

Philipps-Universität Marburg

06.07.1999

Fachbereich Chemie

Übungen im Experimentalvortrag für Studierende des Lehramtes

SS 1999

Leitung: Prof. Dr .Perst

Dr. Butenuth

Dr .Gertner

Schriftliche Ausarbeitung des Experimentalvortrages

zum Thema

Korrosion und Korrosionsschutz

Thomas Nassauer

Karlshofstr. 6

35232 Allendorf/H.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I Korrosion	2
I.1 Allgemeines	2
I.2 Korrosion von Eisen (Der Rostvorgang)	4
I.3 Lokalelement	11
I.4 Kontaktkorrosion	13
II Korrosionsschutz	15
II.1 Passiver Korrosionsschutz	16
11.2 Aktiver Korrosionsschutz	19
11.2.1 Eingriff in den elektrochemischen Vorgang	19
11.2.2 Entfernung der angreifenden Stoffe	21

I Korrosion

1.1 Allgemeines

Das Phänomen der Korrosion ist im Volksmund weitgehend unter dem Begriff des "Rostens" bekannt. Daß sich hinter diesem Begriff aber weit mehr verbirgt, als das "Rosten von Eisen", soll an den folgenden Definitionen verdeutlicht werden.

Der Begriff Korrosion kommt aus dem Lateinischen und bedeutet in der Übersetzung zernagen, zerfressen. Eine allgemeine Definition für Korrosion könnte man wie folgt formulieren: "Korrosion ist eine qualitätsmindernde Veränderung bei Werkstoffen durch Reaktionen mit ihrer Umgebung, die bis zur vollständigen Zerstörung der Werkstoffe führen kann." Man sieht an dieser Definition, daß der Begriff Korrosion sich auf weit mehr Begebenheiten bezieht, als auf das Rosten von Eisen. Der allgemeine Charakter dieser Definition wird dadurch deutlich, daß weder auf die Zusammensetzung der Werkstoffe, noch auf die Art der Reaktionen, welche mit der Umwelt durchgeführt werden, eingegangen wird.

In der DIN 50900 heißt es: "Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umwelt, die den Werkstoff meßbar verändert und die Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems beeinträchtigen kann." Diese Definition ist sehr viel spezifischer und bezieht sich nur auf Metalle.

Nachdem nun der Begriff Korrosion genau definiert wurde, möchte ich auf die Geschichte der Korrosion etwas näher eingehen. In der Antike erkannte man bereits den Zusammenhang zwischen der Verunreinigung der Luft und der Korrosion von Bronzestatuen. Im 13. Jahrhundert wurden dann Gesetze zur Reinhaltung von Luft, Wasser und Boden erlassen. Später im 18. Jahrhundert befaßte man sich erstmals wissenschaftlich mit dem Problem der Korrosion und es kam zu ersten Veröffentlichungen zur Korrosion von Metallobjekten. Durch die industrielle Revolution wurden die Schadstoffbelastungen der Luft immer stärker, so daß die Luftreinhaltegesetze verschärft werden mußten. Um 1850 wurde in England mit der systematischen Untersuchung von Bronzedenkmälern begonnen. Wenige Jahre später wurde in Berlin im Jahre 1863 die Patinakommission gegründet, die sich mit der Ursachenforschung und der Entwicklung von Schutzmaßnahmen gegen Korrosion

beschäftigte. 1970 wurde in Deutschland die Korrosion erstmals durch moderne analytische Methoden erforscht. Die Ergebnisse dieser Forschung bildeten die Grundlage zur Restauration mittelalterlicher Bronzeskulpturen.

Daß es sich bei der Korrosion um weit mehr handelt, als um den Rostvorgang, hatte ich bereits am Anfang erwähnt. Im Folgenden möchte ich nun die einzelnen Teilbereiche vorstellen, in die sich die Korrosion einteilen läßt. Gleichzeitig werden die Faktoren genannt, durch welche die einzelnen Korrosionsbereiche hervorgerufen werden.

Bei einem Teilbereich handelt es sich um die physikalische Korrosion, sie wird hervorgerufen durch Wärme, Frost, starke Temperaturwechsel, Wasser und Wind. Die biologische Korrosion, ein weiterer Teilbereich, wird durch Mikroorganismen, Algen, Pilzen, Moose und Insekten verursacht. Der dritte Teilbereich der Korrosion ist die chemische Korrosion. Diese wird durch Lösemittel, Säuren, Basen, Gase und Salzschnmelzen verursacht. Auf den vierten Korrosionsbereich möchte ich etwas näher eingehen, da dieser ein Hauptbestandteil meines Vortrages bildet.

Die elektrochemische Korrosion

Als Charakteristika der elektrochemischen Korrosion lassen sich folgende formulieren:

Sie spielt sich meistens in wäßrigen Elektrolyten ab und besteht aus mindestens zwei untereinander abhängigen Elektrodenreaktionen. Diese sind aber durch die Elektronenleitfähigkeit des Elektrolyten und die Elektronenleitfähigkeit der Metalle räumlich voneinander trennbar. Die bei der elektrochemischen Korrosion ablaufenden Reaktionen lassen sich in zwei Bereiche einteilen. Bei der ersten Teilreaktion handelt es sich um die anodische Oxidation:



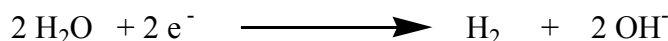
Hier werden die Metallatome zu Metallionen oxidiert.

Den zweiten Teil der ablaufenden Reaktionen bildet die kathodische Reduktion. Diese Reaktion ist aber von dem die elektrochemische Korrosion umgebenden Milieu abhängig. Handelt es sich bei diesem um ein neutral bis schwach alkalisches Umfeld, so findet folgende Reaktion statt:



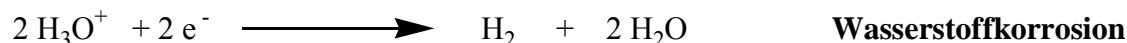
Der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff wird unter Aufnahme von Elektronen und der Gegenwart von Wasser zu Hydroxidionen reduziert. Dieser Vorgang wird als Sauerstoffkorrosion bezeichnet.

Liegt in dem neutral bis schwach alkalischen Milieu ein Sauerstoffmangel vor, so findet folgende Reaktion statt:



Der Wasserstoff im Wassermolekül wird unter Aufnahme von zwei Elektronen zu elementarem Wasserstoff reduziert, des weiteren entstehen Hydroxidionen.

Liegt bei der elektrochemischen Korrosion ein saures Milieu vor, so verläuft die Reaktion wieder anders.



Hier wird ein Hydroniumion unter Aufnahme von zwei Elektronen zu elementarem Wasserstoff reduziert, als weiteres Produkt entsteht Wasser. Diese Teilreaktion wird als Wasserstoffkorrosion bezeichnet.

1.2 Korrosion von Eisen (Der Rostvorgang)

Dieses Kapitel befaßt sich mit der Korrosion von Eisen, im Volksmund "Rostvorgang" genannt. Um nun zu untersuchen, ob es sich beim Rostvorgang um Wasserstoff- oder Sauerstoffkorrosion handelt, soll folgender Versuch dienen.

Versuch 1: Der Rostvorgang

Chemikalien: Eisenpulver, Natriumchlorid, Wasser, Tinte oder Methylenblau

Geräte: Filterpapier Nr.: 7650, Demonstrationsreagenzglas, durchbohrter Stopfen, Dreiwegehahn, Gummi-/PVC-Schlauch, 2 Pipetten, Petrischale, 50 ml Becherglas, Glasstab, Spatel, 1 Stange, 1 Stativplatte, 1 Klammer (groß), 1 Doppelmuffe

Dauer des Versuches: 2 -3 Minuten

Versuchsdurchführung:

Auf einen Papierfilter, der so gefaltet wird, daß er eine möglichst flache Oberfläche bietet, wird etwas Eisenpulver aufgebracht. So erhält man eine größtmögliche Oberfläche des Eisens. Man schiebt das Filterpapier nun in das Demonstrationsreagenzglas, welches unbedingt gerade ausgerichtet sein sollte. Danach gibt man mit einer Pipette genügend der gesättigten Natriumchlorid-lösung auf das Filterpapier. Es muß aber auch noch genügend Sauerstoff auf des Eisenpulver einwirken können. Man verschließt nun das Demonstrationsreagenzglas mit dem durchbohrten Stopfen, in das der Dreiwegehahn eingeführt wurde. Der Dreiwegehahn wird zunächst offen gelassen. An das eine Ende des Dreiwegehahns befestigt man mit Hilfe des Gummi-/PVC-Schlauchs eine Pipette mit möglichst langem und dünnem Kapillar. Nachdem das Reagenzglas geschlossen wurde, taucht man das Kapillar bei noch geöffnetem Hahn in eine Petrischale, die bis zum Rand mit Wasser gefüllt ist, welches mit Tinte angefärbt ist. Hierbei darf das Kapillar den Boden der Petrischale nicht berühren. Nun wartet man, bis sich die kapillare Hebung im Gleichgewichtszustand im Kapillar eingestellt hat, und schließt dann vorsichtig den Dreiwegehahn.

Beobachtung:

Zum einen beobachtet man eine Verfärbung des Eisenpulvers von grau nach braun. Zum anderen kann man nach kurzer Zeit beobachten, wie die Höhe der Wassersäule im Kapillar ansteigt. Dieser Anstieg resultiert auf einer Druckminderung, die durch den Verbrauch des Sauerstoffes beim Rostvorgang hervorgerufen wird.

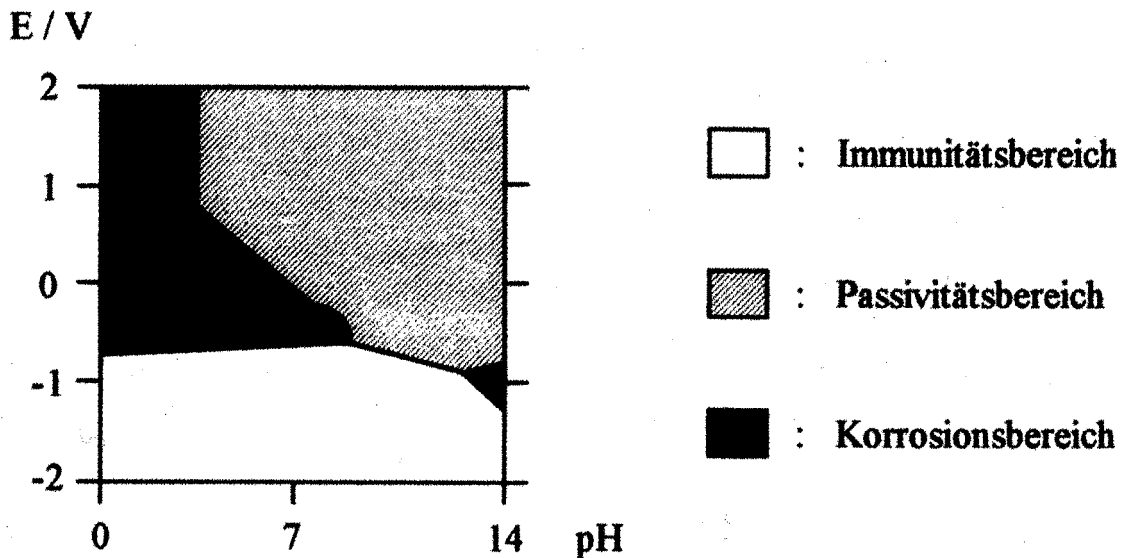
Auswertung:

Aufgrund der großen Oberfläche des Eisens schreitet der Rostvorgang relativ schnell fort. Die Tatsache, daß der Flüssigkeitspegel im Kapillarrohr steigt ist auf einen Unterdruck, der im Reagenzglas entstanden ist zu erklären. Dieser Unterdruck resultiert aus dem Verbrauch des im System vorhandenen Sauerstoffes. Also handelt es sich beim Rostvorgang um den Typ einer Sauerstoffkorrosion.

Die sich dabei abspielenden Reaktionen werden im folgenden besprochen.

Zunächst möchte ich auf das Korrosionsverhalten von Eisen eingehen und dies an einem Potential-Diagramm, dem sog. Pourbaix-Diagramm, veranschaulichen (siehe Diagramm I). In diesem Korrosionsdiagramm ist das Redoxpotential des Eisens in Abhängigkeit vom pH-Wert des umgebenden Elektrolyten aufgetragen. Man kann diesem Diagramm nun entnehmen, in welchen Bereichen sich Eisen immun, passiv oder korrosiv verhält. Es handelt sich bei dieser Darstellung um thermodynamische Stabilitätsgrenzen, die jedoch durch kinetische Hemmungserscheinungen verschoben sein können.

Diagramm I



Korrosionsdiagramm von Eisen

Der Immunitätsbereich des Eisens, in dem das Metall vollkommen korrosionsbeständig ist, ist im Diagramm weiß dargestellt. Er liegt bei negativen Redoxpotentialen kleiner ca. -1,1 V und ist fast unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten.

Der größte Korrosionsbereich befindet sich bei einem pH-Wert ≤ 8 und einem Redoxpotential $\geq -0,6$ V. Der Korrosionsbereich in stark alkalischen Lösungen bei $\text{pH} > 12,5$ und $E = -1$ V resultiert aus der Bildung von Ferraten(VI) FeO_4^{2-} , während in weniger stark alkalischen Lösungen Passivität durch Bildung einer dünnen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht aus dem Eisen und im Wasser gelösten Sauerstoff eintritt. Eine Erhöhung des Redoxpotentials auf ca. $E > 0,9$ V bewirkt gleichzeitig eine Vergrößerung des Passivitätsbereiches auf einen pH-Wert von etwa 2 bis 3. In diesem Passivitätsbereich ist das Eisen durch Desaktivierungsreaktionen des Elektrolyten mit der Metalloberfläche ebenfalls vor einem korrosiven Angriff geschützt.

Die für die Sauerstoffkorrosion maßgeblichen Standardpotentiale sind im folgenden aufgeführt:

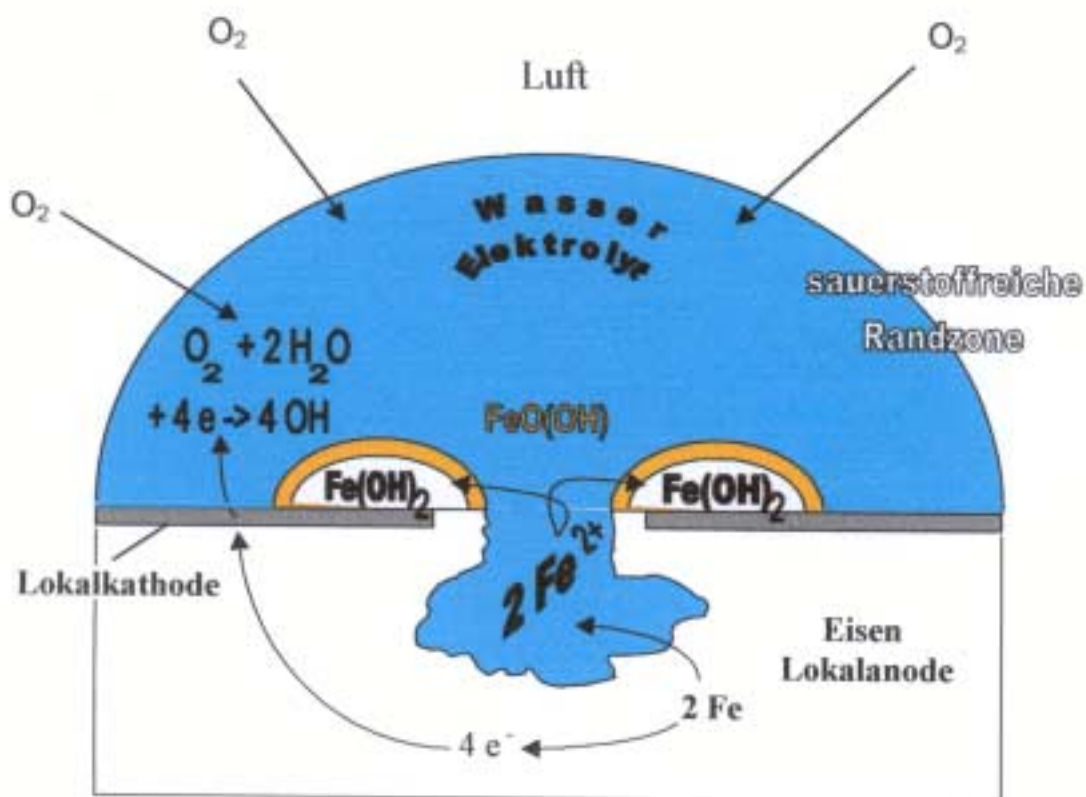
$$E^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Fe}+2\text{OH}^-/\text{Fe}(\text{OH})_2} = -0,88 \text{ V}$$

$$E^0_{4\text{OH}^-/\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}} = +0,82 \text{ V (bei pH=7)}$$

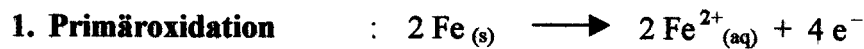
$$E^0_{\text{Fe}(\text{OH})_2+\text{OH}^-/\text{Fe}(\text{OH})_3} = -0,75 \text{ V}$$

Der Rostvorgang

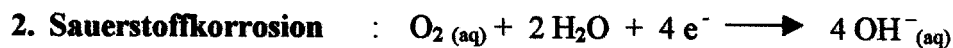


Die abgebildete Grafik zeigt den schematischen Ablauf beim Rostvorgang nach dem Modell von Evans. Man sieht unten das Eisenblech, welches als Lokalanode und -kathode fungiert. Auf dem Eisenblech befindet sich ein Wassertropfen, der das Blech benetzt. Der nötige Sauerstoff befindet sich gelöst in den Randzonen des Elektrolyten. Im folgenden werden die Reaktionsgleichungen der Teilprozesse des Rostvorganges diskutiert.

Der erste Schritt, der sich vollzieht ist die Primäroxidation der Eisenatome zu Eisen(II)ionen.

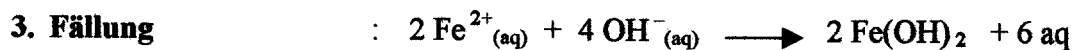


Diese Oxidation vollzieht sich an der Lokalanode und die dabei freiwerdenden Elektronen werden aufgrund der Elektronenleitfähigkeit des Metalls zur Kathode weitergeleitet. Der zweite Schritt stellt die im Versuch 1 ermittelte Sauerstoffkorrosion dar .

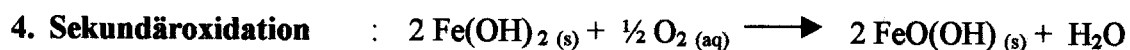


Der gelöste Sauerstoff wird an der Lokalanode Eisen in Anwesenheit von Wasser zu Hydroxidionen reduziert, die dann aquatisiert vorliegen. Hierzu werden die Elektronen verbraucht.

Im dritten Schritt vollzieht sich die Fällung des Eisen(II)hydroxid.



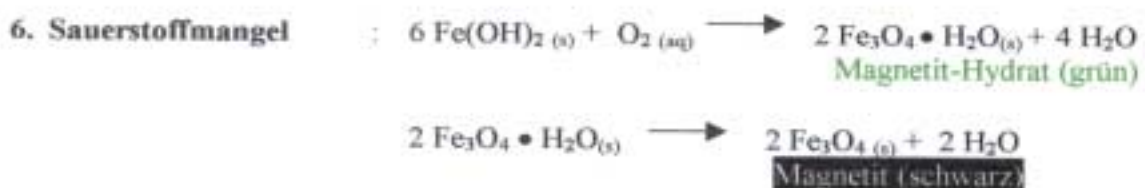
Ist genügend Sauerstoff vorhanden, so findet eine Sekundäroxidation statt, bei der Eisen(II)hydroxid durch Luftsauerstoff zu Eisen-(III)-oxidhydrat oxidiert wird.



Bei der Rostbildung entstehen Gemische unterschiedlicher Eisenoxide mit verschiedenen Hydratwassergehalten.



Bei Sauerstoffmangel erfolgt keine vollständige Oxidation des Eisen(II)hydroxids. Es bilden sich vielmehr Zwischenprodukte, wie das grüne Magnetit-Hydrat oder der schwarze Magnetit.



Häufig findet man daher auf Eisen Korrosionsschichten von schwarzem, grünem und rotbraunem Rost. Es findet hier keine Passivierung statt, da die Stelle, an der das Eisen oxidiert wird, räumlich nicht mit dem Ort der Rostbildung zusammenfällt, so daß keine wirksame Schutzschicht vor weiterer Korrosion vorliegt.

Demonstration 1: Geschwindigkeitsbestimmende Parameter beim Rostvorgang

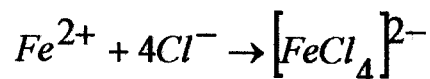
Chemikalien: NaCl, H₂O

Geräte: 7 Eisennägel, Tiegelzange, Feuerzeug, Brenner, 7 Reagenzglasstopfen, Brennerschlauch, Dreibein, Asbestnetz, 100 ml Becherglas, Reagenzglasständer, Glasstab, Spatel

Die Demonstration 1 greift nun noch einmal den Rostvorgang auf, beschäftigt sich aber mit den geschwindigkeitsbestimmenden Parametern. In den Reagenzgläsern sind gereinigte und entfettete Eisennägel, die unterschiedlichen Umgebungen ausgesetzt sind. Im ersten Reagenzglas befindet sich ein Eisennagel, welcher der Luft ausgesetzt ist. Die Auswertung ergibt eine nochmalige Bestätigung, daß ohne Wasser keine Korrosion stattfindet. Hierbei ist die Luftfeuchtigkeit nicht zu vernachlässigen. In das zweite Reagenzglas wird entlüftetes Wasser gefüllt. In das dritte Reagenzglas wird eine entlüftete Natriumchloridlösung gefüllt. Aus diesen beiden Reagenzgläsern entnimmt man, daß ohne Sauerstoff keine Rostbildung zu verzeichnen ist. Die Reagenzgläser 4) -7) sind belüftet und mit Wasser oder Natriumchloridlösung halbfüllt. Sie unterscheiden sich nur in der Einwirkungszeit auf den Eisennagel. Während die Reagenzgläser vier und sechs am Tage des Vortrages gefüllt wurden, wirken die Lösungen in den Reagenzgläsern fünf und sieben bereits seit zwei Wochen auf die Nägel ein. Man erkennt, daß die Nägel, die der Natriumchloridlösung ausgesetzt sind, deutlich stärker korrodiert sind, als die Nägel auf die reines Wasser einwirkte.

Dies ist durch die Anwesenheit von Chloridionen zurückzuführen. Betrachtet man die Nernst'sche Gleichung für das System Fe/Fe²⁺, so sieht man, daß es von der Konzentration der Eisen(II)ionen abhängig ist.

$$E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log[\text{Fe}^{2+}]$$



Diese Konzentration wird aber bei Anwesenheit von Chloridionen durch Bildung des Tetrachloroferrat(II)-Komplexes herabgesetzt. Durch diese Herabsetzung erkennt man, daß das Redoxpotential des Eisens herabgesetzt wird, so daß das Oxidationsvermögen des Eisens steigt. Das gleiche gilt für Eisen(III)ionen.

Fakten zur Korrosion

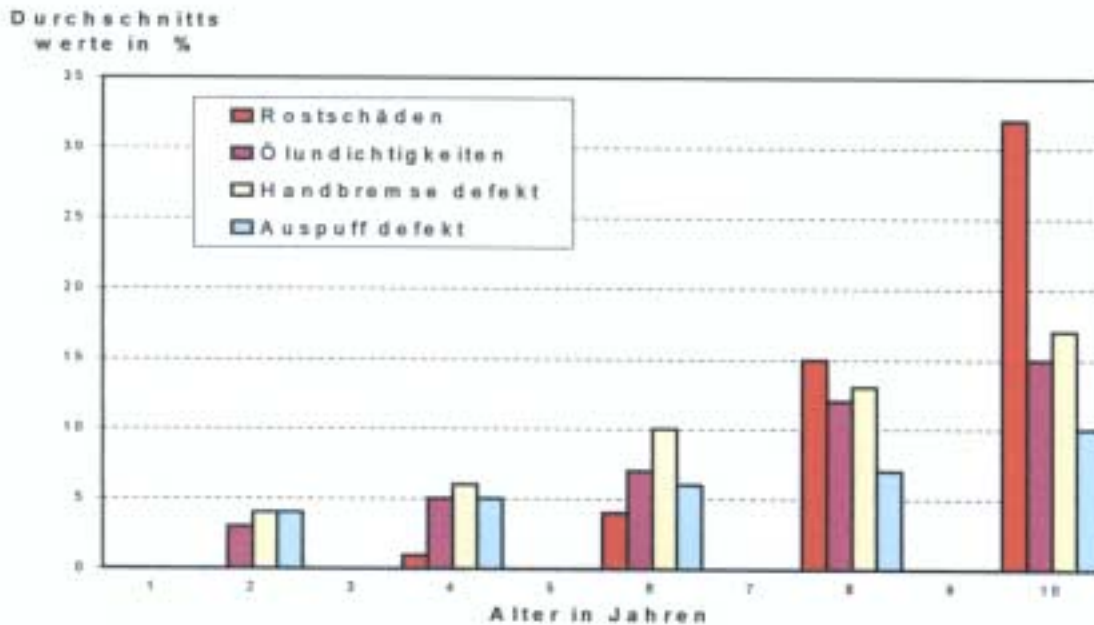
Daß es sich bei der Korrosion um eine nicht zu vernachlässigende Tatsache handelt, wird im Folgenden verdeutlicht. Betrachtet man sich die Weltstahlproduktion, so ist hier zu sagen, daß 40 % nur dazu dienen, die durch Korrosion zerstörten Teile zu ersetzen. Die Korrosionskosten, bezogen auf Prozentanteile des Bruttosozialproduktes, ergeben folgende Ergebnisse:

CSSR	1,7%
Österreich	2,5 %
Deutschland	2,5 %
Großbritannien	3,5 %
USA	4,0 %

Der Verlust durch Korrosion belief sich im Jahre 1992 in Deutschland auf ca. 95 Mrd. DM. Diese Verluste teilen sich auf in direkte und indirekte. Zu den direkten Verlusten zählen die Wiederherstellungskosten und die Kosten für die Korrosionsschutzmaßnahmen. Zu den indirekten Korrosionsverlusten zählen die Betriebsstörungen, die durch Korrosion verursacht wurden. Weitere indirekte Verluste sind die durch defekte Rohrleitungen hervorgerufenen Rohstoffverluste. Auch die Qualität leidet unter korrosiven Verunreinigungen. Aggregate können in ihrer Leistung gemindert werden. Aber der wohl größte Faktor bei den indirekten Korrosionsverlusten sind die Überdimensionierungen der Sicherheitseinrichtungen. Diese sind rein prophylaktischer Art, da man nicht exakt berechnen kann, mit welcher Geschwindigkeit die Korrosion voranschreitet.

Besonders das Auto ist vom Rostvorgang nicht ausgeschlossen. Im Diagramm 2 sind die Durchschnittswerte der reparaturbedürftigen Schäden am Auto gegenüber des Alters der Autos in Jahren aufgetragen.

Diagramm 2



Man sieht deutlich, daß die Rostschäden mit den Jahren am deutlichsten zunehmen und nach 10 Jahren zu den meisten Schäden führen.

Besonders betroffene Zonen sind hierbei die Austrittsstellen der Scheibenwaschanlage. Hier kann der Rostvorgang einsetzen, wenn sich undichte Stellen ergeben, so daß Wasser auf Eisen trifft. Des weiteren ist die Motorhaube rostgefährdet, da ihre Schutzschicht durch umherfliegende Steinchen zerstört werden kann. Die Auspuffanlage ist von der Korrosion betroffen, da sie zum einen nahe des Bodens befindet und so im Winter dem salzhaltigen Schneematsch ausgesetzt ist. Zum anderen werden am Auspuff mehrere Metallegierungen verwendet. Dies ist auch bei den Knautschzonen der Fall. Aufgrund der unterschiedlichen Legierungen können sich Lokalelemente bilden, welche dann Korrosion hervorrufen.

I.3 Lokalelement

Die Vorgänge, die sich bei der Lokalelementbildung abspielen, sollen im nächsten Versuch untersucht werden. Dies soll an einer Lokalelementbildung zwischen Kupfer und Aluminium verdeutlicht werden.

Versuch 2: Lokalelementbildung zwischen Aluminium und Kupfer

Chemikalien: Aceton, Natronlauge (c = 3 mol/l), H₂O

Geräte: Petrischale, Kupferrohr, Alufolie (am besten Frapan), Stativplatte, Stativstange, Doppelmuffe, Spiegel, 2 Holzklötze, 2 Glasscheibenstücke, Flache Taschenlampe

Dauer des Versuches: 12- 15 Minuten

Versuchsdurchführung:

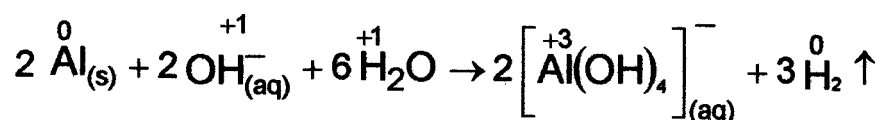
Das Stück Kupferrohr wird abgeschmirgelt, gereinigt und mit Aceton entfettet. Nun breitet man die Alufolie in der Petrischale aus und gibt die Natronlauge rund um das Rohr herum mit einer Pipette zu. Zum Vergleich gibt man noch einen Tropfen der Natronlauge auf eine Stelle, die weit entfernt vom Kupferrohr liegt. Unter die Petrischale baut man mit Hilfe der Holzklötze und den Glasplatten ein Podest, unter das man die Taschenlampe schieben kann. Ist die Aluminiumfolie korrodiert, so scheint das Licht der Taschenlampe durch.

Beobachtung:

Bei dem separaten Tropfen ist eine geringe Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Am Kontakt Cu/Al/NaOH ist eine starke Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Nach ca. 15 Minuten kann man beobachten, wie sich die Aluminiumfolie, die direkten Kontakt mit dem Kupferrohr hatte, sich ringförmig aufgelöst hat.

Auswertung des Versuches

Als Lokalelemente werden Korrosionselemente definiert, deren wirksame Elektrodenflächen sehr klein sind. Betrachtet man nun die Aluminiumfolie nach dem Versuch, so erkennt man, daß sie nur dort korrodiert ist, wo sich Kupferrohr und Aluminiumfolie berühren. Die vorgelegte Natronlauge würde die Aluminiumfolie auch ohne weiteres auflösen, jedoch wäre die Reaktionsgeschwindigkeit nicht so schnell. Dies läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab: Befindet sich die Aluminiumfolie aber im Kontakt mit dem Kupferrohr, so



schreitet die Reaktion sehr schnell fort und man kann schon nach einigen Minuten die zerstörte Aluminiumfolie bewundern. Bei der Anodenreaktion werden die Aluminiumatome zu Aluminiumionen oxidiert. Zu der Kathode, die in diesem Fall durch das Kupfer gebildet wird, werden die gebildeten Elektronen abgeleitet und zur Reduktion des Wasserstoff verwendet. Die hierbei wirksame Fläche des Kupfers ist sehr gering.

I.4 Kontaktkorrosion

Im Versuch Nummer drei wird die Kontaktkorrosion zwischen Eisen und Kupfer betrachtet. Diese hat ihre besondere Bedeutung darin, daß sie dem einen oder anderen schon leidvolle Erfahrungen beigebracht hat. In manchen Häusern wird warmes Wasser in Kupferleitungen transportiert, während kaltes Wasser in Eisenrohren befördert wird. Treffen beide aufeinander und ein ungünstiges Milieu umgibt sie, so kommt es zu den berüchtigten Rohrbrüchen.

Versuch 3: Kontaktkorrosion zwischen Eisen und Kupfer

Chemikalien: Natriumchlorid, Kaliumhexacyanoferrat(III), alkoholische Phenolphthaleinlösung, Wasser, Aceton

Geräte: U-Rohr mit Fritte, 250 ml-Becherglas, Spatel, Glasstab, 2 Elektrodenkabel, Strom-/Spannungsmeßgerät, Eisennagel, Kupferblech, Pipette, 3 Doppelmuffen, 3 Klemmen (klein), 1 Stange, 1 Stativplatte, 2 Krokodilklemmen

Dauer des Versuches: 3-4 Minuten

Versuchsdurchführung:

Zunächst stellt man die Elektrolytlösung her. Hierzu gibt man 5 g Natriumchlorid und 0,5 g Kaliumhexacyanoferrat(III) in ein 250 ml-Becherglas, welches man dann auf 200 ml mit Wasser auffüllt. Zu dieser Lösung gibt man zwei Pipetten alkoholischer Phenolphthaleinlösung. Diese Elektrolytlösung gießt man dann vorsichtig in das U-Rohr. Hierbei ist darauf zu achten, daß sich keine Blasen im unteren Bereich des U-Rohres bilden.

Als Elektroden werden der Eisennagel und das Kupferblech verwendet. Es ist wichtig Eisennägel zu verwenden, da nur hier gewährleistet ist, daß es sich um reines Eisen handelt. Die Elektroden sind gründlich mit Schmirgelpapier zu bearbeiten und danach mit einem Tuch zu reinigen. Entfettet werden die Elektroden mit Aceton. Beim Reinigen der Elektroden sind zwei unterschiedliche Schmirgelpapiere und Tücher zu verwenden, da sonst kleinste Metallteilchen sich auf der jeweils anderen Elektrode Niederschlagen, dies ist in beiden Fällen nicht wünschenswert.

Hat man nun die Elektroden gereinigt und entfettet, so gibt man sie nacheinander in die Elektrolytlösung und verbindet sie mit einem Elektrodenkabel. Das Kupferblech ist so anzuordnen, daß der Betrachter auf die dünne Seite des Bleches schaut. Dadurch kann man die entstehende Rotfärbung besser sehen.

Ist die Färbung an beiden Elektroden sichtbar, so schaltet man nun ein Strommeßgerät dazwischen und mißt den Strom.

Beobachtungen:

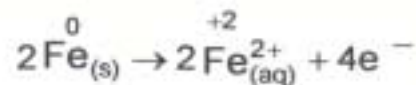
Nach kurzer Zeit beginnt an der Eisenelektrode das Ausfallen eines blauen Niederschlages. An der Kupferelektrode beobachtet man eine rötliche Färbung um das Kupferblech herum.

Zieht man den Eisennagel aus der Elektrolytlösung, so beobachtet man, daß er sich vollständig mit einer blauen Schicht überzogen hat. Schaltet man nun ein Strommeßgerät zwischen die beiden Elektroden, so mißt man einen Stromfluß von ca. 0,6 mA. Durch die Richtung des Stromflusses kann man sehen, daß die Elektronen vom Eisen zum Kupfer fließen.

Die Definition der Kontaktkorrosion lautet wie folgt: „Die Korrosion eines metallischen Bereiches, die auf ein Korrosionselement aus einer Paarung 1. Metall/2. Metall oder elektronenleitender Festkörper zurückzuführen ist.“

Bei der Paarung, aus der das Korrosionselement hier besteht, handelt es sich um Eisen und Kupfer. Als Teilreaktionsgleichungen lassen sich die folgenden formulieren:

Anode (Eisennagel):



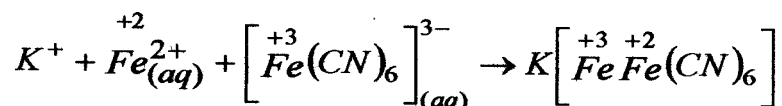
Am Eisenblech, welches hier die Anode darstellt findet eine Oxidation des Eisens zu Eisenionen statt. Die Elektronen aus der anodischen Eisenionenbildung werden dazu verwendet den Sauerstoff zu reduzieren.

Kathode (Kupferblech):

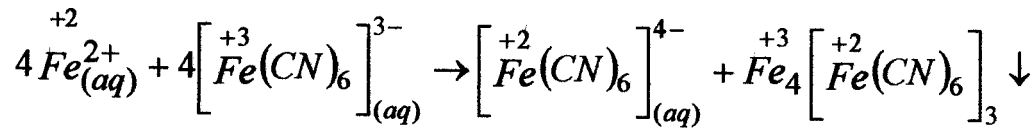


Als Produkte der Gesamtreaktion erhält man Eisen(II)ionen und Hydroxidionen. Wie kann man nun aber die farblichen Veränderungen erklären, die beobachtet wurden?

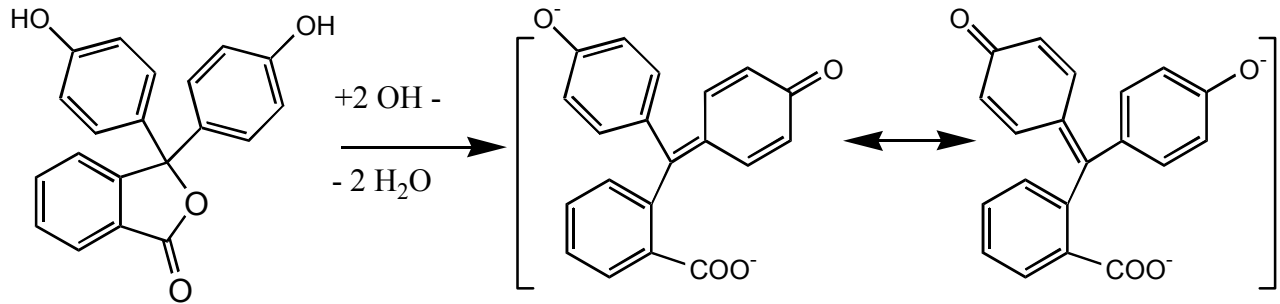
Zunächst betrachtet man die Eisenelektrode. Dort wurde eine grün-bläuliche Verfärbung beobachtet. Hier wurden die entstandenen Eisen(II)ionen mit Hilfe von Kaliumhexacyanoferrat(III) nachgewiesen. Liegt zwischen den Eisen(II)-ionen und dem Hexacyanoferrat(III) ein Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 vor, so entsteht kolloid gelöstes "lösliches Turnbells-Blau".



Ist das Stoffmengen größer als 1 : 1, so bildet sich unlösliches Turnbells-Blau.



Betrachtet wird nun das Kupferblech. Hier wurde eine Rotfärbung um das Metall herum beobachtet. Diese wird durch den Säure-/Base-Indikator Phenolphthalein hervorgerufen.



Auf der linken Seite ist die farblose, lactoide Form des Phenolphthalein abgebildet. Mit den durch Sauerstoffkorrosion entstanden Hydroxidionen reagiert Phenolphthalein unter Öffnung des Lactonringes. Es entsteht ein mesomeres Dianion. Die tiefrote Farbe ist auf die Mesomerie im chinoiden Dianion zurückzuführen.

II Korrosionsschutz

Aufgrund der mannigfaltigen Möglichkeiten beim Korrosionsschutz, ist man heute dazu übergegangen den Korrosionsschutz zu planen. Zunächst analysiert man den Gegenstand, den man vor Korrosion schützen möchte genau. Hierbei ist auf die Konstruktion und die Art des Werkstoffes zu achten. Ist dies geschehen, so wählt man den für den Werkstoff zweckmäßigsten Korrosionsschutz. Die Korrosionsschutzplanung teilt sich dann auf in den aktiven und passiven Korrosionsschutz.

Hierbei wird beim aktiven Korrosionsschutz ein Eingriff in die Korrosion vorgenommen, während beim Passiven Korrosionsschutz die angreifenden Stoffe ferngehalten werden. Zum aktiven Korrosionsschutz hat man zwei Möglichkeiten. Zum einen kann man in den elektrochemischen Vorgang eingreifen, zum anderen kann man die angreifenden Stoffe reduzieren bzw. entfernen.

Auch beim passiven Korrosionsschutz bieten sich dem Anwender wieder zwei Varianten. Der Werkstoff kann entweder mit metallischen Überzügen geschützt werden, oder er wird mit anorganischen bzw. organischen Überzügen und Deckschichten geschützt.

11.1 Passiver Korrosionsschutz

Ich werde mich zunächst dem Passiven Korrosionsschutz widmen und hier den Korrosionsschutz durch metallische Überzüge vorführen. Dies geschieht im folgenden Versuch.

Versuch 4: Korrosionsschutz von Eisen durch metallische Überzüge

Chemikalien: Kupfersulfat, Wasser, Aceton, Kaliumhexacyanoferrat(III), Schwefelsäure (2 mol/l)

Geräte: Spatel, Petrischale, 2 Glasstäbe, Tiegelzange, Eisennägel, Handschuhe, Stativplatte, Stativstange, Spiegel, 2 Demonstrationsreagenzgläser

Dauer des Versuches: 3 -4 Minuten

Versuchsdurchführung:

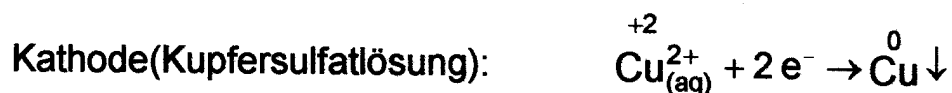
Die Eisennägel werden sorgfältig mit Schmirgelpapier bearbeitet und mit einem Lappen gereinigt. Entfettet werden die Nägel mit Aceton.

Gibt man die so behandelten Nägel mit der Tiegelzange nun in eine 5 %ige Kupfersulfatlösung (100 ml), so überziehen sie sich mit einer Kupferschicht. Diese wird mit der Zeit immer dicker.

Die Reaktion läßt sich in folgende Teilreaktionen unterteilen.



Die Anode bildet der Eisennagel. Aufgrund dessen, daß Eisen unedler als Kupfer ist, gehen Eisen(II)ionen in Lösung und die dabei freiwerdenden Elektronen reduzieren die in der Lösung befindlichen Kupferionen, so daß sich elementares Kupfer auf dem Eisennagel abscheidet



Im Versuch Nummer 5 möchte ich nun die Schutzwirkung des verkupferten Eisennagels testen. Die Korrosionswirkung möchte ich mit einem verzinktem Eisennagel vergleichen. Als Kriterium, welcher metallische Überzug den Eisennagel vor Korrosion schützt, sind beide Schutzschichten leicht angeritzt und ich gebe einige Tropfen einer Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung zu beiden Reagenzgläsern.

Versuch 5: Vergleich der Korrosionswirkung an verkupferten und verzinktem Eisen

Die verkupferten Eisennägel werden vorsichtig mit der Tiegelzange aus dem Kupfersulfatbad geholt und in eine Schwefelsäurelösung ($c = 2 \text{ mol/l}$) gegeben. Ist die Kupferschicht unverletzt, so zeigt sich keine Blasenbildung. Ist die Kupferschicht jedoch verletzt, so ist eine Blasenbildung zu erkennen, und man kann nach kurzer Zeit mittels Kaliumhexacyanoferrat(III) die entstandenen Eisenionen nachweisen.

Beobachtungen: Die nach obiger Vorgehensweise erhaltene Kupferschicht auf den Eisennägeln ist sehr verletzlich, so daß man besonders aufpassen muß, wenn man sie aus der Petrischale nimmt. Durch die leichtesten mechanischen Beanspruchungen wird die Schicht zerstört. Außerdem ist zu beobachten, daß die Kupferschicht um so dicker und spröder wird, je länger die Nägel in der Kupfersulfatlösung verbleiben. Ist dies der Fall, so sind sie für den Versuch Nummer 5 nicht zu gebrauchen. Die Zeitspanne, in der die Kupferschicht noch für den folgenden Versuch zu gebrauchen ist, liegt etwa bei 3 -4 Minuten.

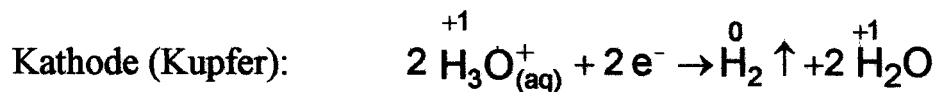
Der verzinkte Nagel wurde wie folgt hergestellt. Ein Eisennagel wurde gereinigt und entfettet. Dann wurde er mit einer handelsüblichen Zinkfarbe bestrichen. Diese besteht zu 95 % aus Zinkstaub. Bei den restlichen 5% handelt es sich um Bindemittel.

Um eventuell entstehende Eisenionen nachweisen zu können, habe ich beiden Reagenzgläsern etwas Kaliumhexacyanoferrat(III) zugesetzt. Nach ca. zwei Minuten verfärbt sich die Lösung, in der sich der verkupferte Nagel befindet blau. Dies zeigt an, daß hier Eisenionen vorliegen, die aus dem Nagel in Lösung gegangen sind.

Betrachtet man nun die Reaktionen an den Nägeln, so kann man folgende Gleichung formulieren: beim verkupferten Eisennagel bildet Eisen die Anode. Das elementare Eisen wird zu Eisenionen oxidiert.



Die Kathode wird vom Kupfer gebildet. Hier findet die Säure- oder Wasserstoffkorrosion statt.

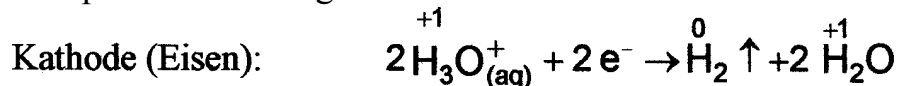


Hydroniumionen werden unter Aufnahme von Elektronen zu Wasserstoff reduziert und Wasser wird gebildet.

Am verzinkten Eisennagel sieht die Situation etwas anders aus. Hier bildet das unedle Zink die Anode und es gehen die Zinkionen in Lösung.



An der Kathode, die hier durch den Eisennagel gebildet wird, findet wie beim verkupferten Eisennagel die Säure- bzw. Wasserstoffkorrosion statt.



Der verwendete Korrosionsindikator ist wie bereits erwähnt Kaliumhexacyanoferrat(III). Die Nachweisreaktion erfolgt analog Versuch 3. Auch dort wurden die entstandenen Eisen(II)ionen mit Hilfe von Kaliumhexacyanoferrat(III) nachgewiesen. Es entsteht kolloid gelöstes "lösliches Turnbulls-Blau", bzw. unlösliches Turnbulls-Blau.

Bei dieser Art des Korrosionsschutzes lassen sich folgende Nachteile feststellen: dadurch, daß Metallionen in Lösung gehen, wird die Umwelt durch Schwermetalle verschmutzt. Ist die edlere metallische Schicht verletzt, so bietet sie keinen Schutz mehr bei einem Angriff durch ein korrosives Medium. Das Gegenteil ist sogar der Fall, die Korrosion wird durch Kontaktkorrosion beschleunigt.

In der Industrie ist der Korrosionsschutz durch metallische Überzüge jedoch weit verbreitet. Um möglichst wirksame Korrosionsschutzbeschichtungen zu erhalten, sollten folgende Anforderungen erfüllt sein. Die Beschichtungen müssen eine gute Haftung auf dem Metall haben. Es darf keine Kantenflucht auftreten, d.h. auf der Kante muß genau soviel Schutzschicht wie auf der Fläche vorhanden sein. Die Schutzschicht sollte gegenüber mechanischen Beanspruchungen wie Kratzer, Schwingungen und Deformationen einen

Widerstand bieten. Sie muß weiterhin eine leichte Applikation besitzen, d.h. man muß sie leicht auf das Metall aufbringen können. Ein wichtiger Punkt ist, daß die Schicht eine bestimmte Dicke erreicht, damit sie ausreichenden Schutz gewährleistet. Diese Dicken sollten etwa zwischen 150 und 200 µm liegen. Damit die Sache wirtschaftlich interessant wird, sollten wenige Arbeitsgänge erforderlich sein, bis die Schutzschicht ausreichend dick aufgetragen ist. Natürlich muß die Schicht beständig gegenüber Lösungsmitteln sein. Auch chemischen Beanspruchungen sollte dieser Korrosionsschutz Widerstand bieten. Hierzu gehören: Elektrolythaltige Feuchtigkeit, UV-Strahlung und extreme Temperaturwechsel.

II.2 Aktiver Korrosionsschutz

II.2.1 Eingriff in den elektrochemischen Vorgang

Zunächst möchte ich die Schutzwirkung durch den Eingriff in den elektrochemischen Vorgang diskutieren. Im Versuch Nummer 6 wird im ersten Teil die Spannung gemessen, wenn die Opferanode nicht zum Schutz des Eisens geschaltet ist.

Versuch 6: Anodischer Korrosionsschutz (Wirkung von Opferanoden)

Chemikalien: Wasser , Natriumchlorid, Aceton

Geräte: 3 Krokodilklemmen, 3 Kabel, 3 Klammern (klein), 3 Doppelmuffen, 1 Stativstange, 1 Strom-/Spannungsmeßgerät, Petrischale, Kupferblech, Eisennagel, Magnesiumband, Hebebühne, 1 l Becherglas, Glasstab lang

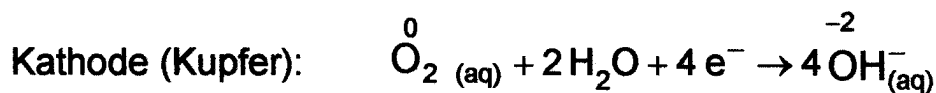
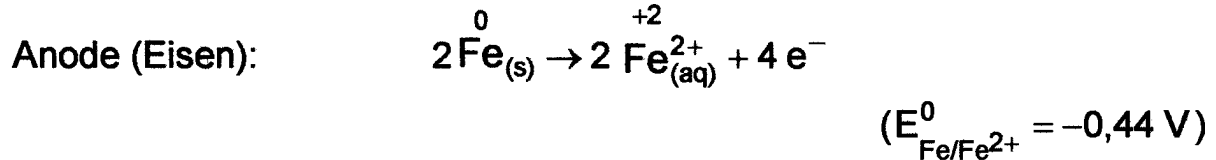
Dauer des Versuches: 3 -4 Minuten

Versuchsdurchführung:

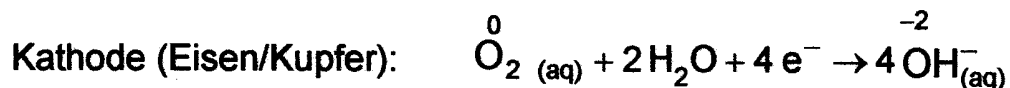
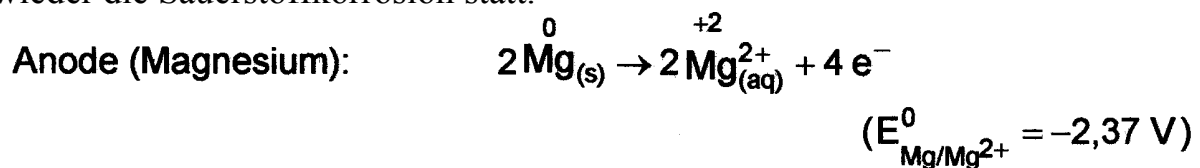
Zunächst werden der Eisennagel und das Kupferblech mit Schmirgelpapier gereinigt, und mit einem Lappen oder Toilettenpapier gesäubert. Danach werden beide Elektroden mit Aceton entfettet. Als Elektrolytlösung wird eine 5 % ige Natriumchloridlösung verwendet.

Nachdem die Elektrolytlösung in die Petrischale gegeben wurde, taucht man zunächst die Kupfer- und Eisen-Elektrode in die Elektrolytlösung ein. Zwischen die beiden Elektroden schaltet man ein Spannungsmeßgerät. Man mißt eine Spannung von ca. 0,5 V. Nachdem dieser Wert notiert wurde, schaltet man das

Magnesiumband als Opferanode gegen die Eisen und Kupferelektrode. Auch hier wird die Spannung notiert, sie liegt bei ca. 1,05 V. Betrachtet man nun die ablaufenden Reaktionen ohne Opferanode, so stellt man fest, daß der Eisennagel die Anode bildet und daß Eisenionen in Lösung gehen. An der Kathode, die durch das Kupferblech gebildet wird, findet die Sauerstoffkorrosion statt.



Betrachtet man nun die Vorgänge, wenn Magnesium gegen Kupfer und Eisen geschaltet ist, so stellt man fest, daß die Verhältnisse hier anders liegen. Hier bildet Magnesium die Anode und es gehen Magnesiumionen in Lösung. Die Kathode wird in dieser Schaltung durch Eisen und Kupfer gebildet. Hier findet wieder die Sauerstoffkorrosion statt.



Die Tatsache, daß sich im zweiten Teil Magnesium auflöst, ist auf das wesentlich negativere Normalpotential des Magnesiums zurückzuführen. Während im ersten Versuchsteil sich der zu schützende Eisenwerkstoff auflöste, wird dies im zweiten Teil durch die Zuschaltung des Magnesiums verhindert. Eine weitverbreitete Anwendung findet diese Methode im Schiffsbau. Hier werden am Rumpf der Schiffe riesige Magnesiumblöcke angebracht, die leitend mit dem Stahlrumpf verbunden sind. Dabei lösen sich die Magnesiumblöcke während der Fahrt auf und schützen den Rumpf vor Korrosionsangriffen.

II.2.2 Entfernung der angreifenden Stoffe

Die Entfernung der angreifenden Stoffe soll durch den Versuch Nummer 7 verdeutlicht werden. Mit diesem Versuch möchte ich eine halbquantitative Ermittlung der Inhibitorwirkung beim Rostvorgang durchführen.

Versuch 7: Halbquantitative Ermittlung der Inhibitorwirkung von KI

Chemikalien: Eisenpulver, Schwefelsäure ($c = 2 \text{ mol/l}$), Wasser, NaOH, [Stoffe, die als Inhibitoren in Frage kommen: Kaliumiodid, Trinatriumphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Stärke, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Urotropin]

Geräte: 2 mal 250 ml-Rundhalskolben mit zwei Öffnungen NS 14,5, 150 ml-Tropftrichter mit Druckausgleich, Glasstopfen, Sicherheitsfedern, Ableitung NS 14,5, Gummi-/PVC-Schlauch, Einleitungsrohr, 50 ml-Standzylinder, 2 Stativstangen, 2 Stativplatten, Aquarium, 5- und 25 ml Pipette, 100 ml Becherglas, Glasstab

Dauer des Versuches: 5 Minuten

Versuchsdurchführung: Die Apparatur wird zweimal benötigt. Eine der beiden ist im Vordergrund und eher links zu halten, während die andere im Hintergrund und rechts ist. Zunächst gibt man 19 Eisenpulver in den Rundkolben, dann füllt man 5 ml der Schwefelsäure mit und ohne Inhibitor in den Tropftrichter. Öffnet man nun den Hahn des Tropftrichters, so strömt die Säure mit und ohne Inhibitor in den Rundkolben ein. Die Reaktion startet und es entsteht mehr oder weniger Wasserstoff. Man bringt nun den Einleitungsschlauch mit dem Einleitungsrohr unter den mit Wasser gefüllten Standzylinder, der verkehrt herum im Aquarium hängt. Das Einleitungsrohr sollte so unter dem Standzylinder angebracht werden, so daß das entwickelte Wasserstoffgas in dem Standzylinder gesammelt werden kann. Der Standzylinder sollte zwar in der horizontalen Lage fixiert sein, aber in der vertikalen variabel.

Gemessen werden soll der jeweils entstehende Wasserstoff. Eine Quotientenbildung der beiden Meßwerte wird dann Auskunft über die quantitative Inhibitorwirkung geben.

Ohne den Zusatz von Korrosionsinhibitoren findet eine ganz normale Wasserstoffkorrosion statt. Elementares Eisen wird zu Eisenionen oxidiert und Hydroniumionen werden zu Wasserstoff reduziert. Als Produkte erhält man Eisenionen und elementaren Wasserstoff und Wasser. Setzt man nun aber einen Inhibitor (im Versuch 7 Kaliumiodid) zu, so wird die Korrosionsgeschwindigkeit verringert. Dies soll der Versuch durch eine geringere Wasserstoffproduktion bei Inhibitorzusatz zeigen. Durch den Zusatz von Inhibitoren wird nur die Korrosionsgeschwindigkeit herabgesetzt, nicht aber die Korrosion vollständig verhindert. Der Inhibitor wird auf der Metalloberfläche adsorbiert, so daß die aktiven Korrosionsstellen blockiert werden. Es vollzieht sich so eine Trennung zwischen dem Metall und der angreifenden Säure.

Auswertung:

Um die gemessenen Wasserstoffvolumina quantitativ auswerten und vergleichen zu können, muß der Versuch unter definierten und immer gleich gehaltenen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. So wird immer ein Gramm Eisenpulver vorgelegt. Dieses wird verwendet, da hier eine immer wiederkehrende, konstante Oberfläche erzielt wird. Als korrosives Agens werden 5 ml einer Schwefelsäure mit der Konzentration 2 mol/l verwendet. Auch die Inhibitorlösung hat immer gleiches Volumen und gleiche Konzentration. Die Reaktionsdauer wird auf fünf Minuten festgesetzt.

Um nun den verwendeten Inhibitor einordnen zu können, wird der Quotient aus Volumen ohne Inhibitor und Volumen mit Inhibitor gebildet. Während des Vortrages ergab sich:

$$\text{Wirksamkeit des Inhibitors} = \frac{\text{Wasserstoffvol. ohne Inhibitor}}{\text{Wasserstoffvol. mit Inhibitor}} = \frac{38\text{ml}}{18\text{ml}} = 2,6$$

Betrachtet man die folgende Tabelle, so sieht man, daß es sich bei Kaliumiodid um einen mittelguten Inhibitor handelt.

Inhibitor	Wirksamkeit
Na ₃ PO ₄	1,65
KCl	2
NaH ₂ PO ₄	2,11
Na ₂ HPO ₄	3,16
Stärke	3,8
Urotropin	7,6

Literaturangaben:

Praxis der Naturwissenschaften, Heft 5/45, 15.Juli 1996: Korrosion

Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd 10, Urban &

Schwarzenberg, München 1957

Holleman -Wiberg

G. Vollmer & M. Franz, Chemie in Hobby und Beruf, Teil 2, Thieme

Naturwissenschaften im Unterricht Physik/Chemie, Heft 36 Nr. 33,1988:
Korrosion

Bayer -Walter

H.Briehl, Chemie der Werkstoffe, Stuttgart: Teubener, 1995