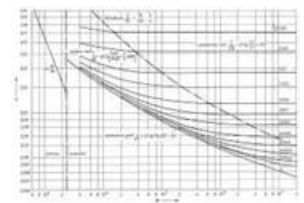
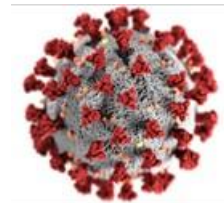
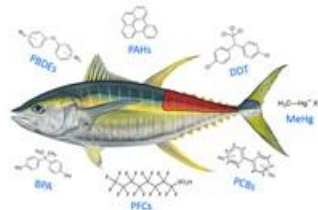
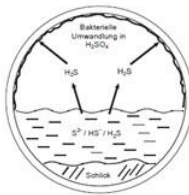
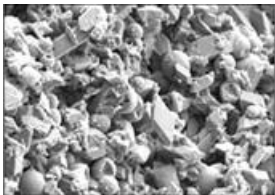


Bachelor Infrastruktur

Vorlesung und Übung: Naturwissenschaftliche Grundlagen 2.4.2 chemische Reaktionen (Redoxreaktionen: Elektrochemie/ Korrosion)

Prof. Dr. Welker, Frankfurt University of Applied Sciences



Naturwissenschaftliche Grundlagen

Chemie

Nr. 2.4.2 chemische Reaktionen

- **Redoxreaktionen**
 - Elektrochemie
 - Korrosion

Chemische Grundlagen

Anwendung Redoxreaktionen

Historische Entwicklungen in der Elektrochemie

1791	Froschschenkelversuch von Galvani
1835	Galvanisches Element Daniell
1839	Brennstoffzelle von Grove
1859	Bleiakkumulator von Planté
1912	Nickel-Eisen-Akkumulator von Edison
1940	Quecksilberoxid-Zink-Batterie von Ruben-Mallory
ca. 2000	Lithiumionen-Ionen/ Lithium Polymer-Akkumulator

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen

	Galvanisches Element	Elektrolyse
Ablauf der Reaktion	selbständig	erzwungen
Energieumwandlung	chemische Energie → elektrische Energie	elektrische Energie → chemische Energie
Produkte	energieärmer	energiereicher
Strom	liefert elektrischen Strom	verbraucht elektrischen Strom

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Halbzellen

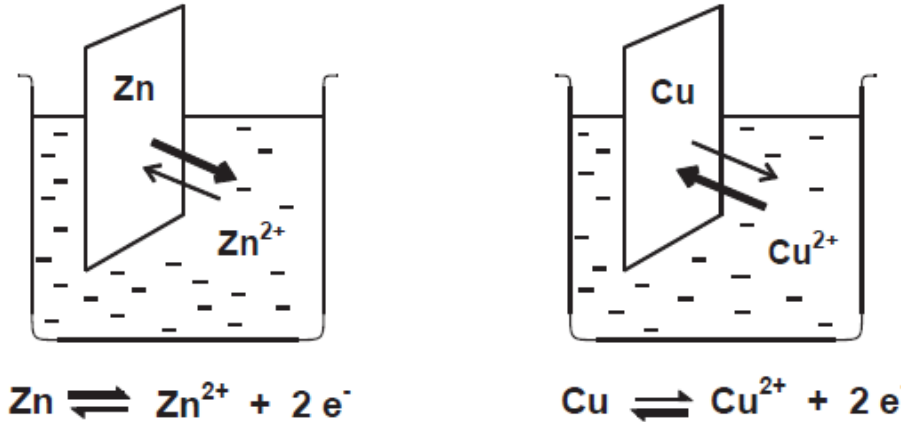


Abbildung 7.1 Zink- und Kupferhalbzelle mit den potentialbestimmenden Vorgängen

- **Halbzelle** (auch: **Halbelement**, **Elektrode**):
Elementsubstanz/Lösung der Ionen dieser Elementsubstanz:
Gleichgewicht zwischen Element und Ionen in Lösung
- Elektrisches Potential nicht messbar
→ Kombination zweier Halbzellen → **Galvanisches Element**

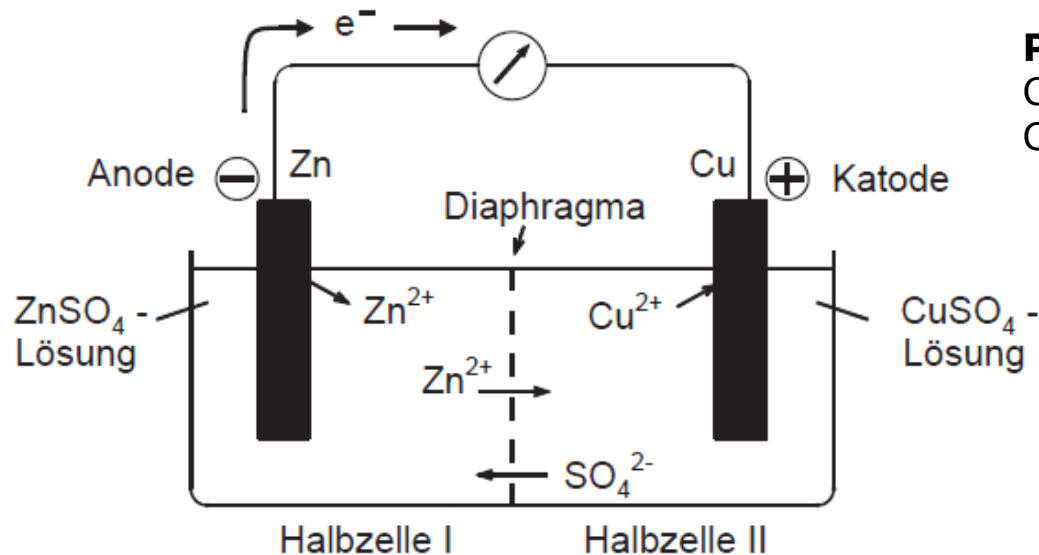
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanisches Element

galvanisches Element (Daniell Zelle): zwei leitend miteinander verbundene Halbzellen

Ladungsausgleich durch poröse durchlässige Trennwand (Diaphragma):
Überschuss an Zn^{2+} wandert in Halbzelle II, Überschuss an SO_4^{2-} wandert in Halbzelle I

Minuspol (Anode, Elektronenüberschuss)
 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
Zn geht in Lösung
-0,76 V



Pluspol (Kathode)
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$
Cu scheidet sich ab
0,34 V

Abbildung 7.2 Daniell-Element (Schematischer Aufbau)

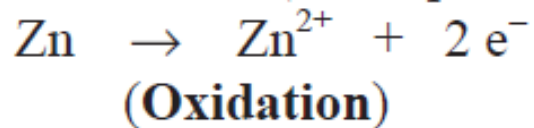
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanisches Element

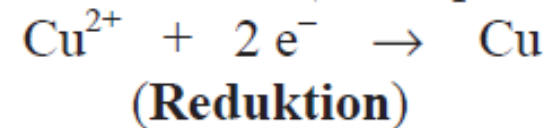
Verschiebung Elektronen → bewegte elektrische Ladung (Strom nutzbar)

- Trennung Vorgänge Oxidation und Reduktion
- Potentialdifferenz zwischen Elementen
- Ausgleich Ionenüber- und -unterschuss (Zn^{2+} und SO_4^{2-}) durch Membran (kann auch mit anderen Salzen erfolgen)

Halbzelle I (Redoxpaar I):



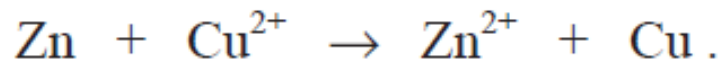
Halbzelle II (Redoxpaar II):



unedler:

e-Überschuss;
Anode/Minuspole

Gesamtreaktion (Zellenreaktion):



edler:

e-Unterschuss;
Kathode/Pluspol

Anwendung:

Kontaktkorrosion
Opferanode

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanisches Element

Redoxpotenzial

(V):

Messung Spannung
an (**Edel**)metall-
Elektrode gegen
**Normalwasser-
stoffelektrode**

($[H_2/ 2H_3O^+] = 0$
mV) bei 25°C, 1bar

siehe Kap 2.4.1

reduzierte Form		oxidierte Form			
Red	\rightleftharpoons	Ox	+	$z e^-$	E^0 (in V)
Li	\rightleftharpoons	Li^+	+	e^-	-3,04
K	\rightleftharpoons	K^+	+	e^-	-2,92
Ca	\rightleftharpoons	Ca^{2+}	+	$2 e^-$	-2,87
Na	\rightleftharpoons	Na^+	+	e^-	-2,71
Mg	\rightleftharpoons	Mg^{2+}	+	$2 e^-$	-2,36
Al	\rightleftharpoons	Al^{3+}	+	$3 e^-$	-1,66
Zn	\rightleftharpoons	Zn^{2+}	+	$2 e^-$	-0,76
Cr	\rightleftharpoons	Cr^{3+}	+	$3 e^-$	-0,74
Fe	\rightleftharpoons	Fe^{2+}	+	$2 e^-$	-0,44
Sn	\rightleftharpoons	Sn^{2+}	+	$2 e^-$	-0,14
Pb	\rightleftharpoons	Pb^{2+}	+	$2 e^-$	-0,13
<hr/>					
H_2	\rightleftharpoons	$2 H^+$	+	$2 e^-$	0
<hr/>					
Cu	\rightleftharpoons	Cu^{2+}	+	$2 e^-$	+0,34
Ag	\rightleftharpoons	Ag^+	+	e^-	+0,80
Hg	\rightleftharpoons	Hg^{2+}	+	$2 e^-$	+0,85
Pd	\rightleftharpoons	Pd^{2+}	+	$2 e^-$	+0,91
Pt	\rightleftharpoons	Pt^{2+}	+	$2 e^-$	+1,19
Au	\rightleftharpoons	Au^{3+}	+	$3 e^-$	+1,50

- *unedle Metalle*
(lassen sich leicht oxidieren)
- *Metalle sind starke Reduktionsmittel*
(leichte Abgabe von Elektronen)
- *negative E^0 -Werte*
- *chemisch aktiv*
(löslich in verd. Säuren)



[Benedix, 2015]

- *edle Metalle*
(lassen sich schwer oxidieren)
- *Metallionen sind starke Oxidationsmittel*
(schwere Abgabe von Elektronen)
- *positive E^0 -Werte*
- *chemisch inaktiv*
(unlöslich in verd. Säuren)

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanisches Element

Spannung Daniel- Element (V):

E° von Cu: +0,34 V

E° von Zn: -0,76 V

= +0,34 - (-0,76)

= 1,1 V

reduzierte Form		oxidierte Form		
Red	\rightleftharpoons	Ox	+ z e ⁻	E ⁰ (in V)
Li	\rightleftharpoons	Li ⁺	+ e ⁻	-3,04
K	\rightleftharpoons	K ⁺	+ e ⁻	-2,92
Ca	\rightleftharpoons	Ca ²⁺	+ 2 e ⁻	-2,87
Na	\rightleftharpoons	Na ⁺	+ e ⁻	-2,71
Mg	\rightleftharpoons	Mg ²⁺	+ 2 e ⁻	-2,36
Al	\rightleftharpoons	Al ³⁺	+ 3 e ⁻	-1,66
Zn	\rightleftharpoons	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,76
Cr	\rightleftharpoons	Cr ³⁺	+ 3 e ⁻	-0,74
Fe	\rightleftharpoons	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,44
Sn	\rightleftharpoons	Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,14
Pb	\rightleftharpoons	Pb ²⁺	+ 2 e ⁻	-0,13
H ₂	\rightleftharpoons	2 H ⁺	+ 2 e ⁻	0
Cu	\rightleftharpoons	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	+0,34
Ag	\rightleftharpoons	Ag ⁺	+ e ⁻	+0,80
Hg	\rightleftharpoons	Hg ²⁺	+ 2 e ⁻	+0,85
Pd	\rightleftharpoons	Pd ²⁺	+ 2 e ⁻	+0,91
Pt	\rightleftharpoons	Pt ²⁺	+ 2 e ⁻	+1,19
Au	\rightleftharpoons	Au ³⁺	+ 3 e ⁻	+1,50

- *unedle Metalle*
(lassen sich leicht oxidieren)
- *Metalle sind starke Reduktionsmittel*
(leichte Abgabe von Elektronen)
- *negative E⁰-Werte*
- *chemisch aktiv*
(löslich in verd. Säuren)



[Benedix, 2015]

- *edle Metalle*
(lassen sich schwer oxidieren)
- *Metallionen sind starke Oxidationsmittel*
(schwere Abgabe von Elektronen)
- *positive E⁰-Werte*
- *chemisch inaktiv*
(unlöslich in verd. Säuren)

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanisches Element

Anwendung Bauwesen: Kombination Cu (Kupferdach, Firstblech aus Kupfer) und **Zn** (Zinkdachrinne)

Regenwasser mit höherem Standardpotential (Cu) sollte **nicht** zum Metall mit dem niedrigeren Standardpotential (Zn) abfließen!

Cu-Ionen (Oxidationsmittel) sind in der Lage, Zink bzw. verzinkte Stahlteile, aber auch Aluminium (beides Reduktionsmittel!) korrosiv anzugreifen und allmählich aufzulösen.



Chemische Grundlagen

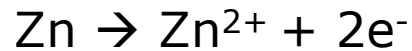
Redoxreaktionen/ Galvanische Elemente

1) Primärelemente (Batterien, nicht aufladbar)

■ Leclanche-Element (a)

(Zink, Manganoxid (Braunstein))

Anodenvorgang:

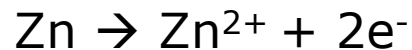


Kathodenvorgang:



■ Zink/Quecksilberoxid-Knopfzellen (b)

Anodenvorgang:



Kathodenvorgang:

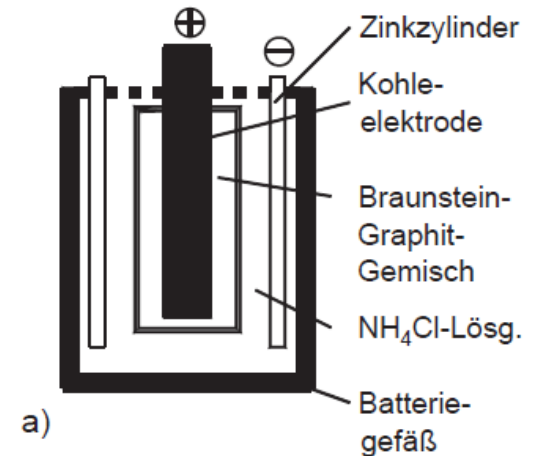
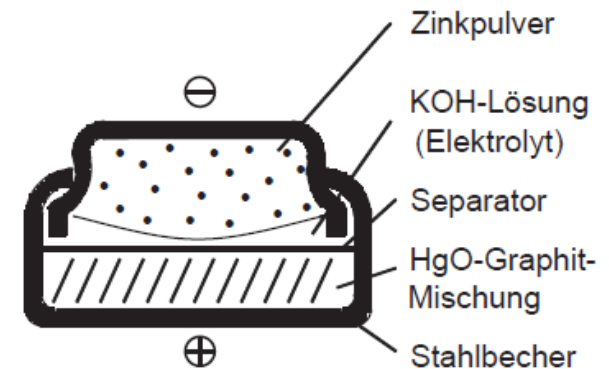


Abbildung 7.5 a) Leclanché-Element,



b)

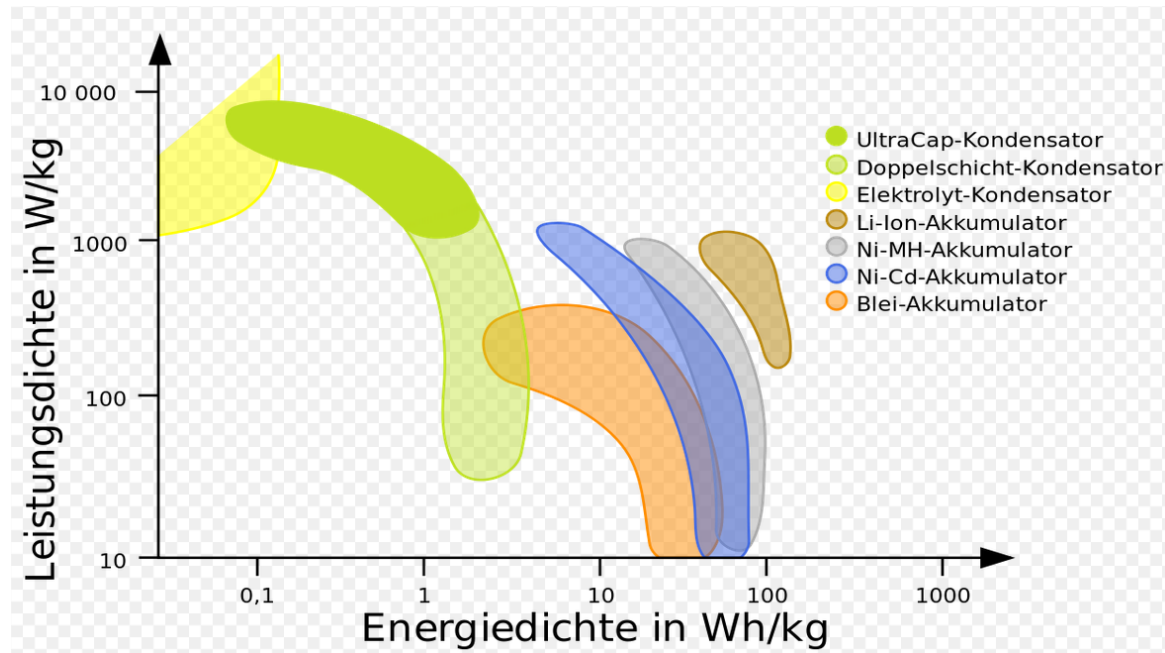
b) Quecksilberoxid-Batterie.

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Galvanische Elemente

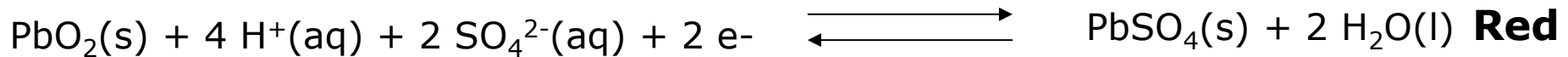
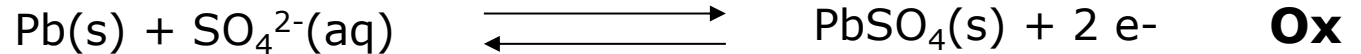
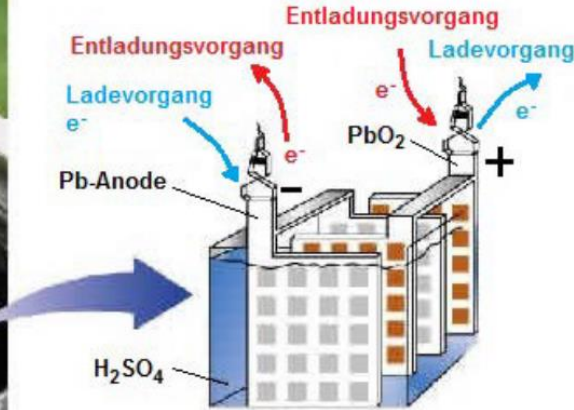
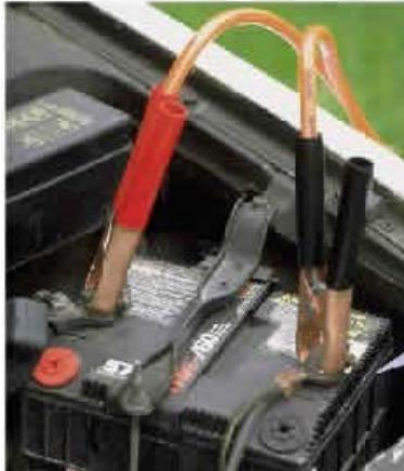
2) Sekundärelemente (Akkumulatoren, aufladbar)

- **Blei-Akkumulator** (Autobatterie)
- **Ni/Cd-Akkumulatoren** (Kleingeräte)
- **Li-Ionen bzw. Li-Polymer-Akkumulatoren**



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Blei-Akkumulator



Autobatterie: beim Entladen wird **Schwefelsäure** verbraucht und **Wasser** gebildet → Dichte nimmt ab → Elektrolyt verändert sich

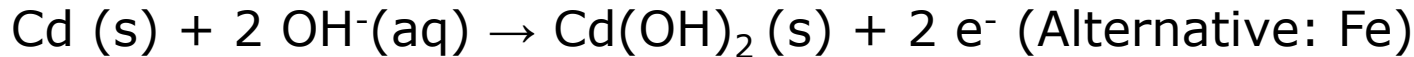
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/Nickel-Cadmium-Akkumulator

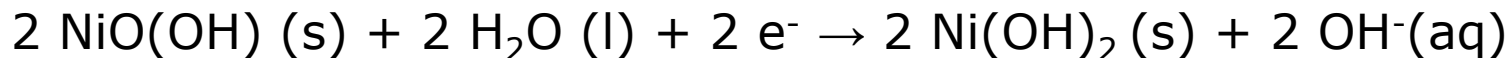
- häufig verwendete **Akkumulatoren für Kleingeräte**
- **Energiedichte** höher als bei Blei und Elektrolyt unbeeinflusst



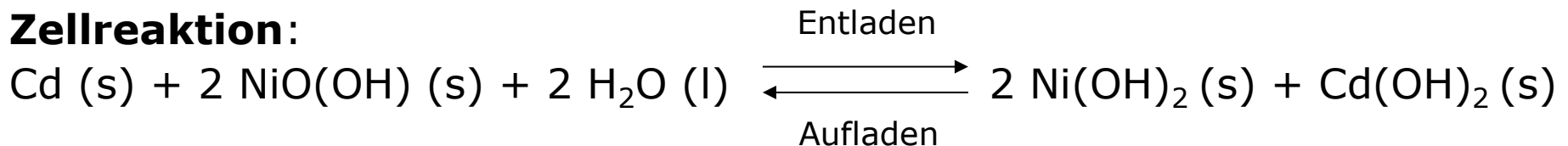
Minus-Pol (Oxidation):



Plus-Pol (Reduktion):



Zellreaktion:



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/Nickel-Cadmium-Akkumulator

- **Nennspannung (Ni-Cd): nur 1,2 V**, reicht aber für viele Anwendungen aus
- nach ca. 3 Monaten **Entladung** auf 20% (starke Selbstentladung)
- **Memory-Effekt:** Anscheinend volle Ladung → Gerät funktioniert trotzdem nicht lange; Grund: häufige Überladung und mangelnde Entladung → Bildung von $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$ -Schicht
- wegen **toxikologischen Gründen bei der Entsorgung** Anwendung eingeschränkt nach BattG (2009)
- bei **sicherheitskritischen Anwendungen** (tiefe Temperaturen Not- oder Alarmsysteme, Notbeleuchtung und medizinische Ausrüstung) weiterhin erlaubt

Chemische Grundlagen

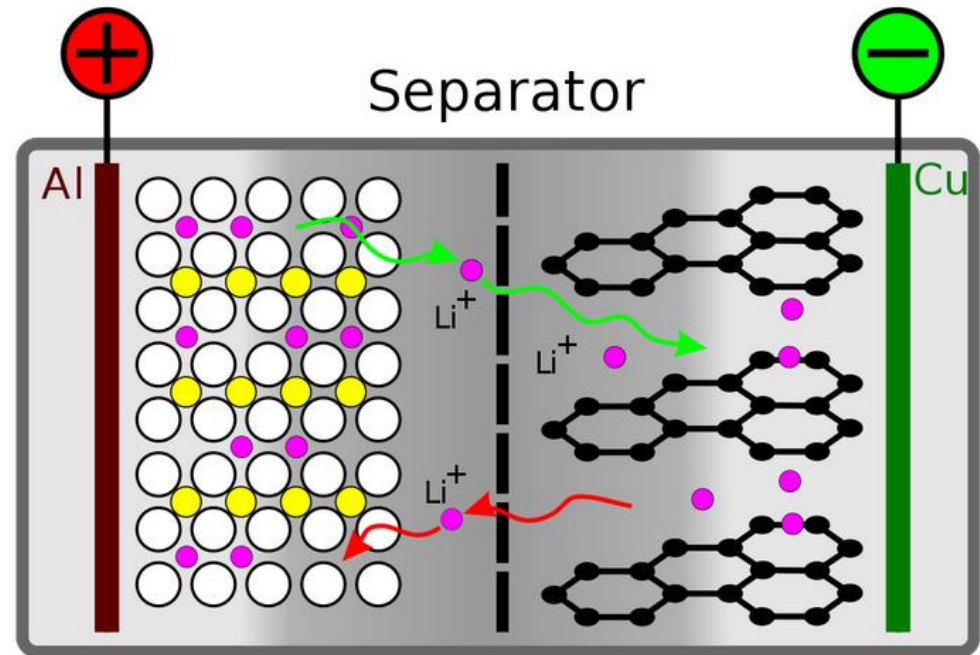
Redoxreaktionen/ Li-Ionen-Akkumulator

Minuspol: Graphit mit eingelagerten Lithiumionen (LiC_n , $n < 6$) auf Cu-Folie

Pluspol: Li-Metalloxide wie Li Mn(III)O_2 oder Li Co(III)O_2 auf Al-Folie

Elektrolyt: organische Lösungsmittel, z.B. Propylencarbonat

Separator: Polyethylenterephthalat, fest durchlässig für die Li-Ionen, deutlich höhere Sicherheit



Legende

● Kohlenstoff (Graphit)

● Metall (Cobalt)

● Lithium

○ Sauerstoff

■ nicht-wässrige Elektrolytlösung

→ Ladevorgang

← Entladevorgang

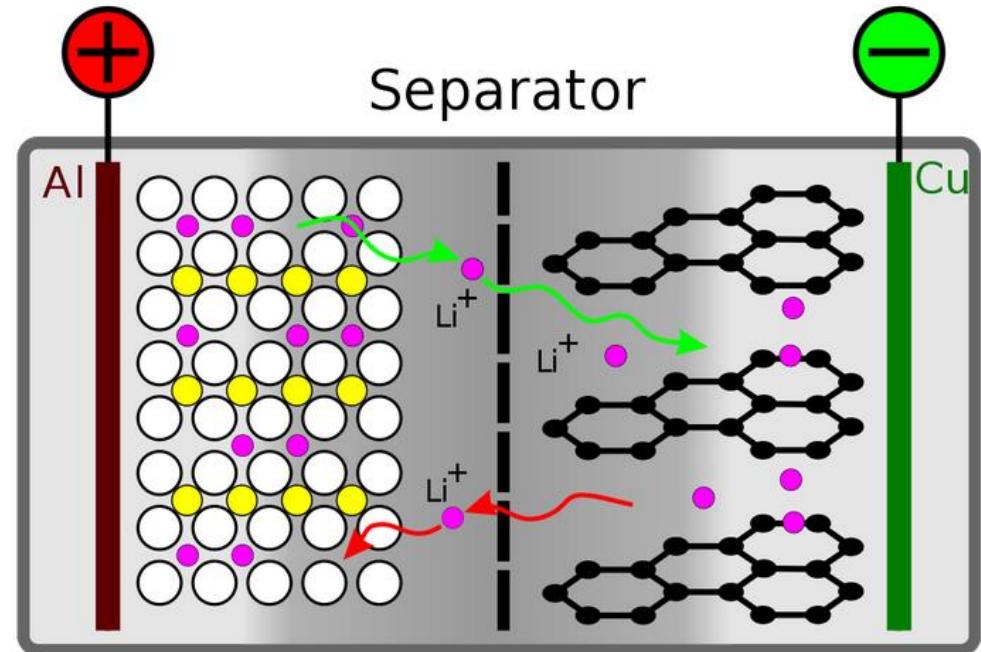
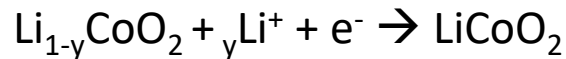
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Li-Ionen-Akkumulator

Minuspol (Oxidation, Entladung): Li in Graphit (C)



Pluspol (Reduktion, Entladung): Lithium-Metall-Oxid (z.B. $\text{Li}_{1-y}\text{CoO}_2$)



Legende

● Kohlenstoff (Graphit)

● Metall (Cobalt)

● Lithium

○ Sauerstoff

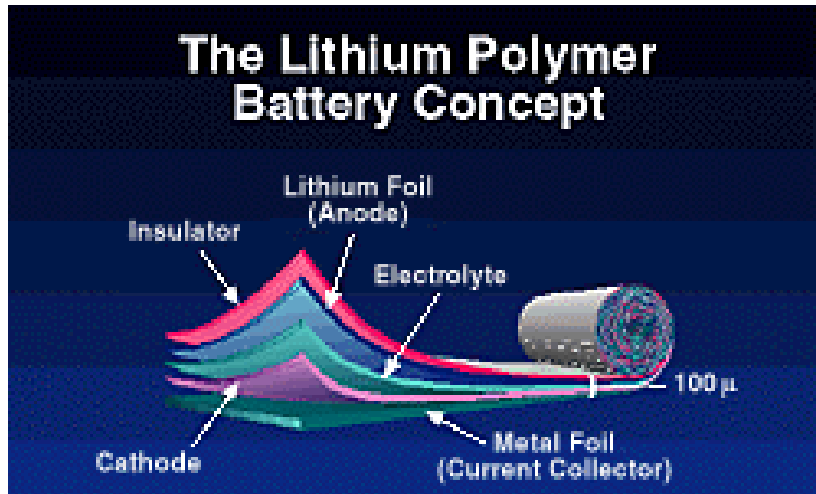
■ nicht-wässrige
Elektrolytlösung

→ Ladevorgang

← Entladevorgang

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/Li-Polymer-Akkumulator



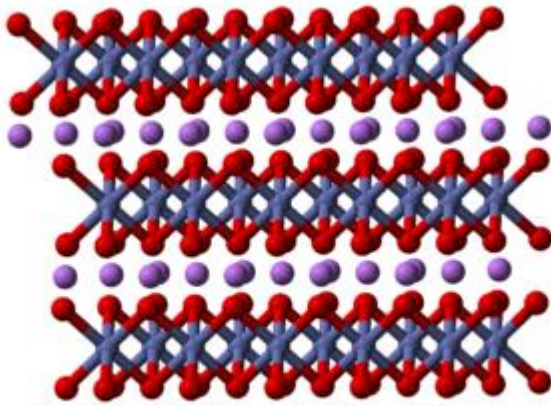
- **Einsatz** in Notebook, Smartphones, E-Autos, usw.
- sehr hohe **Energiedichte** (Wh/kg)
- Schichten müssen nicht zu Zylindern gerollt werden, können gestapelt werden mit geringen Schichtdicken ca. 100 μm → flexible Form und leicht
- für **tieferen Betriebstemperaturen** geeignet: Elektrolyt keine Flüssigkeit sondern Polymer
- sollten bei **Nichtgebrauch auf 50-70 % geladen** werden

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/Li-Ionen-Akkumulator

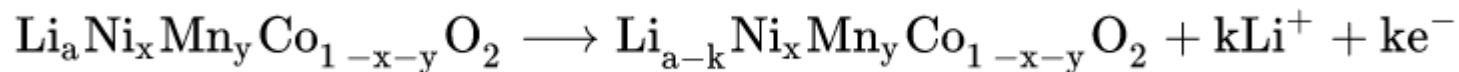
Nickel-Mangan-Cobalt-Batterien (NMC)

- höhere Energiedichte, auch bei tiefen Temperaturen
- geringeres Gewicht, größere Reichweite,
- geringere thermische Stabilität, weitere Verwendung Cobalt,
- noch teurer



● Li^+ ● Ni^{3+} , Mn^{3+} oder Co^{3+} (ungeordnet) ● O^{2-}

$\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, meist
 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, z. B.
 $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ oder
 $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (=NMC622)

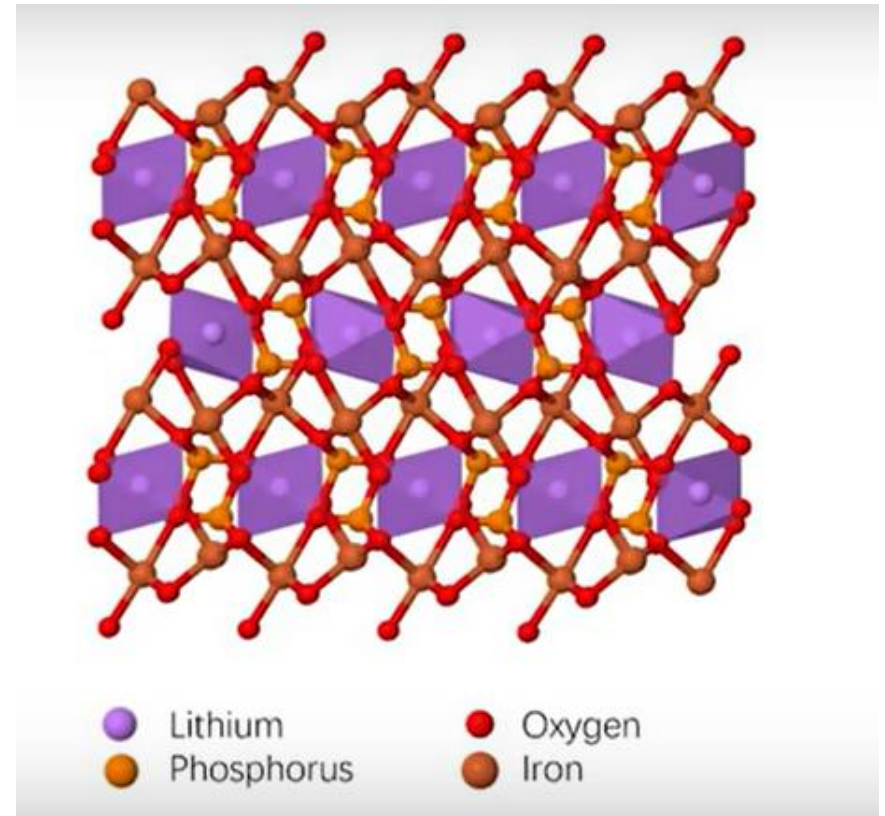


Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/Li-Eisen-Akkumulator

Lithiumeisenphosphat LiFePO₄-Batterien (LFP)

- stabiler gegen Überhitzung,
- **geringere Energiedichte** → bei gleicher Energiespeicherkapazität möglicherweise sperriger
- **Schnellladefähigkeit** geringer
- geringere **Reichweite**
- **billigere Rohstoffe** (Eisen und Phosphat), kein Cobalt
- Anwendungsfall beachten: Heimspeicher oder E-Auto



Chemische Grundlagen

Weitere Entwicklungen

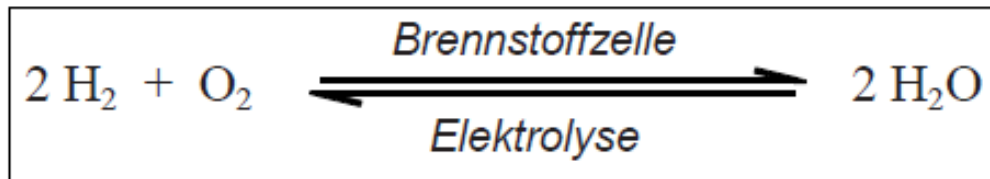
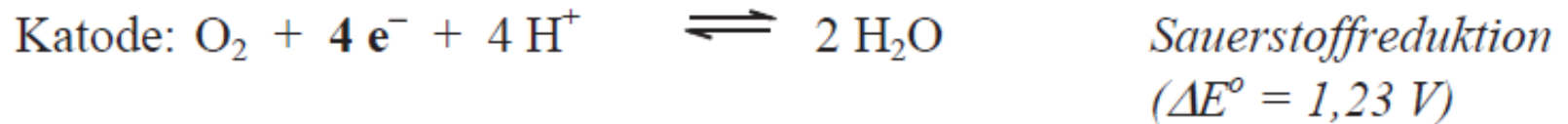
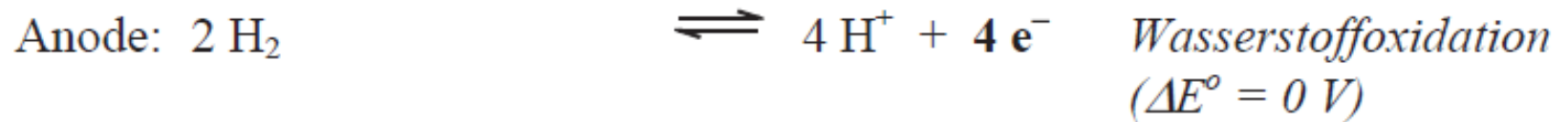
- **Feststoffbatterien** (Elektrolyt keine Flüssigkeit, sondern Feststoffe (Polymer, Keramik...))
- Ersatz von **Lithium** durch **Natrium**, **Kalium** oder **Magnesium**
-
- **Faktoren:**
 - Zellchemie (Spannung, Energiedichte, Ladungsgeschwindigkeit)
 - Gewicht
 - Sicherheit
 - Preis
 - nachhaltige Ausgangsstoffe (ohne Cobalt, Lithium...)

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Brennstoffzellen

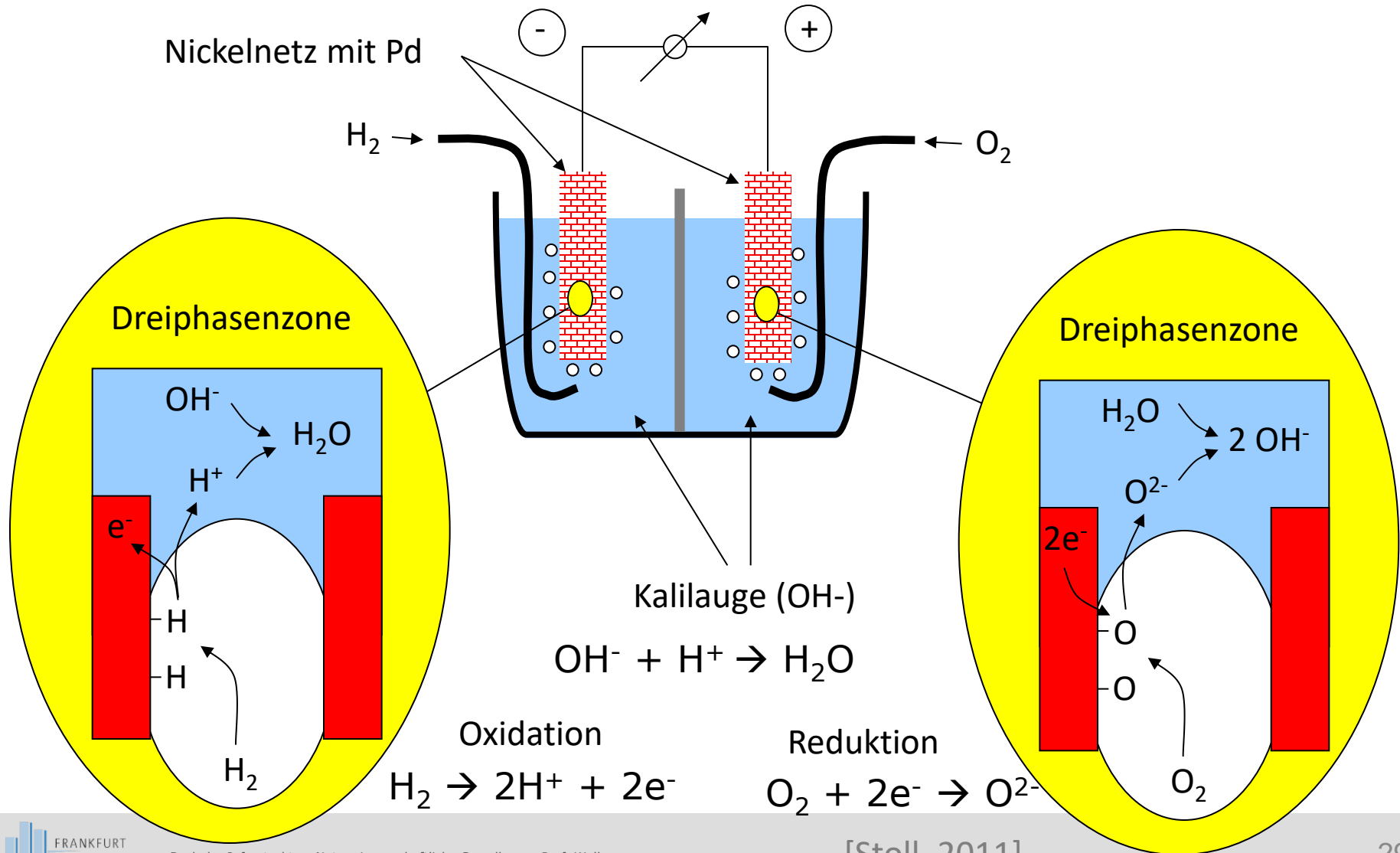
3) Brennstoffzellen

Edukte (H_2 und O_2 werden erst bei Energiebedarf zugeführt)



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ alkalische Brennstoffzelle



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ alkalische Brennstoffzelle

Elektroden: Nickelnetze mit porösem Palladium überzogen (wirkt katalytisch und als Elektrode)

Elektrolyt-Lösung: Kalilauge KOH → OH⁻ werden transportiert

Brennstoffzellen mit alkalischer Lösung KOH: braucht reinen Sauerstoff,
Kohlendioxid führt zu Ablagerungen an K₂CO₃



Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Brennstoffzelle

- **Unterschied zu Verbrennung** von Wasserstoff und Sauerstoff:
Umwandlung in thermische Energie (starke exotherme Reaktion) Wärme treibt Generator an → Stromerzeugung
- **Brennstoffzelle:** direkte Umwandlung in elektrische Energie, weniger Energieverluste, **Wirkungsgrad 80 %**
- **gegenüber** Stromerzeugung aus Brennstoffen in **Kraftwerken:**
Wirkungsgrad 35 %
- **Unterschied zu galvanische Elementen:** Die Edukte Wasserstoff und Sauerstoff müssen ständig zugeführt werden
- 1839 erstmals eingesetzt, 60er von der NASA in Raumfahrzeugen eingesetzt
- **Automobilbereich:** hohe Wasserstoff-Preis und der gefährliche Transport der schweren Gasflaschen ungünstig

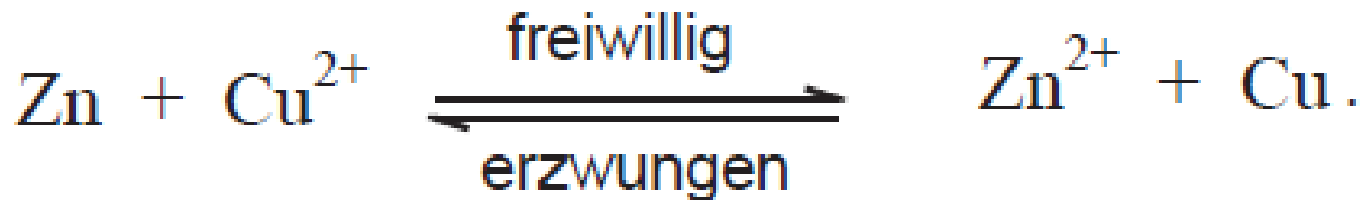
Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Elektrolyse

Elektrolyse: durch Zufuhr von elektrischer Energie (Strom) erzwungene (endotherme) Redoxreaktion.

Entstehende Produkte reagieren wieder zu den Edukten.

galvanisches Element (Daniell)



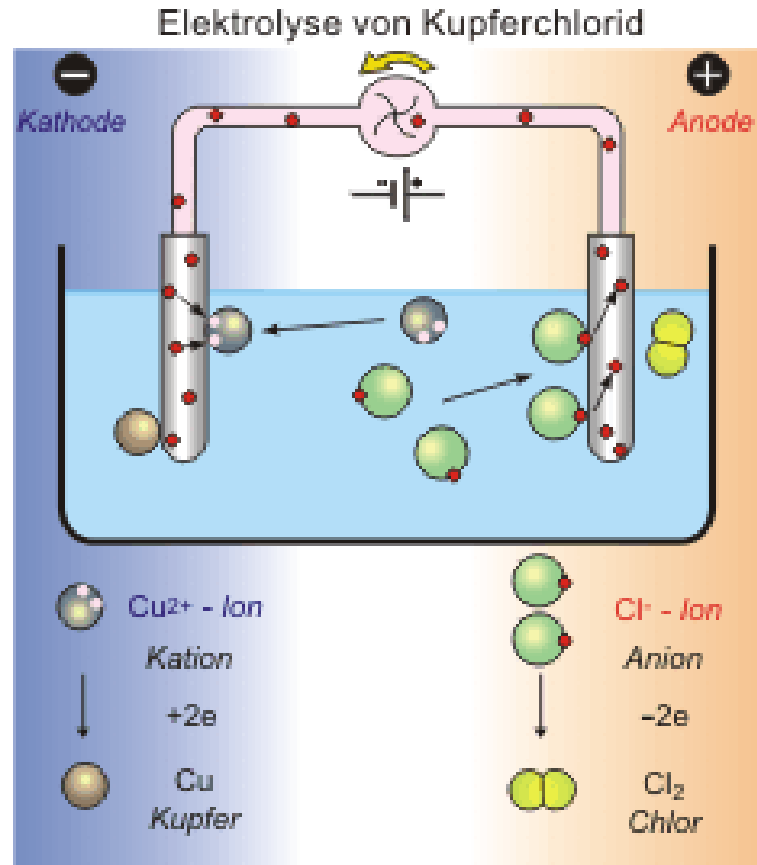
Elektrolyse

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Elektrolyse

Anwendung:

- **Ladung** bei allen Akkumulatoren (Umkehrung Entladung)
- **Spaltung von Wasser** zu H_2 und $O_2 \rightarrow$ Produktion von **Wasserstoff** bei Überangebot an Strom \rightarrow Wasserstoff anschließend nutzbar in **Brennstoffzellen**
- **Metallgewinnung** (Al, Cu...) Galvanisieren



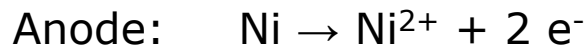
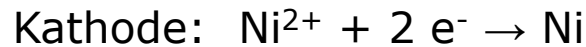
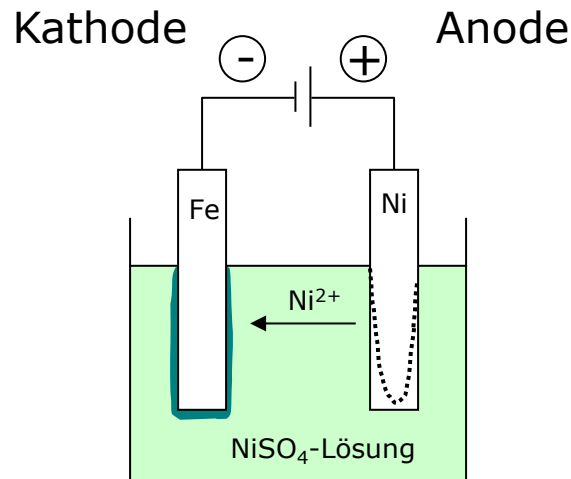
Kathode (Reduktion): $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ Bildung Kupfer-Metall
Anode (Oxidation): $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ Bildung Chlor-Gas

Chemische Grundlagen

Redoxreaktionen/ Elektrolyse

Galvanisieren: Abscheidung **Metallschicht** auf einem Werkstück

- Schutz vor Korrosion
- Verbesserung der Flächeneigenschaften (Härte, ..)
- Verschönerung



Chemische Grundlagen

Korrosion

- **Korrosion** ist die Bezeichnung für die Reaktion eines **metallischen Werkstoffes** mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einem Korrosionsschaden führen kann.
- **Jährliche Verluste** von mehreren Milliarden Euro weltweit
- **Schäden von 4% des Bruttosozialproduktes** in den westlichen Industriestaaten
- **Ein Drittel der Stahlproduktion** wird verwendet, um korrodierte Konstruktionsteile zu ersetzen
- **Ein Drittel der Schadensfälle** im Maschinen- und Apparatebau sind auf Korrosion zurückzuführen

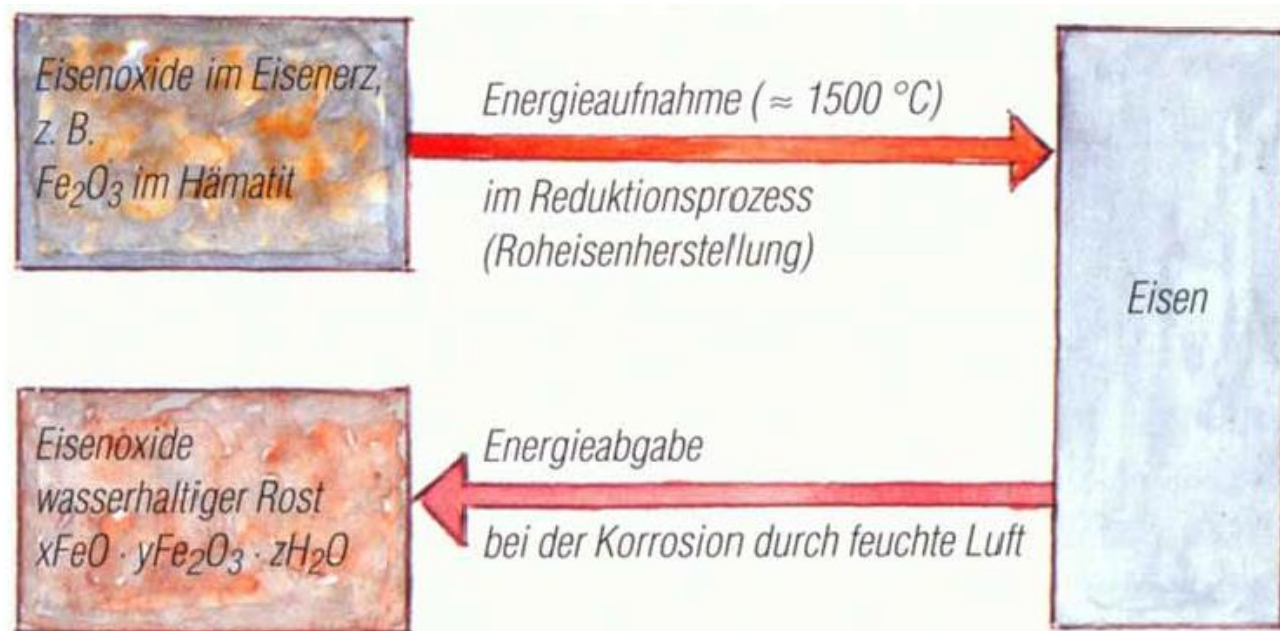


[Prof. Dr.-Ing. R. R. Scholz]

Chemische Grundlagen

Korrosion

- **Stahlherstellung** (sehr hohe Temperaturen): Produkt **Stahl**
«**energiereicher**» aber instabiler Zustand
- **Reaktion mit Umgebung** → Entstehung von «**energieärmeren**» aber stabileren Produkte → **Korrosion**: Reaktion mit Luft, Wasser, andere Metallen



Chemische Grundlagen

Korrosion

- **Metalle** existieren nur als Metall⁰ oder Metallⁿ⁺; es gibt keine negativen Metallionen Metallⁿ⁻. Metalle können chemisch nur durch Oxidation (Abgabe von Elektronen) verändert werden.
- Viele unedlere Metalle geben gerne ihre Elektronen ab und werden zu Oxiden (Fe zu Fe²⁺)
- Als **Elektronen-Akzeptor (Oxidationsmittel)** können dabei **Sauerstoff** (O₂ mit Reaktion zu OH⁻) und **Säuren** (H⁺ mit Reaktion zu Wasserstoff H₂) fungieren

K	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag	Hg	Au
geben leicht Elektronen ab						nehmen leicht Elektronen auf					
K ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Zn ²⁺	Fe ³⁺ Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Au ³⁺

Chemische Grundlagen

Korrosion

- direkte Reaktion Metall mit Umgebung (O_2 , Cl , SO_4) zu Produkten

Korrosion von Metallen

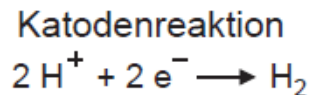
chemische Korrosion

elektrochemische Korrosion

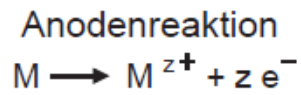
H₂-Typ

Wasserstoffkorrosion

Reduktion



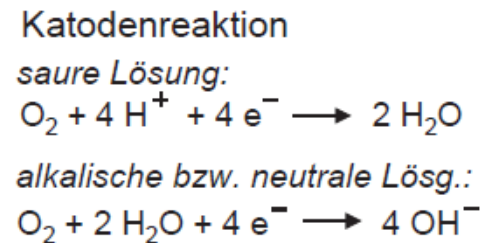
Oxidation



Sauerstoffkorrosion

O₂-Typ

Reduktion



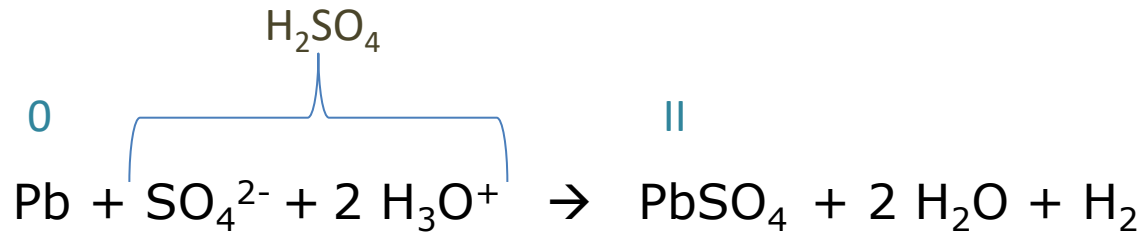
- zusätzlich wässriger Elektrolyt
- in dem zwei, in der Regel voneinander abhängige, allerdings an lokal unterschiedlichen Stellen eines Metalls stattfindende Elektrodenreaktionen ablaufen
- zwei Metalle

schnell, in pH sauer

langsamer, in pH neutral/basisch

Chemische Grundlagen

chemische Korrosion mit Säuren

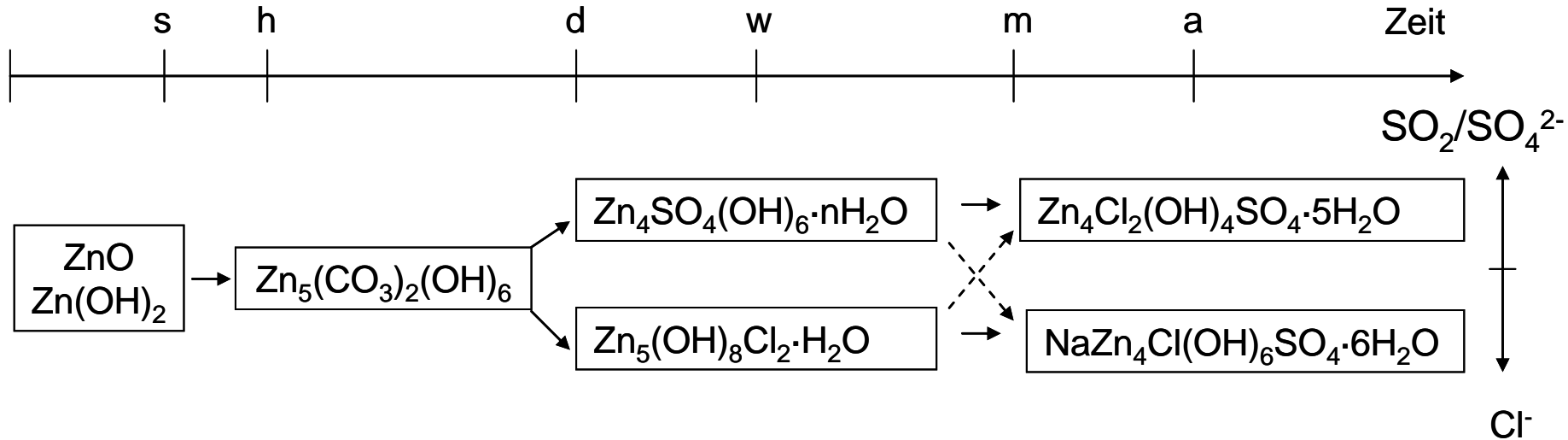


- Reaktion von **Blei** (Dachmaterialien) mit Schwefelsäure (Luftbelastungen)
- Ausbildung einer **Bleisulfatschicht** → Schutzschicht vor weiterer Korrosion



Chemische Grundlagen

chemische Korrosion mit Säuren

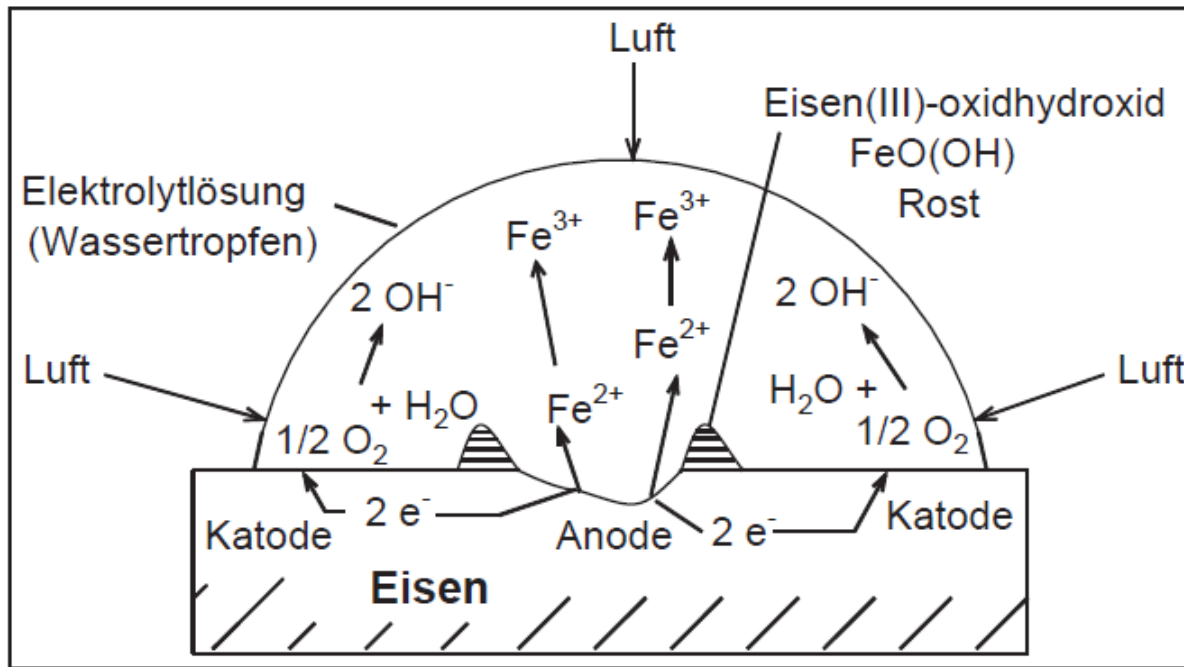


Korrosion von **Zink** in Kontakt mit SO_2^- und Cl^-



Chemische Grundlagen

elektrochemische Korrosion O_2 / Wasser/ Rosten

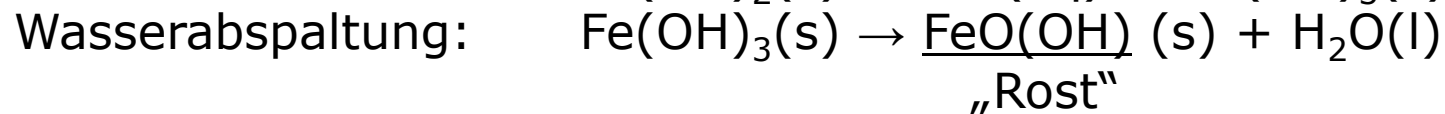
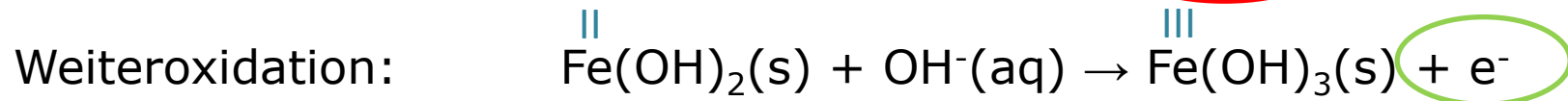
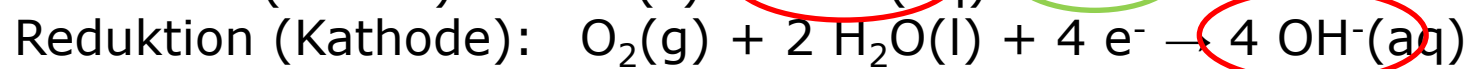


8.5 Korrosion von Eisen, Mechanismus der Rostbildung (neutrale Lösung)

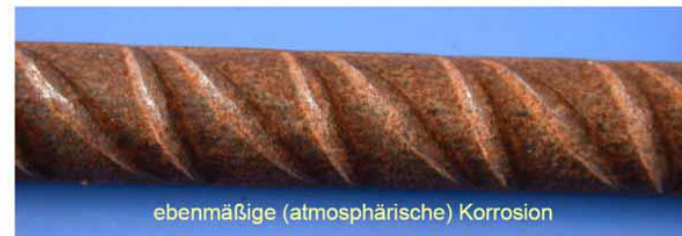
Chemische Grundlagen

elektrochemische Korrosion O_2 / Wasser/ Rosten

Als **Rosten** bezeichnet man die Oxidation von **Eisen**:



(Flug)Rost bildet **keine** feste Schicht (Unterschied zu Zn, Al, Cu, Pb), die das darunter liegende Metall vor weiterer Oxidation schützen könnte.

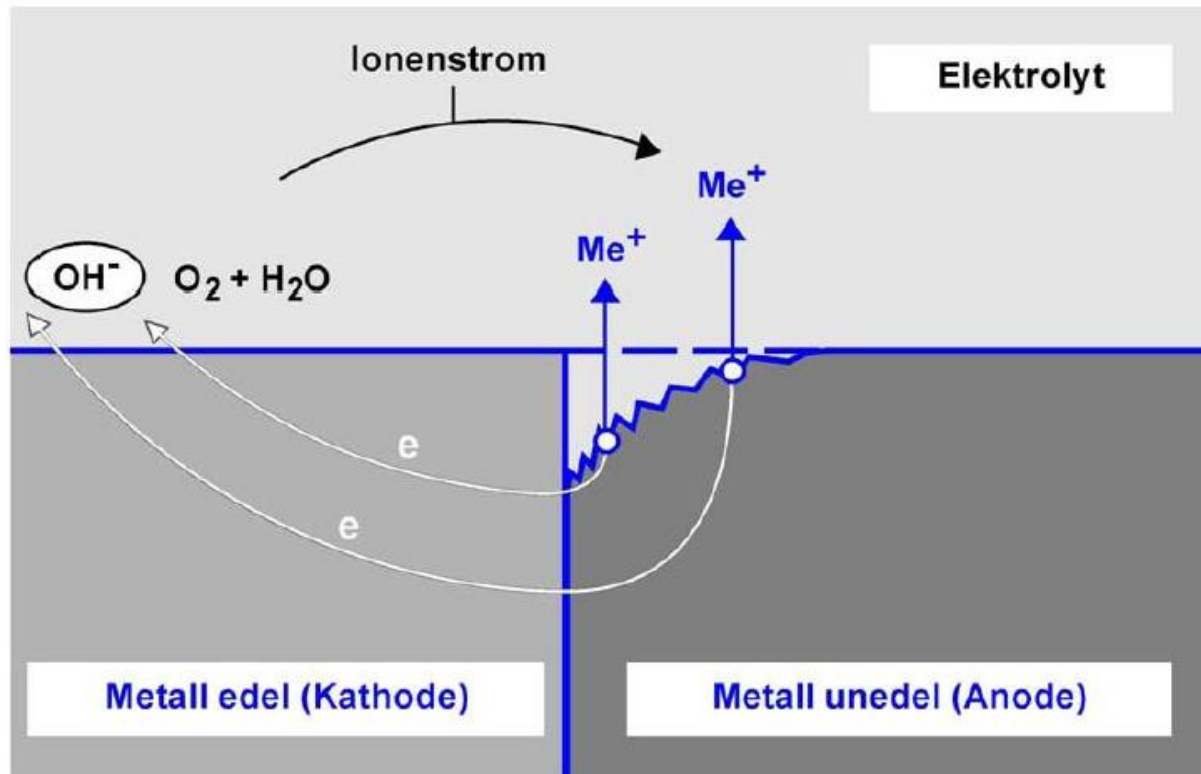


Chemische Grundlagen

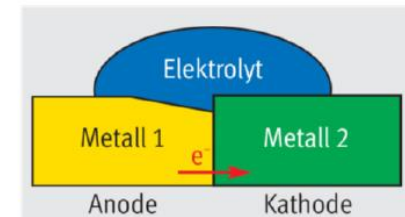
elektrochemische Korrosion mit O_2 / Kontakt

Kontaktkorrosion

Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen →
Im Kontaktbereich kommt es zu starker Korrosion am



[Foto: Prof. R.-R. Schulz]



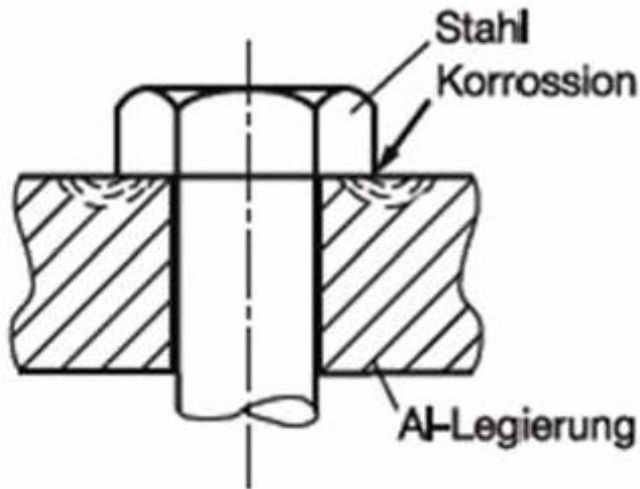
[Prof. Raupach]

Chemische Grundlagen

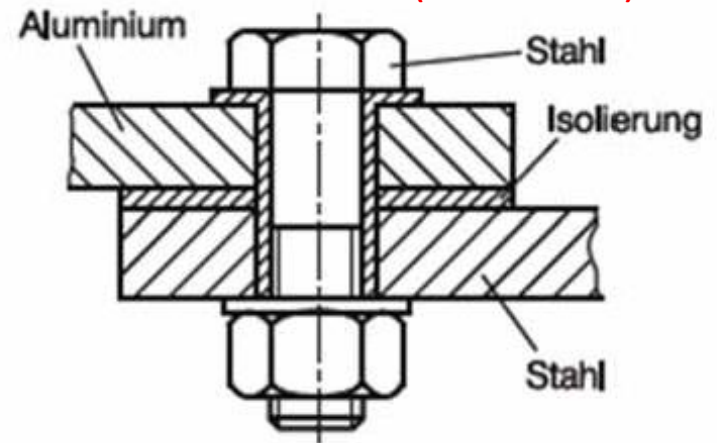
elektrochemische Korrosion mit O₂/ Kontakt

Element	Mg	Al	Zn	Cr	Cd	Fe	Ni	Sn	Pb	Cu	Ag
			unedler					edler			

ohne Isolierung



mit Isolierung
(Kunststoff)



⇒ Mischbauweise ohne Isolation hat Korrosion zur Folge

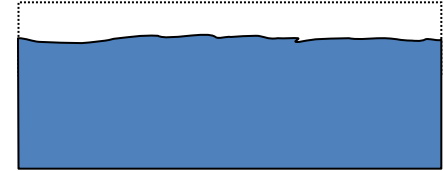
⇒ das unedlere Metall (hier Al) korrodiert

Chemische Grundlagen

Korrosion

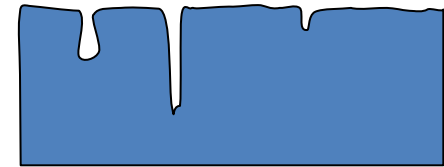
Ungefähr gleichmäßiger Flächenabtrag

Bei ausreichender Materialdicke relativ ungefährlich.
(Bsp. „Rosten“ von unlegiertem Stahl in der Atmosphäre)



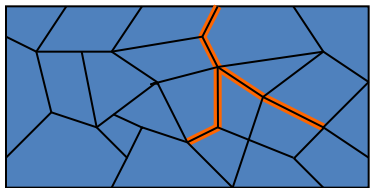
Lochfraßkorrosion

Gefährlich, kann innerhalb kurzer Zeit zu Durchlöcherung führen.
(Bsp. Aluminium in chloridhaltiger Lösung, Meerwasser)

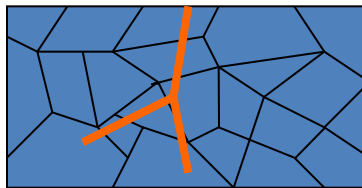


Risskorrosion

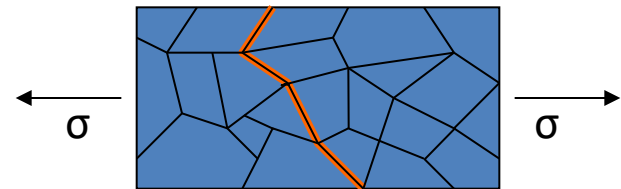
Bei der **interkristallinen** Korrosion verläuft der Korrosionsangriff entlang der Korngrenzen.



Bei der **intrakristallinen** Korrosion findet der Korrosionsangriff innerhalb der Körner statt.



Wird die Risskorrosion durch eine mechanische Zug- oder Eigenspannung (σ) gefördert, spricht man von **Spannungsrissskorrosion**. (gefährlichste Korrosionsart, setzt meist unvermittelt ein!)



Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz

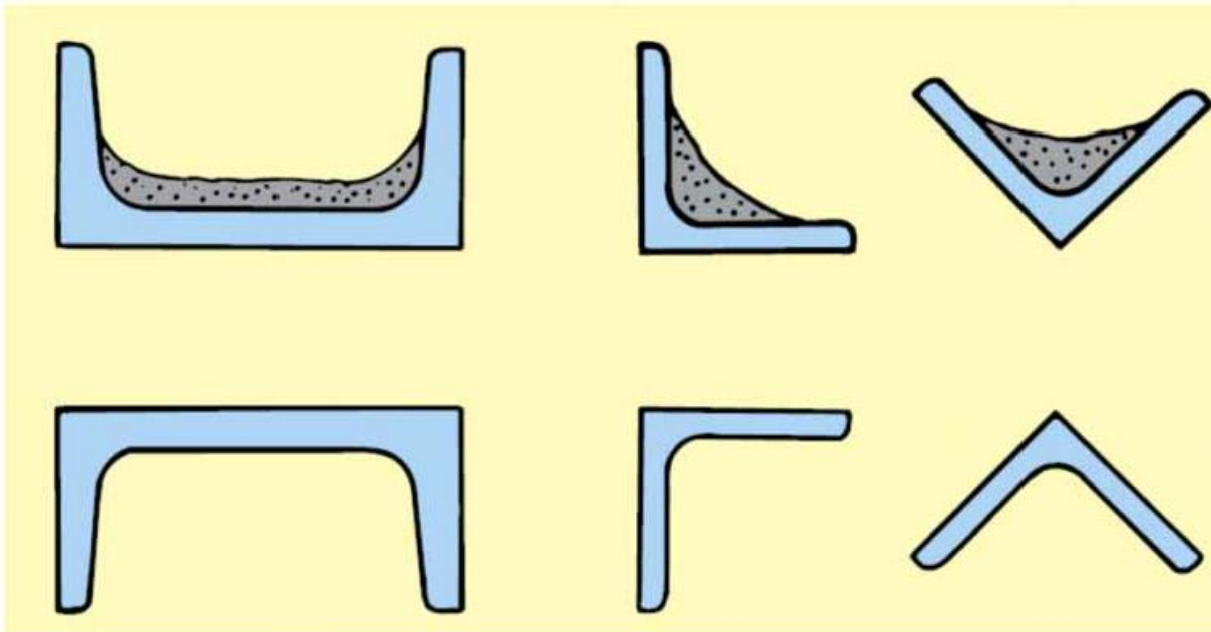
Trennung von Werkstoff und Angriffsmedium	Massnahmen am Werkstoff	Massnahmen am Angriffsmedium
<ul style="list-style-type: none"> - Korrosionsschutzgerechte Konstruktion (Wasserabfluss, Kälte-brücken u.s.w.) - Beschichtung/Schutzschicht (organisch, anorganisch, metallisch) 	<ul style="list-style-type: none"> - Zulegieren / Werkstoffwahl - Temperaturbehandlung des Werkstoffs (z.B. Abschrecken \Rightarrow Beeinflussung des Gefüges) - saubere Oberflächen 	<p>Elektrolytlösungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Entfernung schädlicher Stoffe (O_2, Cl^-, CO_2 usw.) - Zugabe von Passivatoren <p>Gasförmige Angriffsmedien:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Entfernung der Feuchtigkeit - Zugabe von flüchtigen Inhibitoren - Entfernung schädlicher Stoffe (Cl_2, SO_2 usw. durch Gaswäscher)

Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz

Aktiver Korrosionsschutz: sachgerechte konstruktive Gestaltung

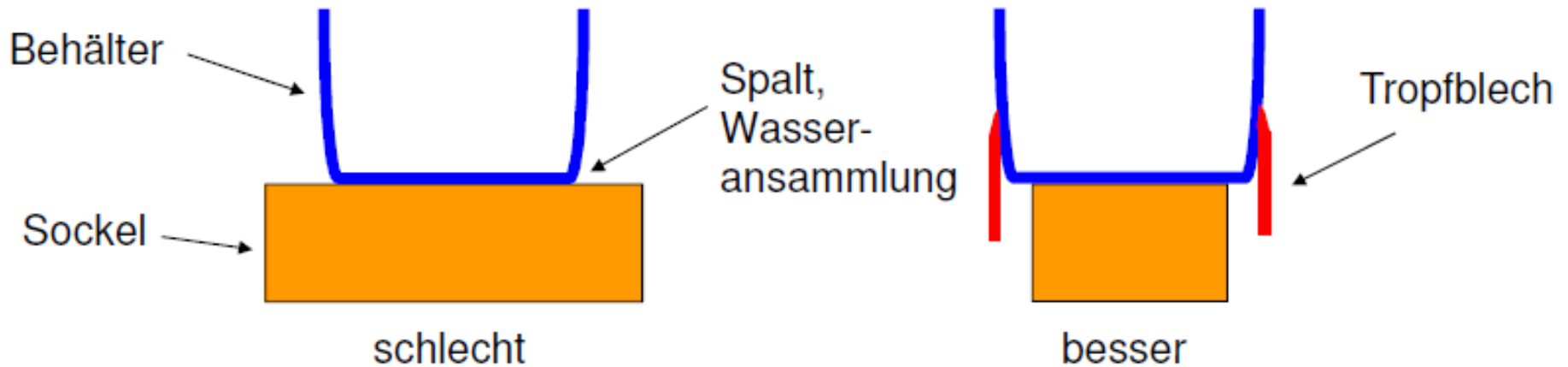
- Vermeidung von Wasseransammlungen (verbunden mit Schmutzansammlungen) durch Gewährleistung von Wasserabfluss
 - ⇒ geneigte und abgeschrägte Oberflächen
 - ⇒ oben offene Profile vermeiden bzw. schräg anordnen (Wasserabfluss)



[bauen-mit-stahl]

Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz



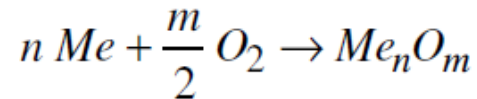
Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz

- organische und anorganische **Schutzschichten** (Lacke)
- Passivierung**: Abscheidung Schutzschicht aus Metalloxid auf einem Werkstück

Zink: $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO}$

Aluminium: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$



- Metallüberzüge**, die **edler** sind als das Grundmetall
- Metallüberzüge**, die **weniger edel** sind als das Grundmetall; z.B. **Galvanisierung von Fe**: mit unedleren Zn, Ni oder Cr (diese unedlen Metalle bilden stabile Oxidschutzschichten aus, siehe oben) → Edelstahl



Chemische Grundlagen

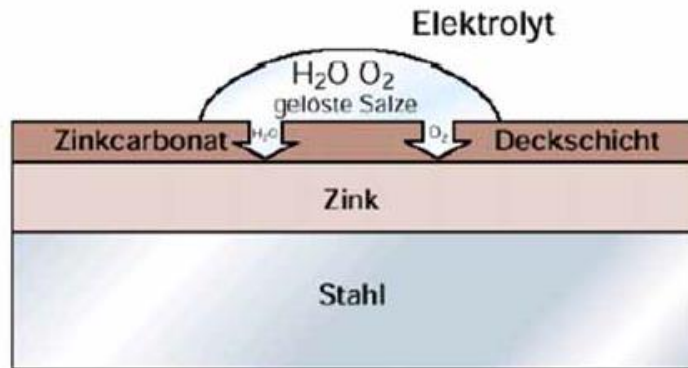
Korrosionsschutz

Abscheidung **Schutzschicht** weniger edles Metall (Zn) auf Werkstück (Fe)

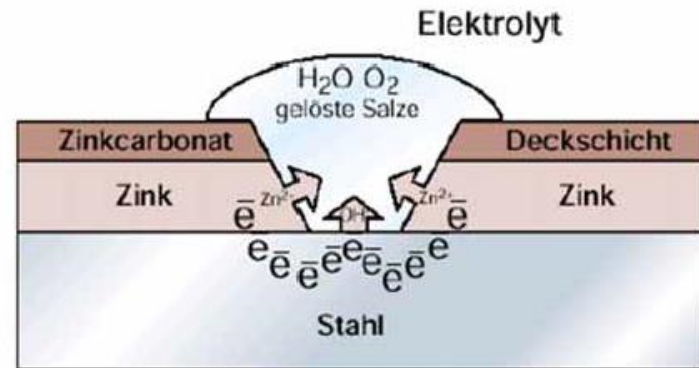
→ schnelle Ausbildung **oxidierteter Schicht**, aber mechanisch stabil (links) und kathodischer Schutz des Stahls durch Auflösung Zink (rechts)

→ **Verzinkung** Regenrinnen

Barrierewirkung
gegen korrosionsfördernde Medien
durch eine dichte festhaftende
Deckschicht



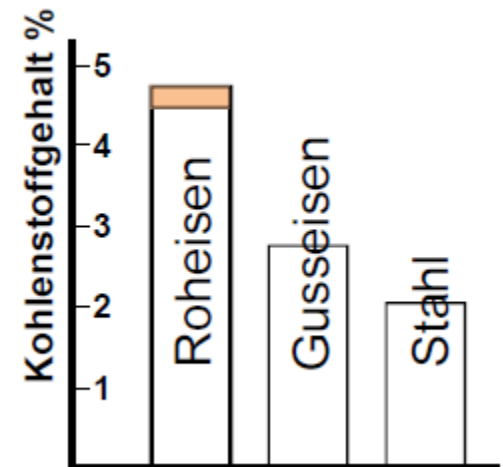
Kathodischer Schutz
des Stahls bei Verletzung
des Zinküberzugs und an
Schnittflächen



Chemische Grundlagen

Korrosion/ Exkurs Werkstoff Stahl (Eisen)

- weit verbreitet mit unterschiedlichen Eigenschaften
- > 2.000 Werkstoffsorten in verschiedenen Gütern
- umweltfreundlich, da recyclingfreudig
- schweißbar und besonders vorteilhaft bei stoßartigen Belastungen
- **Eisen → Gusseisen → Stahl → Edelstahl**
- **Eisen** Fe → verschiedenen Oxidverbindungen, nicht so stabil
→ Stabilisierung durch **Lackierungen**
- **Galvanisierung von Fe:** mit Cr, Ni oder Mo (diese Metalle bilden stabile Oxidschutzschichten aus) → Edelstahl



Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz/ Kathodischer Schutz

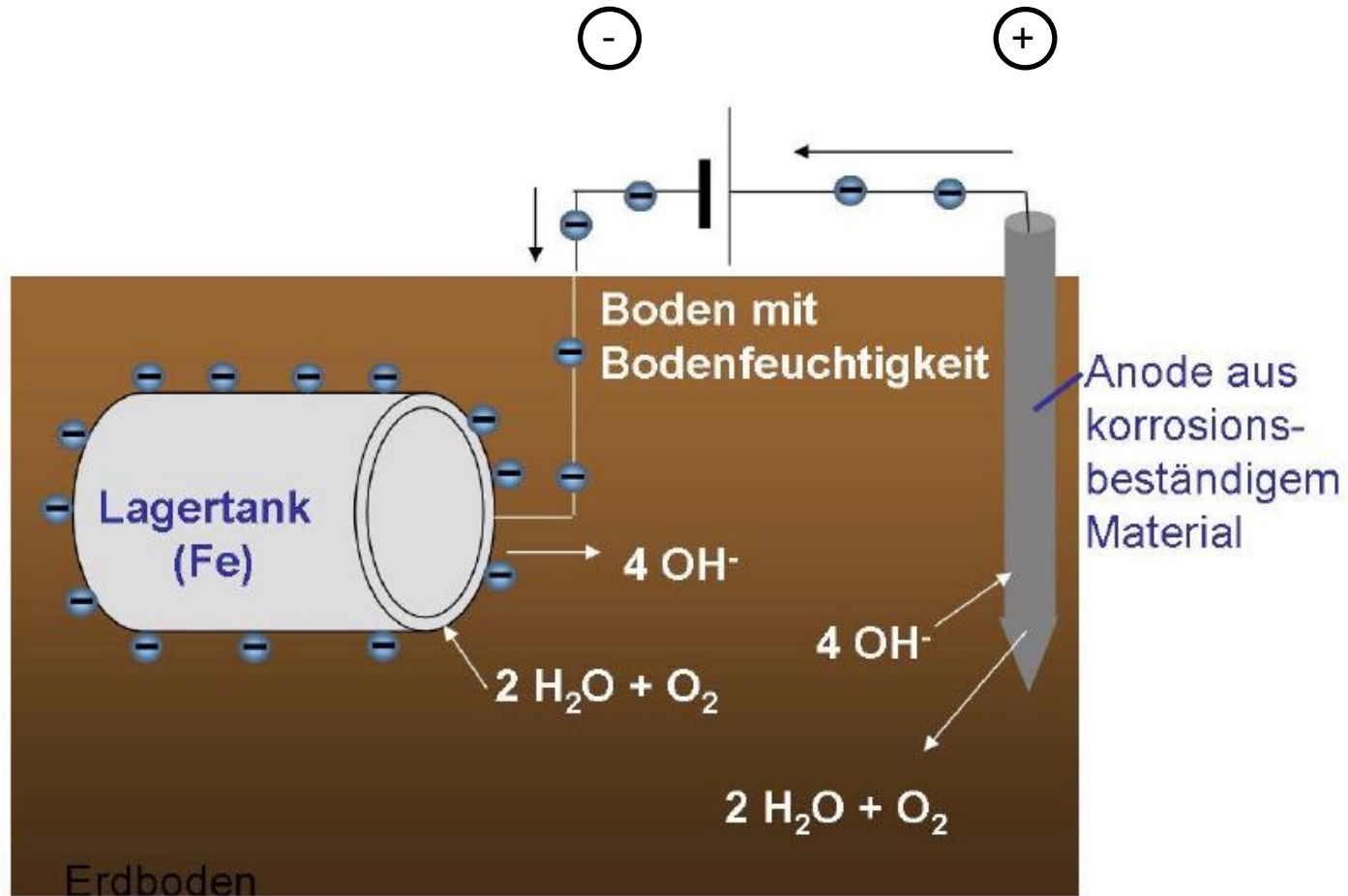
a) Fremdstromschutz:

- Verbinden mit dem **negativen Pol** einer Gleichstromquelle → Werkstück nimmt Elektronen auf und wird zur **Kathode** (Freisetzung Elektronen aus Werkstück als Start der Korrosion ist gehemmt)
- **Anordnung Anoden (Pluspol)** aus sehr inerten Legierungen (platinierter Titanlegierung)
- lässt sich gut einstellen, lohnt sich nur für grössere Objekte
- **Anwendung:** Erdverlegte Rohre und Behälter, Stähle in Chlorid-haltigen Medien

Chemische Grundlagen

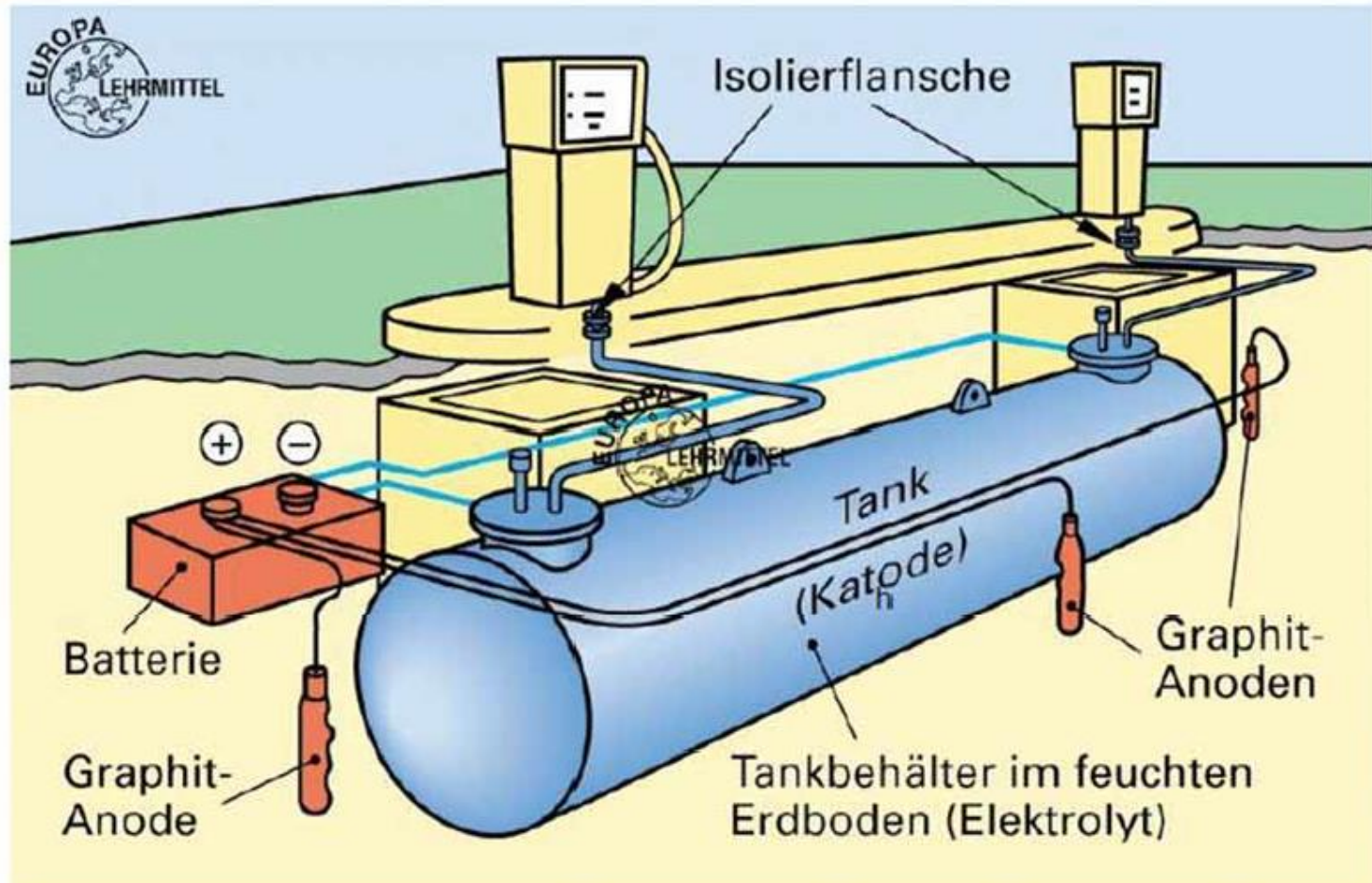
Korrosion / Kathodischer Schutz

Fremdstromschutz eines erdverlegten Tanks (Aussenschutz)



Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz/ Kathodischer Schutz



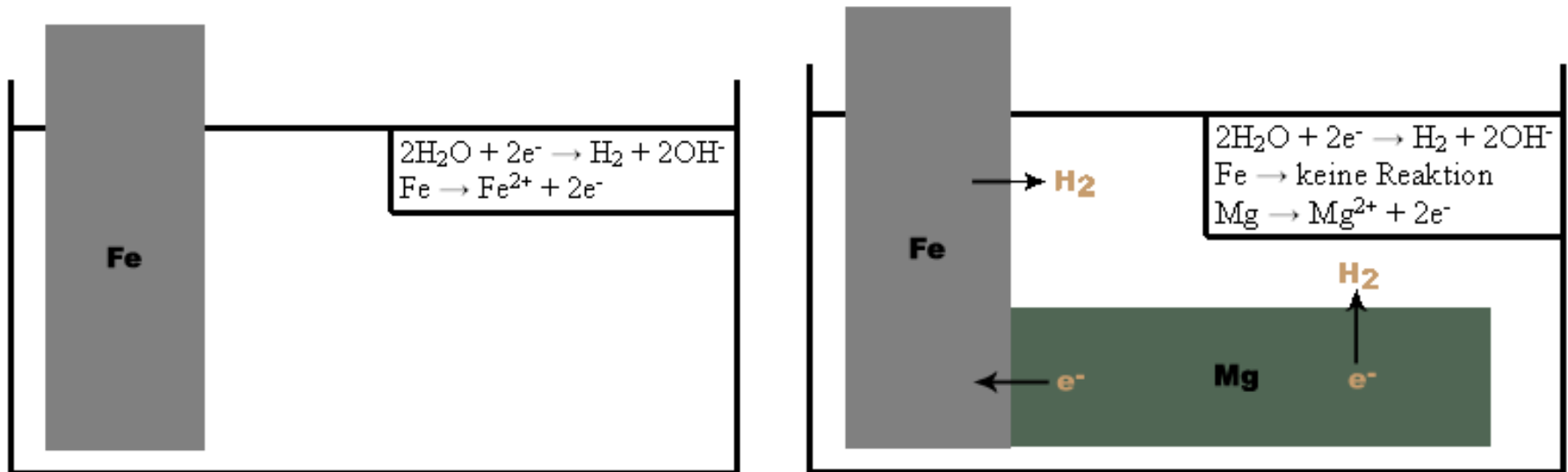
Chemische Grundlagen

Korrosionsschutz/ Opferanode

b) **Opferanode:** Kontakt **Werkstück (hier Eisen)** mit einem unedleren **Metall** (Zink, Aluminium, **Magnesium**)

preiswert, aber schwierig zu überwachen, bei grösseren Objekten unwirtschaftlich (Rohrleitung)

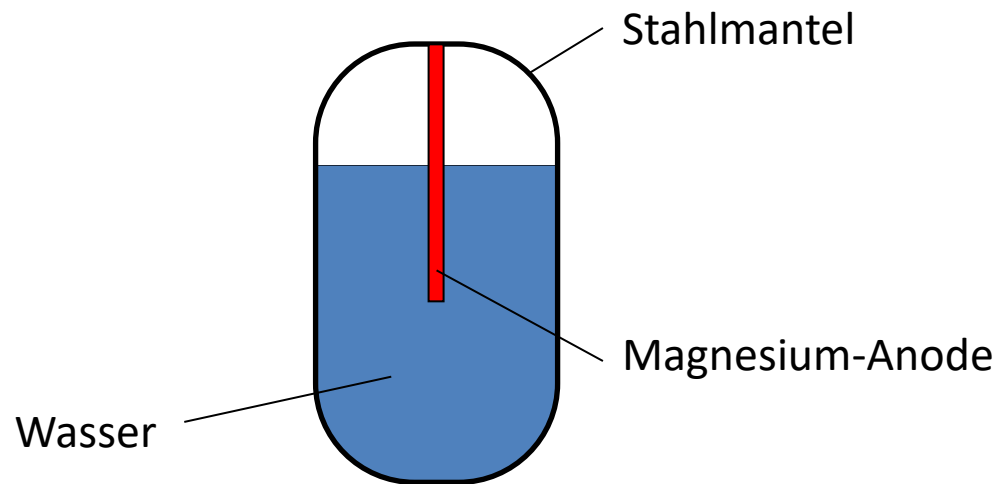
Anwendung: Innenschutz Warmwasserspeicher, Stahlkonstruktionen im Meer (Schiffe)



Chemische Grundlagen

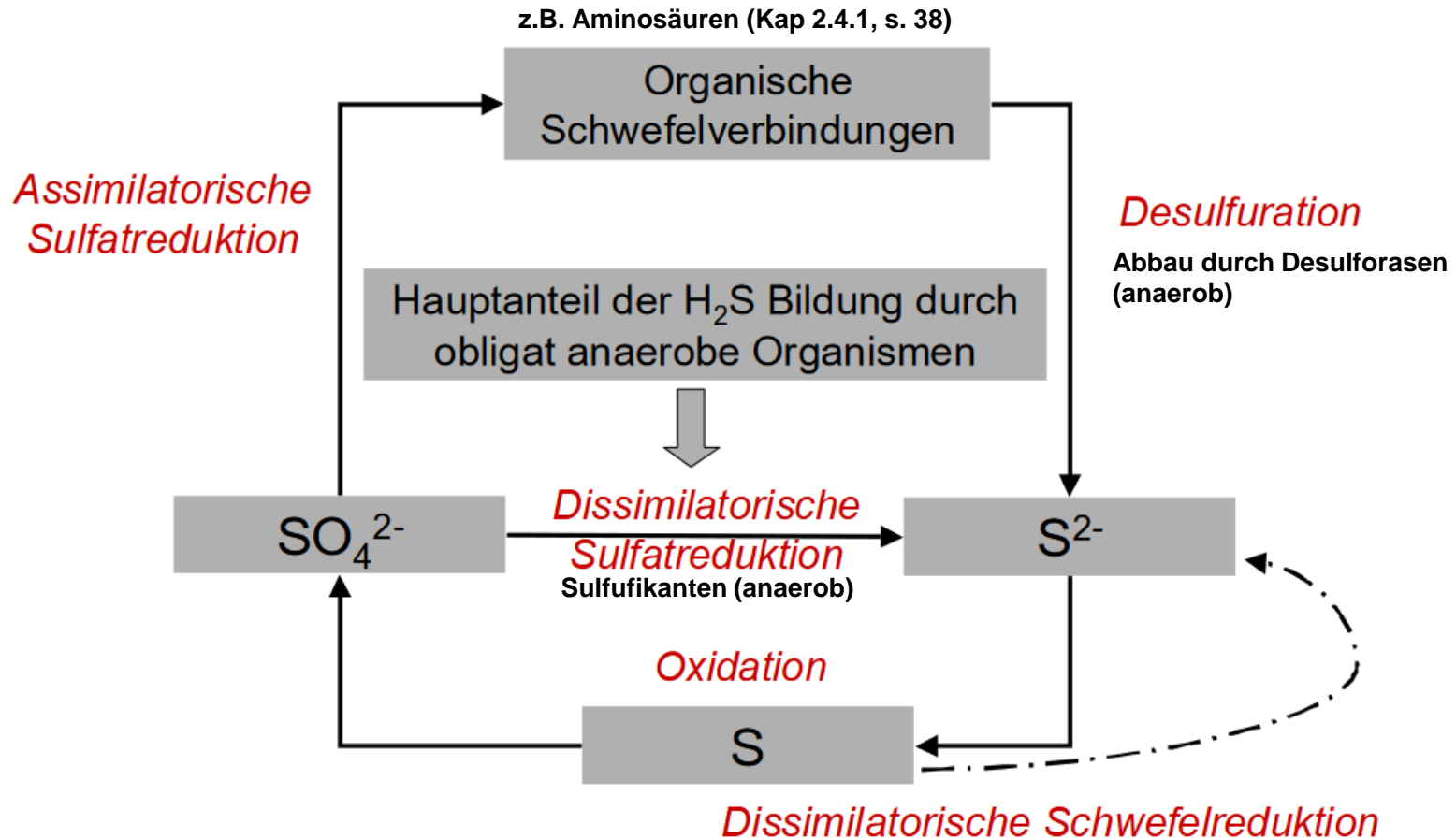
Korrosion / Opferanode

Innenschutz eines **Warmwasserbehälters** durch eine **Opferanode**



Chemische Grundlagen

Biogene Korrosion



Chemische Grundlagen

Biogene Korrosion

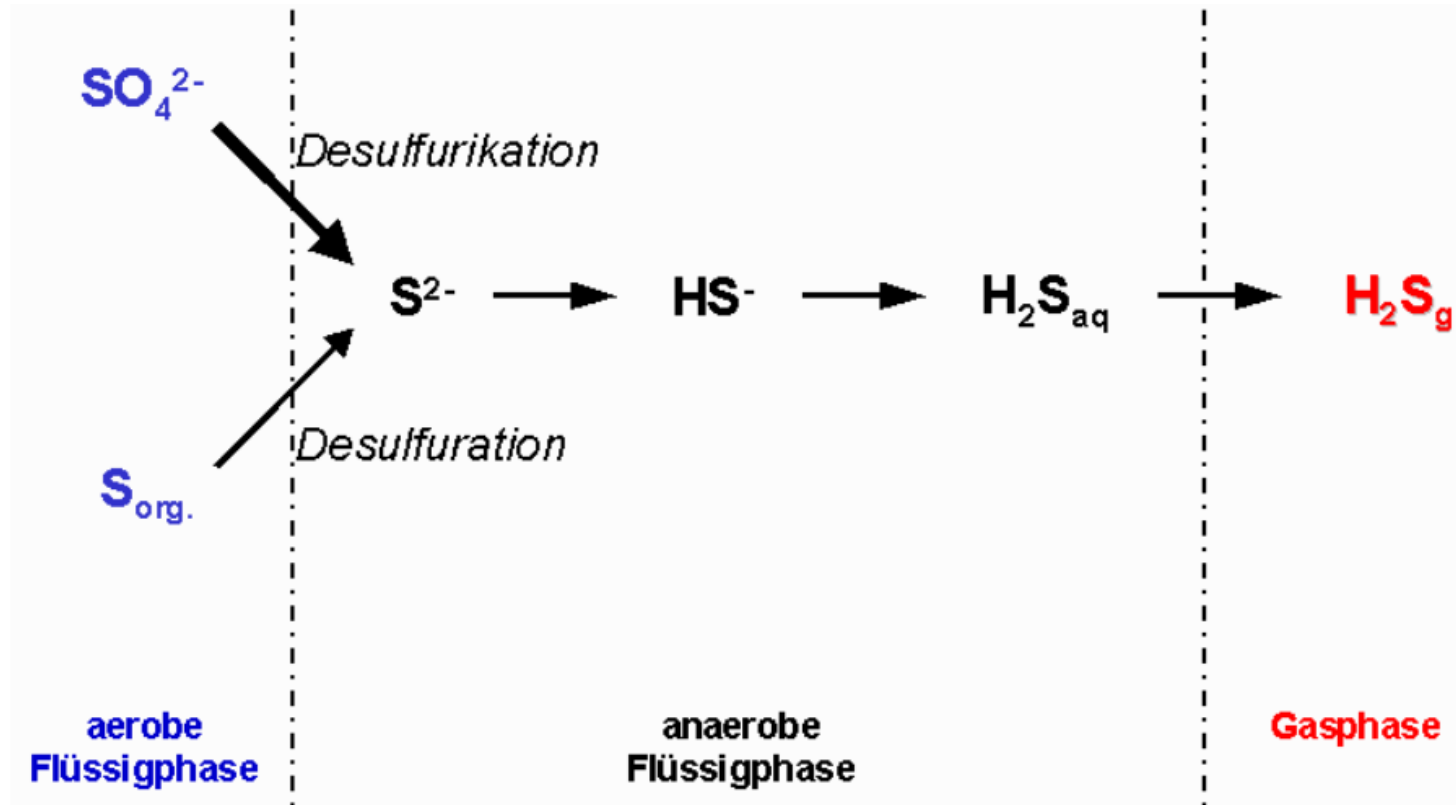
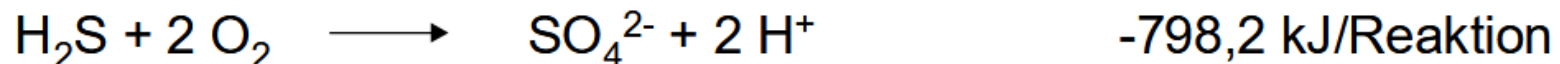
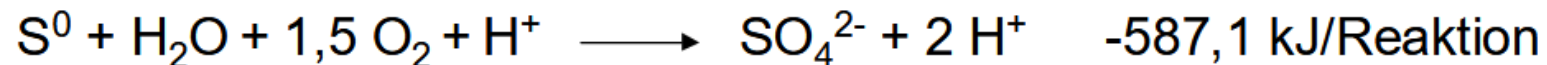
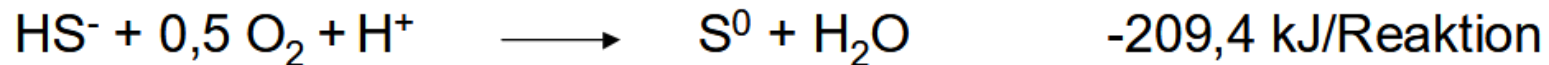


Abbildung 3: Schema der Bildung von Schwefelwasserstoff nach [5]

Chemische Grundlagen

Biogene Korrosion

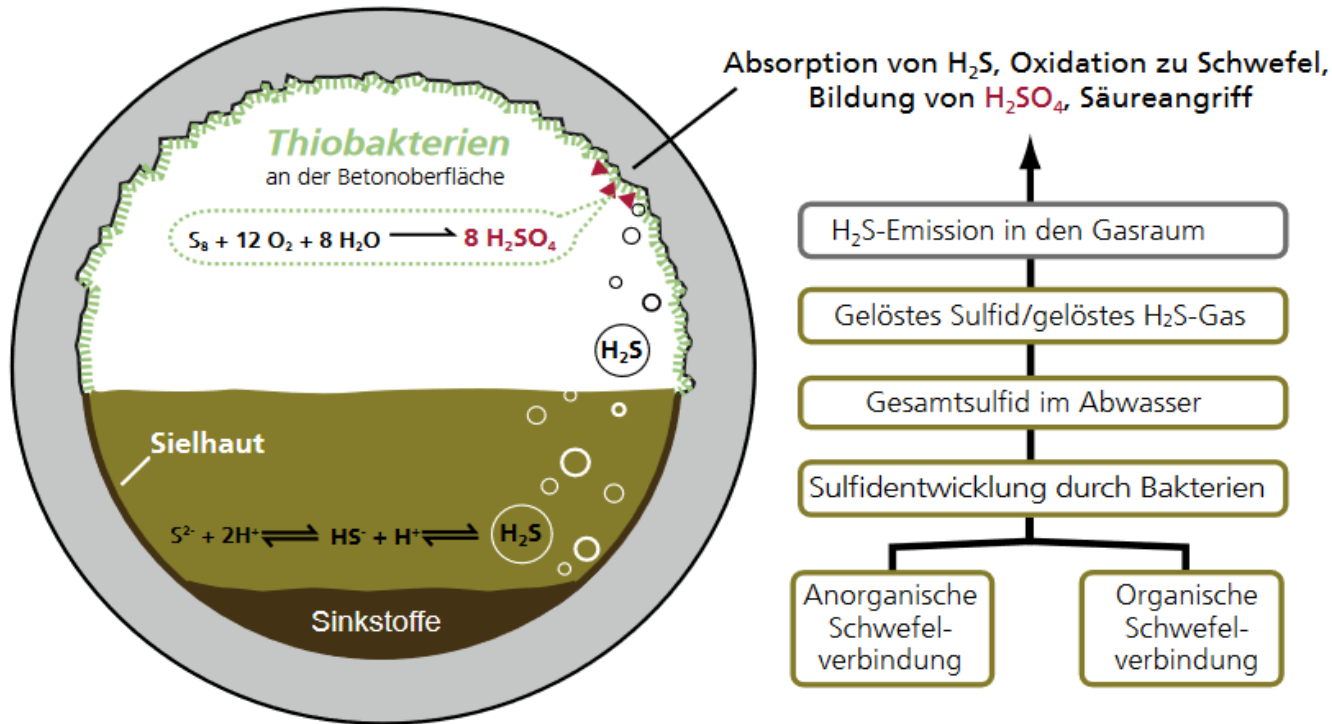
- **Aerobes Milieu (belüfteten Teil Kanal):** verschiedene Mikroorganismen (Thiobacilli, Sulfolobus...)
 - Oxidation HS^- zu elementarem Schwefel S^0
 - Oxidation S^0 zu SO_4^{2-}
 - Oxidation H_2S zu SO_4^{2-}
 - Vorstufen zur **Schwefelsäure H_2SO_4**



Chemische Grundlagen

Biogene Korrosion

Entstehung der biogenen Schwefelsäurekorrosion im Abwasserkanalsystem*



SOB (autotrophic):
e.g. Thiobacillus,
Paracoccus

SRB (heterotrophic):
e.g. Desulfovibrio,
Desulfobacter

*nach: Bock, E.; Sand, W.; Pohl, A.; Bedeutung der Mikroorganismen bei der Korrosion von Abwasserkanälen, TIS Tiefbau – Ingenieurbau – Straßenwesen, Sonderdruck zum 4. Statusseminar »Bauforschung und -technik«, 1983, S. 47–49.

Chemische Grundlagen

Biogene Korrosion



- **ca. 20 % der Schäden in Kanalisation** sind auf biogene Korrosion zurückzuführen
- bei **Biogasanlagen** ggf. problematisch
- **Gegenmaßnahmen:**
 - Belüftung sicher stellen
 - Fließgeschwindigkeit ausreichend hoch → Turbulenz



Effects of the corrosive attack on concrete in sewers can be in the range of several mm per year.

Chemische Grundlagen

NE-Schwermetalle

Tabelle 1: Nichteisen-Schwermetalle

Metall	Eigenschaften	Verwendung
Kupfer $\rho = 8,9 \text{ g/cm}^3$	rot glänzend weich, zäh, dehnbar wärme- und stromleitend korrosionsbeständig weich und hart lötlbar	Abdeckungen, Verwahrungen Dachrinnen, Regenrohre Rohrleitungen Legierungen mit Zink → Messing
Zink $\rho = 7,1 \text{ g/cm}^3$	silber glänzend weich, gut bearbeitbar große Wärmedehnung korrosionsbeständig gut weich lötlbar	Abdeckungen, Verwahrungen Dachrinnen, Regenrohre Zinküberzug für Stahlbauteile Legierungen mit Kupfer und Titan → Titanzink
Blei $\rho = 11,3 \text{ g/cm}^3$	blaugrau, hohe Dichte weich, gut bearbeitbar oxidiert schnell korrosionsbeständig giftig !!	Dachanschlüsse Abdichtung für Abwasser und Kanalisation Legierungen mit Zinn → Weichlot
Nickel $\rho = 8,8 \text{ g/cm}^3$	gelblich-weiß	Legierungswerkstoff für nicht rostenden Stahl
Chrom $\rho = 7,2 \text{ g/cm}^3$	bläulich-weiß silber glänzend, hart korrosionsbeständig	Überzugswerkstoff für Metalle → galvanisch Vernickeln → galvanisch Verchromen

Chemische Grundlagen

NE-Leichtmetalle

Tabelle 2: Nichteisen-Leichtmetalle

Metall	Eigenschaften	Verwendung
Aluminium $\rho = 2,7\text{g/cm}^3$	silbrig, matt weich wärme- und stromleitend korrosionsbeständig schweißbar	Dacheindeckungen Wandverkleidungen als Folie für Sperrschichten Legierungen mit Magnesium
Aluminium-Legierungen	silbrig-weiß, matt hohe Festigkeit gut bearbeitbar korrosionsbeständig gut gieß- und formbar	Fenster- und Türrahmen, Regenschutzschienen, Abdeckungen, Jalousien, Wandplatten, Türdrücker, Fensteroliven