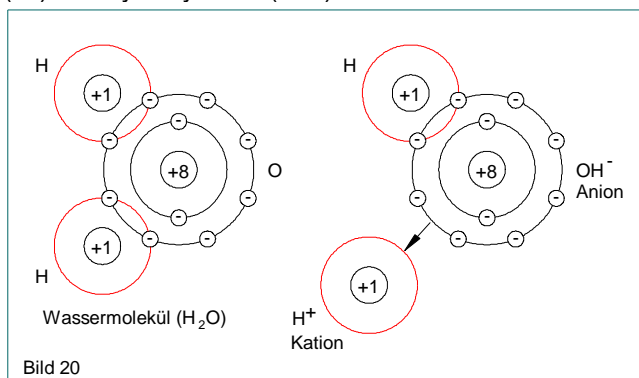


10 Grundbegriffe der Korrosion

1. Elektrolytische Dissoziation

In wässrigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen sind die Moleküle dieser Substanzen teilweise in elektrisch geladene frei bewegliche Teilchen, Ionen zerfallen. Derartige Lösungen heißen Elektrolyte. Den Vorgang selbst bezeichnet man als elektrolytische Dissoziation. Aufgrund ihres Gehaltes an positiv geladenen Ionen (Kationen) und negativ geladenen Ionen (Anionen) sind die Lösungen befähigt, den elektrischen Strom zu leiten und ermöglichen die elektrochemische Korrosion von „unedleren“ Metallen.

Die Dissoziation tritt jedoch auch in reinem Wasser auf. Auch hier zerfällt ein, wenn auch nur sehr geringer, Anteil der Wassermoleküle in Ionen, nämlich Wasserstoffionen (H^+) und Hydroxylionen (OH^-).



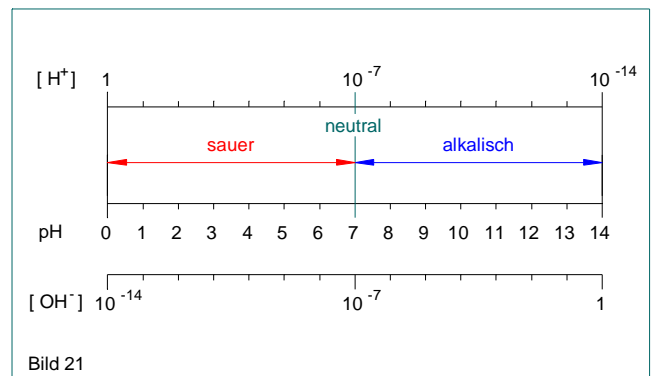
Die experimentell ermittelte Konzentration in reinem Wasser beträgt $[H^+] = 10^{-7}$ und $[OH^-] = 10^{-7}$ mol/l. Positive und negative Ladungen sind ausgeglichen, derartige Wasser nennt man neutral. Es wäre jedoch falsch anzunehmen, daß in einem neutralen Wasser keine Korrosion auftreten kann, wie später noch gezeigt wird.

Noch älter, dafür jedoch anschaulicher Definition ist 1 mol die Stoffmenge einer chemischen Verbindung von soviel Gramm wie die relative Molekülmasse (Molekulargewicht) angibt. 1 mol Wasser (H_2O) ist also $2 + 16 = 18$ g. In 10000000 Liter reinem Wasser sind also nur 18 g Wasser gespalten und zwar in 1 g H^+ und 17 g OH^- Ionen.

Das Ionenprodukt in reinem Wasser beträgt $10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$. Dieses Produkt bleibt konstant, auch in wässrigen Lösungen. Wird durch Hinzufügen einer Säure die Konzentration der $[H^+]$ -Ionen erhöht, nimmt die Konzentration der $[OH^-]$ -Ionen entsprechend ab und umgekehrt.

2. Der pH-Wert

Das konstante Ionenprodukt, auch bezeichnet als Dissoziationskonstante, erlaubt es, die Reaktion einer wässrigen Lösung lediglich durch Angabe der $[H^+]$ -Konzentration zu kennzeichnen. Zur Vermeidung der unpraktischen Schreibweise verwendet man anstelle von 10^{-7} ; 10^{-6} u.s.w. die mit einem positiven Vorzeichen versehenen Exponenten 7; 6 u.s.w.. Die so geänderte Zahl heißt „Wasserstoffexponent“ oder abgekürzt „pH-Wert“.



Mit steigender Temperatur nimmt das Ausmaß der Dissoziation zu und die Dissoziationskonstante wird ebenfalls größer. Bei einer Temperatur von $115^\circ C$ beispielsweise, zerfällt die zehnfache Menge H_2O -Moleküle in Ionen. In reinem Wasser beträgt die Konzentration der $[H^+]$ - und $[OH^-]$ -Ionen dann also 10^{-6} mol/l. Die Dissoziationskonstante erhöht sich also auf 10^{-12} und der neutrale pH-Wert auf $pH = 6$. Parallel zur Messung des pH-Wertes muß deshalb in jedem Fall eine Temperaturmessung erfolgen.

3. Die Säurekorrosion

Hierbei handelt es sich um einen elektrochemischen Vorgang, wie er in seiner bekanntesten Form zwischen zwei in ein Elektrolyt eingetauchten Metallen abläuft, die leitend miteinander verbunden sind. An dem unedleren Metall, der Anode, gehen Metallatome unter Zurücklassung von Elektronen als positiv geladene Ionen in Lösung. Gleichzeitig werden an der edleren Elektrode den positiven Wasserstoffionen Elektronen zugeführt. Das besondere Merkmal dieser Korrosionsart ist die Wasserstoffbildung an der Kathode. Diese Art der Korrosion bezeichnet man daher auch als Wasserstoffkorrosion.

Die Metallauflösung, und damit die Werkstoffzerstörung erfolgt immer an der Elektrode, dessen Potential geringer ist als das des Wasserstoffes. Diese Elektrode wird zur Anode. Die ein höheres Potential aufweisende Kathode bleibt vor Korrosion geschützt.

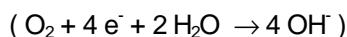
Bei dem hier beschriebenen Vorgang waren zwei Elektroden aus verschiedenen Metallen wirksam. Die Säurekorrosion kann aber auch auftreten, wenn sich nur ein einzelnes Metall in der Lösung befindet. In einem solchen

Fall ist die Zerstörung der Wirkung von Lokalelementen zuzuschreiben. Die Elementbildung ist auf gewisse Inhomogenitäten der Metalloberfläche zurückzuführen, welche die Ursache für das Entstehen von Potentialdifferenzen sind.

Die äußere Erscheinungsform der Säurekorrosion ist fast immer die gleiche, nämlich eine ziemlich gleichmäßige, flächenförmige Abtragung des Werkstoffes. Bei Werkstoffen mit inhomogenem Gefüge kann eine selektive Korrosion auftreten. Hierunter versteht man eine Korrosion, die nur eine Komponente der Legierung angreift und die andere unverändert läßt. Ein klassisches Beispiel dafür ist die Spongiose des Gußeisens. Bei dieser Korrosionsart hat der im Gefüge eingeschlossene Graphit die Funktion der Kathode, während sich das Gußeisen anodisch auflöst. Das stehenbleibende Graphitgerüst wird dabei so weich, daß es sich mit dem Messer abschaben läßt.

4. Die Sauerstoffkorrosion

Die im letzten Abschnitt behandelte Säurekorrosion tritt in reiner Form nur auf, wenn die Förderflüssigkeit völlig luftfrei ist, was jedoch nur mit einem sehr hohen technischen Aufwand realisierbar ist. Im Allgemeinen muß man davon ausgehen, daß Sauerstoff enthalten ist. In solchen Fällen läuft jedoch ein anderer elektrochemischer Vorgang ab. An der Kathode sind nicht länger die Wasserstoffionen die Elektroaufnehmer, sondern an ihre Stelle treten Sauerstoffatome. Diese nehmen begierig Elektronen auf und es bilden sich Sauerstoffionen die jedoch nicht existenzfähig sind und sich durch Reaktion mit Wassermolekülen zu Hydroxylionen verbinden:



Das bei der Sauerstoffkorrosion entstehende Potential ist erheblich höher als bei der Wasserstoffkorrosion, so daß sogar Metalle angegriffen werden, die von einer Säurekorrosion verschont bleiben. Diese Ausführungen dürfen nun allerdings nicht zu dem Schluß führen, daß die Anwesenheit von Sauerstoff in jedem Fall schädlich ist. In Pumpenanlagen wird im Gegenteil sogar durch die Anwesenheit von Sauerstoff eine Korrosion verhindert, wie wir noch sehen werden.

5. Salze

Wird eine Säure mit einer Base vermischt, so vereinigen sich die freien $[\text{H}^+]$ -Ionen der Säure mit den freien $[\text{OH}^-]$ -Ionen der Base zu nichtionisiertem Wasser (H_2O), sie neutralisieren sich. Gleichzeitig bildet der Säurerest mit dem Basenrest ein neutrales Salz. Dieses enthält weder $[\text{H}^+]$ -Ionen noch $[\text{OH}^-]$ -Ionen und gibt solche nicht ab. Salze zeigen im Allgemeinen weder saure noch alkalische

Reaktionen, sie reagieren neutral. Dennoch können Salze mit entsprechender Zusammensetzung eine Korrosion begünstigen.

6. Kohlensäure

Die Kohlensäure bewirkt eine Erhöhung der $[\text{H}^+]$ -Ionenkonzentration und führt deshalb zu einer Wasserstoffkorrosion. Alle natürlichen Wässer enthalten Kohlensäure (CO_2) in gebundener oder freier Form. Beim Grundwasser dient freie Kohlensäure dazu, das Calciumbikarbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) in Lösung zu halten. Nur die nicht zugehörige freie Kohlensäure ist angreifend.

Wird der Gehalt an freier Kohlensäure, z.B. durch Erwärmen, so weit vermindert, daß das Gleichgewicht zwischen Karbonathärte und zugehöriger CO_2 nicht mehr besteht, verwandelt sich das Calciumbikarbonat unter Ausscheidung der Hälfte der gebundenen Kohlensäure mehr oder weniger in Kalziumkarbonat, das im Wasser nur wenig löslich ist und deshalb größtenteils ausfällt. Unerwünschte Ablagerungen sind die Folge.

7. Besondere Erscheinungsformen der Korrosion

a) Bei der Sauerstoffkorrosion im neutralen und besonders im alkalischen Bereich wird vielfach ein sogenannter Lochfraß beobachtet. Dieser entsteht ebenfalls bei Eisenwerkstoffen insbesondere Nirostahl, wenn das Förderwasser einen hohen Anteil Chloridionen enthält. Der Lochfraß ist deshalb verhängnisvoll, weil er bei geringem Korrosionsumsatz Gehäuse und Rohrleitungen in verhältnismäßig kurzer Zeit unbrauchbar machen kann.

b) Von der Flüssigkeit umspülte enge Spalte werden infolge Kapillarwirkung benetzt, ohne daß es zu einer Durchströmung kommt. Solche Spalte sind der Gefahr der Spaltkorrosion ausgesetzt. Die hier eintretende Zerstörung wird hauptsächlich auf die Einwirkung von Sauerstoff zurückgeführt. Ihre Ursache ist in einer unterschiedlichen Belüftung innerhalb und außerhalb des Spaltes zu suchen. Es werden bevorzugt Stellen angegriffen zu denen der Sauerstoff keinen Zutritt hat. Nichtrostende Stähle sind auch in dieser Beziehung besonders gefährdet.

c) Enthält das Fördergut schmirgelnde Bestandteile, so wird die Metalloberfläche bei genügend großer Strömungsgeschwindigkeit durch die Festkörper mechanisch abgeschliffen. Dieser Vorgang wird als Erosion bezeichnet und es wird sich in vielen Fällen eine Korrosion überlagern. Eine derartige Kombination von Erosion und Korrosion wird als Erosionskorrosion bezeichnet. Der Metallabtrag erfolgt besonders schnell und es bilden sich häufig Mulden. Eine mit Kavitation verbundene Korrosion hat dagegen ein anderes Erscheinungsbild. In diesem Fall ist die Metalloberfläche zernarbt und zerklüftet.