Fig. 9 oben) in stöchiometrischer Zusammensetzung. Das entwickelte Gas verdrängte

einen Teil des Wassers bzw. kam durch anderweitige Absenkung des Wasserstandes mit platinieren Anoden in Kontakt. Platin wirkt auf Knallgas bzw. Wasserstoff als kalalytischer Zünder.

Gelegentlich taucht in der Fachliteratur auch der Begriff anodischer Korrosionsschutz auf. Darunter ist eine anodische Verstärkung der Passivierungsschichten oder eine Überdeckung der kathodischen Bereiche durch edlere, aber mit erhöhter Überspannung behafteter Metalle zu verstehen. In allen Fällen setzt man passivierbare Metalle (durch Zulegieren edlerer Bestandteile, durch Fremdpotentiale oder durch Abscheidung edlerer Metalle mit Überspannung aus dem Elektrolyten) einer erhöhten anodischen Polarisierung analog der anodischen Oxidation aus.

#### Literaturverzeichnis

- [1] DIN 50 900 Korrosion der Metalle, Begriffe  
Teil 1 Allgemeine Begriffe (April 1982)  
Teil 2 Elektrochemische Begriffe (Januar 1984)
- [2] Korrosionskunde im Experiment; E. Heitz, R. Henkhans, A. Rahmel; Verlag Chemie, Weinheim (1983)
- [3] Lehrbuch der anorganischen Chemie; Holleman – Wiberg; Walter de Gruyter Verlag, Berlin (in ständiger Neuauflage)

- [4] Korrosionsschutz; E. Herre; Krammer Verlag, Düsseldorf (1972)
- [5] DIN 50 930 Korrosion der Metalle, Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen gegenüber Wasser  
Teil 1 Allgemeines (Dezember 1980)  
Teil 2 Beurteilungsmaßstäbe für unlegierte und niedriglegierte Eisenwerkstoffe (Dezember 1980)  
Teil 3 Beurteilungsmaßstäbe für feuerverzinkte Eisenwerkstoffe (Dezember 1980)  
Teil 4 Beurteilungsmaßstäbe für nichtrostende Stähle (Dezember 1980)  
Teil 5 Beurteilungsmaßstäbe für Kupfer und Kupferlegierungen (Dezember 1980)
- [6] W. Katz in Korrosion und Korrosionsschutz, herausgegeben von F. Tödt, 2. Auflage Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1961), S. 215 / 216 (Zur Potentialumkehr siehe auch S.203–205)  
Korrosion und Korrosionsschutz: H. Orth, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart (1974)  
Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage; Verlag Chemie, Weinheim (1978) Band 3 „Werkstoffe“, Band 15 „Korrosion“ Reaktionen in und an festen Stoffen; K. Hauffe; Springer Verlag, Berlin (1966)

## Anmerkung der Redaktion

*Unter den Schäden an wasserführenden metallischen Rohrleitungssystemen nehmen die Schäden durch Korrosion der Leitungsrohre einen herausragenden Platz ein.*

*Das Institut für Schadenverhütung und Schadenforschung (IfS), Kiel, hat sich daher besonders mit diesem Problemenkreis befaßt.*

*Mit dem vorstehenden Aufsatz setzen wir die in Heft 3/85 begonnene Veröffentlichung von Aufsätzen zu diesem Thema fort, das auch in den folgenden Heften noch behandelt werden soll.*