

Corrosion of metals; terms; electrochemical terms

Ersatz für Ausgabe 06.75

Corrosion des métaux; définitions, définitions électrochimiques

Inhalt

	Seite		Seite
1 Allgemeine Begriffe	1	6 Ströme	4
2 Ionenleitende Phase	2	7 Elektrische Leitfähigkeit und Widerstände	4
3 Elektrode	2	8 Stromdichte-Potential-Kurve	5
4 Galvanisches Element	2	9 Elektrochemischer Korrosionsschutz	5
5 Potentiale und Spannungen	2		

1 Allgemeine Begriffe

1.1 Elektrochemische Korrosion

Korrosion, bei der elektrochemische Vorgänge stattfinden. Sie laufen ausschließlich in Gegenwart einer ionenleitenden Phase (siehe Abschnitt 2) 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 (siehe Abschnitt 5) bzw. von einem Strom, der durch die Phasengrenzfläche Werkstoff/Medium fließt.

1.1.1 Elektrolytische Korrosion

Elektrochemische Korrosion, die einen elektrolytischen Metallabtrag bewirkt. Der elektrolytische Abtrag ergibt sich aus einer anodischen Metall-Metallionen-Reaktion (siehe Abschnitt 1.2.1).

1.1.2 Aktive Korrosion

Elektrolytische Korrosion im aktiven Zustand der Werkstoffoberfläche (siehe Bild 1) ohne besondere Reaktionshemmung.

1.1.3 Passive Korrosion, Passivität

Geringfügige elektrolytische Korrosion im passiven Zustand der Werkstoffoberfläche (siehe Bild 1) bei Wirkung einer besonderen Reaktionshemmung durch Passivschichten (Begriff siehe DIN 50 900 Teil 1).

1.1.4 Transpassive Korrosion

Elektrolytische Korrosion durch starke Oxidationsmittel und/oder anodische Polarisation im transpassiven Zustand der Werkstoffoberfläche (siehe Bild 1).

1.2 Elektrodenreaktion

Elektrolytische Reaktion an der Phasengrenze Elektrode/ionenleitende Phase (siehe Abschnitt 3 bzw. Abschnitt 2) unter Durchtritt von Elektronen und/oder Ionen durch die Phasengrenze.

1.2.1 Metall-Metallionen-Reaktion

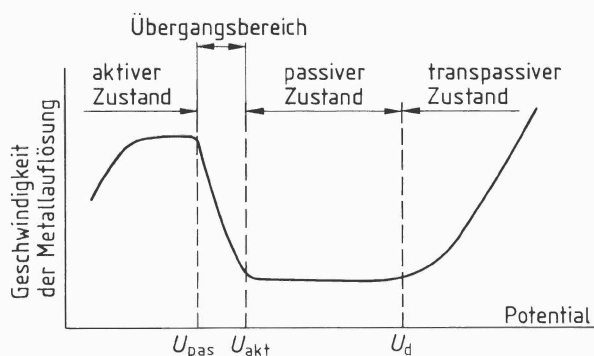
Elektrodenreaktion unter Durchtritt von Metallionen durch die Phasengrenze. Diese Reaktion bedingt bei der elektrolytischen Korrosion unter Metallabtrag den anodischen Teilstrom (siehe Abschnitt 6.2).

1.2.2 Elektrolytische Oxidations- und Reduktionsreaktionen

Elektrodenreaktionen unter Durchtritt von Elektronen durch die Phasengrenze.

Reduktionsreaktionen können die kathodischen Teilschritte der Korrosion darstellen. Oxidationsreaktionen können sich als Parallelreaktionen der anodischen Teilreaktion der Korrosion überlagern.

Umkehrbare elektrolytische Oxidations- und Reduktionsreaktionen werden als Redoxreaktionen bezeichnet.



U_{pas} = Passivierungspotential

U_{akt} = Aktivierungspotential

U_d = Durchbruchpotential

Bild 1. Potentialbereiche für den aktiven, passiven und transpassiven Zustand eines passivierbaren Metalls (schematisch)

Fortsetzung Seite 2 bis 8

2 Ionenleitende Phase

Ionenleitende Phase auf und im Kontakt mit der Metalloberfläche, die an der Elektrodenreaktion (siehe Abschnitt 1.2) beteiligt ist. Im allgemeinen handelt es sich hierbei um das Korrosionsmedium (Elektrolytlösung oder Salzschnmelze), es kann sich aber auch um ionenleitende Korrosionsprodukte handeln.

Wenn die ionenleitende Phase außerdem eine elektronische Teilleitfähigkeit besitzt, können im oder an den Grenzflächen der ionenleitenden Phase elektrolytische Redoxreaktionen ablaufen. Dies ist im allgemeinen bei der Korrosion in heißen Gasen der Fall.

Submikroskopisch dünne elektronenleitende Passivschichten werden im allgemeinen als der Metallphase zugehörig betrachtet.

3 Elektrode

Elektronenleitender Werkstoff in einer ionenleitenden Phase. Das System Elektrode/ionenleitende Phase ist eine Halbzelle.

3.1 Anode

Elektrode oder Bereich einer heterogenen Mischelektrode (siehe Abschnitt 3.4.2), an der ein Gleichstrom in die ionenleitende Phase austritt (siehe Abschnitt 6.3.1).

Anmerkung: In einem Korrosionselement hat die Anode stets das negativere Potential. Es überwiegt die anodische Metall-Metallionen-Reaktion unter Umwandlung von Anodensubstanz in Korrosionsprodukt. In wäßrigen Lösungen wird der pH-Wert an der Anode im allgemeinen vermindert.

3.2 Kathode

Elektrode oder Bereich einer heterogenen Mischelektrode (siehe Abschnitt 3.4.2), an der ein Gleichstrom aus der ionenleitenden Phase eintritt.

Anmerkung: In einem Korrosionselement hat die Kathode stets das positivere Potential. Es überwiegt die kathodische Redoxreaktion. In wäßrigen Lösungen wird der pH-Wert an der Kathode im allgemeinen erhöht.

3.3 Einfachelektrode

Elektrode, an der nur eine Elektrodenreaktion abläuft.

3.4 Mischelektrode oder Mehrfachelektrode

Elektrode, an der mehr als eine Elektrodenreaktion abläuft.

3.4.1 Homogene Mischelektrode

Mischelektrode, an der die Teilstromdichten (siehe Abschnitt 6.2) auf der gesamten Elektrodenoberfläche gleich sind.

3.4.2 Heterogene Mischelektrode

Mischelektrode, an der die Teilstromdichten (siehe Abschnitt 6.2) auf der gesamten Elektrodenoberfläche nicht gleich sind.

3.5 Bezugselektrode

Halbzelle, die sich durch ein zeitlich konstantes Potential (siehe Abschnitt 5.1) und durch eine geringe Polarisierung (siehe Abschnitt 5.3) auszeichnet. Bei Potentialmessungen werden die Meßwerte auf die Bezugselektrode bezogen und können bei Kenntnis des Bezugspotentials (siehe Abschnitt 5.1.4) auf die Standardwasserstoffelektrode umgerechnet werden.

Bei Potentialwerten ist stets die Bezugselektrode anzugeben.

4 Galvanisches Element

Anode und Kathode, die metallen- und elektrolytisch leitend (siehe Abschnitt 7.2) verbunden sind. Ein solches System ist eine heterogene Mischelektrode mit örtlich unterschiedlichen Summenstromdichten (siehe Abschnitt 6.3).

Anmerkung: Im Gegensatz zu galvanischen Stromquellen handelt es sich hier um mehr oder weniger niederohmig kurzgeschlossene galvanische Elemente.

4.1 Korrosionselement

Galvanisches Element mit örtlich unterschiedlichen Teilstromdichten (siehe Abschnitt 6.2) für den Metallabtrag. Anoden und Kathoden des Korrosionselementes können gebildet werden:

- a) werkstoffseitig bedingt durch unterschiedliche Metalle (Kontaktkorrosion) oder durch Werkstoffinhomogenitäten (selektive Korrosion, Lochkorrosion, siehe DIN 50900 Teil 1),
- b) mediumseitig bedingt durch unterschiedliche Konzentration bestimmter Stoffe, die den Metallabtrag beeinflussen,
- c) durch unterschiedliche Bedingungen, die sowohl werkstoff- als auch mediumseitig wirksam sind (z. B. Temperatur, Strahlung).

4.1.1 Kontaktelement

Korrosionselement, dessen Anoden und Kathoden aus unterschiedlichen Metallen und/oder elektronenleitenden Festkörpern bestehen (siehe Abschnitt 4.1 a).

4.1.2 Konzentrationselement

Korrosionselement, dessen anodische und kathodische Bereiche durch unterschiedliche Konzentration bestimmter Stoffe in der ionenleitenden Phase gebildet werden.

4.1.3 Belüftungselement

Konzentrationselement, dessen anodische und kathodische Bereiche durch unterschiedliche Belüftung entstehen.

4.2 Lokalelement

Korrosionselement mit sehr kleinen zusammenhängenden Anoden- und Kathodenflächen.

4.3 Makroelement

Ein flächig ausgedehntes Korrosionselement.

5 Potentiale und Spannungen

5.1 Elektrodenpotential

Elektrisches Potential eines Metalles oder eines elektronenleitenden Festkörpers in einer ionenleitenden Phase (siehe Abschnitt 2).

Anmerkung: Das Elektrodenpotential kann nur als eine Spannung gegen eine Bezugselektrode gemessen werden. Im Schrifttum werden zuweilen Potentiale auch als Bezugsspannungen bezeichnet.

5.1.1 Korrosionspotential

Elektrodenpotential eines Metalles unter den jeweiligen Korrosionsbedingungen, sowohl ohne als auch mit Polarisierung durch elektrische Ströme (siehe Abschnitt 5.3).

5.1.2 Mischpotential

Korrosionspotential einer homogenen oder heterogenen Mischelektrode. Heterogene Mischelektroden haben auf ihrer Oberfläche unterschiedliche Mischpotentiale. Bei

sehr kleinen Anoden- und/oder Kathodenflächen und in ionenleitenden Phasen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit ist nur ein Mittelwert der Mischpotentiale meßbar.

5.1.2.1 Freies Korrosionspotential

Korrosionspotential einer Mischelektrode ohne Einwirkung von äußeren elektrischen Strömen.

5.1.2.1.1 Ruhepotential

Freies Korrosionspotential einer homogenen Mischelektrode (siehe Bild 2; U_R).

5.1.2.2 Anodenpotential

Korrosionspotential eines anodischen Bereiches einer heterogenen Mischelektrode.

5.1.2.2.1 Austrittspotential

Anodenpotential einer durch Streuströme (siehe Abschnitt 6.7) erzeugten heterogenen Mischelektrode.

5.1.2.3 Kathodenpotential

Korrosionspotential eines kathodischen Bereiches einer heterogenen Mischelektrode.

5.1.2.3.1 Eintrittspotential

Kathodenpotential einer durch Streuströme (siehe Abschnitt 6.7) erzeugten heterogenen Mischelektrode.

5.1.3 Gleichgewichtspotential

Elektrodenpotential, bei dem sich die betreffende Elektrodenreaktion im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

5.1.3.1 Metallelektrodenpotential

Gleichgewichtspotential einer Metall-Metallionen-Reaktion.

5.1.3.2 Redoxpotential

Gleichgewichtspotential einer elektrolytischen Redoxreaktion.

5.1.3.3 Standardpotential

Gleichgewichtspotential für eine Elektrodenreaktion, bei der die Reaktionspartner im Standardzustand vorliegen.

5.1.3.4 Standardwasserstoffpotential

Gleichgewichtspotential der Standardwasserstoffelektrode. Im allgemeinen werden alle Potentialwerte auf dieses Potential bezogen.

5.1.4 Bezugspotential

Potential einer Bezugselektrode (siehe Abschnitt 3.5) bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode.

5.1.5 Kritisches Potential (Grenzpotential)

Elektrodenpotential, bei dem sich nach Über- oder Unterschreiten das Korrosionsverhalten ändert. Diese Potentiale sind keine scharfen Meßpunkte, sondern mehr oder weniger breite Bereiche.

5.1.5.1 Passivierungs- und Aktivierungspotential (siehe Bild 1)

Kritische Potentiale, bei deren Überschreiten die Passivität eintritt bzw. aufgehoben wird. Beide Potentiale liegen häufig um etwa 100 mV auseinander. Das Aktivierungspotential wird gelegentlich als Fladepotential bezeichnet.

5.1.5.2 Durchbruchspotential (siehe Bild 1)

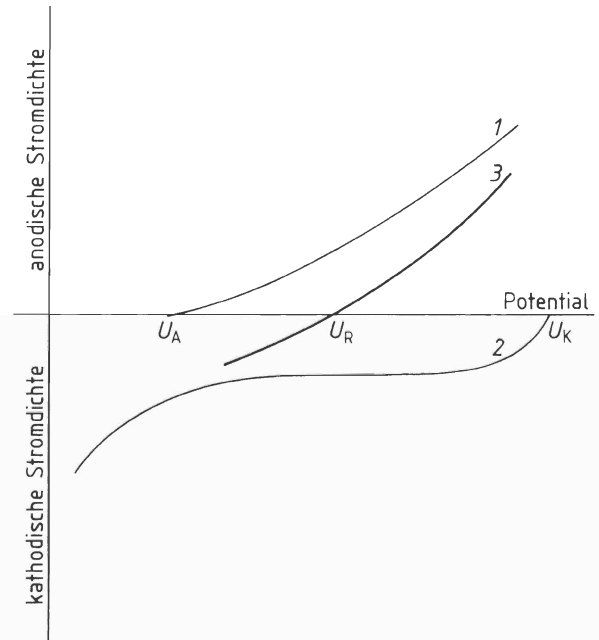
Kritisches Potential, bei dessen Überschreiten transpassive Korrosion auftritt.

5.1.5.3 Lochfraßpotential

Kritisches Potential der Lochkorrosion.

5.1.5.4 Spannungsrißpotential

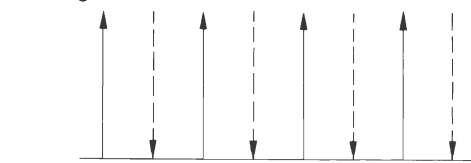
Kritisches Potential der Spannungsrißkorrosion.



- 1 Teilstromdichte-Potential-Kurve für die anodische Teilreaktion mit dem Gleichgewichtspotential U_A
- 2 Teilstromdichte-Potential-Kurve für die kathodische Teilreaktion mit dem Gleichgewichtspotential U_K
- 3 Summenstromdichte-Potential-Kurve mit dem Ruhepotential U_R

Bild 2. Summenstromdichte- und Teilstromdichte-Potentialkurven einer homogenen Mischelektrode (schematisch)

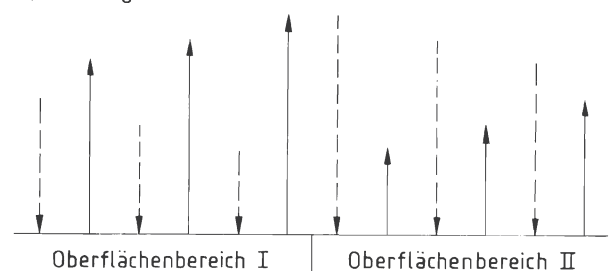
a) homogene Mischelektrode



$$i_A = i_K = \text{konstant}$$

$$\sum i_A = \sum i_K$$

b) heterogene Mischelektrode



$$i_A(I) - i_K(I) = +i_e \quad i_A(II) - i_K(II) = -i_e$$

$$\sum i_A(I) > \sum i_A(II)$$

$$\sum i_K(I) < \sum i_K(II)$$

↑ örtliche anodische Teilstromdichte i_A

↓ örtliche kathodische Teilstromdichte i_K

Bild 3. Teilstromdichte-Verteilung bei der Mischelektrode für freie Korrosion