

Materialwissenschaft III b – Oberflächen und Grenzflächen

Dozent: Prof. Jaegermann

Korrosion von Metallen und Keramiken

Inhalt

I Grundlagen

- Definition und Bedeutung
- Werkstoffe und Korrosionsarten

II Thermodynamik von Korrosionsprozessen

- Elektrodenpotentiale
- Spannungsreihe
- Elektrochemische Phasendiagramme

III Kinetik von Korrosionsprozessen

- Strom–Spannungskurven
- Überspannung
- Passivierung

IV Korrosionsformen und -mechanismen

V Korrosionsschutz

VI Keramiken, Polymere, Halbleiter

I. Definition

Was bedeutet Korrosion? (*lat. corrodere*: zernagen, zerfressen)

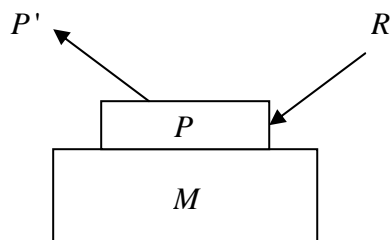
- Allgemeine Definition der „European Federation Corrosion“:

Korrosion: Angriff an einen Werkstoff¹⁾ durch Reaktion mit Umgebung²⁾ und daraus folgender Änderung³⁾ der Werkstoffeigenschaften

- 1) Werkstoff: Metall, Keramik, Polymer, Halbleiter
→ unterschiedliche Materialien zeigen unterschiedliches Reaktionsverhalten
- 2) Reaktion: chemische oder elektrochemische Reaktion
→ Ausschluss von Phasenumwandlungen, physikalischem Werkstoffversagen
(z.B. Sn-Pest: Phasenumwandlung und Änderung der Gitterstruktur bei 15 °C von weißes in graues Sn,
z.B. Quellen von Polymeren, beides keine Korrosion)
- 3) Werkstoffeigenschaften: mechanische, elektrische, chemische, biologische
→ häufig Minderung
→ aber auch elektrochemische Passivierung

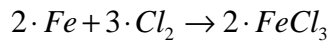
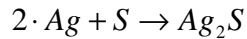
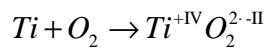
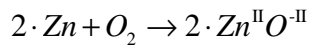
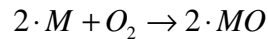
I.a Korrosion von Metallen

→ heterogene chemische Reaktion an Metallphasengrenze



- Oxidation des Metalls
$$M \rightarrow M^{n+} + n \cdot e^{-}$$
- Weiterreaktion mit $R \rightarrow P P'$

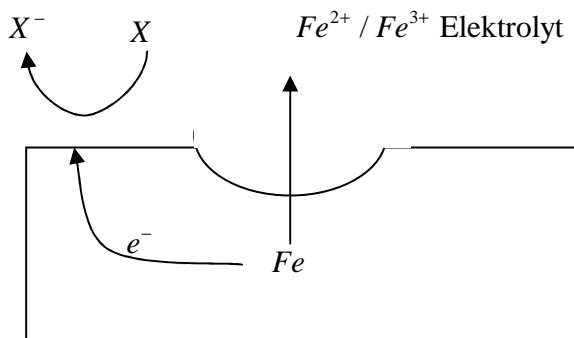
1) Chemische Korrosion (lokale elektrochemische Redoxreaktion)



2) Elektrochemische Korrosion

Oxidationsreaktion (anodische Reaktion) des Metalls und die Reduktionsreaktion (kathodische Reaktion) der Reaktionspartner laufen an lokal unterschiedlichen Stellen ab

- a) $M \rightarrow M^{n+} + n \cdot e^-$ Anodenreaktion
 b) $X + n \cdot e^- \rightarrow X^{n-}$ Kathodenreaktion



Stromkreis geschlossen durch
 Elektronenleitung im Metall und
 Ionenleitung im Elektrolyten

Bild 99 (Abb. 5.2.1):
 Schematische Darstellung der
 Rostbildung auf Stahl unter einer
 Wassertropfen & Elektrochemische
 Zelle (Schema)

- Wahrscheinliche kathodische Gegenreaktionen



- Teilreaktionen

Verbunden auf Werkstoff: Tropfenkorrosion

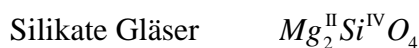
Elektrisch getrennt: elektrochemische Zelle

Nutzung von elektrochemischen Zellen: zur Untersuchung von

- Thermodynamik von Oxidations- und Reduktionsreaktionen (→ Teil II der Vorlesung)
 - Elektrodenpotentiale, Spannungsreihe
 - ⇒ Triebkraft für Korrosion, Stabilitätsbereiche
- Kinetik von Redoxreaktionen (→ Teil III der Vorlesung)
 - Strom-Spannungskurven, Überspannung, Passivierung
 - ⇒ Mechanismen der Korrosionsreaktion

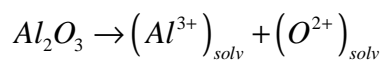
I.b Korrosion von Keramiken

Oxidische Keramiken → maximaler Oxidationsgrad des Metalls



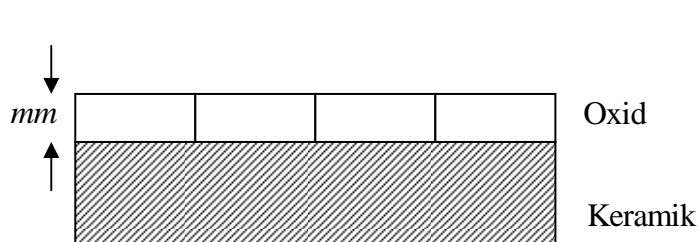
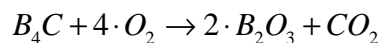
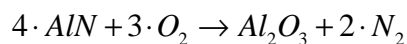
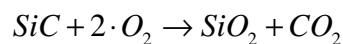
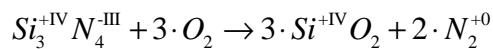
Keine weitere Oxidation möglich: Korrosionsstabil

→ mögliche Korrosion: Auflösung unter extremen Bedingungen (Heißgaskorrosion, geschmolzene Salze, hochkonzentrierte Säuren, Laugen)



Andere Keramiken → weitere Oxidation möglich, kinetisch gehemmt, „passive

Oxidschichten“



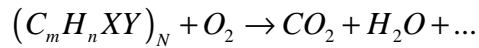
Passivierung gut bei:

- gleichen Gitterkonstanten,
- symmetrien
- vernachlässigbarem Korngrenzentransport

I.c Korrosion von Polymeren

- Korrosion häufig als Degradation bezeichnet (Alterung)

1. Oxidation



- thermodynamische Favorisiert
 - kinetisch gehemmt
- ⇒ Korrosionsstabilität von Polymeren

Statt dessen: Kettenfragmentierung durch reaktive Gase und anderen Umgebungseinflüssen

2. Depolymerisation



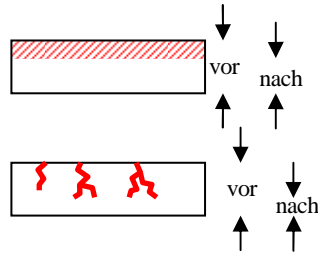
- ? z.B. Einfluss von Wärme: Thermische Degradation
Stahlung: Photodegradation
Chemikalien: chemisch indizierte Degradation
- Polymerchemie

3. Auflösung und Quellung (?)

- Reaktion mit Lösungsmittel:
- Einlagerung → Quellung
 - Auflösung

I.d Erscheinungenformen der Korrosion

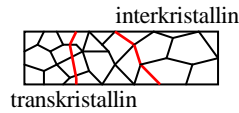
1) Ebenmäßige Korrosion



2) Lochfraßkorrosion



3) Spaltkorrosion



⇒ Korrosionsformen und –mechanismen (→ Teil IV der Vorlesung)

I.e Bedeutung der Korrosion

- drastische Beschränkung der Lebensdauer von Werkstoffen
- Korrosionsinduzierte Schadensfälle (Kraftwerke)

Schätzung: 3,5 % – 5 % des BSP wird durch Korrosion vernichtet

- Erforschung von Korrosionsprozessen
 - Erforschung von Korrosionsschutz
- } Korrosionsschutz Teil V
der Vorlesung

⇒ wichtiger Aspekt der Werkstoff- und Materialwahl

- Werkstoffkosten und Lebensdauer
- Umweltbelastung und Rohstoffverbrauch
- Energieaufwand (1 PKW: $1,3 \cdot 10^{11} J$)
- Produktivität

Bild 100:
1f Werkstoffwahl (Schema,
Korrosionsbeständigkeit und
Einflüsse auf
Korrosionsbeständigkeit)

II. Thermodynamik der Korrosion

II.1 – Gibbs'sche freie Energie und elektromotorische Kraft (EMK)

Korrosionsreaktion (Bruttoreaktion)



Ablauf ist abhängig von Metall M

Edle Metalle (Au, Pt) reagieren nicht

Unedle Metalle (Fe, Zn, etc) reagieren

→ unterschiedliche Triebkraft der Reaktion (1) ← Thermodynamik

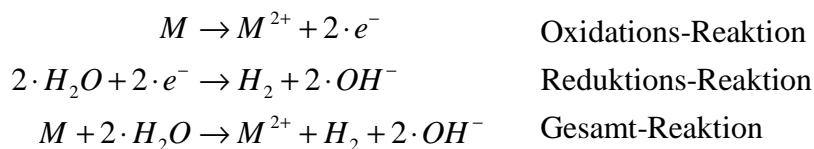
Triebkraft der Reaktion ist gegeben durch Gibbs'sche freie Energie ΔG

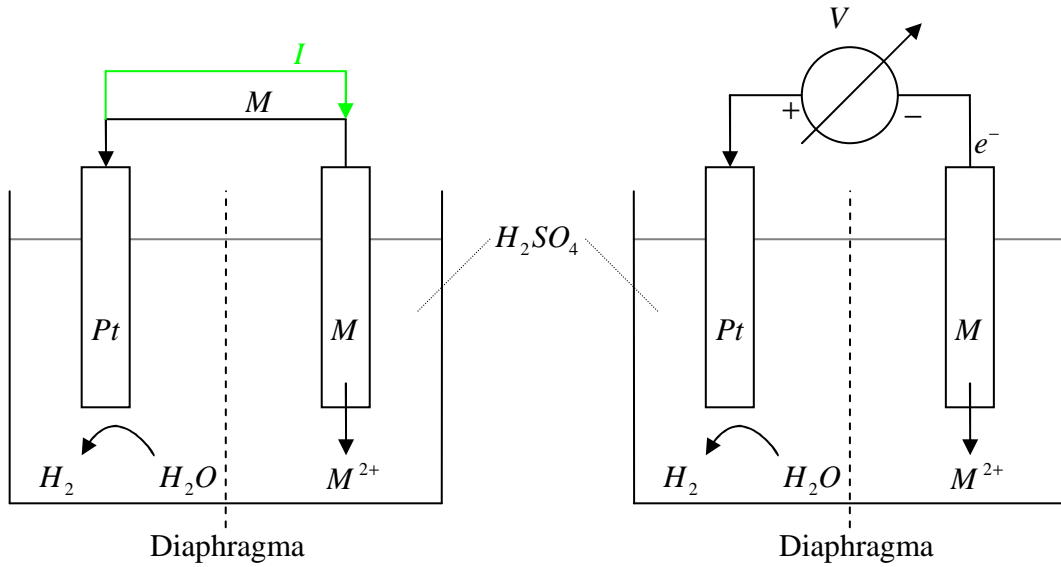
$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta U + p \cdot \Delta V - T \cdot \Delta S$$

Für spontane, freiwillige Reaktion (exergonisch) gilt $\Delta G < 0$ (Fe, Zn, ...)

Sonst (endergonische Reaktion) $\Delta G > 0$

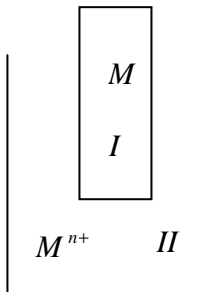
Aufteilung Reaktion (1) in zwei Teilreaktionen





$V \equiv$ EMK der Zelle (differentieller Umsatz)
 $EMK \equiv$ Fähigkeit des Systems s, elektrische Arbeit zu leisten
 $V \equiv$ Zellspannung

Metall-Elektrode in Metalllösung



- direkt nach Eintauchen keine Gleichgewichtseinstellung
- kein elektrisches Potential $\varphi = 0$

Bild 101 (Abb. 3-1 & 3-2):
Entstehen einer Potentialdifferenz &
Die EMK eines galvanischen
Elements

- a) $\mu_{M^{2+}}^I > \mu_{M^{2+}}^{II}$ \rightarrow Metallionen gehen in Lösung
 $(M^{n+} + n \cdot e^-)^I \rightarrow M^{n+,II}$ negative Aufladung Metall
- b) $\mu_{M^{2+}}^I < \mu_{M^{2+}}^{II}$ \rightarrow Metallionen werden abgeschieden
 $(M^{n+})^{II} \rightarrow (M^{n+} + n \cdot e^-)^I$ positive Aufladung Metall

\Rightarrow elektrochemische Aufladung der Phasen und damit zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht bis die Potentialdifferenz $\varphi^I - \varphi^{II}$ den Unterschied in chemischer Potentialdifferenz ausgleicht.

Für geladene Teilchen gilt: $\left(\frac{dG}{dn_i}\right) = \mu_i + z \cdot F \cdot \varphi = \eta_i$ (mit $z \hat{=} n$)

$$\eta_{M^{n+}}^I = \eta_{M^{n+}}^{II}$$

$$\eta_{M^{n+}}^I = \mu_{M^{n+}}^I + z \cdot F \cdot \varphi^I = \eta_{M^{n+}}^{II} = \mu_{M^{n+}}^{II} + z \cdot F \cdot \varphi^{II}$$

$$\eta_i^I = \mu_i^{oI} + R \cdot T \cdot \ln(a_i) + z \cdot F \cdot \varphi^I$$

- spontane Reaktion: ΔG ist negativ
- Konvention: EMK dann positiv definiert $EMK = \Delta V \rightarrow$ Strom positiv
 \rightarrow Elektronenfluss andere Richtung

\rightarrow elektrische Arbeit für 1 mol Umsatz:

$$W = U \cdot I \cdot t = Q \cdot \Delta V = z \cdot N_A \cdot e_0 \cdot \Delta V = z \cdot N_A \cdot e_0 \cdot E$$

$W = z \cdot F \cdot E$	$N_A \cdot e_0 = F$	z : Zahl der Ladungsträger
$\Delta G = -z \cdot F \cdot E$		N_A : Avogadrozahl
		E : Elektrodenpotentialdifferenz

23. Januar 2009

Bild 102 (Abb 18.2 & 18.3):
 An electrochemical cell consisting of iron and copper electrodes & an electrochemical cell consisting of iron and zinc electrodes

II.2 Elektrochemische Potentiale, Elektrodenpotentiale und Spannungsreihe

Thermodynamik – Begriffe / Definition

Aus Thermodynamik folg für Änderung der Gibbs'schen Energie in einer Reaktion:

$$\Delta G = G_E - G_A = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i$$

Chemisches Potential gegeben durch

$$\mu_i = \mu_i^o + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a_i}{\alpha^o}\right)$$

$\mu_i \equiv$ chemisches Potential der Spezies $i = \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{n_j, T, p}$

$\nu_i \equiv$ stöchiometrischer Koeffizient der Reaktion (- für Edukte, + für Produkte)

$\mu_i^o \equiv$ chemisches Standardpotential für 1 „Normalität“

$\varphi \equiv$ elektrostatisches Potential auf der Phase α

Für geladene Teilchen: Berücksichtigung der elektrostatischen Energie durch Wechselwirkung mit Aufladung der Phase α

⇒ Berücksichtigung elektrochemischer Potentiale η_i

$$\eta_i^\alpha = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{n_j, p, T} = \mu_i^\alpha + z \cdot F \cdot \varphi^\alpha = \mu_i^{\circ, \alpha} + R \cdot T \cdot \ln(a_i^\alpha) + z \cdot F \cdot \varphi^\alpha$$

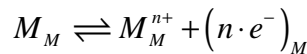
Elektrodenpotential

ausgehend von Halbzellenreaktion $M \rightleftharpoons (M^{n+})_{\text{Lösung}} + (n \cdot e^-)_{\text{Metall}}$

Für Gleichgewicht gilt: $\eta_i^I = \eta_i^{II}$ oder $\eta_{M^{n+}}^L - \eta_{M^{n+}}^M = 0$ (3)

$$\eta_{M^{n+}}^L = \mu_{M^{n+}}^{\circ, L} + R \cdot T \cdot \ln(a_{M^{n+}}) + z \cdot F \cdot \varphi_L$$

Da im Metall gilt:



$$\begin{aligned} \eta_{M^{n+}} &= \mu_M^M - 2 \cdot \eta_e^M \\ &= \mu_M^{\circ, M} + R \cdot T \cdot \ln(a_M^M) - \mu_e^M - z \cdot F \cdot \varphi^M \end{aligned} \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt mit (3):

$$\begin{aligned} \underbrace{-z \cdot F \cdot \varphi^M - z \cdot F \cdot \varphi^L}_{\text{Elektronenladung } z(-1)} &= \underbrace{\left[\mu_{M^{n+}}^{\circ, L} - \mu_M^{\circ, M} + \mu_e^{\circ, M} \right]}_A + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M}\right) \\ \rightarrow \Delta\varphi = \varphi^M - \varphi^L &= \frac{A}{z \cdot F} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M}\right) \end{aligned}$$

Da a_M im Metall = 1 (per Definition)

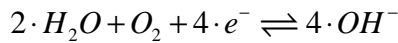
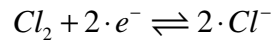
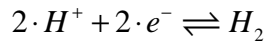
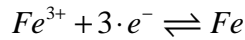
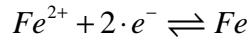
$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M (\equiv 1)}\right) \quad \text{Nernst'sche Gleichung}$$

$$a_{M^{n+}} \equiv 1 \hat{=} c_{M^{n+}} = 1 \text{ normal}$$

→ $\Delta\varphi \equiv \Delta\varphi_{00}$ Standard Halbzellenpotential Elektrode / Elektrolyt

Redoxreaktionen

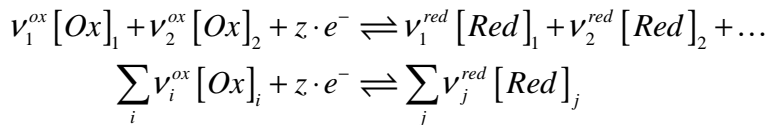
Halbzellenreaktionen an einer inerten Metallelektrode (Pt)



Für die Berechnung der Halbzellenpotentialdifferenz gilt:

$\eta_e^L - \eta_e^M = 0$ elektrochemisches Potential des Elektrons, welches zwischen Metallelektrode und reduzierter Spezies ausgetauscht wird

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

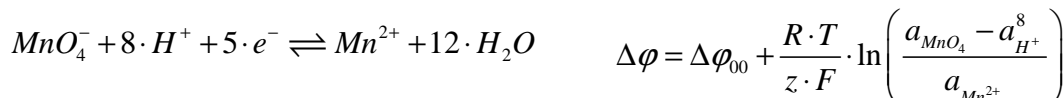


Daraus folgt für Nernst'sche Gleichung

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\prod (a_i)^{ox, v_i}}{\prod (a_j)^{red, v_j}} \right)$$

allgemeine Form der Nernst'schen Gleichung

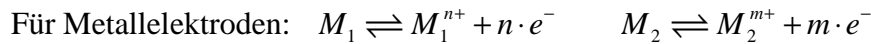
Beispiele:



Messung von Elektrodenpotentialen und Zellspannung

- Direkte Messung von Halbzellenpotentialdifferenz ist nicht möglich
 - Jede Potentialmessung bedingt weiteren Messkontakt zum Elektrolyten (vgl. Abbild elektrochemische Zelle → *Bild 101*)
- ⇒ Die gemessene Spannung (hochohmiges Voltmeter, stromlose Messung) ergibt die Differenz zweier Halbzellenpotentialdifferenzen $\Delta\varphi$

Die EMK E ist also die Differenz der Halbzellenpotentiale $\Delta\varphi_1$ und $\Delta\varphi_2$ an zwei Halbzellen (Phasengrenzen) I und II



$$\rightarrow E = \Delta\varphi_{00}^1 - \Delta\varphi_{00}^2 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(a_{M_1^{n+}}) - \frac{R \cdot T}{m \cdot F} \cdot \ln(a_{M_2^{m+}})$$

Die EMK E ist nur zwischen zwei Halbzellen als Potentialdifferenz messbar.

→ d.h. Notwendigkeit einer allgemeinen Bezugs Elektroden
(Standard H_2 Elektroden, Normal H_2 Elektrode)

Pt-Elektrode in Lösung mit $a_{H_2} \approx p_{H_2} = 1 \text{ bar}$

$$a_{H^+} \sim c_{H^+} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{bar}} \triangleq \text{pH} = 0$$

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}}\right)$$

$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{00} \stackrel{!}{=} 0$ ← Bezugspunkt der elektrochemischen Skala

Bild 103 (Abb. 3-4 & 3-6):
Potentiometerschaltung &
Wasserstoffnormalelektrode

Bild 104 (Tab. 33):
Referenzelektroden &
Standardbezugspotentiale und
Bezugspotential einiger Elektroden
zweier Art gegen NHE (25 °C)

II.3 Messung von Elektrodenpotentialen in einer elektrochemischen Zelle (Kombination von 2 Halbzellen)

Nernst'sche Abhängigkeit der Halbzelle

$$\Delta\phi^I = \Delta\phi_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\prod a_{ox}^{V_{ox}}}{\prod a_{red}^{V_{red}}} \right)$$

Nernst'sche Gleichung für NHE:

$$\Delta\phi^{II} = \Delta\phi_{00}^{NHE} + \frac{R \cdot T}{1 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{H^+}}{a_{H^+}^2} \right) = \Delta\phi_{00}^{NHE} \quad \text{für } a_{H^+} = 1 \text{ und } a_{H_2} = 1$$

Die EMK ist Potentialdifferenz der Halbzellen

$$E = \Delta\phi^I - \Delta\phi_{00}^{NHE} \equiv \Delta\phi^I$$

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\prod a_{ox}^{V_{ox}}}{\prod a_{red}^{V_{red}}} \right)$$

Konzentrationsabhängigkeit des

Elektrodenpotentials gegen NHE

Für Standardbedingungen in der Konzentration der Halbzelle I

$$\ln \left(\frac{\prod a_{ox}^{V_{ox}}}{\prod a_{red}^{V_{red}}} \right) = 1$$

→ dann entspricht die gemessene Elektrodenspannung dem Standardredoxpotential der Reaktion

$$E = E_0$$

Standardpotential (EMK) der Halbzellenreaktion I gegen NHE

→ elektrochemische Spannungsreihe

Bild 105 (Tab. 3-2):
Standardbezugspotential
verschiedener Metallionen-, Gas- und
Redoxelektroden gegen NHE für
25 °C

Aussagen der Spannungsreihe

- $E^0 < 0$: negativer als NHE
 - Tendenz der reduzierten Komponente, Elektronen abzugeben
 - Metalle sind unedel: Tendenz zur Oxidation
kleine Austrittsarbeiten
- $E^0 > 0$: positiver als NHE
 - Tendenz der oxidierten Komponente, Elektronen aufzunehmen
 - Metalle sind edel: geringe Tendenz zur Oxidation
große Austrittsarbeiten

Anwendungen der Spannungsreihe

Durch Spannungsreihe (definiert E^0) und Nernst'sche Gleichung der Halbzelle (definiert Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale) ist EMK jeder elektrochemischen Zelle zu berechnen.

Beispiel 1: Cu / Cu^{2+} gegen Fe / Fe^{2+}

$$E = E_0^{Cu/Cu^{2+}} - E_0^{Fe/Fe^{2+}} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln([Cu^{2+}]) - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln([Fe^{2+}])$$

$$E = \Delta E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

$$= \Delta E_0 + \frac{0,059 V}{z} \cdot \lg\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Fe^{2+}]}\right)$$

Für Standardbedingungen: $[Fe^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1 \frac{mol}{L}$

$$E = \Delta E_0 = 0,34 V - (-0,41 V) = +0,75 V$$

Beispiel 2: Korrosion von Metallen in wässriger Lösung

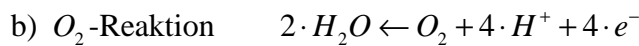
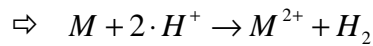


$$E(H_2O / H_2) = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left(\frac{a_{H^+}}{\sqrt{pH}} \right) \quad pH = -\lg([H^+])$$

Für $pH = 1$ $E = E^0 - 0,059 \cdot pH = -0,059 V$

Für $pH = 7$ $E = E^0 - 0,059 V \cdot 7 = -0,413 V$

→ Alle Metalle mit $E < -0,413 V$ sind unedler als H_2 -Reaktion; d.h. sie korrodieren unter H_2 -Entwicklung und gehen in Lösung

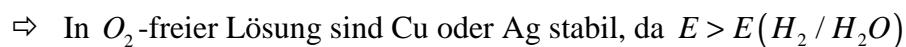
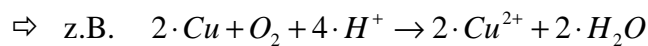


$$E(H_2O / O_2) = E^0 + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{p_{O_2} \cdot [H^+]^4}{[H_2O]^2} \right)$$

$E = 1,23 V - 0,059 V \cdot pH$

Für $pH = 7$ $E = +0,804 V$

→ Alle Metalle mit $E < 0,804 V$ sind unedler als H_2O / O_2 -Reaktion; d.h. sie korrodieren in sauerstoffhaltiger, neutraler Lösung und O_2 wird reduziert



Pourbaix oder Potential-pH-Diagramme

Elektrochemische Phasendiagramme

→ Existenzbereiche unterschiedlicher Verbindungen

Bild 106 (Abb. 2.7.1):
Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm für
Wasser bei 25 °C

30. Januar 2009

Potential über pH – elektrochemische Phasendiagramme

→ Existenzbereich unterschiedlicher Phasen

1) Diagramm für H_2O (→Bild 106)

(H_2O_2 , O_3 , OH , ...)

- Stabilitätsbereich I zwischen Linien (a) und (b)

- Oberhalb (a): $H_2O \rightarrow O_2 + 4 \cdot H^+ + 4 \cdot e^-$

(Unterhalb (a): $H_2O \leftarrow O_2 + 4 \cdot H^+ + 4 \cdot e^-$)

- Unterhalb (b): $2 \cdot e^- + 2 \cdot H^+ \rightarrow H_2$

(Oberhalb (b): $2 \cdot e^- + 2 \cdot H^+ \leftarrow H_2$)

Bild 108 (Abb. 2.7.2):
Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm für
Zink bei 25 °C

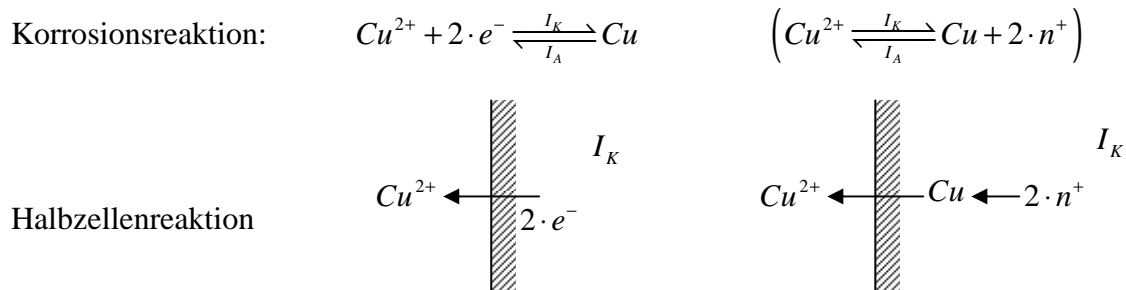
Bild 109 (Abb. 2.7.3):
Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm für
Kupfer bei 25 °C

Bild 107 (Abb. 2.7.4):
Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm für
Eisen bei 25 °C

II. Kinetik von Elektrodenreaktionen

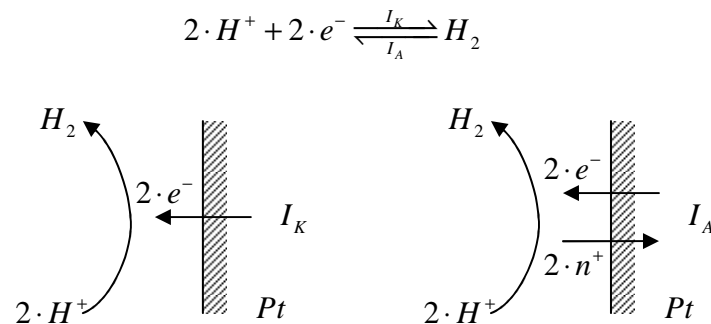
- Gleichgewicht (ΔE_0 , ΔG): infinitesimale Stoffumsätze
 - Unterbrechung des Stromflusses, Messung der EMK $\hat{=}$ Gleichgewichtselektrodenpotential
- Nichtgleichgewicht: Stoffumsatz und Stromfluss
 - Messung von Strom-Spannungskurven
 - ⇒ Korrosionsraten, Transportprozesse im Elektrolyten, Transportprozesse in Passivschichten

Bild 110:
2 Halbzellen H_2/H^+ und Cl_2/Cl^- & Elektrodenpotential über Stromstärke



$I_K \equiv$ kathodischer Strom, Abgabe von Elektronen von der Elektrode in die Lösung, Reduktionsstrom \Rightarrow Negatives Vorzeichen

$I_A \equiv$ anodischer Strom, Abgabe von Elektronen von der Lösung an die Elektrode, Oxidationsstrom \Rightarrow positives Vorzeichen



Thermodynamisches Gleichgewicht

Austauschstrom $I_A = I_K$ oder $I_A + I_K = 0$

⇒ Gleichgewichts-EMK

$E_0 = \Delta\varphi_0^I - \Delta\varphi_0^{II}$ $\Delta\varphi_0$ Gleichgewichtspotentiale der Halbzellen

Abweichung vom Gleichgewicht: $I = I_K + I_A \neq 0$

- Oxidationsreaktion: $I > 0$ $|I_A| > |I_K|$ $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 \cdot e^-$
- Reduktionsreaktion: $I < 0$ $|I_A| < |I_K|$ $2 \cdot e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu$

Statt Strom wird häufig Stromdichte i betrachtet: $i = \frac{I}{A}$

Problem: Fläche schwierig zu bestimmen

- ⇒ bei Stromfluss weicht
- $\Delta\varphi(i=0)$ von $\Delta\varphi_0(i=0)$ ab
 - $E(i=0)$ von $E_0(i=0)$ ab

III.1 Überspannung und Polarisationsspannung

Differenz des Halbzellenpotentials $\Delta\varphi(i=0)$ gegen Gleichgewichtspotential $\Delta\varphi_0(i=0)$

heißt Überspannung (overvoltage)

$$\eta = \Delta\varphi - \Delta\varphi_0$$

$$\eta > 0 \quad \Delta\varphi > \Delta\varphi_0 \quad \rightarrow \quad i \text{ positiv, anodischer Strom}$$

$$\eta < 0 \quad \Delta\varphi < \Delta\varphi_0 \quad \rightarrow \quad i \text{ negativ, kathodischer Strom}$$

$$\rightarrow \quad \eta \cdot i > 0$$

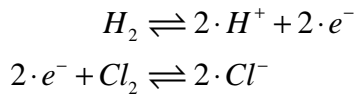
Differenz der Zellspannung $E(i=0)$ gegen Gleichgewichts-EMK $E_0(i=0)$ heißt

Polarisationsspannung oder Klemmenspannung

$$\text{Elektrolyse:} \quad E_{Kl} > E_0$$

$$\text{Galvanische Zelle} \quad E_{Kl} < E_0$$

Beispiel der Chlorknallgasreaktion (Standardbedingungen):



$$E_0 = \Delta\phi_{00}^{Cl_2/Cl^-} - \Delta\phi_{00}^{H^+/H_2} = 1,37 \text{ V}$$

$$E_{KI} = E_0 + \sum \eta = 1,37 \text{ V} + \eta_I + \eta_{II} \quad \rightarrow \text{Elektrolyse} \quad 2 \cdot HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$$

$$E_{KI} = E_0 + \sum \eta = 1,37 \text{ V} - \eta_I - \eta_{II} \quad \rightarrow \text{Galvanische Zelle} \quad H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 \cdot HCl$$

η : addiert strombedingte Verluste

Bild 111 (Bild 4.7):
Schem der Versuchsanordnung zur
Messung von Stromspannungskurven

Bild 112 (Abb. 4-5):
Strom-Potential- bzw. Strom-
Überspannungs-Charakteristik

III.2 Überspannungen

Elektrochemische Zelle addiert die Überspannungen

$\eta_A \equiv$ anodische Durchtrittsüberspannung oder Reaktionsüberspannung

$\eta_K \equiv$ kathodische Durchtrittsüberspannung oder Reaktionsüberspannung

$\eta_D \equiv$ Diffusionsüberspannung (Anode, Kathode) in Lösung, in Pissivschichten

→ Messung der Kinetik einer einzelnen Halbzelle

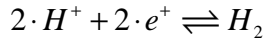
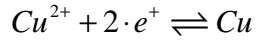
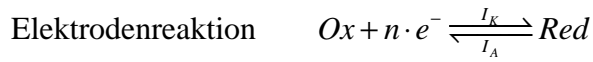
⇒ Dreielektrodengeometrie:

Arbeits- Referenz- Gegenelektrode	($\Delta\phi, i$) ($\Delta\phi, i = 0$) ($\Delta\phi, i$)	}	η	→ Stromdichte kann aus den Stromdichten i der Arbeits- und Gegenelektrode ermittelt werden
---	---	---	--------	--

Stichwörter: Galvanostaten, Potentiostaten

III.3 Kinetik einer Einfaelektrode (Halbzelle)

Durchtrittsüberspannung



$$V_{A(K)} = \frac{I_{A(K)}}{n \cdot F \cdot A} = \frac{i \cdot A(K)}{n \cdot F}$$

$$V_A = K_A \cdot [Red] \quad \text{mit } [e^-] = const.$$

$$V_K = K_K \cdot [Ox]$$

$$\rightarrow i_A = n \cdot F \cdot k_A \cdot [Red]$$

$$i_K = -n \cdot F \cdot k_K \cdot [Ox]$$

⇒ Änderung der Reaktionskonstanten k_A , k_K für Ladungstransfer unter Änderung der Überspannung (geändertes Feld über Elektrode zum Elektrolyten)

⇒ Änderung der Konzentrationen [Red], [Ox] und deren Veränderung mit Stromfluss (Diffusionsüberspannung)

03. Februar 2009

k_A und k_K als Funktion des Elektrodenpotentials, also von η

Einfluss Elektrodenpotential

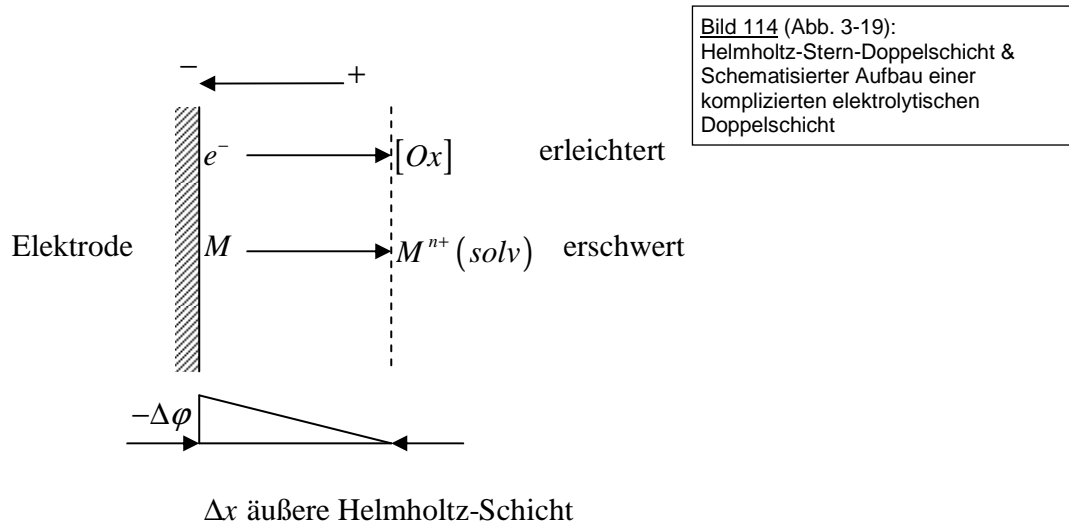
Aufladung der Elektrode (Potentialdifferenz) beeinflusst Ladungstransfer

$\Delta\varphi$ (Festkörper ↔ Elektrolyt) bedeutet Ausbildung elektrochemischer Doppelschicht

(Festkörper ↔ Elektrolyt)

→ elektrisches Feld über Doppelschicht (Phasengrenze)

$$E = -grad(\Delta\varphi) \quad (\text{linearisiert } E \approx -\frac{\Delta\varphi}{\Delta x})$$



⇒ Feldverteilung und Ladungstransfer ist abhängig von Form der elektrochemischen Doppelschicht und Position der Reaktanden bei Ladungstransfer

Bild 115:
Geschwindigkeitskonstanten für
Ladungstransfer
Durchtrittsüberspannung

Bild 116:
Ladungstransfer bei
Potentialdifferenzen

Bild 118:
„damit folgt für die
Aktivierungsenergien“

Bild 119:
„damit folgt für die Abhängigkeit der
kathodischen und anodischen
Teilstromdichten...“

Bild 117 (Fig 30.6 & 30.7 & 30.8):
When the transition state is very close
to the inner plane / outer plane /
located at an intermediate position

Bild 120 (Abb. 3.3.1 & 3.3.2):
Stromdichte-Spannungs-Kurven für
eine Einfeldelektrode & ... für
Einfeldelektrode mit
Durchtrittsüberspannung

06. Februar 2009

Butler-Volmer-Gleichung

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right\} \quad (3.6)$$

Interpretation der Butler-Volmer-Gleichung

- Gesamtkurve i Funktion von η . Überlagerung von zwei exponentieller i - η -Kurven
 Anodischer Zweig \rightarrow Oxidationsreaktion Loch-Transfer Elektrode \rightarrow Elektrolyt
 Kathodischer Zweig \rightarrow Reduktionsreaktion Elektronentransfer Elektrode \rightarrow Elektrolyt
- Symmetrisch für $\alpha = 0,5$ \Leftrightarrow Aktivierungsberg für Ladungstransfer ist in der Mitte von Anfangs- zu Endzustand
 \Leftrightarrow kathodische und anodische Ladungstransfers sind gleich vom Potentialsabfall beeinflusst
- bei $\eta = 0$ (d.h. $\Delta\varphi = \Delta\varphi_0$) Potential beim thermodynamischen Gleichgewichtspotential ist $i_{kathod.} = -i_{anod.} = |i_0|$ Austauschstromdichte
- Austauschstromdichte i_0 ist beeinflusst durch katalytische Aktivität der Oberfläche (aus Gl. 3.4 und 3.5 folg für i_0)

$$i_K = -i_0 = -n \cdot F \cdot k_K^0 \cdot c_{OX} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{0,K}^\ddagger - \overbrace{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \Delta\varphi_0}^{=0}}{R \cdot T}\right)$$

$$i_A = i_0 = n \cdot F \cdot k_K^0 \cdot c_{Red} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{0,A}^\ddagger - \overbrace{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \Delta\varphi_0}^{=0}}{R \cdot T}\right)$$

\rightarrow dominiert durch $\Delta G_0^\ddagger \equiv$ Aktivierungsenergie für Ladungstransfer

$\Leftrightarrow i_0$ bestimmt die Steilheit der i - η Kurve

Grenzwerte der Butler-Volmer-Gleichung

- Für η sehr klein ($< 0,01 V$) folgt:

$$\left(e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \dots \approx 1 + x \right)$$

$$i = i_0 \left[1 + \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta - 1 + \frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right]$$

$$= i_0 \cdot \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta = R_p \cdot \eta$$

$R_p \equiv$ Polarisationswiderstand

Beschreibt linearen Bereich von $i - \eta \rightarrow$ Steigung ergibt $i_0 \cdot n$

- $|\eta|$ größer als $0,1 V$, dann ist ein Term von Gleichung 3.6 vernachlässigbar

$$i_k = -i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad \text{mit } \eta < 0$$

$$i_A = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \right] \quad \text{mit } \eta > 0$$

$$|i| = |i_0| \cdot \left[\exp\left(\frac{1}{b_{K/A}} \cdot |\eta|\right) \right] \quad \text{mit } b'_K = \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot n \cdot F} \text{ bzw. } b'_A = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F}$$

Daraus folgt:

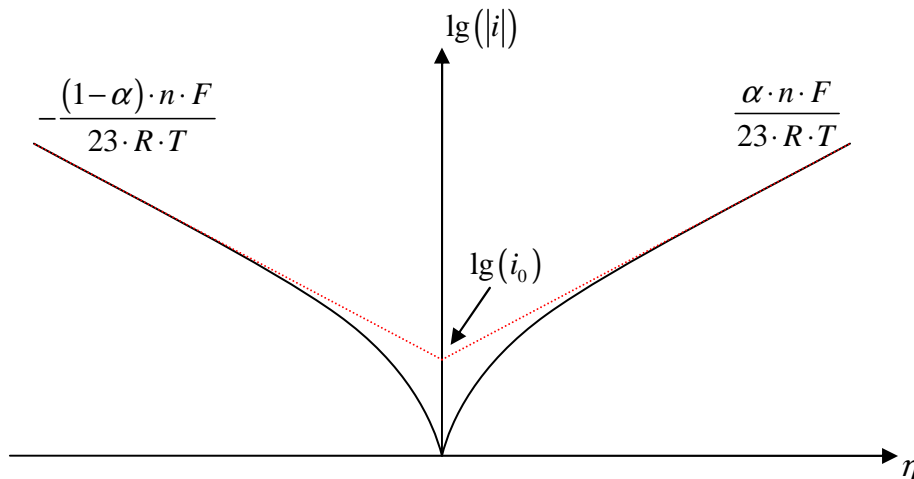
$$\lg(|i|) = \lg(|i_0|) + \frac{1}{b} \cdot |\eta|$$

$$\rightarrow |\eta| = -b \cdot \lg(|i_0|) + b \cdot \lg(|i|)$$

$$|\eta| = a + b \cdot \lg(|i|)$$

Tafel-Gleichung (3.7)

Tafel-Gleichung, Tafel-Geraden



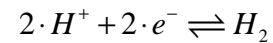
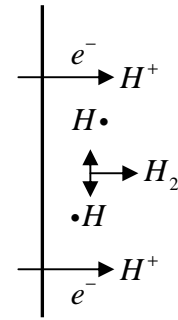
III.4 Reaktionsüberspannung

Mehrelektronentransferreaktion

⇒ Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

- muss nicht Durchtrittsreaktion sein
 - Geschwindigkeitsbestimmender Schritt enthält weniger Ladungen als Bruttoreaktion
- α, η, i_0 unterschiedlich für Reduktions- und

Oxidationsreaktion

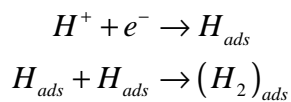


Beispiele für komplexe Ladungstransferreaktionen

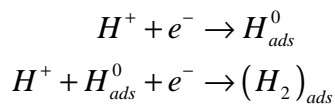
1. H^+ / H_2

Bruttoreaktion:

a) Volmer-Tafel-Mechanismus



b) Volmer-Heyrowski-Mechanismus



2. O_2 / H_2O Redoxreaktion

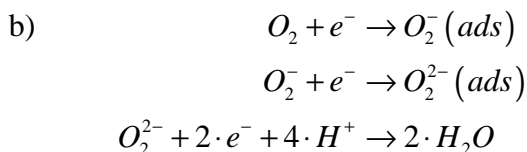
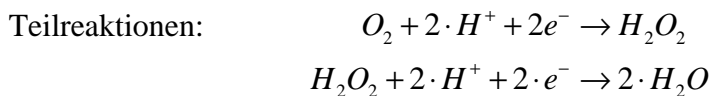
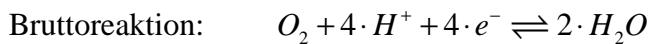


Bild 121 (Fig. 18.6):
Schematic representation of possible steps in the hydrogen reduction reaction & Volmer-Tafel & Volmer-Heyrowski

Bild 122 (Bild 5.17 & Abb. 4-28):
Einfaches Schema des Übergangs von Metallkationen & Schematische Darstellung der Elementarschritte bei der Metallabscheidung

III.4 Korrosionsraten ableiten von Polarisationskurven

- Ablauf der Korrosionsreaktion ist bestimmt durch Größe des kathodischen und anodischen Teilschritts

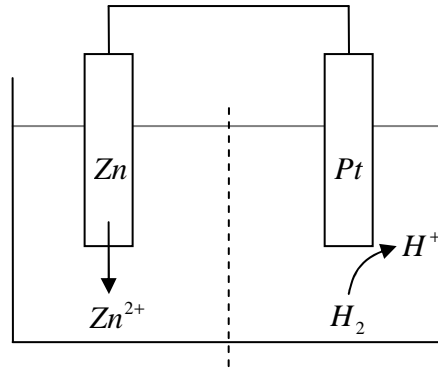
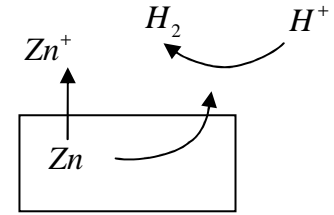
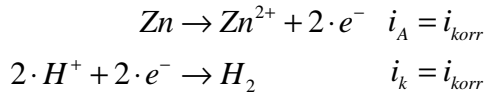
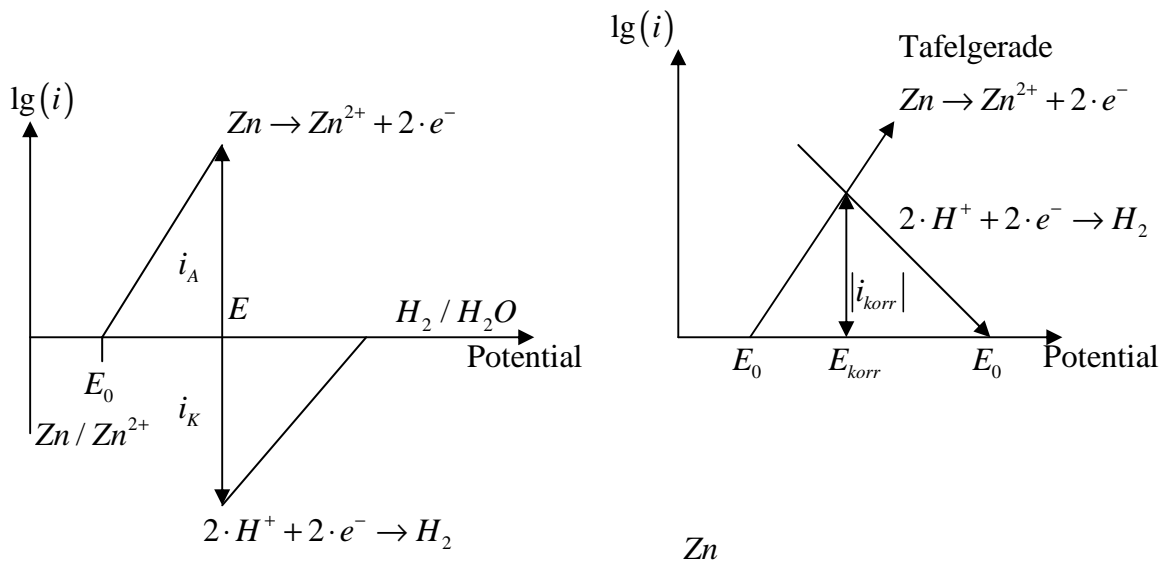


Bild 113:
Summenstrom-Spannungskurven



III.5 Transportbegrenzungen (Diffusionsüberspannung)

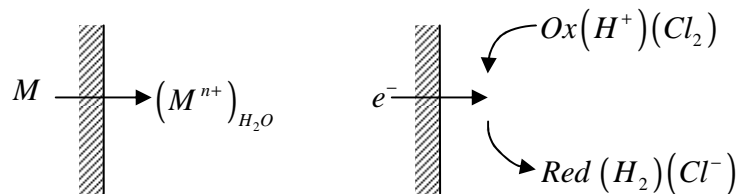
- Begrenzung durch Transportprozesse ergibt Diffusionsüberspannung η_D

$$\underbrace{\eta_G}_{\text{Gesamt}} = \underbrace{\eta_{DT}}_{\text{Druchtritt}} + \underbrace{\eta_D}_{\text{Diffusion}}$$

Mögliche Begrenzungen

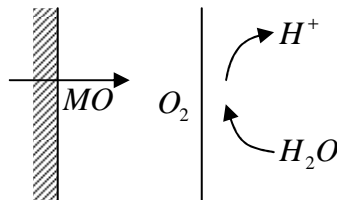
- Transport der Reaktanden im Elektrolyten

Mechanismus: Diffusion



- Transport von Reaktanden in Passivschichten

Mechanismus: Diffusion, Migration



Diffusionsüberspannung

- Butler-Volmer-Gleichung im anodischen Bereich

$$i = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \cdot \frac{c(i)}{c_0}$$

$$\eta = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \left\{ \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) + \ln\left(\frac{c_0}{c(i)}\right) \right\} = \eta_{DT} + \eta_D$$

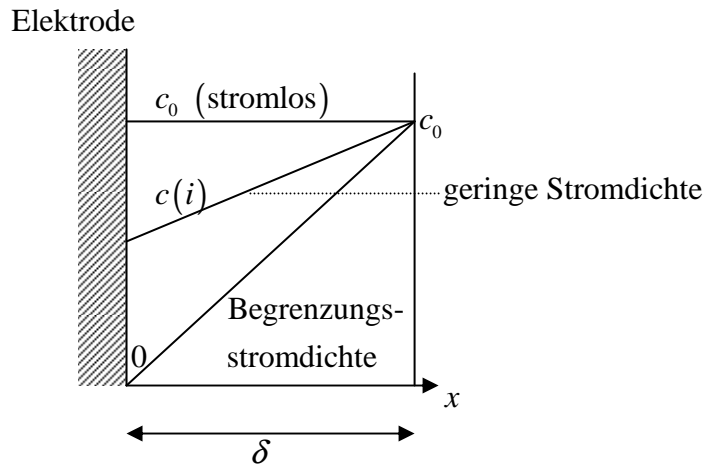
Bei Stromfluss ist i an der Elektrodenoberfläche abhängig von:

→ Transportbegrenzung $c = f(i)$

Transport im Elektrolyten

- Diffusion ($10^{-4} - 10^{-3} \text{ m}$)
- Konvektion (Rühren, Strömen)
(Diffusionsgrenzschicht: $> 10^{-6} \text{ m}$)
- Migration (Passivschichten, verd. Elektrolyte), Transport durch elektrische Felder

Bild 123 (Abb. 4-11 & Fig. 18.8): Interferogramm der kathodischen Diffusionsschicht & For hydrogen reduction, schematic representation of the H^+ distribution



Halbzellenpotential im Gleichgewicht

$$\Delta\varphi_0 = \Delta\varphi_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln(c_0)$$

Nernst'sche Gleichung

$$\Delta\varphi(i) = \Delta\varphi_{00} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c(i)}{c_0}\right)$$

→ Diffusionsüberspannung η_D

$$\eta_D = \Delta\varphi(i) - \Delta\varphi_0 = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{c(i)}{c_0}\right) \tag{5.1}$$

$c(i)$ an Oberfläche ist gegeben durch 1. Fick'sches Gesetz:

$$j = \frac{dc}{dt} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{Teilchenstrom zur Oberfläche}$$

$$i = n \cdot F \cdot j$$

$$\rightarrow i = -n \cdot F \cdot D \cdot \frac{dc}{dx} = -n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0 - c(i)}{\delta} \tag{A}$$

Bei maximalem Strom i_{gr} (Diffusionsstrom) geht $c(i) \rightarrow 0$

$$i_{gr} = -n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0}{\delta} \tag{5.2}$$

Mit den Gleichungen A und 5.2 ergibt sich

$$\frac{i}{i_{gr}} = \frac{c_0 - c(i)}{c_0} = 1 - \frac{c(i)}{c_0}$$

Und mit Gleichung 5.1 folgt:

$$\frac{i}{i_{gr}} = 1 - \exp\left(\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_D\right)$$

$$\eta_D = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(1 - \frac{i}{i_{gr}}\right)$$

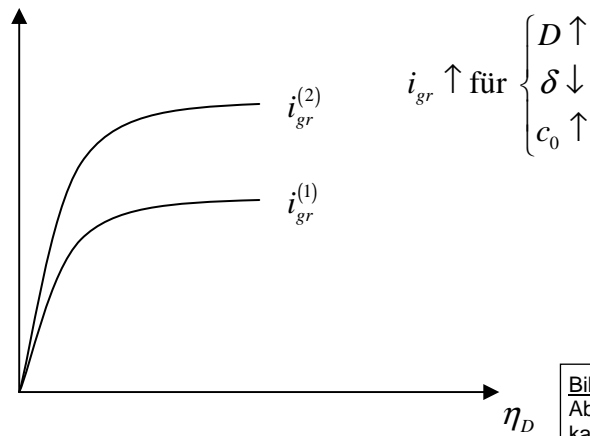
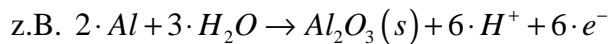


Bild 124 (Abb. 4-13):
Abhängigkeit der normierten
kathodischen Stromdichte &
Experimentelle Strom-Spannungs-
Kurve bei Überlagerung

III.6 Passivschichten

Bildung unlöslicher Schichten (Oxide) auf metallischen Substraten.



wichtige Metalle mit Passivoxiden: *Cr*, *Fe*, *Ni*, *Ti* und Legierungen (Zusatzstoffe)

typisches $i - \eta$ -Verhalten

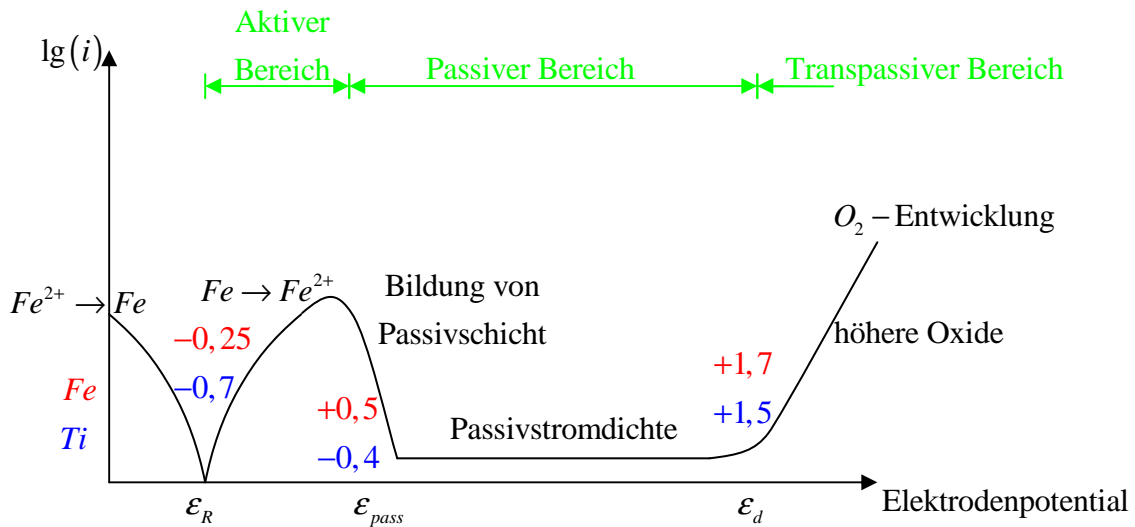


Bild 125 (Figure 18.12): Schematic polarization curve for a metal that displays an active-passive transition

Reaktionen an Passivschichten

- Stromtransport i_p bestimmt durch Eigenschaften der Passivschicht
 - Permeabilität: poröse Schichten mit verminderter Diffusion (i ist kleiner als im freien Elektrolyten, Größe i bestimmt durch Anteil der Poren)
 - Diffusion: Transport von Elektronen als auch Ionen

Bild 127: Transport in Lösung, Gasphase & Transport von Ionen in Passivschicht

Zwei denkbare Wachstumsmodelle:

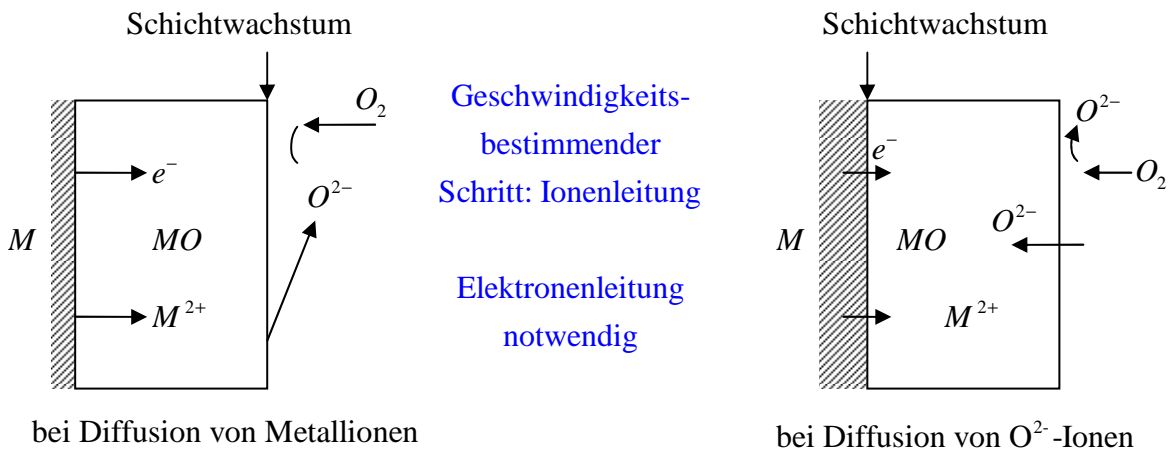


Bild 126 (Abb. 7-1): Zur Phasengrenze Metall/Kationen leitender Festelektrolyt & Transportmechanismen Ionen & Elektronen

Diffusion der Ionen ist Geschwindigkeitsbestimmender Schritt (Ionen oder Fehlstellendiffusion) → 1. Fick'sche Gesetz

$$\frac{dV}{dt} = -D_V \cdot \frac{dV}{dx} = -D_V \cdot \frac{V_{\text{Oberfläche}} - V_{\text{Grenzfläche}}}{\Delta x}$$

Fehlstellenkonzentration: $V_{\text{Oberfläche}} = k \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ Fehlstellenbildung
 $V_{\text{Grenzfläche}} = 0$ da p_{O_2} klein

$$\frac{dV}{dx} = \frac{\Delta V}{\Delta x} = -\frac{1}{S} \cdot \frac{d(\Delta x)}{dt}$$

10. Februar 2009

- Wachstum der Oxidschicht: Bestimmt durch Diffusion von Ionen (Ionen- oder Fehlstellendiffusion)

→ Fick'sches Gesetz

$$\frac{d[V]}{dt} = -D_V \cdot \frac{dV}{dx} = -D_V \cdot \frac{[V]_{\text{Oberfläche}} - [V]_{\text{Grenzfläche}}}{\Delta x}$$

$[V]_{\text{OF/GF}} = k \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ Fehlstellenbildung

→ $[V]_{\text{Oberfläche}}$ groß, da p_{O_2} , $[V]_{\text{Grenzfläche}} \rightarrow 0$, da $p_{O_2} \rightarrow 0$

Mit $\frac{d[V]}{dt} = -\frac{d[M^{n+}]}{dt} = -S \cdot \frac{d(\Delta x)}{dt}$

Mit S Proportionalitätskonstante für Umrechnung $\frac{d[M^{n+}]}{dt} \rightarrow \frac{d(\Delta x)}{dt}$

→ $\Delta x \cdot d(\Delta x) = S \cdot D_V \cdot [V]_{\text{Oberfläche}} \cdot dt$

Und nach Interpretation mit $x = 0$ für $t = 0$

$$(\Delta x)^2 = 2 \cdot S \cdot D_V \cdot [V]_{\text{Oberfläche}} \cdot t = k \cdot t$$

Parabolisches Wachstumsgesetz Δx vs. t (*Fe, Cu, Co, Ni, Zn*)

Bild 127 (Abb. 7.4.1 & 18.25):
 Verlauf der Fehlstellenkonzentration in einer Oxidphase, die im Gleichgewicht mit ihrem Metall und ihrer Gasphase steht (nach C. Wagner) & Oxidation film growth curves

- Einflussgrößen:
- D_V wird größer für größere Ionendefektkonzentration
Legierungselemente
 - $[V]_{OF}$ Thermodynamik und Kinetik der Defektbildung an der
Oberfläche

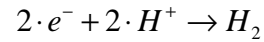
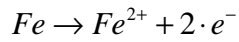
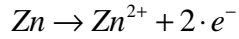
Andere Wachstumsgesetze:

$\Delta x = k \cdot t$ lineare WT-Gesetze (poröse Schichten: Ta, Zr)

$\Delta x = S \cdot \lg(k \cdot t)$ logarithmisch (dünne, kompakte Schichten)

IV Korrosionsformen und (V Korrosionsschutz)

IV.1 Korrosion in saurer Lösung (Säurekorrosion)

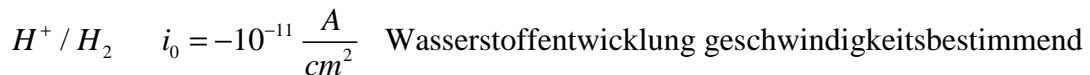
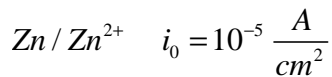
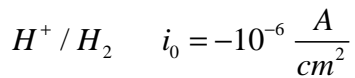
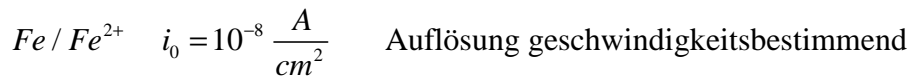


Korrosionspotential ist gegeben durch Überlagerung der anodischen (Metalloxidation) und kathodischen (Wasserstoff-Reduktion) Strom-Spannungs-Kurve.

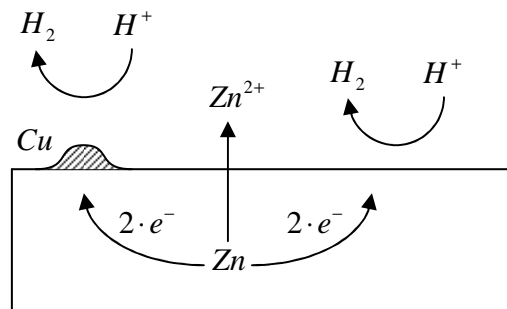
→ ϵ_R Korrosionsmischpotential (zwischen $E(\text{H}^+ / \text{H}_2)$ und $E(\text{M} / \text{M}^{n+})$)

i_{korrr} Korrosionsstromdichte

- Vergleich der Durchtrittsüberspannungen, Austauschstromdichte



- Einfluss von Lokalelementen: Kontaktmetalle auf korrodierendem Metall



Einfluss von Inhibitoren (Adsorbate auf Metall)

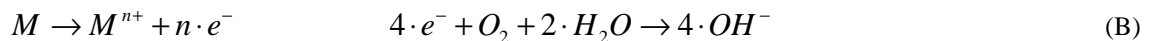
Durch Adsorption auf Metall-Oberfläche Korrosion reduzieren

Erniedrigt Korrosionsrate: - H₂-Entwicklung
- Metallauflösung (Solvation)

Bild ??? (Fig. 11.9 & 11.5 & 11.6):
A metal can corrode (a) by a heterogeneous mechanism ... or (b) by a homogeneous one... & Even without copper strips, copper will deposit on a zinc bar... & The hydrogen-evolution reaction can be the electronation reaction...

IV.2 Korrosion in neutraler bis alkalischer Lösung

(„Sauerstoffkorrosion“, „Laugenkorrosion“)



(B) ist diffusionsbesimmt, gegeben durch (niedriger) O₂-Konzentration in Lösung

Korrosionsschutz: Entfernen des O₂ aus Lösung

- chemisch: SO₃²⁻, N₂H₄
- physikalische: Entgasen, „Aussalzen“

Bild 128
Stromdichte über Elektrodenpotential & 2x Abtragungsrate über Sauerstoffgehalt

Freitag, der 13. Februar 2009

Passivität

- Bildung von Passivschicht
- Thermodynamik → Pourbaix-Diagramm → Oxidbildung
- Kinetik definiert Bildung unterschiedliche Oxide/Hydroxide in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Werkstoffs
- Passivschichtbildung hängt auch von der kathodischen Gegenreaktion ab
 - a) O₂-Reaktion → Bildung passiver Oxidschichten,

$i_{korr} \hat{=} i_{pass}$: klein

b) H⁺-Reaktion → aktive Auflösung, i_{korr} groß

- Einfluss auf Passivität:
 - Legierungselemente: typisch Cr, Ni in Fe-Legierungen (Stähle)

Bild 129 (Abb. 4.8.1):
Korrosionsgeschwindigkeit von Aluminium und Zink & Evans-Diagramm für zwei Fälle

- chemische Zusätze:
 - Oxidationsmittel, „Passivatoren“, z.B. CrO_4^{2-} , NO_2^-
 - „Inhibitoren“, PO_4^{3-} , chemische Passivschichtenbildner $\rightarrow Fe_3(PO_4)_2$
- amorphe, glasartige Metallschichten, Ergebnisse unklar

Bild 130 (Abb. 4.9.4 & 10.20 & 10.21):
Polarisationsverhalten von Eisen-Chrom-Legierungen & Chromgehalt der Metalloberfläche und des Passivoxids von FeCr-Legierungen & Zusammensetzung des Inneren einer austenitischen Legierung

IV.5 Korrosionsarten

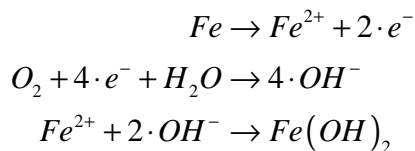
Gleichmäßige Flächenkorrosion

\rightarrow nur zu erwarten bei homogenen Oberflächen

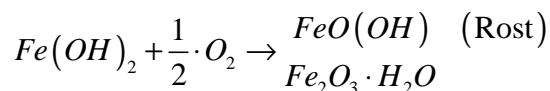
- langsam bei Passivbildung
- typische Beispiele: homogene Rostbildung auf $Fe \rightarrow FeO(OH)$

Anlaufen von $Ag \rightarrow Ag_2S$

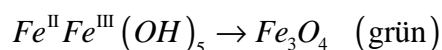
Mechanismus der Rostbildung



Bei O_2 Überschuss:



Bei O_2 Unterschuss



Interkristalline Korrosion

Cr – Ni -Stähle,

polykristalline Werkstoff, Ausscheidung von $Cr_{23}C_6$ an Korngrenzen

→ Verarmungsrandschicht an *Cr* im Bereich der Korngrenzen

→ Erhöhung der Korrosionstendenz

- Lösung:
- Temperbehandlung zur Auflösung von $Cr_{23}C_6$ ($1050\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 - Zulegierung anderer Metalle mit höheren Tendenz zur Carbidbildung (*Nb, Ti, Ta*)

Bild 131 (Bild 13.1a & Fig. 18.18):
Das Erscheinungsbild der interkristallinen Korrosion & Schematic illustration of chromium carbide particles

Bild 132 (Abb. 5.7.1):
Transkristalline und Interkristalline Spannungsrisskorrosion

Bild 133 (Bilde 15.3 & 15.12 & 16.27):
Transkristalline und interkristalline Spannungsrisskorrosion & Das elektrochemische Modell der Spannungsrisskorrosion & Das Modell des Adsorptions-Spröbruchmechanismus

Spannungsrisskorrosion

Überlagerung von elektrochemischer und mechanischer Belastung

→ Interkristalline oder transkristalline Korrosion mit Ausbreitungsrichtung des Risses

senkrecht zur Zugspannung

⇒ Zugspannung reduziert Bindungskräfte der Atome zueinander

→ Erhöhung des chemischen Potentials

→ Erhöhung der Korrosionstendenz

⇒ Einfluss der Adsorbate aus Elektrolytlösung,

Bindung des Adsorbat stabilisiert Metall-, „dangling bonds“,

bisher mechanisch nicht gut verstanden

Spaltkorrosion

- Tendenz zur Korrosion im Spalt (unzugängliche Bereiche)

Konzentrationsgradienten (O_2) an unzugänglichen Stellen

Bild 134 (Figure 18.16):
Schematic illustration of the mechanism of crevice corrosion between two riveted sheets

Ungleichmäßige Korrosion

- Entstehung durch Lokalelemente auf Werkstoffen durch eingebaute Inhomogenitäten:
 - Konzentrationsunterschiede
 - Inhomogene Zusammensetzungen
 - Transport Inhomogenitäten

Bild 135 (Abb. 4-39 & Fig. 11.24 & Fig. 11.26):
Eisenkorrosion durch Luftsauerstoff an einer schadhaften Stelle der Oxidschicht & As the availability of oxygen varies on a metal, metal dissolution takes place at oxygen-starved areas & The concentration of

Legierungskorrosion

Bei Werkstoffen mit fein verteilten unterschiedlichen Materialien (Legierungen, Ausscheidungen) können die Bestandteile unterschiedliche Tendenzen zur Korrosion haben.

Selektive Korrosion

Typisch: Ein leicht und ein schwer korrosionsfähiges Material

Messing: $ZnCu$ selektive Auflösung von Zn
→ poröse Cu -Schichten mit schlechten mechanischen Eigenschaften

Bild 137 (Bild 8.14a-d, 8.20, 8.21a-d):
Die Ausbildung einer zerklüfteten Oberfläche und einer feinkristallinen Deckschicht im Verlaufe der selektiven Korrosion & TEM-Aufnahme einer Folie aus $Cu-15Pd$ & Modell der Ausbildung einer porigen Edelmetallsicht

Tropfenkorrosion

Kein Text

Bild 136 (Bild 12.12a-c):
Schemaskizze dreier möglicher Startvorgänge des Lochfraßes

VI Korrosionsschutz

Kathodischer Korrosionsschutz

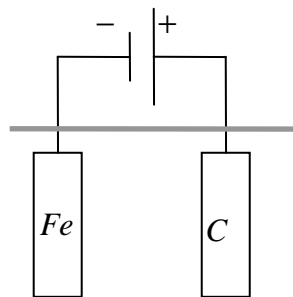
Potential des Werkstoffs unterhalb (negativer) als Oxidationspotential

$$E = E_0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

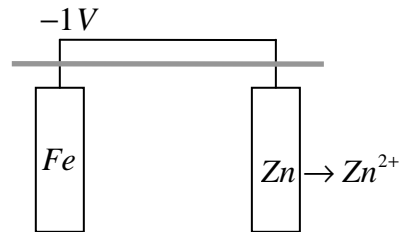
$E^W > E \rightarrow$ Korrosion

$E^W < E \rightarrow$ Immunität (kathodischer Schutz vor Korrosion)

Benutzung von Gleichspannungsquellen



a) Benutzung von Gleichspannungsquellen



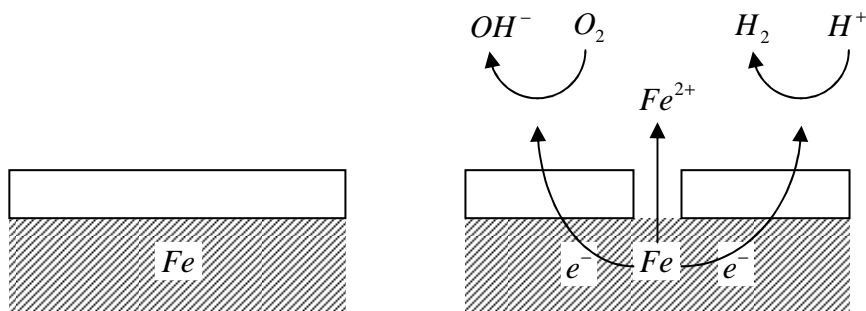
b) von Opferanoden

Galvanische Überzüge (Metallschichten)

→ Überzug von unedlen Metallen (Verzinken)

→ Überzug von edlen Metallen $E(M / M^+)$ groß (Vergolden, Versilbern)

Bild 138 (Fig. 18.22 & 18.23): Cathodic protection of an underground pipeline and an underground tank & Galvanic protection of steel



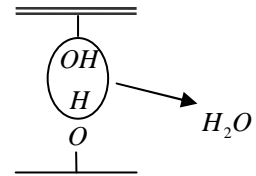
Inhibitorschichten

Veränderung der Korrosion durch Erniedrigung der Austauschstromdichte

- Adsorbate (kein guter Korrosionsschutz)
- Polymerschichten

Voraussetzungen: - gute Haftung mit Unterlage
- dichte Schicht

⇒ mehrere Schichten: - Grundierung: gute Haftung zum Metall +
Korrosionsschutzpigmente
Blei-Mennige (Pb_3O_4), $ZnCrO_4$
- Epoxid-Phenolharze, Polyester, Polyurethane



Anorganische Schutzschichten

- Glasuren, Email → aufgeschmolzene Silikate
- anodisch erzeugte Schutzschichten → Oxide
- Me-Phosphate, -Chromate, -Oxalate
- Schwerlösliche und anorganische Verbindungen (Keramiken)
- Beschichtung mittels
CVP
PVD
 $TiN, TiC, TiB_2, C, BN, SiC$