

Xuan Xie und Rudolf Holze

EXPERIMENTELLE METHODEN IN DER KORROSIONSFORSCHUNG

1. ZUSAMMENFASSUNG

Experimentelle Verfahren zum Studium von Thermodynamik und Kinetik wie Mechanismen der Korrosion von Metallen werden beschrieben und an praktischen Beispielen demonstriert. Besondere Aufmerksamkeit genießen dabei elektrochemische Verfahren, die für die Bestimmung der relativen Korrosionsstabilität, des zeitlichen Materialverlusts, der Wirksamkeit von Korrosionsinhibitoren sowie der Bewertung von Umwelteinflüssen vorzugsweise unter *in situ*, *in vitro* und sogar *in vivo* Bedingungen geeignet sind.

Akronyme, Synonyme

CUI	Korrosion unter isolierenden Überzügen (Corrosion under insulation)
C_R	Korrosionsrate
CV	Zyklische Voltammetrie, auch: Zyklisches Voltammogramm
ECN	Elektrochemisches Stromrauschen (Electrochemical Current Noise)
ENM	Elektrochemische Rauschmessung (Electrochemical Noise Measurements)
EQMB	Elektrochemische Quarzmikrowaage (Electrochemical quartz-crystal microbalance)
EXAFS	extended X-ray absorption fine structure spectroscopy
I_E	Inhibitionswirkung (Inhibitor efficiency)
LPR	Messung des Polarisationswiderstandes einer korrodierenden Elektrode um das Korrosionspotential (Linear polarization resistance)
NEXAFS	near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy
OCP	Messung des Elektrodenpotentials (Korrosionspotentials) ohne äußeren Stromfluss (Open circuit potential measurements)
SFG	Summenfrequenzerzeugung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Xuan Xie
Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (MoE)
School of Materials Science and Engineering
Northeastern University, Shenyang 110819, China

Prof. Dr. Rudolf Holze
Technische Universität Chemnitz
Institut für Chemie, AG Elektrochemie
Straße der Nationen 62, D-09107 Chemnitz
E-Mail: rudolf.holze@chemie.tu-chemnitz.de,

Möglichkeiten

Für eine rasche Beurteilung der Wirksamkeit eines Korrosionsschutzverfahrens, der Aggressivität eines korrosiven Mediums oder der Korrosionsanfälligkeit eines Werkstoffes sind elektrochemische Verfahren besonders geeignet. Sie können unter sehr praxisnahen Bedingungen, teilweise *in situ*, eingesetzt werden. Der apparative Aufwand ist überschaubar, die Auswertung kann je nach Verfahren durch Rechnerprogramme erleichtert werden.

Schwierigkeiten

Elektrochemische Verfahren bedürfen trotz ihrer scheinbaren Einfachheit und Eindeutigkeit der kritischen Bewertung der Messbedingungen und der Resultate. Sie liefern in der Regel nur makroskopische Informationen und lassen kaum Rückschlüsse auf Korrosionsmechanismen zu. Diese werden erst durch den ergänzenden Einsatz spektroskopischer und oberflächenanalytischer Methoden möglich. Aus der so erreichten Kombination sind Ansätze zum verbesserten Korrosionsschutz zu erwarten.

2. EINLEITUNG

Korrosion wird in verschiedenen internationalen Standards [1] in sehr allgemeiner Form als die nachteilige Veränderung von Materialoberflächen unter dem Einfluss von Substanzen wie auch mechanischen Einwirkungen aus der Umgebung – wieder in sehr allgemeiner Form aus z.B. der Luft, die wir atmen, oder dem durch eine Rohrleitung fließenden Wasser – aufgefasst. Denkbare Beeinträchtigungen der Umgebung durch z.B. die Freisetzung löslicher und im Einzelfall biologisch wirksamer Korrosionsprodukte werden dabei nur selten einbezogen. Eine wichtige Ausnahme ist die Korrosion von Metallen in medizinischen Anwendungen. Korrosion ist omnipräsent und von ganz erheblicher technischer wie wirtschaftlicher Bedeutung. Auch wenn die Korrosion von Glas – bedrückend sichtbar an mittelalterlichen Kirchenfenstern – oder von Beton – wiederum sichtbar an vielen Gebäuden weltweit – bedeutsame Formen der Korrosion neben vielen anderen mit oftmals dramatischen Auswirkungen darstellt (man denke an die Korrosion von Straßen- und Eisenbahnbrücken oder an Bauwerke des gemeinsamen Kulturerbes), ist die Korrosion der Metalle am häufigsten und unmittelbarsten mit den nachteiligen Effekten dieses natürlichen Phänomens verbunden.

Für diese Korrosionsprozesse sind finanzielle Angaben zu ihren schädlichen Auswirkungen verfügbar, sie bewegen sich für in-

dustrialisierte Gesellschaften meist in der Größenordnung von einigen Prozent des Bruttosozialproduktes. Das große Interesse von Wissenschaftlern und Ingenieuren am Verständnis der Korrosion und ihrer Verhinderung ist daher natürlich. Entsprechend groß ist die Zahl verfügbarer Monographien zur Korrosion der Metalle im Allgemeinen [2 - 13] wie auch zur Korrosion ausgewählter Metalle, ihrer Legierungen oder spezieller Formen der Korrosion. Dabei überrascht, dass experimentelle Prozeduren zum Studium von Thermodynamik und Kinetik der Korrosion von Metallen kaum in einer für den Anfänger wie für den Praktiker mit naheliegender Interesse an zuverlässigen oder gar standardisierten Prozeduren (einige wie die Voltammetrie mit linearem Potentialvorschub sind tatsächlich standardisiert [14, 15]) nachvollziehbarer Weise beschrieben werden. Selbst in einem entsprechend betitelten Buch wird lediglich eine Methode (linear polarization resistance¹) namentlich erwähnt, aber selbst das Kapitel über experimentelle Methoden selbst ist kaum mehr als eine Sammlung von Bildschirmfotos der Rechenprogramme eines Herstellers [3]. Daher wird folgend ein Überblick zu allen etablierten Methoden mit besonderem Augenmerk auf elektrochemische Methoden in der Grundlagen- wie der anwendungsnahen Forschung gegeben.

3. GRUNDLAGEN VON KORROSIONSPROZESSEN

Verschiedene Formen der Korrosion werden in zahlreichen Monographien und Lehrbüchern der Elektrochemie ebenso wie in allgemeinen Werken zur Korrosion behandelt.

¹ Für die meisten Methoden haben sich englische Namen und dazu passende Akronyme durchgesetzt. In diesem Text wird auf den verzweifelten Versuch, sich dem zu widersetzen, weitgehend verzichtet.

BOX 1

Korrosion

Von lateinisch *corrodere* = zernagen abgeleitete Bezeichnung „für die Reaktion eines (meist metallischen) Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann“ ((DIN EN ISO 8044; ehemals s. DIN 50900-1: 1982-04, -2: 1984-01 u. -3: 1985-09). Man kann Korrosion auch definieren als die von der Oberfläche ausgehende, durch unbeabsichtigten chemischen oder elektrochemischen Angriff hervorgerufene, nachteilige und qualitätsmindernde Veränderung eines Werkstoffs. Die Korrosion ist zu unterscheiden von rein mechanischer Zerstörung durch Erosion, Kavitation und Verschleiß.

Die Korrosion metallischer Werkstoffe wird thermodynamisch durch Übergang in den energetisch günstigeren Ionenzustand angetrieben. Trotz thermodynamischer Instabilität sind allerdings viele Metalle und Legierungen unter Gebrauchsbedingungen relativ beständig, da Korrosi-

onsreaktionen kinetisch gehemmt sind oder Werkstücke sich unter Gebrauchsbedingungen mit schützenden Passivschichten überziehen. In vielen Fällen ist allerdings ein zusätzlicher Korrosionsschutz erforderlich. Formen und Auswirkungen der Korrosion sind vielfältig. DIN 50900 TI. 1 führt die folgenden Korrosionsarten und -formen auf: Gleichmäßige Flächen-Korrosion mit nahezu gleichförmigem Abtrag auf der gesamten Oberfläche; Mulden-Korrosion mit örtlich ungleichmäßigem Abtrag; Loch-Korrosion, die nur an kleinen Oberflächenbereichen abläuft und Lochfraß erzeugt, d. h. kraterförmige, die Oberfläche unterhöhle oder nadelstichartige Vertiefungen, Spalt-Korrosion als örtlich verstärkte Korrosion in Spalten; Kontaktkorrosion; Korrosion durch unterschiedliche Belüftung als örtliche Korrosion, bei der die weniger belüfteten Bereiche mit erhöhter Geschwindigkeit abgetragen werden. (S. Abb. B1)

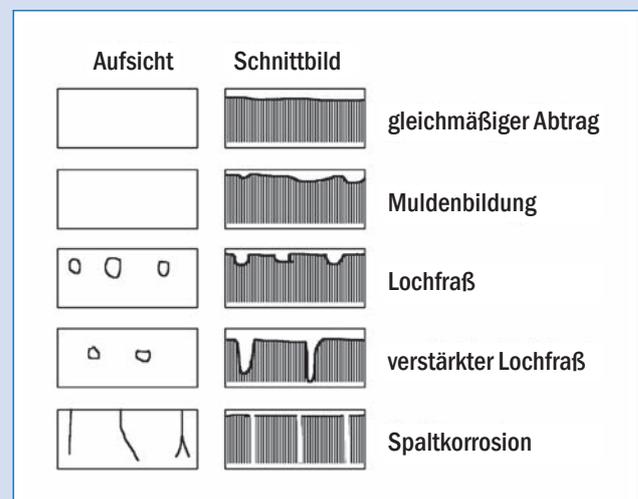


Abb. B1: Formen der Korrosion

Unter selektiver Korrosion fasst man Korrosionsarten zusammen, bei denen „bestimmte Gefügebestandteile, korngrenzennahe Bereiche oder Legierungsbestandteile bevorzugt gelöst werden“: interkristalline Korrosion, bei der korngrenzennahe Bereiche angegriffen werden, transkristalline Korrosion, die annähernd parallel zur Verformungsrichtung durch das Innere der Körner verläuft, sowie Entzinkung (bei Messing), Entnickelung und Entaluminierung. Daneben gibt es Hochtemperaturkorrosion in Gasen oder Verzunderung, Kondens- oder Schwitzwasserkorrosion bzw. Taupunkt-Korrosion, Stillstands-Korrosion während des betrieblichen Stillstands von Anlagen, mikrobiologische Korrosion unter Einwirkung von Mikroorganismen. Auch das Anlaufen wird als Korrosionsart aufgefasst.

Beschleunigung der Korrosion tritt oft ein, wenn zusammen mit dem Angriff des korrosiven Mittels noch mechanische Beanspruchungen auf den Werkstoff einwirken: Zusätzliche Zugspannungen führen dann zur Spannungsriss-Korrosion, mechanische Wechselbeanspruchungen zur Schwingungsriss-Korrosion oder Korrosionsermüdung. Analog finden sich Erosions-, Kavitations- und Reib-Korrosion.

Dabei wird mitunter zwischen der atmosphärischen Korrosion von Materialien an Luft einerseits und der Grenzflächenkorrosion und der Korrosion im direkten Kontakt mit Flüssigkeiten andererseits unterschieden. Diese meist praktischen Gesichtspunkten folgende Unterscheidung wird hier nicht weiter verfolgt, da die ablaufenden Vorgänge an z.B. einem Eisenrohr im Meerwasser oder mit einem Feuchtigkeitsfilm an Luft benetzt meist die gleichen sind. Die Betrachtung elektrochemischer Korrosion als Gruppe von Prozessen wird dagegen hier im Mittelpunkt stehen:

BOX 2

Elektrochemische Korrosion

Die Korrosion verläuft in der Regel als ortsgebundener, topochemischer Vorgang (Topochemie) in Form einer heterogenen Reaktion an der Phasengrenze zwischen einem festen Werkstoff und einem flüssigen oder gasförmigen korrosiven Medium. Bei der Korrosion der Metalle spielt zwar auch die rein chemische Korrosion durch die direkte Einwirkung von korrosiven Medien eine große Rolle, doch sind bei der elektrochemischen, d.h. elektrochemisch verursachten, Korrosion die Stellung des betreffenden Metalls in der Spannungsreihe der Elemente und weitere elektrische Einflüsse dominierend. Die elektrochemische Korrosion ist durch die Abhängigkeit der Korrosionsvorgänge vom Elektrodenpotential gekennzeichnet. Dabei finden zwei örtlich getrennte Reaktionen statt, die anodische Auflösung des unedleren Metalls und als kathodischer Prozess die Reduktion von z.B. Protonen oder Sauerstoff. Zwischen beiden Orten fließt der Korrosionsstrom.

Die formal so gebildete elektrochemische Kombination von zwei Elektroden wird als Korrosionselement bezeichnet. Nach DIN 50900-2: 2002-06 sind dies „galvanische Elemente mit örtlich verschiedenen Teilstromdichten für den Metallabtrag“. Anode und Kathode eines solchen Korrosionselements können werkstoffseitig aus unterschiedlichen Metallen unterschiedlicher Stellung in der Spannungsreihe (Kontaktkorrosion, Lokalelement) gebildet werden. Ein typisches Beispiel zeigt Abbildung B2. Die von Eisenverbindungen braun gefärbte „Fahne“ ist deutlich sichtbar, während die korrosionsstabilere (edlere) Edelstahlfläche keinen Schaden zeigt.

Kontaktkorrosion lässt sich vermeiden durch Einsatz geeigneter Werkstoffpaarungen, Maßnahmen zur korrosionsschutzgerechten Gestaltung und Anbringen dauerhaft wirkender, isolierender Zwischenschichten (Beschichtungen, isolierendes Unterlegmaterial usw.). Dies wurde bei der in Abbildung B3 gezeigten offenbar wenig korrosionsbeständigen Stahlkonstruktion, bei der eine Aluminiumverkleidung zudem in Bodennähe, d.h. in einem dem Einfluss von Feuchtigkeit und Schmutz besonders ausgesetzten Bereich, angebracht wurde, grob missachtet.

In Abbildung B4 sind die Unterschiede im Korrosionsverhalten weniger dramatisch, aber die sichtbare Edelstahlhüt-



Abb. B2: Schaden durch Kontaktkorrosion



Abb. B3: Kontaktkorrosion durch konstruktive Mängel befördert



Abb. B4: Kontaktkorrosion gefördert durch ungeeignete Montage

mutter ist offenbar wesentlich beständiger als die darunter befestigte Unterlegscheibe.

Kontaktkorrosion kann durch Wahl geeigneter Werkstoffkombination (z.B. identische Metalle oder Metalle mit isolierender Kunststoffzwischenlage) verhindert werden. (Abb. B5).



Abb. B5: Verhinderung von Kontaktkorrosion durch geeignete konstruktive Maßnahme

Weiterhin kann Korrosion begünstigt werden durch

- Werkstoffinhomogenitäten
- elektrolytseitig durch örtliche Unterschiede in der Konzentration der angreifenden Lösung. Im Konzentrations-element (auch Konzentrationszelle) werden z.B. die für Sauerstoff besser erreichbaren (besser belüfteten, daher auch Belüftungs- oder Evans-Element) Stellen zum bevorzugten Ort der kathodisch Reduktion. Bei der Korrosion z.B. metallischer Werkstoffe als Zahnersatz wird die Sauerstoffreduktion an für Luftzufuhr gut erreichbaren Oberflächen ablaufen, Metallauflösung dagegen in Rissen und Spalten. (S. Abb. B6)

Abbildung B7 zeigt Korrosion am unteren Rand eines Gartenzauns. Neben Flächenkorrosion des am Pfahl angebrachten Bleches ist ein erheblicher Materialverlust am Pfahl zu beobachten. Er ist am unteren, noch sichtbaren Ende ausgeprägter. Vermutlich war dieser Teil zeitweise von Erdrich umgeben, dort dominierte die Metallauflösung mit bei Freilegung sichtbar gewordenem Metallabtrag.

Im einem Versuch zur Tropfenkorrosion, die im Alltag auch als Lochfraß beobachtet werden kann, wird die Korrosion unter einem Wassertropfen beobachtet. Bereits nach weni-



Abb. B6: Spaltkorrosion an einem Modellzahn aus Plexiglas mit einer Amalgamfüllung. Die im Spalt zwischen Füllung und Kunststoffkörper bevorzugt stattfindende Korrosion wird durch verstärkte Ablagerung am Rand des sichtbaren Teils der Füllung sichtbar.



Abb. B7: Schadbild bei Korrosion durch unterschiedlichen Sauerstoffzutritt.

gen Tagen kann vor allem bei rostanfälligen Stahlsorten in der Tropfenmitte erwartungsgemäß erste Rostbildung beobachtet werden. Dies wird in Abb. B8 schematisch dargestellt:

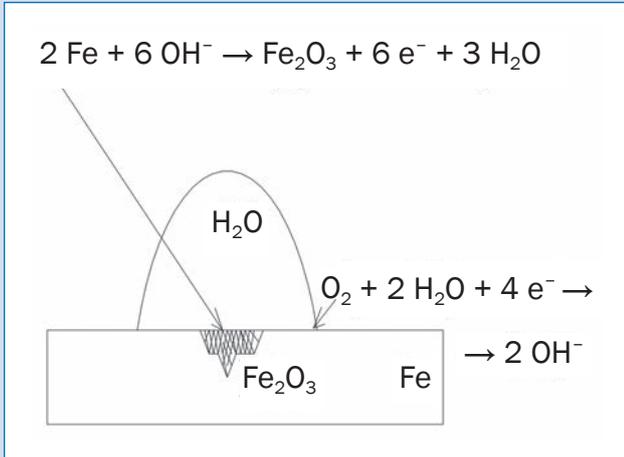


Abb. B8: Schematische Darstellung der Tropfenkorrosion

Dies kann in einem einfachen Versuch verifiziert werden: Ein Tropfen einer Lösung aus Ferroxyllindikatorlösung (3 g NaCl, 0,1 g Phenolphthalein und 0,1 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) je 100 ml Wasser) wird auf eine entfettete Stahlfläche gebracht. Die schon nach wenigen Minuten einsetzende intensive Blauverfärbung an Stellen besonders intensiver Metallauflösung und die etwas langsamer einsetzende Violettfärbung des Phenolphthaleins an Orten verstärkter Sauerstoffreduktion sind gut erkennbar. (S. Abb. B9).

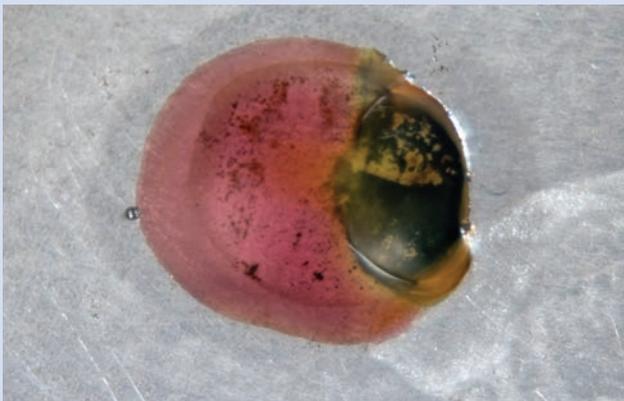
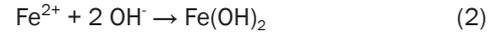


Abb. B9: Bild zum Evan'schen Salztropfen-Versuch

Stets vermittelt bei der elektrochemischen Korrosion dabei ein Film aus einer ionisch leitenden Elektrolytlösung die Verbindung zwischen dem anodischen und dem kathodischen Teilprozess: Der anodische Prozess (1) ist die Metalloxidation und -auflösung:



Folgeschritte wie die Abscheidung schwerlöslicher Korrosionsprodukte können, wie im Beispiel der Bildung von Eisenhydroxid, allgegenwärtige Erscheinungen wie Rost bewirken:



Der gekoppelte kathodische Prozess ist am häufigsten die Reduktion von Sauerstoff gemäß

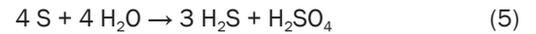


Beide Reaktionen finden z.B. auf einer nassen Eisenoberfläche statt, dies kann experimentell leicht verifiziert werden ([16], s. Box 2). In einer sauren Umgebung kann auch die Reduktion von Protonen erfolgen:

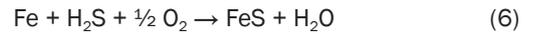


Genauere Betrachtung der Details bei der Biokorrosion in vielen Umgebungen zeigt meist, dass die vorstehend gelisteten Reaktionen mit biologischen Schritten gekoppelt sind, die die genannten Reaktionspartner liefern.

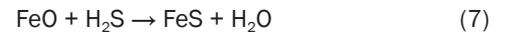
In speziellen chemischen Umgebungen, z.B. einer von Erdgas oder Rohöl durchströmten Pipeline, können weitere Reaktionen ablaufen (zu einem Überblick und Details s. [17 - 19]). Zunächst kann Schwefel disproportionieren:



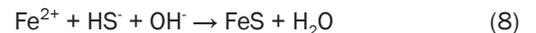
Bildung von Sulfid erfolgt gemäß



oder



Die FeS-Schicht ist porös und elektrisch leitend. Sie katalysiert die Reduktion von FeO zum Sulfid. Die anodische Teilreaktion ist wiederum die Oxidation von Eisen, d.h. weitere Korrosion. Schließlich ist auf verschiedenen weiteren Pfaden Bildung von mehr FeS möglich:



Die Antriebskraft der Gesamtreaktion wie der beiden Teilprozesse der Korrosion, die aus entsprechenden Teilreaktionen gebildet werden können, ist die entsprechende freie Reaktionsenthalpie. Ob im Einzelfall die Enthalpie oder die Entropie dominiert liegt außerhalb dieses Beitrags. Da in der Realität meist Reaktionsbedingungen wie -stöchiometrien kaum definiert sind, dürfte eine exakte Antwort ohnehin schwerfallen (ungeachtet der Tatsache, dass ein überaus lesenswertes Buch über Rost [20] mit einem Zitat von A. Tschechov startet: *Only entropy comes easy*).

Dennoch kann eine selbst nur qualitative Betrachtung der Thermodynamik von Korrosionsprozessen hilfreich sein. Die grundsätzliche Bedeutung der Thermodynamik zur Abschätzung der Korrosionstendenz der Metalle wurde erstmals von Pourbaix hervorgehoben, der in großer Breite zunächst nur mit Wasser als Reaktionspartner und für $T = 25 \text{ °C}$ Daten systematisch zusammengefasst und in den nach ihm benannten Pourbaix-Diagrammen dargestellt hat [21, 22], ein typisches

Anwendungsbeispiel findet sich in [23]. Talbot und Talbot beschreiben anschaulich die Entwicklung des Diagramms für das System Eisen-Wasser [13], diese Darstellung wurde für Temperaturen bis $T = 200\text{ °C}$ erweitert [24]. Bei Anwendung der Diagramme ist zu beachten, dass ein Metall als aktiv korrodierend angenommen wird, wenn die Gleichgewichtskonzentration seiner Ionen größer als $10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ist. Die in den Diagrammen angezeigten Bereiche der jeweils thermodynamisch stabilen Spezies werden in [25] eingehender diskutiert.

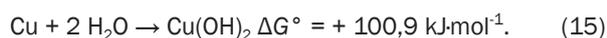
Für die Korrosion des Eisens mit Fe_2O_3 als dem Endprodukt – dem sichtbaren Rost – ergibt sich mit



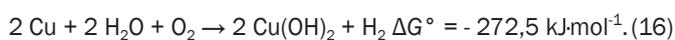
die freie Reaktionsenthalpie (Gibbs-Energie) mit $\Delta G^\circ = -742,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für die Reaktion in Gegenwart von Wasser gilt



mit $\Delta G^\circ = -1397,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Für andere Metalle findet man:



Die beiden letztgenannten Korrosionsreaktionen werden aus thermodynamischer Sicht nicht ablaufen, dies erklärt die Stabilität der Metalle im täglichen Gebrauch. Dagegen:



Aus thermodynamischer Sicht ist Kupfer in luftgesättigtem Wasser nicht stabil, allerdings sind hier auch kinetische Aspekte, vor allem die Ausbildung von Passivschichten, zu berücksichtigen.

In jedem Fall läuft Korrosion ohne einen äußeren Stromfluss ab, mithin müssen Stromstärken der anodischen und kathodischen Teilprozesse gleich sein. Das an einer solchen korrodierenden Oberfläche etablierte Elektrodenpotential ist ein Mischpotential, das von zwei vollkommen verschiedenen Reaktionen bestimmt wird. Es wird üblicherweise als Korrosionspotential E_{corr} bezeichnet. Es ist von anderen Mischpotentialen, bei denen z.B. mehrere Redoxsysteme in einer korrosiv wirkenden Lösung auftreten, oder von einem Redoxelektrodenpotential³ zu unterscheiden.

Die meisten Untersuchungen gehen über das grundsätzliche Verständnis der ablaufenden Prozesse hinaus und zielen auf Korrosionsverhinderung, zumindest auf Verlangsamung. Betrachtet man das Gesamtbild, kommen dafür verschiedene Optionen naheliegend in Betracht. Die Inhibierung nur einer Teilreaktion oder eines Schrittes, zumindest die wirksame Verlangsamung, oder die Verkleinerung der verfügbaren Oberfläche oder Unterbindung des Zutritts benötigter Reaktanden wie Wasser, Sauerstoff oder Protonen sind denkbare Ansätze.

² Diese summarische Gleichung darf Details wie den Weg über anfänglich auftretende Fe(II)-Verbindungen unberücksichtigt lassen.

³ Die häufig ungenaue Verwendung des Begriffes „reversibles Elektrodenpotential“ trifft hier mit der Wortbedeutung reversible Elektrodenreaktion sicher zu.

BOX 3

Korrosionsschutz

Nicht nur die hohen Folgekosten der Korrosion der Metalle, auch die erheblichen Sicherheitsrisiken und weitere Folgen wie die Freisetzung von löslichen Korrosionsprodukten in biologischen Umgebungen, machen wirksame Maßnahmen des Korrosionsschutzes sehr notwendig. Die Wirkungsweise der Methoden ist recht unterschiedlich, im Einzelfall kann die Methode auf ausdrücklichen elektrochemischen Mechanismen beruhen. Entsprechend der dargestellten Teilprozesse der Korrosion, d.h. der anodischen Metallauflösung und der kathodischen Reduktion von Sauerstoff oder Protonen, sind zahlreiche Methoden denkbar und in unterschiedlichem Umfang im Einsatz. Grob können sie unterschieden werden in passive Methoden, bei denen der Zutritt und die Wirkung korrosiver Agenzien behindert oder ausgeschlossen werden, sowie (s.u.) in aktive Methoden:

- Verhinderung des Zutritts korrosiv wirkender Agenzien wie Feuchtigkeit und Elektrolyte (d.h. Wasser und Salz aus Aerosolen z.B. der Seeluft) durch Beschichtung, Lackierung, Emaillierung, Einfetten
- Adsorption von Stoffen, die durch starke und meist spezifische Wechselwirkung mit der Metalloberfläche diese derart modifizieren, dass die Metalloxydation und/oder die korrespondierende Reduktionsreaktion inhibiert, d.h. in ihrer Teilstromdichte gebremst werden mit dem Effekt, dass die Korrosionsstromdichte entsprechend vermindert wird
- Überzug mit unedlen Metallen (z.B. Verzinken, Alitieren), die rasch und ausreichend passivieren, d.h. sich mit korrosionsbeständigen Deckschichten wie Aluminiumoxid, Zinkoxid/-carbonat etc überziehen
- Überzug mit edleren Metallen (Vergolden), die dank ihrer Stellung in der elektrochemischen Reihe nicht korrodieren

Zu den aktiven Methoden gehören Verfahren, die aktiv und direkt in den Korrosionsprozess eingreifen. Dies geschieht entweder im angreifenden Medium, indem dessen Aggressivität gegenüber dem zu schützenden Werkstoff herabgesetzt wird, oder am Werkstoff selbst, indem dessen Beständigkeit gegenüber dem angreifenden Medium verbessert wird:

- Zugabe von Inhibitoren zu Wässern von Kühlkreisläufen, um deren Aggressivität gegenüber den eingesetzten Rohrleitungswerkstoffen zu verringern oder zu beseitigen.
- Verminderung der Immission von Schadstoffen in Luft und Wasser zur Senkung der Aggressivität.
- Verringerung des Sauerstoffgehaltes (in Kühl- und Prozesswässern).
- Zusätze zur Förderung der Ausbildung von Passivschichten
- Werkstoffauswahl, bzw. der gezielte Werkstoffeinsatz. D. h., für bestimmte Beanspruchungsbedingungen werden geeignete, nicht korrodierende Werkstoffe verwendet. Korrosionsschutzgerechte Gestaltung, die verzinkungsgerechte Gestaltung und die beschichtungsgerechte Gestaltung von Objekten.
- Verfahrensschritte zur Gefügehomoenisierung bei Metallen (zur Vermeidung von Korngrenzenkorrosion).

- Vermeidung von Kontaktkorrosion
- Konstruktive Optimierung der Oberflächentopographie zur Vermeidung von z.B. der Ausbildung von Belüftungselementen durch Vermeidung von Sacklöchern, Falten mit Kapillarwirkung, Toträumen.
- Anodischer Korrosionsschutz: Der passive Zustand des Werkstückes wird durch einen von außen aufgezwungenen Strom bewirkt. Das zu schützende Objekt, das aus passivierbarem Werkstoff bestehen muss, wird dabei zur Anode. Anodischer Korrosionsschutz ist nur in einem sehr eng begrenzten Schutzpotentialbereich möglich. Er wird z.B. für Tanks aus Karbonstahl zur Lagerung von konzentrierter Schwefelsäure oder Natronlauge verwendet, hier wäre kathodischer Korrosionsschutz wegen extrem großer benötigter Stromstärken unbrauchbar. Wegen des erheblichen technischen Aufwandes und des bei Ausfall des Regelkreises sofort aufgehobenen Schutzes wird diese Form des Korrosionsschutzes vergleichsweise selten eingesetzt.
- Kathodischer Korrosionsschutz: Nach DIN 50900-2: 2002-6 ein Korrosionsschutz-Verfahren, „bei dem der zu schützende Werkstoff zur Kathode gemacht wird, und zwar durch galvanische Anoden, Fremdstromanlagen, Streustromableitung oder Streustromabsaugung“. Dies kann mit 1. Opferanoden oder 2. Außenstromquellen erreicht werden.

zu 1: Im Erdreich befindliche oder von Wasser umgebene Bauteile aus Eisen und Stahl (zum Beispiel Rohre) werden mit auswechselbaren Opferanoden leitend verbunden. Von der sogenannten Opferanode, Aktivanode oder Schutzanode aus einer Zn-Legierung oder Mg-Legierung (zum Beispiel 91 % Mg, 6 % Al, 3 % Zn), die den Pluspol einer natürlichen elektrolytischen Zelle bildet, fließt ein Strom zur Kathode (dem zu schützenden Eisengegenstand oder Stahlgegenstand) und verhindert dessen Korrosion. Die Anode verzehrt sich unter Abgabe des Schutzstroms allmählich und muss dann ersetzt werden. Dies beschränkt die Anwendung auf Fälle, in denen die Opferanode gut zugänglich ist, z.B. an Schiffen oder im Meerwasser stehende Konstruktionen.

Das unedlere Metall der Opferanode wirkt als Minuspol einer Kurzschlusszelle, an der eine anodische Reaktion – die Metallauflösung – abläuft. Durch den elektrischen Kurzschluss mit dem zu schützenden Metall (das in der Regel noch durch weitere Maßnahmen wie z.B. Anstriche und Beschichtungen geschützt ist) wird dieses auf das vergleichsweise weniger edle Elektrodenpotential der Opferanode gebracht, bei diesem Potential ist das zu schützende Material nicht durch Korrosion gefährdet. An ihm wird vielmehr eine kathodische Reaktion wie z.B. Sauerstoffreduktion stattfinden.

zu 2: Beim kathodischen Korrosionsschutz KKS mit Außenstromquelle wird das zu schützende Metall mit dem Minuspol einer Gleichstromquelle verbunden. Als zweite Elektrode wird eine Metallelektrode verwendet, die z.B. beim Schutz von Rohrleitungen im Erdreich entlang der Leitung mit vergraben wird. Sie wird mit dem Pluspol verbunden. An der Kathode – dem zu schützenden Materi-

al – findet wiederum eine Reduktion von z.B. Sauerstoff statt, der auch im Erdreich in kleiner Menge vorhanden ist. An der Anode findet Metallauflösung oder eine andere Oxidationsreaktion statt. Verwendet man als Anode Eisen oder Gusseisen mit 15 % Silicium, wird das Material langsam aufgelöst, es muss daher ersetzt werden. Dies ist bei vergrabenen Gegenständen wenig praktikabel. Als Alternative kann Graphit verwendet werden, der sich durch Oxidation bei der anodischen Sauerstoffentwicklung aus der Bodenfeuchtigkeit mit der Zeit allerdings auch zu CO₂ umsetzt. Eine permanente Lösung ist die Verwendung korrosionsstabiler Anoden wie dimensionsstabiler Titananoden, an denen keine Metallauflösung, sondern nur Sauerstoffentwicklung stattfindet. Der kathodische Korrosionsschutz mit Opfer-Anoden hat sich beim Außenschutz von Schiffswänden, Bojen, Eisenkonstruktionen unter Meerwasser- und Süßwassereinfluss bewährt, beim Schutz vor Erdbodenkorrosion bei Rohrleitungen, Lagertanks, Eisenfundamenten, Kabeln und in den letzten Jahren zunehmend auch zum Innenschutz von Behältern und Rohrleitungen in Chemieanlagen.

Aus praktischer Sicht ist zunächst die Bestimmung sowohl kinetischer wie thermodynamischer Daten erforderlich. Werte von ΔG werden dabei kaum bestimmt, sie mögen im Einzelfall auch kaum zugänglich sein. Stattdessen kann E_{corr} bestimmt werden. Vergleiche von Werten von E_{corr} in Abhängigkeit von experimentellen Bedingungen, Legierungszusammensetzung, Gegenwart eines Inhibitors, Temperatur etc. können bereits wichtige Hinweise für Verständnis und verbesserte Korrosionsinhibierung geben.

Kinetische Studien zielen meist auf die Bestimmung der Metallauflösungsrate ab, die für den Werkstoffeinsatz entscheidend sein kann. Dabei kann unter Anwendung der Faradayschen Gesetze leicht aus der Korrosionsstromstärke I_{corr} (in μA) der durch anodische Metallauflösung eintretende jährliche Materialverlust Δm für ein Material mit der Molmasse M berechnet werden:

$$\Delta m = \frac{31,5 \cdot I_{corr} \cdot M}{n} \quad (17)$$

Für den übersichtlichsten Fall der planaren, Material gleichmäßig abtragenden, Korrosion lässt sich daraus ein Dickenverlust als Korrosionsrate C_R (in mm pro Jahr) berechnen. Für die Umrechnung in US-amerikanische Einheiten gilt 1 mm/Jahr = 40 mpy mit mpy = mils pro Jahr, 1 mil = 1/1000 inch = 0,254 mm.

$$C_R = \frac{3,27 \cdot 10^{-3} \cdot j_{corr} \cdot M}{n \cdot d} \quad (18)$$

mit der Korrosionsstromdichte j_{corr} (in $\mu A \cdot cm^{-2}$), der Zahl der im Korrosionsvorgang übergehenden Elektronen n , der Dichte d des korrodierenden Metalls und dessen Molmasse M . C_R wird für den Bereich $C_R < 0,025$ mm/a (sehr geringe Korrosion; Werkstoff für Anwendungen geeignet, bei denen Produktkontamination durch Korrosionsprodukte ein Problem darstellen könnte,) bis $C_R > 1,25$ mm/a (exzessive Korrosion) zur Klassifizierung genutzt [5].

Zahlreiche experimentelle Methoden, die in ihrer Komplexität und Anwendbarkeit weit variieren, sind verfügbar. Weitere mechanistische Details können aus den elektrochemischen Daten abgeleitet werden, vor allem aber aus Ergebnissen zahlreicher spektroskopischer und oberflächenanalytischer Methoden [26].

4. VERFÜGBARE METHODEN

Die beträchtliche Zahl verfügbarer experimenteller Methoden kann zunächst grob in *ex situ* und *in situ* Methoden klassifiziert werden. Erstere verschaffen Zugang zu Details wie dem Oxidationszustand von Atomen und Ionen in den Korrosionsprodukten; letztere werden allerdings grundsätzlich bevorzugt eingesetzt weil sie weniger anfällig für Artefakte sind. Vor allem denkbare Reaktionen zwischen Zwischenprodukten der Korrosionsreaktionen und der Umgebung, insbesondere Luftsauerstoff [27], während des Transfers einer Probe aus der experimentellen Umgebung in ein Analysensystem, z.B. die UHV-Umgebung eines XPS-Gerätes für die Photoelektronenspektroskopie, waren bereits Quelle bemerkenswerter experimenteller Irrtümer und Fehldeutungen [27, 28].

4.1 IN SITU-METHODEN

in situ-Methoden erlauben die Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Daten von Korrosionsprozessen in der Gegenwart aller Komponenten einer Umgebung, in der Korrosion stattfindet, z.B. einer wässrigen Lösung oder einem anderen Korrosionsmedium. Sie können im Einzelfall sogar in der realen Umgebung, z.B. feuchtem Erdreich, Seewasser oder Beton, eingesetzt werden. Bei Studien an metallischen Werkstoffen in der Medizin, insbesondere der Zahnmedizin, sind sogar *in vivo*-Messungen denkbar und berichtet.

4.1.1 ELEKTROCHEMISCHE METHODEN

4.1.1.1 MESSUNG DES KORROSIONSPOTENTIAL E_{corr} (OCP)⁴

Im allereinfachsten und geradezu elementaren Vorgehen wird das Elektrodenpotential⁵ einer korrodierenden Probe gegen eine Bezugselektrode unter stromlosen Bedingungen (Open circuit potential OCP) in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Ein typisches Experiment mit Aluminiumlegierungen im Kontakt mit einer wässrigen Lösung von NaCl bei verschiedenen pH-Werten erbrachte die in Abb. 1 gezeigten Resultate [29]. Die beobachteten Elektrodenpotentiale werden mit der Zeit bei allen untersuchten pH-Werten, wie auch anderenorts berichtet, positiver [30]. Geschwindigkeit und Ausmaß der Veränderungen variieren mit der Zeit, mit zunehmendem pH-Wert werden die Zuwächse ausgeprägter. In stark saurer und alkalischer Lösung wird rasch ein stabiler Wert von E_{corr} wegen der geringen Stabilität der Passivschicht erreicht. Bei pH-Werten in der Nähe des Neutralpunktes werden Passivschichten nur langsam ausgebildet, in Richtung positiver Werte verschobene E_{corr} signalisieren erhöhte Passivität. Beobachtete Potentialoszillationen gehen auf Auflösungs-/Repassivierungs-Vorgänge zurück. Allgemein gilt, dass eine Verschiebung zu mehr posi-

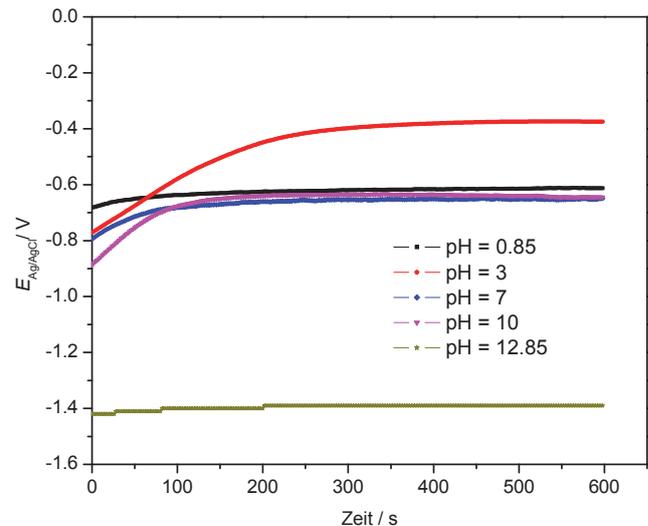


Abb. 1: Korrosionspotentiale in Abhängigkeit von der Zeit nach Immersion unbeschichteter Proben der Aluminiumlegierung AA7075 in eine wässrige Lösung von 0,05 M NaCl bei verschiedenen pH-Werten (zu Details s. auch [29]).

tiven Werten Passivierung und damit verminderte Korrosion anzeigt, Verschiebung zu mehr negativen Werten zeigt gesteigerte Korrosion an. Bereits Änderungen in der Sauerstoffkonzentration oder die Zugabe von Inhibitoren, die den anodischen oder kathodischen Teilprozess hemmen (s. Box 3), können diese allgemeinen Trends vollkommen verändern.

Inhärente Schwierigkeiten beim Einsatz von E_{corr} -Messungen für qualitative oder gar quantitative Beurteilung der Korrosionsstabilität von Werkstoffen in komplexer zusammengesetzten korrosiven Medien [5] wie Kunstspeichel (s. z.B. [31, 32]) in Untersuchungen der Korrosion von Metallen in der Zahnheilkunde, wurden allerdings berichtet [33 - 39]. OCP-Messungen – die grundsätzlich sogar *in vivo* möglich wären und so die Beurteilung selbst kleiner Effekte der lokalen Umgebung in der Mundhöhle einer experimentellen Prüfung zugänglich machen würden – haben sich als nur wenig aussagekräftig oder gar nutzlos beim Vergleich der Korrosionsstabilität von Legierungen und Amalgamen erwiesen [40]. Diese Schwäche wird noch problematischer bei der Untersuchung weniger edler Materialien (beurteilt nach ihrer Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe) wie z.B. Palladiumbasislegierungen. Die nachfolgend dargestellte Methode hat sich als geeignete Alternative erwiesen [41].

⁴ Für einige Methoden gibt es teilweise weitverbreitete populäre Namen und Akronyme, es gibt offenbar allerdings keine Standardisierung.

⁵ Dieses Vorgehen darf nicht mit der Messung des Redoxpotentials einer korrosiven Lösung verwechselt werden. Bei dieser Messung wird das an einer inerten Elektrode (z.B. Platin, Glaskohlenstoff) spontan eingestellte Redoxpotential gegen eine Bezugselektrode ermittelt. Der Wert hängt von der chemischen Lösungszusammensetzung ab, in der Regel wird ein Mischpotential festgestellt. Allgemein gilt, dass ein höherer (mehr positiver) Wert ein stärker oxidierendes und damit i.d.R. auch korrodierendes Medium anzeigt.

4.1.1.2 DURCHBRUCHSPOTENTIALMESSUNG

Als Alternative zur Messung von E_{corr} ist die Bestimmung des Durchbruchpotentials E_B möglich. Zum besseren Verständnis ist in Abb. 2 das zyklische Voltammogramm (CV) einer Nickelelektrode dargestellt. Mit einer frischen, von Metalloxiden o.ä. nicht bedeckten Metalloberfläche (hier durch elektrochemische Reduktion ggfs. vorhandener oxidischer Belegung vor dem ersten Potentialdurchlauf erhalten [16]) wird im ersten Potentialdurchlauf ein Stromanstieg beobachtet, der eine Metalloxydbildung und damit verbunden Passivierung anzeigt. Das Elektrodenpotential, bei dem der Strom nach Durchlaufen eines Strommaximums auf geringe, für eine passivierte Metalloberfläche typische Werte gefallen ist, wird als Flade-Potential E_F bezeichnet. Im zweiten Potentialdurchlauf mit der nunmehr bereits passivierten Nickelelektrode wird dieser Peak nicht mehr beobachtet. Bei mehr positiven Elektrodenpotentialen jenseits des Bereiches passiver Elektrodenpotentiale wird im transpassiven Bereich weitere Oxidbildung und schließlich Sauerstoffentwicklung beobachtet. Das durch Extrapolation der Strom-Potential-Kurve in diesem Potentialbereich auf $I = 0$ mA erhaltene Elektrodenpotential wird als Durchbruchpotential E_B bezeichnet. Begrifflich wird dabei auf den „Stromdurchbruch“ durch die Passivschicht Bezug genommen.

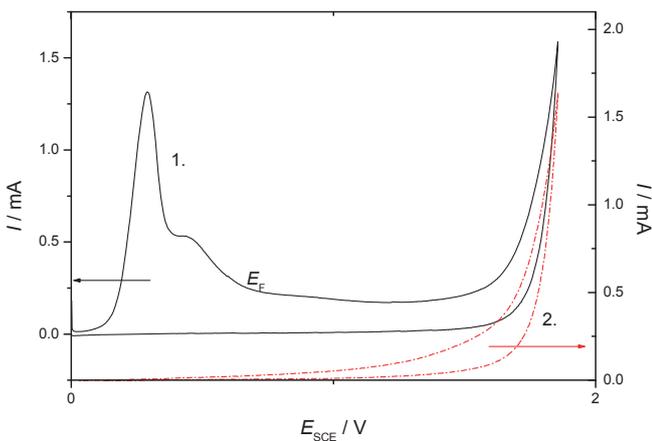


Abb. 2: CV einer Nickelelektrode in einer wässrigen Elektrolytlösung von 0,05 M H_2SO_4 , stickstoffgesättigt; $dE/dt = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$; laufende Nummer des Potentialdurchlaufs wie angegeben, zweiter Durchlauf zur besseren Übersicht versetzt.

In Korrosionsuntersuchungen wird mit einer Probe des zu untersuchenden Materials ein langsamer Potentialdurchlauf durchgeführt. Einige Millivolt pro Sekunde sind so nahe wie möglich den Gleichgewichtsbedingungen, ohne allzu großen Materialverlust durch massive Korrosion zu verursachen. Der ausgeprägte Stromanstieg zeigt auch ohne vorangegangene Ausbildung einer Passivschicht Metallauflösung, d.h. Korrosion, an. Der durch Extrapolation of $I = 0$ mA erhaltene Potentialwert wird als Durchbruchpotential E_B bezeichnet und zur vergleichenden Bewertung der Korrosionsstabilität herangezogen. Da keine Passivschicht bei niedrigeren Elektrodenpotentialen ausgebildet wird, ist diese Begriffswahl mit den voranstehenden Überlegungen nicht vollkommen vereinbar, allerdings haben sich die Begriffe Durchbruchpotential und E_B durchgesetzt. Die denkbare Befürchtung, dass die beobachteten Ströme auf die Sauerstoffentwicklung zurückzuführen sind, lässt sich im Einzelfall an den beobachteten Resultaten leicht entkräften: Dies wird folgend an typischen Beispielen in Abb. 3 und 4 gezeigt.

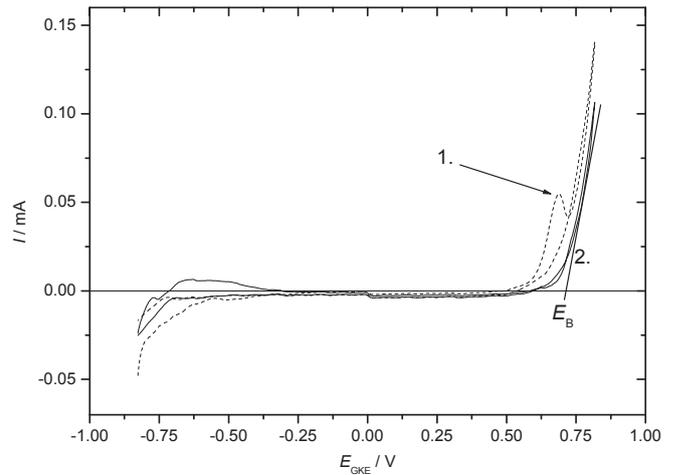


Abb. 3: CV von WIRON 99 in künstlichem Speichel, luftgesättigt, $dE/dt = 1 \text{ mVs}^{-1}$.

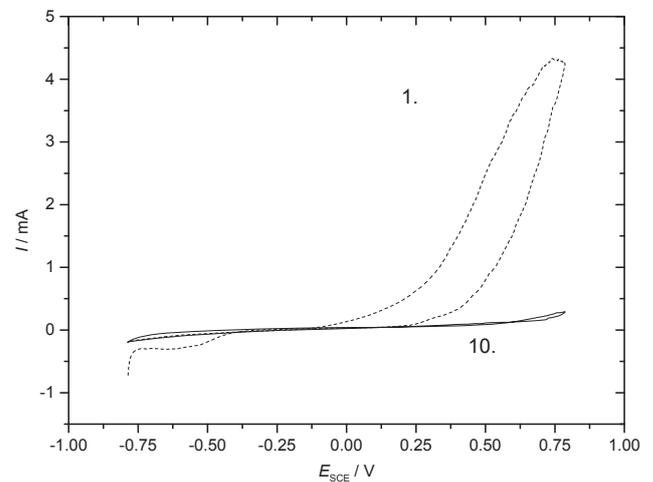


Abb. 4: CV von N/P^2 in künstlichem Speichel, luftgesättigt, $dE/dt = 1 \text{ mVs}^{-1}$.

Einflüsse der Gussprozedur, der Verarbeitungstemperatur, der Gegenwart typischer Bestandteile in Lebensmitteln und Getränken sowie von Komponenten in Klebstoffen der Zahnheilkunde sowie von Amalgamen konnten so beurteilt werden [33-39]. Mehrfach wiederholte Potentialdurchläufe geben zusätzliche Informationen über das Materialverhalten nach mechanischer Behandlung, hier nach Politur der Probenoberfläche. In einigen Fällen nimmt der Strom nach dem ersten Potentialdurchlauf mit einer frisch polierten und gereinigten Oberfläche rasch ab, mitunter ist in folgenden Durchläufen kaum eine Änderung erkennbar. Dies kann mit kinetischen Argumenten verstanden werden, es entkräftet vollkommen die Annahme, dass der beobachtete Strom der Sauerstoffentwicklung zukommt. Das beobachtete Verhalten ist keine wirkliche Passivierung (d.h. Bildung einer schützenden Passivschicht aus unlöslichen Korrosionsprodukten, die die Metalloberfläche von der korrosiven Umgebung trennt, im klassischen Sinn. Vielmehr werden kaum definierte Deckschichten gebildet, die u.U. wenig stabile Komponenten des untersuchten Materials enthalten.) Eine rasche Abnahme des Stromflusses zeigt ein repassivierungsartiges Verhalten an, das sicher willkommen ist. Es legt nahe, dass mit der Zeit rasch weniger Korrosionsprodukte in die Umgebung, hier in den Speichel in der Mundhöhle, entlassen werden und entsprechend geringerer Materialabtrag erfolgt.

Die für Abb. 3 benutzte Elektrode (WIRON 99⁶, Nickel-Basis-Legierung) zeigt einen kleinen Strompeak (Pre-peak) im ersten Potentialdurchlauf, der der lokalen Auflösung von Eisenspuren zugeordnet werden kann. Diese wurden mit Elektronenstrahlmikroanalyse EBMA identifiziert [37, 38]). Zwischen dem ersten und dem zehnten Potentialdurchlauf ändern sich die Ströme mit Ausnahme des erwähnten Peaks kaum, dies zeigt ein langsames Repassivierungsverhalten an. Solches grundsätzlich wünschenswertes Verhalten wird wie in Abb. 4 gezeigt für die Legierung Ni/P² (Nickel-Basis-Legierung) beobachtet. Der Strom im zehnten Durchlauf ist nur noch ein Bruchteil des Wertes im ersten Durchlauf. Ungünstig ist allerdings, dass die beobachteten Ströme insgesamt hoch sind, hier auch höher als mit WIRON99; die schnelle Repassivierung ist also nur von begrenztem Wert. Aus gemessenen CVs sind weitere Informationen zu Korrosionseigenschaften und -verhalten zugänglich [40]. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit, die immer ein Kompromiss zwischen möglichst kleinem Wert nahe dem Gleichgewicht mit potentiell erheblichen korrosionsbedingten Materialverlusten und höheren Werten mit entsprechend kleinerem Verlust sein wird, wurde kritisch diskutiert [42].

4.1.1.3 TAFEL-AUSWERTUNG (POTENTIODYNAMISCHE POLARISATIONS-MESSUNGEN)

Korrosionsströme (oder Stromdichten) sind kinetische Daten der Korrosion metallischer Materialien in Abhängigkeit von vielen experimentellen Parametern wie Identität des Metalls, Zusammensetzung der Legierung, und schließlich chemische Identität und Zusammensetzung des korrodierenden Mediums. Dementsprechend können Methoden zum Studium der Kinetik elektrochemischer Reaktion eingesetzt werden [43, 44].

Die Butler-Volmer-Gleichung⁷ (zu weiteren Details und zur Bedeutung der verwendeten Symbole s. [45]) für eine vom Ladungsdurchtritt kontrollierte Reaktion

$$j_{ct} = j_0 \left\{ \exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta_{ct} - \exp -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_{ct} \right\} \quad (19)^8$$

mit dem Durchtritts- oder Symmetriefaktor α kann vereinfacht werden, wenn einer der beiden Exponentialterme ausreichend klein geworden ist, z.B. im Fall eines anodischen Prozesses mit $\eta > +25,7/n$ mV. Der zweite Term wird damit vernachlässigbar klein, bei einem kathodischen Prozess verschwindet der erste Term bei entsprechend negativem Wert von η . Abb. 5 veranschaulicht dies. Die entsprechend vereinfachten Gleichungen lauten damit im ersten Fall

⁶ Die hier verwendeten geschützten Produktnamen bezeichnen in Zusammensetzung und Eigenschaften in den zitierten Originalarbeiten genau beschriebene Materialien.

⁷ Beim Vergleich der folgenden Beziehungen sollte stets die Relation $j = I/A$ zwischen Strom und Stromdichte beachtet werden. Einige Gleichungen sind mit Strom, andere mit Stromdichte populärer.

⁸ η_{ct} ist das Durchtrittsüberpotential, im Deutschen stets etwas ungenau als Durchtrittsüberspannung bezeichnet. Dagegen ist η die komplette Überspannung, d.h. der Unterschied zwischen dem Ruhepotential der Elektrode und dem Potential unter Stromfluss: $\eta = E - E_0$. Nur η kann experimentell mit E festgelegt werden.

⁹ Das Detail $\cdot \text{dec}^{-1}$ (pro Dekade) wird meist weggelassen.

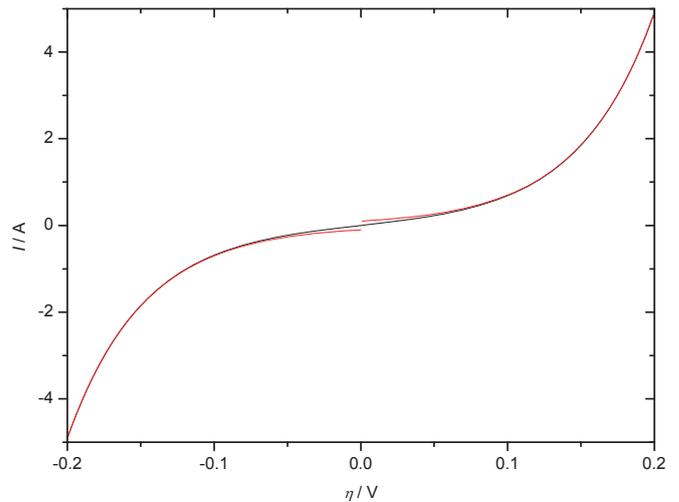


Abb. 5: Strom-Elektrodenüberpotential-Diagramm für eine Einelektronenübertragungsreaktion unter Ladungsdurchtrittskontrolle mit Austauschstromstärke $I_0 = 0,1 \text{ A}$, $n = 1$, $\alpha = 0,5$, rote Linien ohne Berücksichtigung der Rückreaktion.

$$j_{ct} = j_0 \left\{ \exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta_{ct} \right\} \quad (20)$$

und im zweiten Fall

$$j_{ct} = -j_0 \left\{ \exp -\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_{ct} \right\} \quad (21)$$

Die Abhängigkeit der Durchtrittsüberspannung η_{ct} vom Durchtrittsström j_{ct} kann in halblogarithmischer Form ausgehend von der Butler-Volmer-Gleichung unter Verwendung des dekadischen Logarithmus angegeben werden:

$$\eta_{ct} = \frac{RT}{\alpha n F} 2,3 \log j_0 - \frac{RT}{\alpha n F} 2,3 \log |j_{ct}| \quad (22)$$

und

$$\eta_{ct} = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} 2,3 \log j_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} 2,3 \log |j_{ct}| \quad (23)$$

Diese Formulierungen entsprechen der Tafel-Gleichung. Tafel beobachtete empirisch eine Beziehung zwischen Überspannung und Stromstärke, die eine Beziehung der Form

$$\eta = A + B \cdot \log |j| \quad (24)$$

nahelegte. Dies führte später zur Tafel-Gleichung [46]. Unter der Annahme eines vom Ladungsdurchtritt kontrollierten Stromes wird diese Gleichung zu

$$\eta_{ct} = A + B \cdot \log |j_{ct}| \quad (25)$$

Der Term B wird Tafel-Steigung⁹ genannt. Für einen Einelektronenübergang ($n = 1$) bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\alpha = 0,5$ folgt $B = \pm 118 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$. Häufig wird die Tafel-Gleichung auch als

$$\log |j_{ct}| = \log j_0 + \frac{\alpha}{2,3RT} |\eta_{ct}| \quad (26)$$

und

$$\log |j_{ct}| = \log j_0 + \frac{(1-\alpha)}{2,3RT} |\eta_{ct}| \quad (27)$$

für die anodischen und die kathodischen Teile (oder Zweige) dargestellt. Das Beispiel in Abb. 6 zeigt erwartungsgemäß $\log j_0$

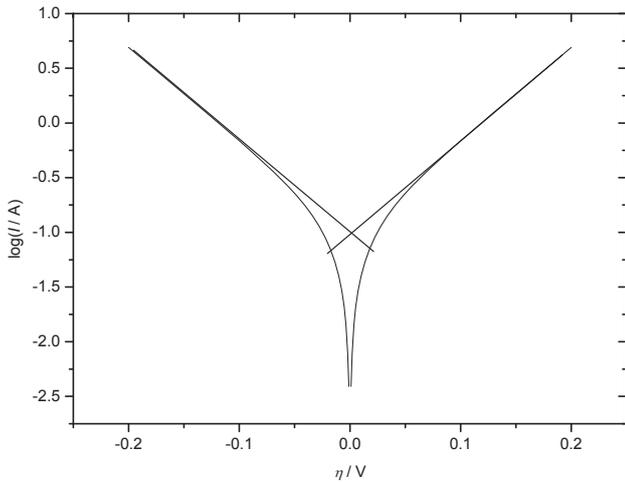


Abb. 6: Tafel-Darstellung mit Daten aus Abb. 5.

als Schnittpunkt der beiden Tafelgeraden sowie eine Steigung von $0.118 \text{ V}\cdot\text{dec}^{-1}$. Mit der Annahme, dass unter den experimentellen Bedingungen nur Ladungsdurchtritt (d.h. weder Diffusion noch andere denkbare Reaktionsteilschritte) den gemessenen Strom bestimmt, kann aus einer geeigneten Strom/Potential-Auftragung $j_{ct} = j_0$, die der Korrosionsstromdichte j_{corr} entspricht, erhalten werden. In einer typischen Darstellung (s. Abb. 5) wird deutlich, dass der Beitrag des Stromes, der auf die Rückreaktion zurückgeht (z.B. der Strom der kathodischen Teilreaktion bei Elektrodenpotentialen positiv zum Ruhepotential), vernachlässigbar wird und auf 1 % und weniger abfällt,

wenn das Überpotential $\eta > \pm 0,0257/n \text{ V}$ (bzw. $\eta > \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$) ist.

Entsprechend kann aus einer geeigneten Auftragung entsprechend der Tafel-Gleichung in einer sog. Tafel-Auftragung wie in Abb. 6 gezeigt $j_{ct} = j_0 = j_{corr}$ erhalten werden, Fig. 7 zeigt eine alternative Darstellungsweise. Für das Beispiel wurde $\alpha = 0,5$ angenommen. Dies mag für viele Elektrodenreaktionen, bei denen Oxidation und Reaktion grundsätzlich entlang des gleichen Reaktionspfades nur in entgegengesetzten Richtungen ablaufen, zutreffen. Bei der Korrosion ist die Situation fundamental anders. Beim Korrosionspotential E_{corr} sind die Raten

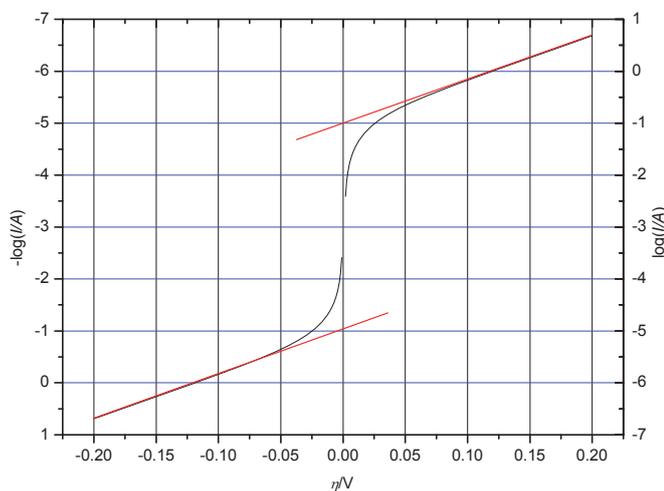


Abb. 7: Alternative Tafel-Darstellung mit Daten aus Abb. 5.

der Metalloxidation und der Protonenreduktion (im Fall der Säurekorrosion) oder meist der Sauerstoffreduktion gleich groß. Die Reaktionsmechanismen sind vollkommen verschieden, entsprechend können die Zahl der übertragenen Elektroden und Werte von α für die beiden Ströme stark abweichen, unterschiedliche Tafel-Neigungen sind die Folge.

Ergebnisse eines experimentellen Beispiels sind in Abb. 8 für eine unbeschichtete und eine beschichtete Stahlelektrode dargestellt, als Korrosionsschutz wurde Asphaltlack verwendet.

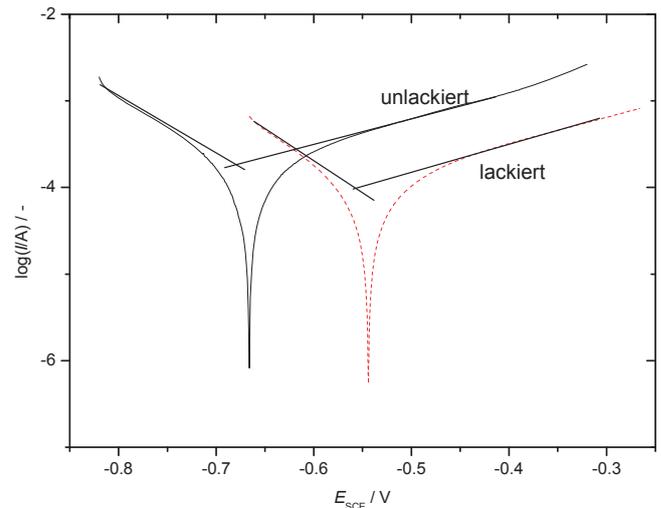


Abb. 8: Potentiodynamische Polarisationskurve einer Stahlelektrode (ohne/ mit Schutzlack) in wässriger 3 % NaCl-Lösung mit $dE/dt = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Für die unbeschichtete Elektrode ergibt sich $E_{corr} = -0,68 \text{ V}$ und $I_{corr} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ A}$. Mit der geometrischen Oberfläche $A = 1,76 \text{ cm}^2$ der Stahlarbeitselektrode und dem Korrosionsstrom I_{corr} kann die Korrosionsstromdichte $j_{corr} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ gemäß $j_{corr} = I_{corr}/A$ berechnet werden. Mit der Dichte von Stahl $d = 7,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und dem vereinfachend angenommene Atomgewicht von Eisen $M = 55,85 \text{ g}\cdot\text{Mol}^{-1}$ kann eine Korrosionsrate $C_R = 1,17 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$ pro Jahr entsprechend Gl. (18) berechnet werden.

Der mit der einfachen Lackierung bewirkte Korrosionsschutz zeigt sich im in anodische „edlere“ Richtung verschobenen Korrosionspotential $E_{corr} = -0,55 \text{ V}$, und einer Verminderung der Korrosionsstromdichte auf $j_{corr} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Die Korrosionshemmung $I_E = 46 \%$ kann aus den entsprechenden Korrosionsströmen oder -stromdichten entsprechend

$$I_E = \frac{j_{corr,uncoated} - j_{corr,coated}}{j_{corr,uncoated}} 100\% \quad (28)$$

berechnet werden.

4.1.1.4 MESSUNG DES LINEAREN POLARISATIONSWIDERSTANDES (LINEAR POLARIZATION RESISTANCE MEASUREMENTS, LPR)

Bei ausreichend kleinen Überpotentialen $\eta < 10 \text{ mV}$ kann die Butler-Volmer-Gleichung entsprechend $e^x \approx 1 + x$ vereinfacht werden:

$$j_{ct} = j_0 \left\{ 1 + \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta_{ct} - \left[1 - (1 - \alpha) \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \eta_{ct} \right] \right\} \quad (29)$$

$$j_{ct} = j_0 \left\{ 1 + \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta_{ct} - 1 + \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \eta_{ct} - \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \eta_{ct} \right\} \quad (30)$$

$$j_{ct} = j_0 \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \eta_{ct} \quad (31)$$

Entsprechend verändert sich bei kleinen Überpotentialen die Strom-Spannungskurve in eine Gerade mit einer Steigung, die nur noch von j_0 , nicht aber von α abhängt. Betrachtung der Maßeinheiten führt zu der Feststellung, dass $R \cdot T / j_0 \cdot n \cdot F$ die Einheiten $\Omega \cdot \text{cm}^2$ haben muss, mithin einen flächenbezogenen Widerstand darstellt, der als Ladungsdurchtrittswiderstand (einfacher Durchtrittswiderstand) R_{ct} bezeichnet wird. Dieser Schluss wäre auch aus der einfachen Tatsache, dass die Steigung einer Strom-Spannungs-Darstellung schlicht der flächenbezogene Ohm'sche Widerstand ist, zugänglich gewesen.

$$R_{ct} = \frac{R \cdot T}{j_0 \cdot n \cdot F} = \frac{\partial \eta_{ct}}{\partial j_{ct}} \quad (32)$$

Genauere Untersuchungen der Faktoren, die möglicherweise das dynamische Gleichgewicht beeinflussen, das sich beim Korrosionspotential einstellt, durch Stern und Geary [47] sowie Stern [48] resultierten in einer als Stern-Geary-Gleichung bezeichneten Formel:

$$R_{ct} = \frac{\partial \eta_{ct}}{\partial j_{ct}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot j_0 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (33)$$

mit β_a und β_c^{10} als Tafel-Steigungen (siehe oben) im anodischen resp. kathodischen Strombereich in V/Dekade. Mit den für Abb. 5 - 7 angenommenen Daten und einer Tafel-Neigung $0,118 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}$ wird $R_{ct} = 0,2565 \Omega$ erhalten.

Umstellung führt zu

$$j_0 = \frac{\partial \eta_{ct}}{\partial j_{ct}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3 \cdot R_{ct} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (34)$$

Diese Gleichung ist praktisch äquivalent zu Gl. (33) und wird folgend bei der Auswertung von Impedanzdaten benutzt unter der Annahme, dass $\beta_a = \beta_c$ und die Zahl n der übertragenen Elektronen im Ladungsdurchtritt, die in Gl. (32) als eigener Wert eingetragen ist, Teil der Tafel-Steigung geworden ist ($0,118 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}$ für eine Einelektronenreaktion, $0,059 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}$ für einen Zweielektronenprozess etc.). Zur Auswertung eines LPR-Experimentes sind die Bestimmung von $R_{corr} = R_{ct}$ aus einem langsamen¹¹ Elektrodenpotentialdurchlauf um E_{corr} und der Tafel-Neigungen aus einer den Tafel-Bereich umfassenden Messung erforderlich.

¹⁰ Die Neigung muss einen positiven Wert haben, die populäre halblogarithmische Darstellung suggeriert irrtümlicherweise allerdings anderes.

¹¹ Da bei kleinen Überpotentialen auch nur kleine Ströme gemessen werden muss der kapazitive Stromanteil (neben dem interessierenden Faraday'schen) im Blick behalten werden. Bei kleinen Potentialänderungsgeschwindigkeiten ist der kapazitive Anteil allerdings entsprechend klein und kann vernachlässigt werden.

¹² Abweichend von zahlreichen Autoren vertreten die Verfasser dieses Beitrags die Auffassung, dass Impedanzmessungen keine Spektroskopie darstellen.

Mit der Annahme $\beta_a = \beta_c$ ist ein vereinfachter Ansatz in einem experimentellen Aufbau z.B. von Metal Samples Company, Fulshear, USA, realisiert, der zunächst in einer Dreielektrodenanordnung E_{corr} bestimmt und anschließend ein Überpotential von 10 mV anlegt. Aus dem fließenden Strom werden zuerst die Steigung dE/dI , anschließend R_{corr} und schließlich der Korrosionsstrom I_{corr} oder -dichte j_{corr} ermittelt. Dabei wird in Vereinfachung angenommen:

$$j_{corr} = \frac{B}{R_{corr}} \quad (35)$$

mit der Stern-Geary-Konstanten $B = (\beta_a \cdot \beta_c) / (2,303(\beta_a + \beta_c))$, typische Werte sind $26 > B > 30 \text{ mV}$ abhängig von Material und korrosiver Umgebung.

In einem praktischen Beispiel (s. Abb. 9) wird $R_{corr} = 252 \Omega$ ermittelt, mit der Stern-Geary-Gleichung ergibt sich $I_{corr} = 6,43 \cdot 10^{-5} \text{ A}$. Mit Nagellack als improvisiertem Korrosionsschutz wird eine signifikante Erhöhung von R_{corr} beobachtet, der Wert ist nun $R_{corr} = 5603 \Omega$, der Korrosionsstrom beträgt $I_{corr} = 5,84 \cdot 10^{-6} \text{ A}$.

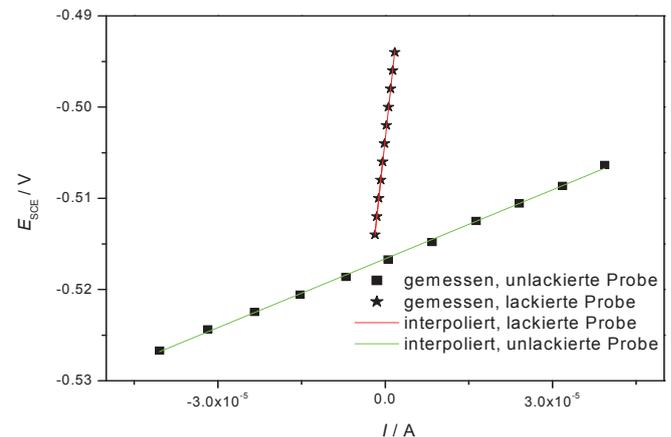


Abb. 9: LPR-Darstellung für eine Stahlelektrode (ohne/mit Schutzlack) in wässriger 3 % NaCl-Lösung mit $dE/dt = 2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-2}$.

4.1.1.5 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZMESSUNG¹²

Messungen der Elektrodenimpedanz [49 - 51] verschaffen Zugang zu einer Vielzahl kinetischer Daten von Elektrodenprozessen. Dabei wird das Elektrodenpotential (in der wenig gebräuchlichen galvanostatischen Arbeitsweise der Strom) mit einer sinusförmigen Wechselspannung (-strom) kleiner Amplitude moduliert. Diese kleine Modulation erlaubt eine vereinfachte Auswertung, da verschiedene genutzte Gleichungen zur Beschreibung von Ladungsdurchtritt etc. linearisiert werden können [52] In weiteren methodischen Varianten wird ein aus zahlreichen Sinuswellen unterschiedlicher Frequenz synthetisierter Impuls zur Modulation verwendet. Messungen mit Rauschsignalen werden ebenfalls durchgeführt. Auswertung der Antwort, d.h. des bei Potentialmodulation fließenden Stroms, führt zunächst zu Elektrodenimpedanzen in Abhängigkeit von der Messfrequenz. Auf der Grundlage eines Ersatzschaltbildes, das Struktur und Dynamik der an der elektrochemischen Phasengrenze etablierten Situation ausreichend detailliert berücksichtigt, oder einer Transferfunktion, die dies in eine mathematische Gleichung bringt [51], wird durch Anpassen der die Elemente des Ersatzschalt-

bildes oder der Transferfunktion beschreibenden Variablen eine optimale Übereinstimmung zwischen Messergebnis und Fit gesucht [50 - 53]. Von besonderem Interesse ist hier der Zugang zum Durchtrittswiderstand R_{ct} . Wie vorstehend entspricht dieser Wert der Steigung der Strom-Potential-Kurve am Ruhepotential, das hier zugleich das Korrosionspotential E_{corr} darstellt, und bei dem die Elektrodenimpedanz gemessen wurde. Dieser Zahlenwert wird mitunter als Polarisationswiderstand bezeichnet. Für rein ladungsdurchtritts-kontrollierte Reaktionen ist dies korrekt, bei gemischter Kontrolle, d.h. bei Elektrodenreaktionen, in denen Diffusion, Adsorption etc. eine erhebliche Rolle spielen und zum Überpotential beitragen, ist R_{ct} nur ein Teil von R_{pol} . Die Steigung der Strom-Spannungskurve entspricht also in jedem Fall R_{pol} . Bei der Auswertung von Elektrodenimpedanzen muss dies berücksichtigt werden, die Summe aller Ohm'schen Komponenten eines Ersatzschaltbildes oder der gesamte Realanteil der Transferfunktion müssen bei Extrapolation auf die Messfrequenz 0 s^{-1} R_{pol} gleich sein [53].

Mit der vereinfachten linearisierten Form der Butler-Volmer-Gleichung kann bei kleinen Durchtrittsüberpotentialen die Austauschstromdichte (die im Fall der Korrosion der Korrosionsstromdichte entspricht) mit dem flächenbezogenen Wert R_{ct} in Ωcm^2 berechnet werden:

$$j_0 = \frac{R \cdot T}{n \cdot F \cdot R_{ct}} \quad (36)$$

Wiederum mit den Daten aus Abb. 5 - 7 wird mit einem nicht flächenbezogenen Wert $R_{ct} = 0,2565 \Omega$ und mit $n = 1$ $I_0 = 0,1 \text{ A}$ erwartungsgemäß ermittelt.

Elektrodenimpedanz-Diagramme mit einer unbeschichteten und einer beschichteten Elektrode werden in Abb. 10 gezeigt. Mit einem einfachen Ersatzschaltbild des sogenannten Randles-Schaltkreis¹³ [54]) für das ein Elektrolytwiderstand R_{sol} ,

¹³ In seiner Originalarbeit weist Randles der Elektrodenreaktion als Komponente im Ersatzschaltbild eine Serienschaltung von R_r und C_r zu, dies wurde später zum Durchtrittswiderstand R_{ct} vereinfacht.

eine Doppelschichtkapazität C_{DL} sowie ein Durchtrittswiderstand R_{ct} angenommen wurden, konnte mit einem nichtlinearen Least-Square-Fit [50, 51, 55, 56] zunächst $R_{ct} = 461 \Omega$ für die unbeschichtete Elektrode und damit $I_0 = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ erhalten werden. Mit einer geometrischen Oberfläche der Stahlelektrode $A = 1,76 \text{ cm}^2$ folgt j_{corr} :

$$j_{corr} = I_0 / 1,76 = 1,58 \cdot 10^{-5} \text{ Acm}^{-2} \quad (37)$$

Mit der beschichteten Elektrode ergaben sich $R_{ct} = 2508 \Omega$ und $j_{corr} = I_0 / 1,7 = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$. Aus dem Verhältnis der Korrosionsstromdichten der beschichteten und der unbeschichteten Elektroden kann wiederum die Inhibierungswirkung zu 81 % berechnet werden.

4.1.1.6 ELEKTROCHEMISCHE RAUSCHMESSUNG

Bei den vorstehend beschriebenen Methoden wird gleichmäßige, flächige Korrosion angenommen (s. Box 1). Korrosionsschäden sind jedoch überwiegend auf lokalisierte Korrosion zurückzuführen [5]. Bei der Messung des Rauschens des durch die Phasengrenze Metall/Elektrolytlösung fließenden Stroms werden seine zeitlichen Fluktuationen als Stromrauschen σ_i erfasst, zu Grundlagen und Durchführung s. [57, 58]. Ein „pitting index“ PI, der lokale Korrosion anzeigt, kann aus dem Vergleich des Stromrauschen mit dem Korrosionsstrom nach $PI = \sigma_i / I_{corr}$ erhalten werden. $PI < 0,01$ zeigt allgemeine Korrosion an, $PI > 0,1$ lokale Korrosion.

4.2 NICHELEKTROCHEMISCHE METHODEN

4.2.1 SPEKTROELEKTROCHEMISCHE METHODEN

Aus den vorstehend beschriebenen elektrochemischen Methoden werden kaum Angaben über den Mechanismus der Korrosion zu erhalten sein. Dies gilt sowohl für die anodische Metallauflösung, dabei auftauchenden Intermediate, Endprodukte, Einfluss von Umgebungsparametern, wie auch die kathodische

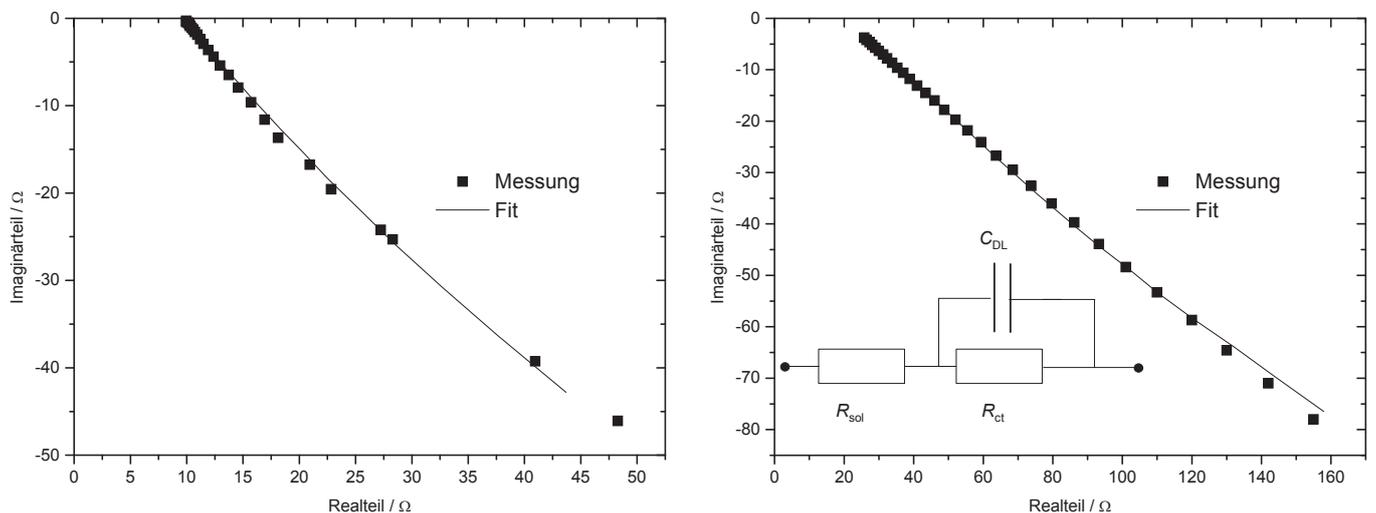


Abb. 10: Elektrodenimpedanz-Darstellung (Nyquist-Plot) einer unlackierten (links) und einer lackierten (rechts) Stahlelektrode, weitere Details s. Abb. 8.

Teilreaktion, d.h. zum Mechanismus der Sauerstoffreduktion oder Wasserstoffentwicklung. Zahlreiche spektroskopische und Beugungsverfahren wurden für den *in situ*-Einsatz angepasst [26], viele davon werden für Korrosionsstudien genutzt.

4.2.2 ELEKTROREFLEKTIONS-SPEKTROSKOPIE

Absorption von sichtbarem und von UV-Licht durch Wechselwirkung mit Elektrodenoberflächen, insbesondere mit Adsorbaten und Filmen auf diese Oberfläche, wird in externer Reflektion mit „Electroreflectance Spectroscopy“ untersucht [26, 59, 60]. Aus den Ergebnissen können optische wie elektronische Eigenschaften ebenso wie die Filmdicke ermittelt werden [61]. Dies kann zum Verständnis der Bildung von Korrosions- und Passivschichten sowie deren Änderung in Abhängigkeit von z.B. Umwelteinflüssen genutzt werden [62, 63].

4.2.3 SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPIEN

Mit Schwingungsspektroskopien (Infrarot- und Raman-Spektroskopie) kann die Identität von Teilchen anhand ihrer charakteristischen Schwingungsbanden bestimmt werden. Hierzu können beide Spektroskopien nach entsprechender apparativer und methodischer Anpassung genutzt werden, Einzelheiten werden anderenorts dargestellt [26]. Atmosphärische Korrosion von Zink wurde mit der elektrodenpotential-modulierten Variante der *in situ*-Infrarotspektroskopie SNIFTIRS untersucht [64]. In der Atmosphäre und im das Metall bedeckenden Wasserfilm vorhandene Ameisensäure resultierte in der Bildung von Zinkformiat als dem Hauptkorrosionsprodukt.

In einer anderen methodischen Variation der Infrarotspektroskopie (abgeschwächte Totalreflektion ATR) konnten „vergrabene Grenzflächen“¹⁴ zwischen z.B. Aluminium und einem korrosionshemmenden Polymerfilm untersucht werden [65]. Sowohl Wasser wie Elektrolytbestandteile konnten den Polymerfilm durchdringen und wurden zusammen mit Korrosionsprodukten aus der Oxidation des Aluminiums an der Grenzfläche gefunden. Quellung des Polymerfilms und Ablösung (Entlaminierung) waren die beobachteten Folgen.

Vor allem korrosionsbezogene Anwendungen der Raman-Spektroskopie wurden anderenorts zusammenfassend dargestellt [66]. Mit einem Raman-Mikroskop möglich gewordene ortsaufgelöste Studien wurden in [67] vorgestellt. Die Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie zur Identifizierung chemischer Spezies werden in [68] hervorgehoben. Ihre Anwendung in der Untersuchung von Spannungsrissskorrosion wurde berichtet [69].

Summenfrequenzerzeugung (SFG) wurde zur Untersuchung der atmosphärischen Zinkkorrosion in Gegenwart organischer Verbindungen eingesetzt [70].

4.2.4 RÖNTGENABSORPTIONS- UND -STREUSPEKTROSKOPIEN

Die eng verwandten Methoden „extended X-ray absorption fine structure spectroscopy“ EXAFS und „near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy“ NEXAFS erlauben die Identifizierung von Atomen und ihrer räumlichen Beziehung zu benachbarten Teilchen. Dies wurde z.B. bei der Identifizierung von Produkten der Molybdänkorrosion in alkalischer Elektrolytlösung genutzt [71]. Weitere Korrosionsstudien mit diesen Methoden werden anderenorts vorgestellt [72].

„Weiche“ Röntgenspektroskopie, genauer resonante inelastische Röntgenstreuung (RIXS), kombiniert mit einem *in situ*-Aufbau für Studien der atmosphärischen Korrosion wurde von Forsberg et al. eingesetzt [73]. In ersten Untersuchungen der Korrosion von Chrom und Eisen in chloridhaltigen Umgebungen wurde der beschleunigende Einfluss von Wasserfilmen (die ihrerseits mit einer ECQMB (s. unten) verfolgt wurden) festgestellt. Die chemische Nachweismöglichkeit von RIXS erbrachte dabei Informationen über chemische Teilchen in den Korrosionsprodukten.

4.2.5 RASTERSONDENVERFAHREN

Die Raster-Kelvin-Sonden Kraftmikroskopie (Scanning Kelvin probe force microscopy) wurde wiederholt in ortsaufgelösten Studien der Korrosion eingesetzt, Möglichkeiten und Ergebnisse sind in einer Übersicht zusammengefasst [74]. Die Ortsauflösung des elektrochemischen Rastermikroskops (Scanning electrochemical microscope) wurde ebenfalls in Untersuchungen von Korrosionsinhibitoren genutzt [75, 76]. Lokalisierte Korrosion von MnS-Einschlüssen in rostfreiem Stahl, insbesondere lösliche Schwefelverbindungen als Korrosionsprodukte, konnten mit dieser Methode verortet und identifiziert werden [77]. Mit einer pH-empfindlichen Mikroelektrode wurde die Korrosion von Zink und Eisen an Schnittkanten von galvanisch verzinktem Stahl studiert [78, 79]. Die rasternde Referenzelektrode (Scanning reference electrode) wurde ebenso wie die rasternd-vibrierende Elektrode sowie die rasternde Kelvinsonde oft in weiteren Studien diverser Aspekte der Korrosion eingesetzt, auch hier ist ein Überblick verfügbar [26].

Konfokale rasternde Lasermikroskopie von epoxy-beschichtetem Stahl hat metrologische Details der Korrosion zugänglich gemacht [80].

4.2.6 WEITERE METHODEN

Die elektrochemische Quarzmikrowaage (Electrochemical quartz crystal microbalance EQMB) misst *in situ* Masseänderungen einer Elektrode, die durch Auflösung oder Abscheidung von Material bewirkt werden. Sie war Gegenstand zahlreicher Übersichten [81 - 86], ihr Gebrauch in der Korrosionsforschung wurde fokussiert auf dabei auftretende Fragestellung eingehend diskutiert [87]. Im Vergleich zur wohldefinierten Metallauflösung und -abscheidung sind beteiligte chemische Spezies, Reaktionsmechanismen und Stöchiometrien bei Korrosionsprozessen wesentlich komplexer, oftmals ist ihre Kenntnis unvollständig.

¹⁴ Für diese anschauliche Beschreibung einer Grenzfläche zwischen zwei kondensierten Phasen scheint keine deutschsprachige Entsprechung zu existieren.

In praktischen Umgebungen kann die Situation noch unübersichtlicher sein. Folgend illustrieren einige Beispiele denkbare Anwendungen. Jevremović et al. haben EQMB zur Messung der Massenveränderungen einer Eisenelektrode durch Auflösung, Inhibitoradsorption und Passivschichtbildung genutzt [88]. Dem anfänglich raschen Masseverlust durch Eisenkorrosion in den ersten 20 Minuten folgte ein langsamerer Masseverlust, der dem Wachstum eines Korrosionsinhibitorfilms verbunden mit Wasserverdrängung aus dem Film zuzuschreiben ist. Den Inhibitoreffekt von Purin auf die Kupferauflösung in biologischen Umgebungen haben Alonso et al. studiert [89]. Eine auffällig schnelle korrosive Auflösung von Zinn in einer verdünnten Lösung von NaCl wurde von Collazo et al. berichtet [90]. Die Bildung von Schutzfilmen auf Stahloberflächen in Rohrleitungen in Ölfeldern, die in einer komplexen mit CO₂ gesättigten chemischen Umgebung neuartigen Inhibitoren mit mehrfachen funktionellen Gruppen ausgesetzt waren, wurde von Tian und Cheng untersucht [91]. Über eine Kombination von EQMB und RIXS (s. oben und [74]) wurde berichtet.

Photokorrosion von Halbleitern wurde mit Photothermalspektroskopie untersucht. Bei ihr wird durch Absorption elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren spektralen Bereich durch die zu untersuchende Oberfläche/Grenzfläche lokale Erwärmung als thermischer Effekt verursacht. Dieser Effekt wird durch Ablenkung eines Laserstrahls vermessen [92]. Photostromspektroskopie wurde zum Studium passivierter Eisenoberflächen [93] und korrodierender Bleioberflächen eingesetzt [94].

Ellipsometrie mit einem System, das orts aufgelöste Messungen in mikroskopischen Dimensionen erlaubt, wurde bei Korrosionsuntersuchungen an rostfreiem Stahl eingesetzt [95].

Röntgenbeugung mit streifendem Einfall des Röntgenlichtes hat die Identifizierung zahlreicher Korrosionsprodukte auf Baustahl im Kontakt mit salzhaltigem Wasser in Gegenwart von Kohlendioxid ermöglicht [96].

4.3 EX SITU-METHODEN

Auch wenn *ex situ*-Methoden mitunter das Problem von Artefakten verursacht durch den Transfer aus der korrodierenden Umgebung in das Messgerät (UHV-System, Spektrometer etc.) mit dramatischen Unterschieden der chemischen Umgebung und der Möglichkeit von Reaktionen zwischen z.B. der Probe und Luftsauerstoff als Nachteil aufweisen, werden sie häufig eingesetzt, da sie Zugang zu anderweitig kaum oder nicht erhältlichen Daten verschaffen. Entsprechend große Vorsicht muss bei der Auswertung mit Blick auf diese besonderen Umstände walten.

4.3.1 SPEKTROSKOPISCHE METHODEN

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

XPS wird häufig zur Identifikation von Teilchen auf einer Oberfläche einschließlich ihres Oxidationzustandes und weiterer Details ihrer chemischen Umgebung eingesetzt [97, 98]. Daher ist ihr Anwendungspotential in Korrosionsstudien offenkundig, ent-

sprechend häufig wird die Methode eingesetzt (zu Beispielen s. [90, 92]). Da solche Messungen in UHV-Systemen durchgeführt werden müssen, sind potentielle Schwachstellen durch den erforderlichen Transfer aus der elektrochemischen/natürlichen Umgebung in das XPS-Spektrometer im UHV-System anderenorts diskutiert worden [27, 28]. Die erhaltenen Ergebnisse müssen mit angemessener Vorsicht betrachtet werden.

4.3.2 DIVERSE METHODEN

4.3.2.1 MASSEVERLUSTMESSUNGEN

Die Korrosionsrate kann aus Gewichtsveränderungen während der Korrosion abgeleitet werden [5]. Bei löslichen Korrosionsprodukten werden die Anfangsmasse sowie die Masse nach verschiedenen Zeitintervallen bestimmt, die Gewichtsverminderung kann in die Korrosionsrate umgerechnet werden, wenn sichergestellt ist, dass keine Folgereaktionen stattfinden, die zur Bildung von z.B. schwer- oder unlöslichen Korrosionsprodukten führen. Bei der Korrosion von Legierungen bleiben die Ergebnisse nur Näherungswerte, wenn die Beteiligung der Legierungsbestandteile nicht hinreichend genau bekannt ist. Oft ist Korrosion allerdings mit der Bildung von Korrosionsprodukten eng verbunden, die teilweise an der Elektrode anhaften und zudem eine ungenau bekannte Stöchiometrie aufweisen (z.B. Metallhydroxide). Die korrekte Bestimmung der Gewichtsverluste erfordert sorgfältige und komplette Entfernung dieser Korrosionsprodukte mit geeigneten Reagenzien, die allerdings ihrerseits nicht korrodierend wirken dürfen (z.B. Salpetersäure bei Untersuchungen der Korrosion von Aluminiumlegierungen, die zu den in Abb. 11 gezeigten Resultaten geführt hat [29, 99]). Die Korrosionsrate C_r (in mm pro Jahr) kann aus dem Gewichtsverlust Δm (in Gramm) während der Immersionszeit t , der Probenfläche A , und der Dichte d des korrodierenden Werkstoffs berechnet werden:

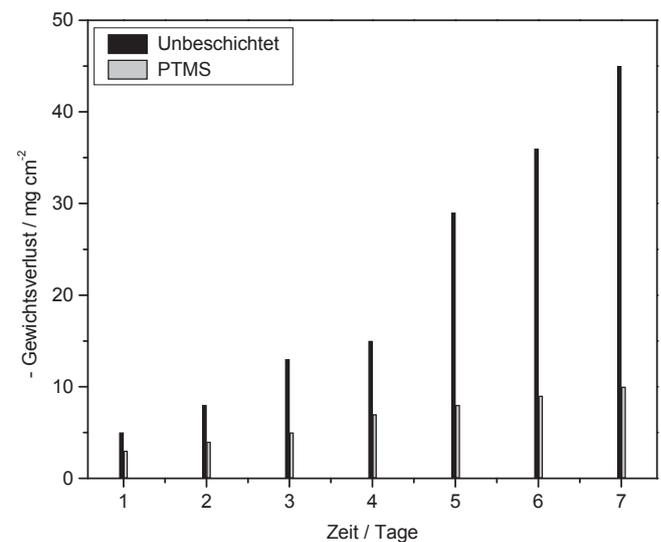


Abb. 11: Gewichtsverluste von Proben einer Aluminiumlegierung AA7075 unbeschichtet/beschichtet mit Phenyltrimethoxysilan PTMS in Abhängigkeit von der Immersionszeit in einer wässrigen Lösung von 0,05 M NaCl bei pH = 7.

$$C_R = \frac{3.45 \cdot 10^6 \cdot \Delta W}{A \cdot d \cdot t} \quad (38)$$

4.3.2.2 MESSUNG DES ELEKTRISCHEN WIDERSTANDES

Der gemessene elektrische Widerstand eines Drahtes oder eines Metallstreifens hängt von seinem Querschnitt ab. Wird dieser durch korrosive Stoffumwandlung verringert, erhöht sich sein Widerstand. Dies trifft allenfalls im seltenen Fall elektrisch leitender Korrosionsprodukte (FeS_2 , PbS , Fe_3O_4 , MnO_2) nicht zu. Messung des Widerstandes in Abhängigkeit von der Zeit kann zur Ermittlung der Korrosionsrate vor allem bei der Anlagenüberwachung herangezogen werden [5].

4.3.2.3 SQUID-MAGNETOMETRIE

Lokale Stromflüsse, die auf Korrosion zurückgehen, können *in situ* mit SQUID (Superconducting quantum interference device) gemessen werden [100, 101]. Aluminium als nichtmagnetisches Metall ist mit dieser Methode besonders intensiv studiert worden [102 -115].

5. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND PERSPEKTIVEN

Trotz der überwältigenden Bedeutung und der schwerwiegenden sozialen, technologischen und finanziellen Auswirkungen bleibt Korrosionsforschung – unbeschadet der intensiven Forschungsanstrengungen und zahlreichen Publikationen – in vieler Hinsicht eine Mischung aus empirischen Ansätzen und trial-and-error.

DANKSAGUNG

Die Anfertigung dieses Berichtes ist in vielfältiger Weise von der Alexander von Humboldt-Stiftung, dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem National Basic Research Program of China, und der Natural Science Foundation of China gefördert worden.

LITERATUR

- [1] DIN 50900, 11/1960.
- [2] H. Kaesche: Die Korrosion der Metalle, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1990.
- [3] H. Kaesche: Corrosion of metals, Springer-Verlag, Berlin 2003.
- [4] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith und R.G. Buchheit: Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, New York 2003.
- [5] A. Groysman: Corrosion for Everybody, Springer, Dordrecht 2010.
- [6] P.R. Roberge: Corrosion Engineering Principles and Practice, McGraw Hill, New York 2008.
- [7] R.W. Revie und H.H. Uhlig: Uhlig's corrosion handbook, Wiley, New York 2000.
- [8] N. Perez: Electrochemistry and corrosion science, Kluwer Academic Publisher, New York 2004.
- [9] R.W. Revie und H.H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control, John Wiley&Sons, Hoboken 2008.
- [10] P.R. Roberge: Corrosion Basics, An Introduction, 2. Auflage, NACE International, Houston, Texas, USA 2006.
- [11] APV-Corrosion Handbook, APV, Getzville, USA 2008.
- [12] P.R. Roberge: Corrosion Inspection and Monitoring, John Wiley&Sons, Hoboken 2007.
- [13] D. Talbot und J. Talbot: Corrosion science and technology, CRC Press, Boca Raton 1998.
- [14] ASTM G5 – 94 e1: Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM International, West Conshohocken, USA 2011.
- [15] Siehe auch: DIN EN ISO 10271
- [16] R. Holze: Elektrochemisches Praktikum, B.G. Teubner, Stuttgart 2001.
- [17] G. Schmitt, *Corr.* **47** (1991) 285.
- [18] W. Küster, H. Schlerkmann, G. Schmitt, W. Schwenk und D. Steinmetz, *Werkst. Korros.* **35** (1984) 556.
- [19] H. Schlerkmann, *Werkst. Korros.* **44** (1993) 280.
- [20] J. Waldman: Rust – The Longest War, Simon&Schuster, New York 2015.
- [21] M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, CEBELCOR Hrsg., Pergamon Press, Brüssel 1966.
- [22] M. Pourbaix: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA, 1974.
- [23] M. Pourbaix, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1975) 25C.
- [24] H.E. Townsend, *Corr. Sci.* **10** (1970) 343.
- [25] C. Bodsworth: The Extraction and Refining of Metals, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA 1994.
- [26] R. Holze: Surface and Interface Analysis: An Electrochemists Toolbox, Springer-Verlag, Heidelberg 2009.
- [27] J.A. Bardwell, G.I. Sproule, D.F. Mitchell, B. MacDougall und M.J. Graham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** (1991) 1011.
- [28] J.A. Bardwell, G.I. Sproule und M.J. Graham, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 50.
- [29] A.A. Younis, M.M.B. El-Sabbah und R. Holze, *J. Solid. State. Electrochem.* **16** (2012)1033.
- [30] E.H. Hollingsworth und H.Y. Hunsicker, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, in Metals Handbook: Corr. Metals Park, Ohio, *American Society for Metals* **13** (1987) 583.
- [31] K. Fusayama, T. Katayori und S. Nomoto, *J. Dent. Res.* **42** (1963) 1183.
- [32] J.M. Meyer und J.N. Nally, *J. Dent. Res.* **54** (1975) 678 Abstract No. 76.
- [33] B. Westerhoff, M. Darwish und R. Holze, *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 1142.
- [34] C. Mülders, M. Darwish und R. Holze, *J. Oral. Rehab.* **23** (1996) 825.
- [35] M. Darwish, C. Mülders und R. Holze, *Dtsch. Zahnärztl. Z* **51** (1996) 101.
- [36] B. Westerhoff, M. Darwish und R. Holze, *J. Oral. Rehabil.* **22** (1995) 121.

- [37] D. Kunzmann, H. Döring, E. Rahm und R. Holze, *CLB Chemie in Labor und Biotechnik* **56** (2005) 58.
- [38] A. Klostermann, D. Kunzmann, H. Döring, E. Rahm und R. Holze: Elektrochemische Grundlagenforschung und deren Anwendung in der Elektroanalytik (Proceedings of ELACH7), U. Guth, W. Vonau (Hrsg.), KSI, Waldheim 2006 S53.
- [39] D. Kunzmann, E. Rahm, R. Holze und M Darwish, GDCh-Monographie, J. Russow, H.J. Schäfer (Hrsg.) GDCh, Frankfurt, 23 (2002) 377.
- [40] C. Mülders: Dissertation, Universität Bonn, 1989.
- [41] J. Geis-Gerstorfer und H. Weber, *Dtsch. Zahnärztl. Z.* **42** (1987) 91.
- [42] B. MacDougall und J.A. Bardwell, *Corr.* **44** (1988) 789.
- [43] A.J. Bard und L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods*, Wiley, New York 2001.
- [44] Southampton Electrochemistry Group: *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Horwood Publishing Limited, Chichester 2001.
- [45] A.J. Bard, G. Inzelt und F. Scholz: *Electrochemical Dictionary*, Springer-Verlag, Heidelberg 2012.
- [46] J. Tafel, *Z. phys. Chem.* **50** (1905) 641.
- [47] M. Stern und A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.* **105** (1957) 56.
- [48] M. Stern, *Corr.* **14** (1958) 60.
- [49] A. Lasia: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, New York, 2014.
- [50] R. Holze, *Bull. Electrochem.* **10** (1994) 56.
- [51] E. Barsoukov und J.R. Macdonald: *Impedance Spectroscopy*, WILEY-Interscience, Hoboken 2005.
- [52] R. Holze: Dissertation, Universität Bonn 1983.
- [53] D.W. Wabner, R. Holze und P. Schmittinger, *Z. Naturf. B.* **39** (1984) 157.
- [54] J.E.B. Randles, *Faraday Discuss.* **1** (1947) 11.
- [55] Y. Liu, A. Wiek, V. Dzhagan und R. Holze, *J. Electrochem. Soc.* **163** (2016) A1247.
- [56] J. Yan, Z. J. Fan, T. Wei, W. Z. Qian, M. L. Zhang und F. Wei, *Carbon.* **48** (2010) 3825.
- [57] R. Cottis und S. Turgoose: *Electrochemical Impedance and Noise*, NACE International, Houston, USA 1999.
- [58] J.R. Kearns, J.R., Scully, P.R., Roberge, D.L. Reichert und J.L. Dawson: *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM International, West Conshohocken, USA 1996.
- [59] J.D.E McIntyre in: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* Vol. 9, P. Delahay, C.W. Tobias (Hrsg.). Wiley, New York, 1973, S. 61.
- [60] D.M. Kolb in: *Spectroelectrochemistry*, R.J. Gale (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1988, S. 87.
- [61] W. Plieth in: *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry* NATO ASI Series C Vol. 320, C. Gutiérrez, C. Melendres (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990, S. 223.
- [62] C. Gutierrez in: *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry* NATO ASI Series C Vol. 320, C. Gutiérrez, C. Melendres (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990, S. 261.
- [63] R.A. Castelli, P.D. Persans, W. Strohmayer und V. Parkinson, *Corr. Sci.* **49** (2007) 4396.
- [64] C.M. Johnson und C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) B547.
- [65] M. Öhman und D. Persson, *Electrochim. Acta.* **52** (2007) 5159.
- [66] C.A. Melendres in: *Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry* NATO ASI Series C Vol. 320, C. Gutiérrez, C. Melendres (Hrsg.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990, S. 181.
- [67] S. Simard, M.S. Odziemkowski, D.E. Irish, L. Brossard und H. Menard, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 913.
- [68] C.T. Lee, M.S. Odziemkowski und D.W. Shoesmith, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) B33.
- [69] M. Odziemkowski, J. Flis und D.E. Irish, *Electrochim. Acta.* **39** (1994) 2225.
- [70] C. Magnus Johnsson, E. Tyrode, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) B113.
- [71] D. Lützenkirchen-Hecht und R. Frahm, *J. Phys. Chem. B.* **105** (2001) 9988.
- [72] G.G. Long und J. Kruger in: *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, R. Varma, J.R. Selman (Hrsg.), John Wiley&Sons, New York, 1991, S. 167.
- [73] J. Forsberg, L.C. Duda, A. Olsson, T. Schmitt, J. Andersson, J. Nordgren, J. Hedberg, C. Leygraf, T. Aastrup, D. Wallinder und J.H. Guo, *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 83110.
- [74] M. Rohwerder und F. Turcu, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 290.
- [75] K. Mansikkamäki, P. Ahonen, G. Fabricius, L. Murtomäli und K. Kontturi, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) B12.
- [76] K. Mansikkamäki, U. Haapanen, C. Johans, K. Konturri und M Valden, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) B311.
- [77] C.H. Paik, H.S. White und R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 4120.
- [78] K. Ogle, V. Baudu, L. Garrigues und X. Philippe, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 3654.
- [79] K. Ogle, S. Morel und D. Jacquet, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) B1.
- [80] O. Schneider, G.O. Ilevbare, R.G. Kelly und J.R. Scully, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) C397.
- [81] D.A. Buttry und M.D. Ward, *Chem. Rev.* **92** (1992) 1355.
- [82] E. Sabatani, E. Ticianelli, A. Redondo, I. Rubinstein, J. Rishpon und S. Gottesfeld, *Synth. Met.* **55** (1993) 1293.
- [83] J. Chlistunoff, D. Cliffler und A.J. Bard, *Thin Sol. Films.* **257** (1995) 166.
- [84] T. Grygar, F. Marken, U. Schröder und F. Scholz, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **67** (2002) 163.
- [85] M. Wehrendijksma und P.H.L. Notten, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3609.
- [86] L. Broch, L. Johann, N. Stein, A. Zimmer und R. Beck, *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 064101
- [87] D. Costa, P.A. Garrain und M. Baaden, *J. Biom. Mater. Res.* **101A** (2013) 1210.
- [88] I. Jevremović, M. Singer, S. Nešić und V. Mišković-Stanković, *Mater. Corros.* **67** (2016) 756.
- [89] C. Alonso, E. Casero, E. Roman, S.F.P. Campos und M.F.L. de Mele, *Electrochim. Acta* **189** (2016) 54.
- [90] A. Collazo, R. Figueroa, X.R. Novoa und C. Perez, *Electrochim. Acta* **202** (2016) 288.

- [91] H. Tian und Y.F. Cheng, *Corr.* **72** (2016) 472.
- [92] B.S.H. Royce, D. Voss und A. Bocarsley, *J. Phys.* **44** (1983) C6.
- [93] L.M. Abrantes und L.M. Peter, *J. Electroanal. Chem.* **150** (1983) 593.
- [94] J.S. Buchanan und L.M. Peter, *Electrochim. Acta* **33** (1988) 127.
- [95] M. Dornhege, C. Punckt, J.L. Hudson und H.H. Rotermund, *J. Electrochem. Soc.* **154** (2007) C24.
- [96] R. De Marco, Z.T. Jiang, B. Pejic und E. Poinen, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) B389.
- [97] J. Osterwalder in: Surface and Interface Science Vol. 1, K. Wandelt (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim 2012, S. 151.
- [98] A. Jablonski und C.J. Powell in: Surface and Interface Science Vol. 2, K. Wandelt (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim 2012, S. 215.
- [99] A.A. Younis, W. Ensinger, M.M.B. El-Sabbah und R. Holze, *Mater. Corr.* **64** (2013) 276.
- [100] R.E. Sager, A.D. Hibbs und S. Kumar, *IEEE Trans. Magn.* **28** (1992) 3072.
- [101] A.D. Hibbs, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2447.
- [102] Y.P. Ma, J.P. Wiksow, M. Samuleviciene, K. Leinartras und E. Juzeliunas, *J. Phys. Chem. B.* **106** (2002) 12549.
- [103] J.G. Bellingham, M.L.A. MacVicar, M. Nisenoff und P.C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 1753.
- [104] E. Juzeliunas und J.H. Hinken, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3453.
- [105] E. Juzeliunas, M. Samuleviciene, A. Sudavicius und J.H. Hinken, *Electrochem. Solid State Lett.* **3** (2000) 24.
- [106] E. Juzeliunas und J.H. Hinken, *J. Electroanal. Chem.* **477** (1999) 171.
- [107] C. Andrieu, F. Dalard, J.J. Rameau, F. Alcouffe und M. Reboul, *J. Mater. Sci.* **33** (1998) 3177.
- [108] A. Abedi, J.J. Fellenstein, A.J. Lucas und J.P. Wikswo Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 4640.
- [109] D. Li, Y.P. Ma, W.F. Flanagan, B.D. Lichter und J.P. Wikswo Jr., *Corr.* **53** (1997) 93.
- [110] A.D. Hibbs, R.E. Saeger, D.W. Cox, T.H. Aukerman, T.A. Sage und R.S. Landis, *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 3652.
- [111] J.G. Bellingham, M.L.A. MacVicar und M. Nisenoff, *IEEE Trans. Magn.* **23** (1987) 477.
- [112] D. Li, Y.P. Ma, W.F. Flanagan, B.D. Lichter und J.P. Wikswo Jr., *J. Miner. Metals Mater.* **47** (1995) 36.
- [113] D. Li, Y.P. Ma, W.F. Flanagan, B.D. Lichter und J.P. Wikswo Jr., *Corr.* **52** (1996) 219.
- [114] G. Skennerton, A. Abedi, R.G. Kelly und J.P. Wikswo Jr., *J. Corros. Sci. Eng.* **3** (2000) Paper 2.
- [115] H. Richter und A. Knecht, *Materialprüfung* **39** (1997) 390.