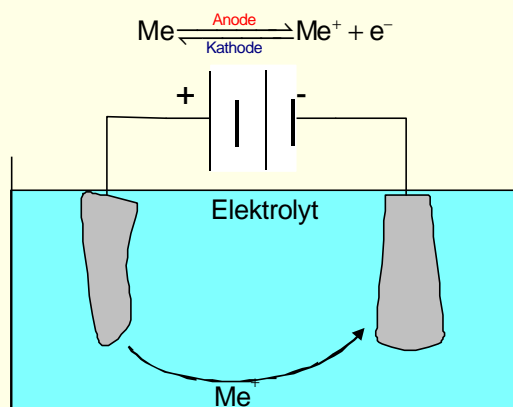


## Einführung



- Die Korrosion ist ein Redox-Prozess
- Bei der Änderung der Oxidationsstufe entstehen Ionen – geladene Teilchen.
- Der Oxidationsprozess heißt auch anodischer Prozess.
- Der Reduktionsprozess heißt auch kathodischer Prozess.
- Die Ionen werden von Wasser gelöst.
- Diese Lösung nennt man Elektrolyt
- Oxidations- und der Reduktionsprozess können weit voneinander entfernt sein.
- Die Elektronen werden mit dem Metall ausgetauscht

## Galvanische Zelle

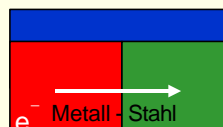


## Korrosion




Die Korrosion gliedert sich auf in

1. einen **anodischen** Prozess (**Oxidation** des **Eisens**),
2. einen **kathodischen** Prozess (**Reduktion** des **Sauerstoffs**),
3. ein **Potentialgefälle** zwischen Anode und Kathode und dadurch
4. elektrische – **metallische** – **Leitung** durch die erzeugten **Elektronen** und



## Korrosion Anodischer Prozess




Beim anodischen Prozess wird **Eisen oxidiert**

Das **metallische Eisenatom** gibt **Elektronen** ab und bildet ein **lösliches Kation**:


$$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$$

- Die **Elektronen** bleiben **im Metall** und laden es **negativ** auf.
- Der **Elektrolyt** ist durch das Ion **positiv** geladen.
- Es entsteht ein Potentialgefälle.

• Die **Elektronen** bleiben **im Metall** und laden es **negativ** auf.  
 • Der **Elektrolyt** ist durch das Ion **positiv** geladen.  
 • Es entsteht ein Potentialgefälle.



## Korrosion Kathodischer Prozess



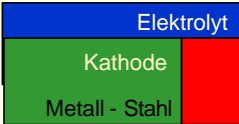
Beim **kathodischen** Prozess wird **Sauerstoff reduziert**.

$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^{-} \rightleftharpoons 4(\text{OH})^{-}$$


Im Elektrolyten gelöster **Sauerstoff** nimmt aus dem **Metall Elektronen** auf und reagiert dabei mit **Wasser**. Er bildet **Hydroxylionen (OH)<sup>-</sup>**.

- Die **Hydroxylionen** (Anionen) gehen **in Lösung**
- Das **Metall** lädt sich **positiv** auf.

• Die **Hydroxylionen** (Anionen) gehen **in Lösung**  
 • Das **Metall** lädt sich **positiv** auf.



## Anodischer, kathodischer Prozess



<b>Anode</b>	<b>Kathode</b>
Oxidation	Reduktion
Elektronen in das Metall	Elektronen aus dem Metall
Metall lädt sich gegenüber dem Elektrolyten negativ auf	Metall lädt sich gegenüber dem Elektrolyten positiv auf
Potential des Elektrolyten über dem des Metalls	Potential des Elektrolyten unter dem des Metalls
Abtrag, Korrosion	Aufwachsen, Plattierung

## Voraussetzungen für eine elektrolytische Korrosion

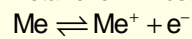


1. Eine Potentialdifferenz, die eine Anode und eine Kathode erzeugt. Quellen können sein:
  1. externe Spannungsquellen (Batterie)
  2. interne Quellen – chemische Prozesse an Grenzflächen.
2. Elektrolytische Verbindung zwischen Anode und Kathode mit Ionentransport.
3. Elektrische (metallische) Verbindung außerhalb des Elektrolyten (Elektronentransport).
4. Ein kathodischer Prozess.
5. Ein anodischer Prozess

## Potentiale an Grenzflächen

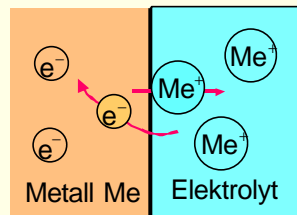


An der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt gehen Metallionen in Lösung.



Das **Metall** lädt sich **negativ** auf, der **Elektrolyt** **positiv**.

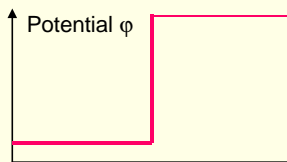
Es entsteht ein Potentialsprung.



Die Höhe des Potentialsprungs hängt von der **chemischen** Reaktion, dem **Metall** und dem **Elektrolyten** ab.

Je **edler** ein Metall ist desto **geringer** ist der **Potentialsprung**. (Me<sub>2</sub>)

Zwischen verschiedenen Metallen besteht ein Potential.

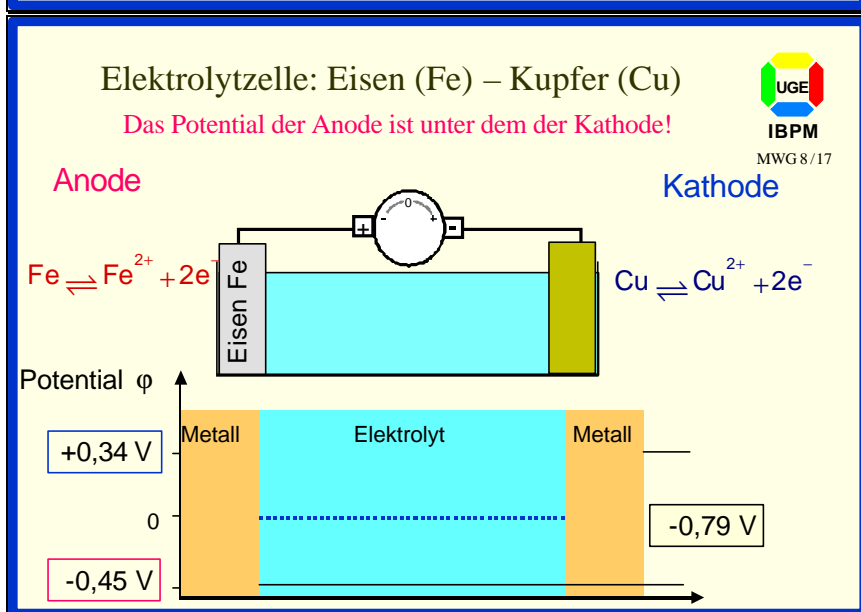
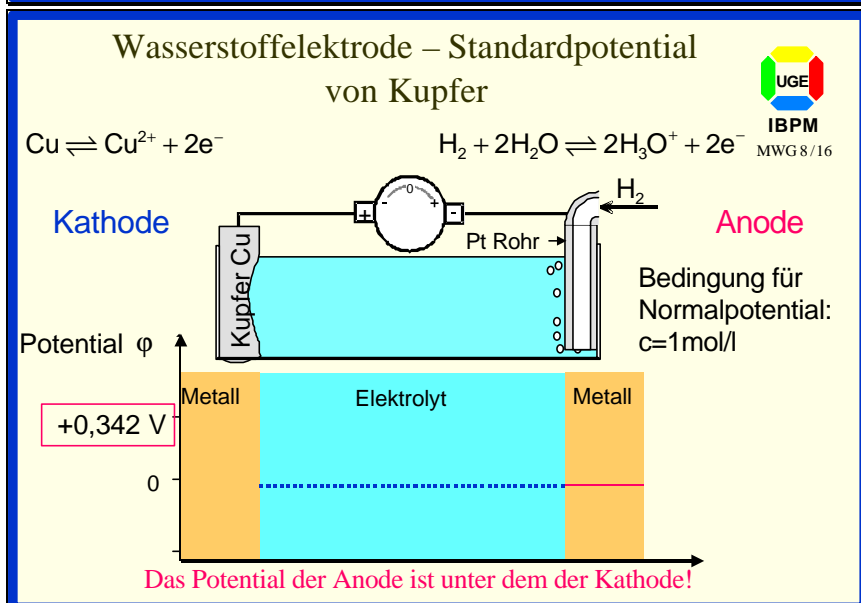
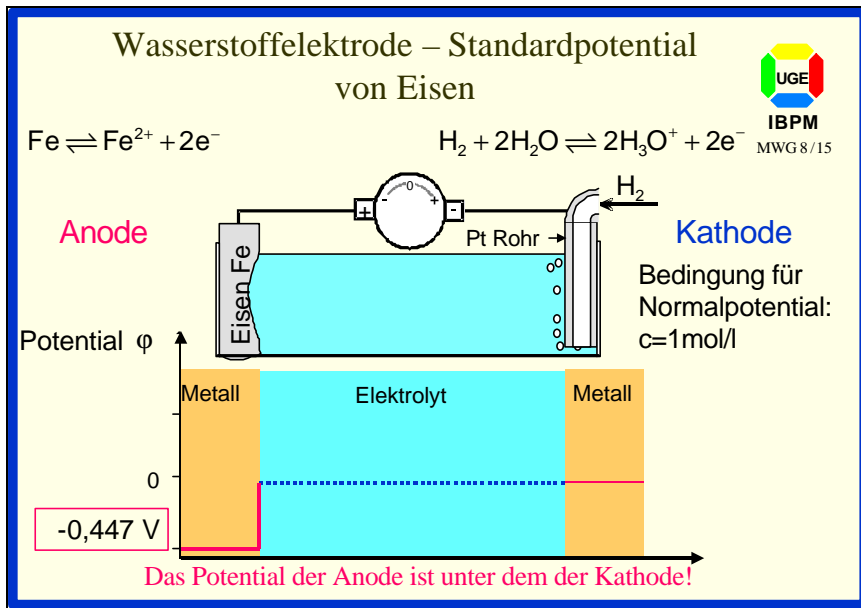


Stationär sind das elektrische und das chemische Potential gleich.


## Potential



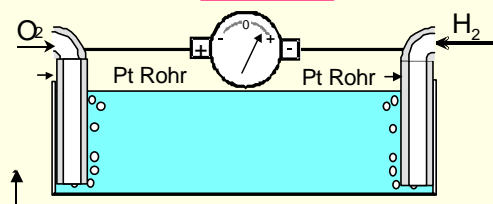
- Es ist nur prinzipiell nur möglich eine Potentialdifferenz **zwischen** einem Messpunkt **und** einem anderen anzugeben.
- Es gibt kein absolutes Potential.
- Dies ist vergleichbar mit Höhenangaben.
- Bei Potentialangaben ist es daher wesentlich,
  - von welchem Potential man (+)
  - welches Bezugspotential (-) abzieht,
- Wie bei Höhenangaben definiert man einen Nullpunkt
  - bei Höhen Normal-Null
  - bei **Elektrolyten** die **Wasserstoffelektrode**



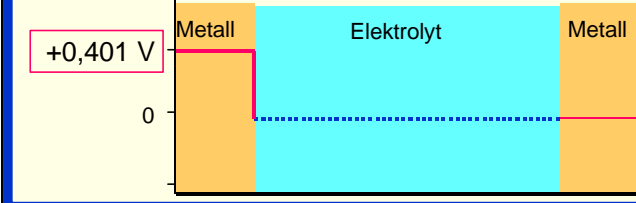
### Wasserstoffelektrode – Standardpotential von Sauerstoff



$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4(OH)^- \quad +0,401 \text{ V}$ 
 $H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e^-$




Potential  $\phi$



+0,401 V

Das Potential der Anode ist unter dem der Kathode!

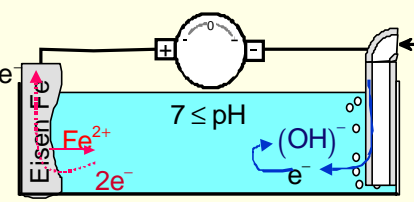
### Elektrolytzelle: Eisen (Fe) – Sauerstoff (O<sub>2</sub>)



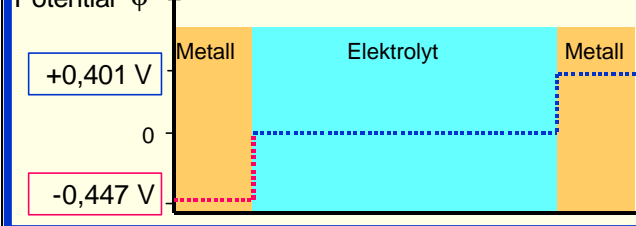
Anode Kathode

$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ 
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4(OH)^-$

7 ≤ pH




Potential  $\phi$



+0,401 V

-0,447 V

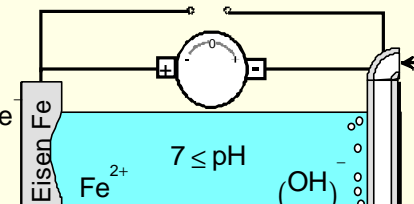
### Korrosionszelle



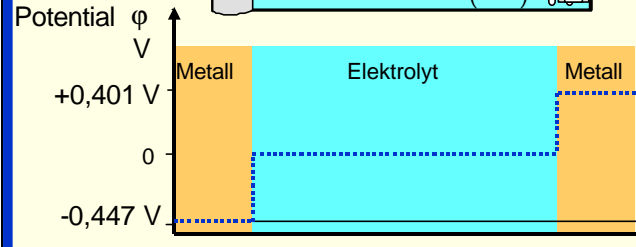
Anode Kathode

$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ 
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4(OH)^-$

7 ≤ pH



Potential  $\phi$



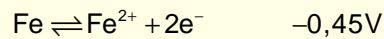
+0,401 V

-0,447 V

0,808 V

Schalter offen

### Kathodische Prozesse beim Eisen

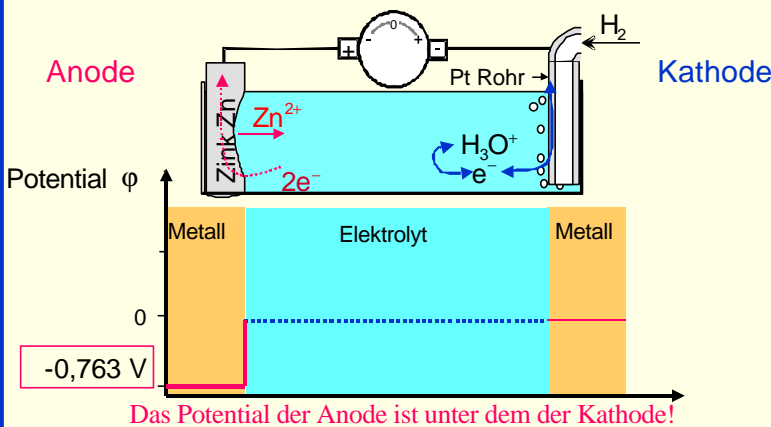
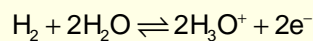
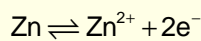


1. Alle Metalle die edler sind d.h. ein höheres Potential haben:

Stoff	Reaktion	Potential E <sup>0</sup>
Kupfer	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,34V
Zinn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14V
Nickel	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25V

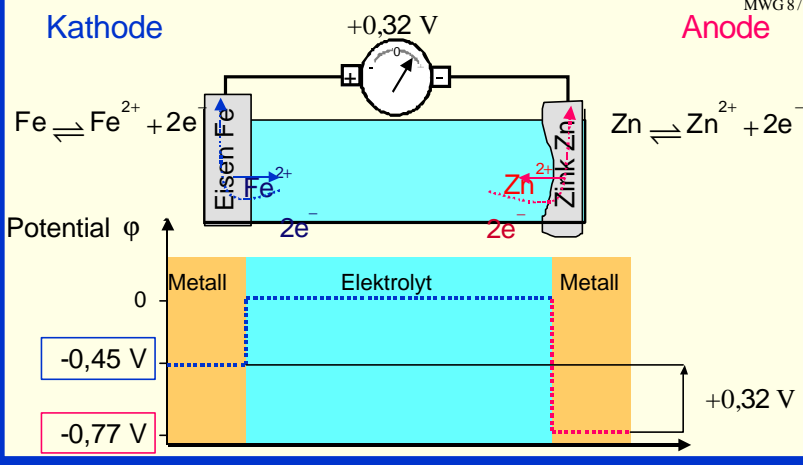
- Wasserstoffherzeugung:  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  0,00V
- Wasserzersetzung:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2(\text{OH})^-$  -0,83V
- Hydroxylherzeugung:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4(\text{OH})^-$  0,40V
- Wasserherzeugung:  $\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}$  1,23V

### Wasserstoffelektrode – Standardpotential von Zink Zn



### Elektrolytzelle: Eisen (Fe) und Zink (Zn - Opferanode)

Das Potential der Anode ist unter dem der Kathode!



## Konzentrationspotential



- Das elektrochemische Potential ist äquivalent zum chemischen Potential des zugrundeliegenden Prozesses.
- Daher ist die Konzentration im Elektrolyten – wie im Massenwirkungsgesetz eine wesentliche Größe.
- Es gilt mit  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + z e^-$  für die Konzentrationsabhängigkeit:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad \text{Nernstsche Gleichung}$$

- Bei 20 °C:  $E = E^0 + \frac{0,057(\text{V})}{z} \log \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$
- Es werden nur die Konzentrationen im Elektrolyten berücksichtigt, die in den reinen Feststoffphasen nicht. (Wie bei Lösungen)

## pH Wert, Konzentrationspotential

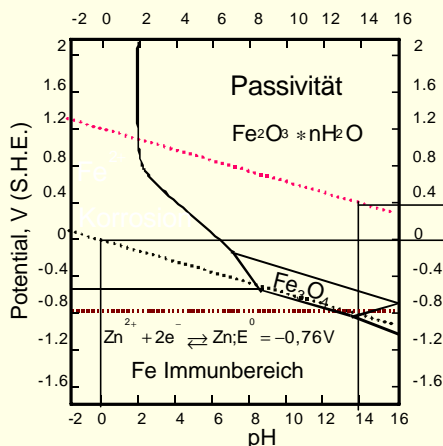


- Eine Änderung des pH-Werts erzeugt eine Potentialdifferenz (bei 20 °C) von:

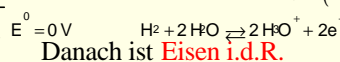
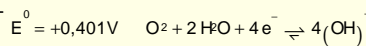
$$\Delta \phi_{\text{pH}} = -0,057 (\text{pH}_{\text{Mess}} - \text{pH}_{\text{Ref}})$$

- Ändert sich der pH-Wert von neutral (pH=7 karbonatisiert) zu alkalisch (pH=10,5 Beton), dann entsteht dadurch eine Potentialdifferenz von 0,200 V!

## Pourbaix Diagramm




Wenn das Eisen korrodieren soll, dann muss das Potential des Pourbaix Diagramms unter der entsprechenden Katode liegen. z.B.:



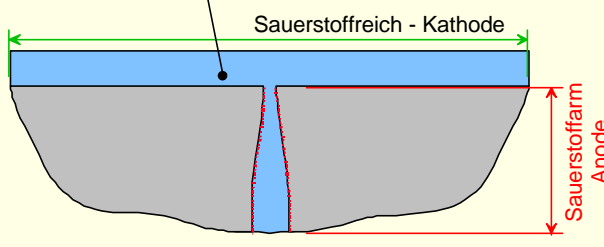
Danach ist **Eisen i.d.R. korrosionsgefährdet.**

Dennoch findet bei einem pH-Wert >9 keine Korrosion statt, da das **Eisen passiviert** ist.

### Belüftungselement




Weitere Oxidation und Rostbildung:  
 $2\text{Fe}^{2+}(\text{OH})_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$



$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

### Kathodischer Korrosionsschutz (Prinzip)



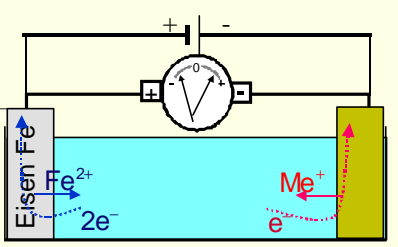
**Kathode**

$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

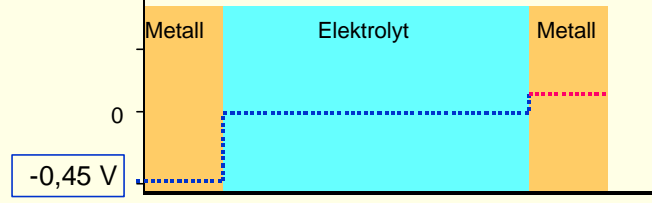
**Anode**

$\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^+ + \text{e}^-$

Potential ausreichend hoch



Potential  $\phi$



Metall      Elektrolyt      Metall

0

-0,45 V