



Vorlesung Schadensanalyse

Korrosion

Grundvorgänge bei der Korrosion

Wirtschaftliche Verluste durch Korrosion - 35 Mrd.€ pro Jahr (DL)



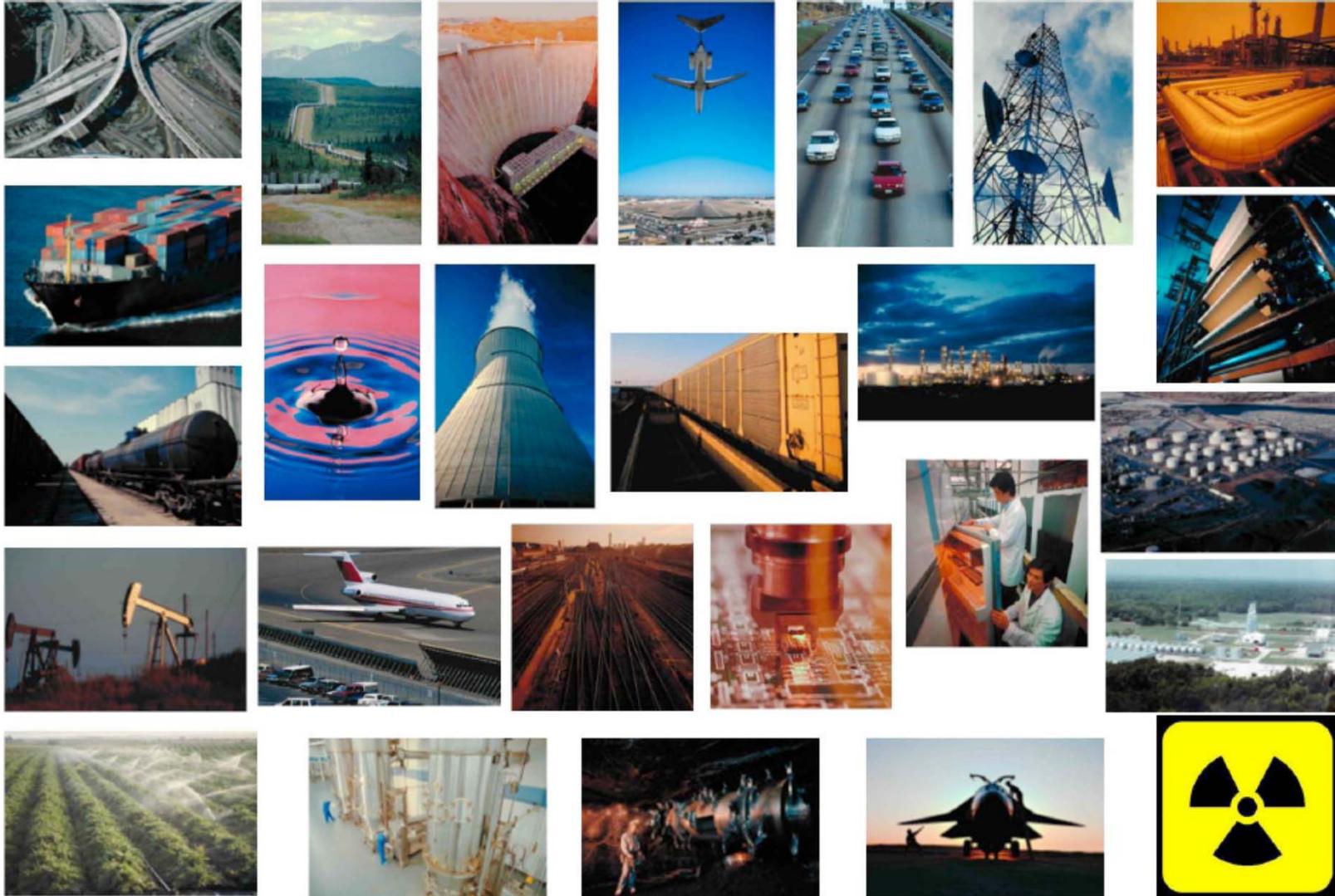
Primärschaden



Sekundärschaden



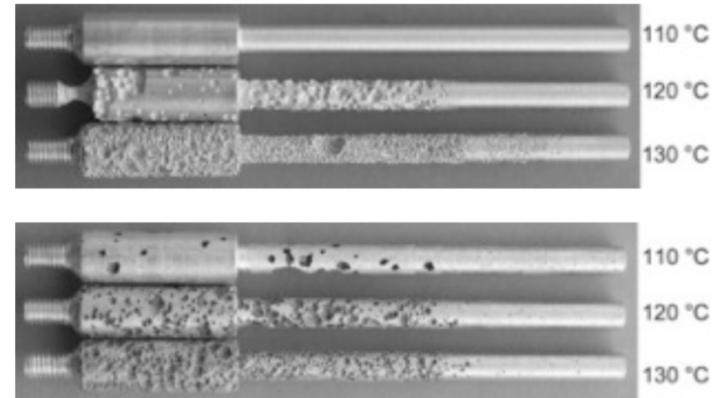
Relevanz von Korrosionsschäden



Relevanz von Korrosionsschäden



Korrosions-anfällige Kochtöpfe durch Altmetall-kontaminierte Al-Legierung.



Lochfraß an Aluminium u. Al-Legierungen durch Bio-Treibstoff



Kollaps einer Dachkonstruktion eines Schwimmbads aufgrund Verwendung nicht ausreichend korrosionsbeständiger Schrauben

Grundvorgänge bei der Korrosion

Beanspruchung

mechanisch

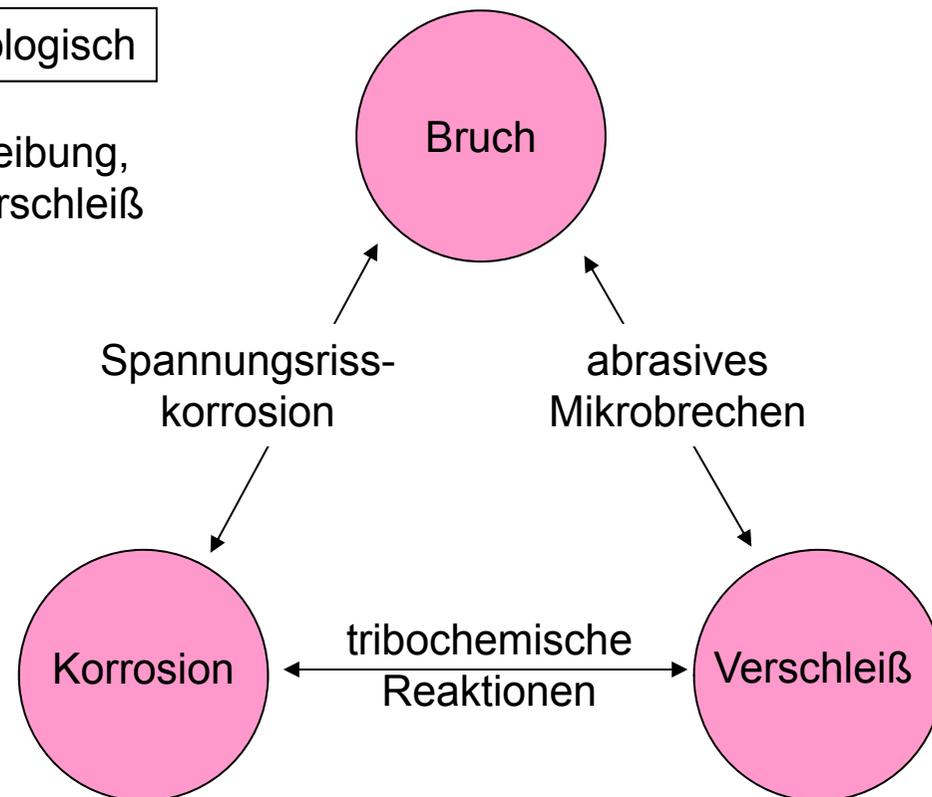
Überlast,
Ermüdung,
etc.

chemisch

Korrosion,
Verzundern,
etc.

tribologisch

Reibung,
Verschleiß



Grundbegriffe der Korrosion

- **Korrosion**

Die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einem Korrosionsschaden führen kann

- **Korrosionserscheinung**

Die messbare Veränderung eines metallischen Werkstoffes

- **Korrosionsschaden**

Die Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder ganzen Systems durch Korrosion

- **Korrosionsschutz**

Die Massnahmen zur Verhinderung eines Korrosionsschadens

Grundvorgänge bei der Korrosion

Definition (im engeren Sinne):

Das Auflösen bzw. die Umwandlung eines Metalles an dessen Oberfläche durch den Kontakt mit Wasser oder feuchter Luft.

Beschränkt sich auf die beiden Vorgänge:

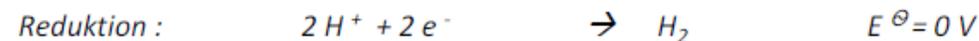
-> Sauerstoffkorrosion

-> Wasserstoffkorrosion

Allgemeine Redoxgleichung



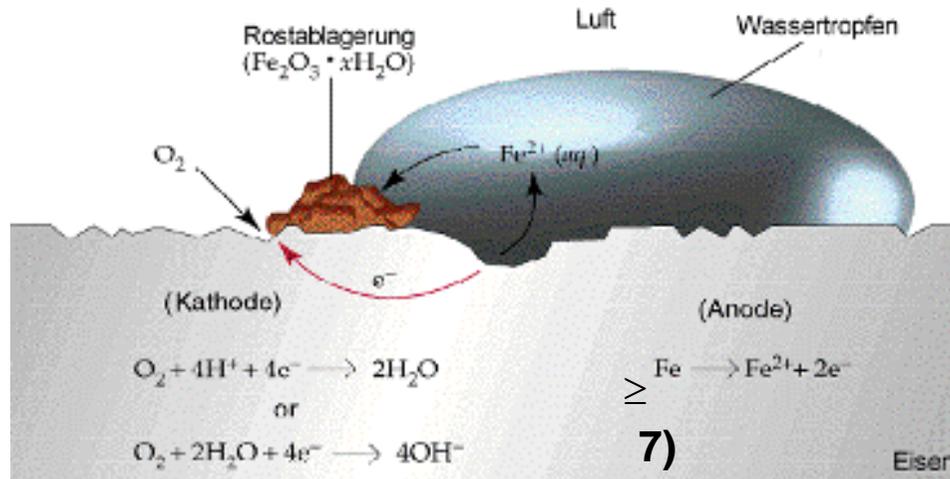
Wasserstoffkorrosion



Sauerstoffkorrosion



Grundvorgänge bei der Korrosion

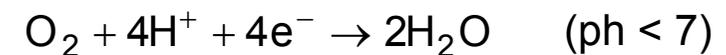
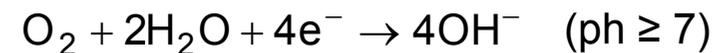


in Gegenwart von Wasser
(Luftfeuchtigkeit) oxidiert ein
Metall durch Sauerstoff

- anodische Metallauflösung:



- kathodische Teilreaktion:



Voraussetzung für eine Sauerstoff-Korrosion
sind:

- neutrale oder alkalische Elektrolytlösung mit gelöstem Sauerstoff (z. B. Wasser an Luft)
- das Metall-Redoxpaar muss ein geringeres Standardpotenzial als das Redoxpaar O_2 / OH^- ($E = 0,4 \text{ V}$) besitzen.

Grundvorgänge bei der Korrosion

- Die Korrosion wird stets von den Eigenschaften des Systems Metall/Elektrolyt bestimmt
- Metalle neigen grundsätzlich zur Auflösung in wässrigen Elektrolyten (thermodynamisch instabil)
- Es baut sich ein Potentialsprung a. d. Phasengrenze auf: Metall negativ/Elektrolyt positiv
- Läuft keine kathodische Teilreaktion ab, kommt die Auflösung zum Stillstand (Fehlen eines Oxydationsmittels)
- Läuft eine kathodische Teilreaktion ab, bestimmt diese weitgehend die Korrosionsgeschwindigkeit

Grundvorgänge bei der Korrosion

Passivität:

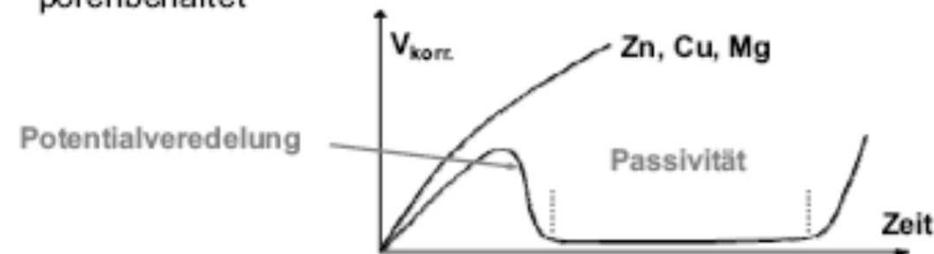
- Metalle wie **Fe, Ni, Cr, Al, Ti, Zr, Zn, Cu** und **Mg** besitzen ein vergleichsweise **unedles** Standardpotential, verhalten sich **jedoch korrosionsbeständig**, d.h. Oberflächenabtrag < 0.11 mm/a

Ursache: an der Oberfläche haftende **Schutzschicht** führt zur Passivierung

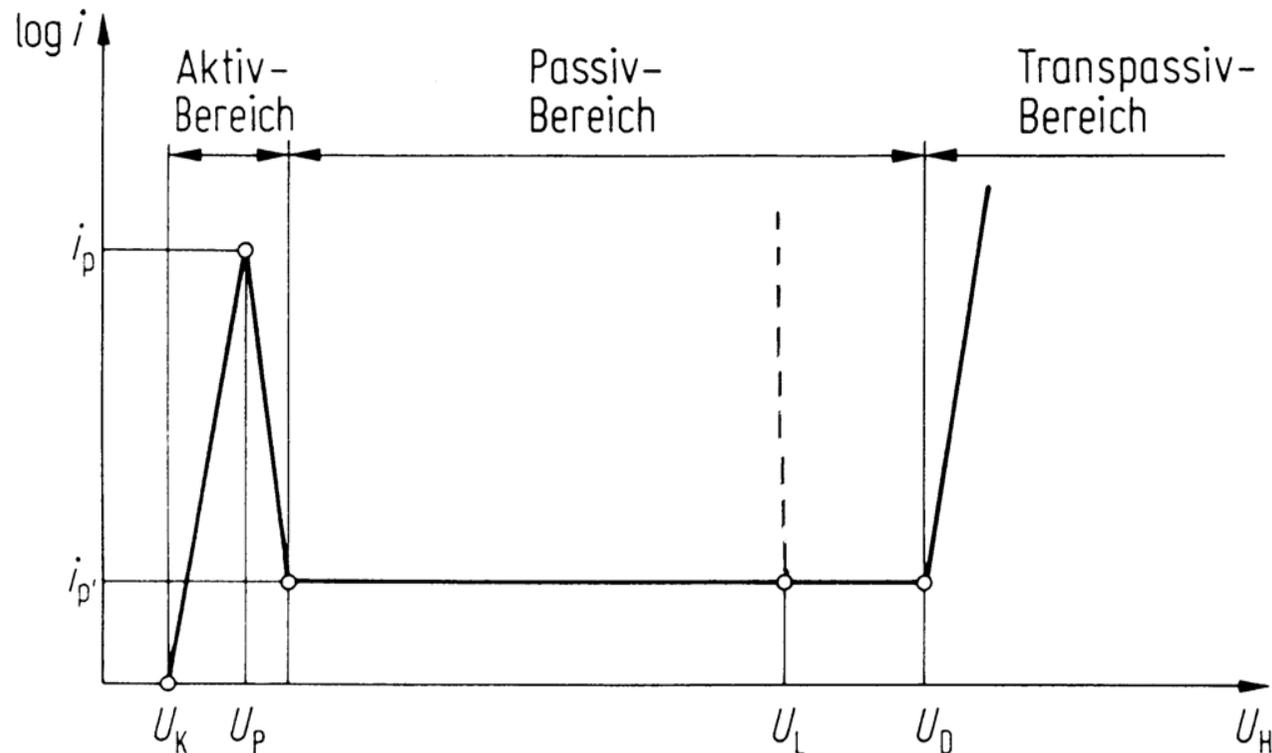
Fe, Ni, Cr: oxidisch - hydroxidisch extrem dünn und geschlossen ca. 5 nm, monoatomar, gute Elektronenleitfähigkeit, im passivierten Zustand deutlich edleres Lösungspotenzial als Grundwerkstoff

Al, Ti, Zr: oxidisch, dünn und geschlossen ca. 100 nm, keine Elektronenleitfähigkeit, Elektrolyt wird nahezu vollständig vom Grundwerkstoff fern gehalten

Zn, Cu, Mg: ungeschlossene, karbonatische Deckschichten, dick, teilweise porenbehaftet



Passivierung bei Korrosionsangriff



Ausgehend vom freien Korrosionspotential U_K steigt die Stromdichte durch zunehmende Metallauflösungsgeschwindigkeit an. Wird bei *Passivierungspotential* U_P eine *Passivierungsstromdichte* i_p erreicht, bildet das Metall eine Deckschicht aus einem Reaktionsprodukt, so dass die weitere Auflösung behindert wird (Passivschicht führt zur *Passivität*). Die Stromdichte fällt auf den geringen Wert der *Passivstromdichte* i_p' ab. Die Beständigkeit der Schutzschicht erstreckt sich bis zum *Durchbruchspotential* U_D (i steigt erneut an). Bereits unterhalb des Durchbruchpotentials kann es unter bestimmten Bedingungen (z.B. in chloridhaltigen Medien) bei Überschreiten des *Lochfraßpotentials* zu lokalisierter Korrosion in Form von Lochfraß kommen.

Grundvorgänge bei der Korrosion

Bewertung der Passivität

tritt auf bei Titan, Chrom, Aluminium (sind alle unedler als Eisen)

- bilden schwerlösliche Oxide (abhängig vom pH-Wert)
- Vorteil: Die Schicht ist selbst heilend
- Pilling-Bedworth-Verhältnis:

$$PBV = \frac{V_{\text{Oxid}}}{V_{\text{Metall}}} = \frac{M_{\text{Oxid}} \cdot \rho_{\text{Metall}}}{M_{\text{Metall}} \cdot n \cdot \rho_{\text{Oxid}}}$$

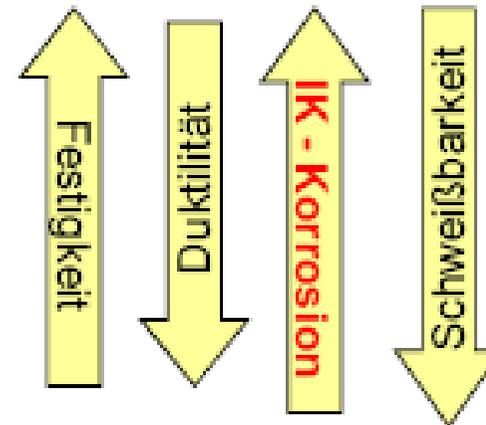
- $PBV < 1$: Aufreißen der Oxidschicht, keine Schutzwirkung
- $PBV = 1-3$: Passivierung
- $PBV > 3$: Abplatzen der Oxidschicht, keine Schutzwirkung

PBV: Fe/FeO(OH) = 3,6 Mg/MgO = 0,81 Chrom/Chrom(III)Oxid = 2,07

Grundvorgänge bei der Korrosion

- Rost- und säurebeständige Stähle

- martensitische Güten, Bsp. X40Cr13
- martensitisch - ferritische Güten, Bsp. X20Cr13
- ferritische Güten, Bsp. X7Cr13
- austenitische Güten, Bsp. X5CrNi18 10 „V2A“

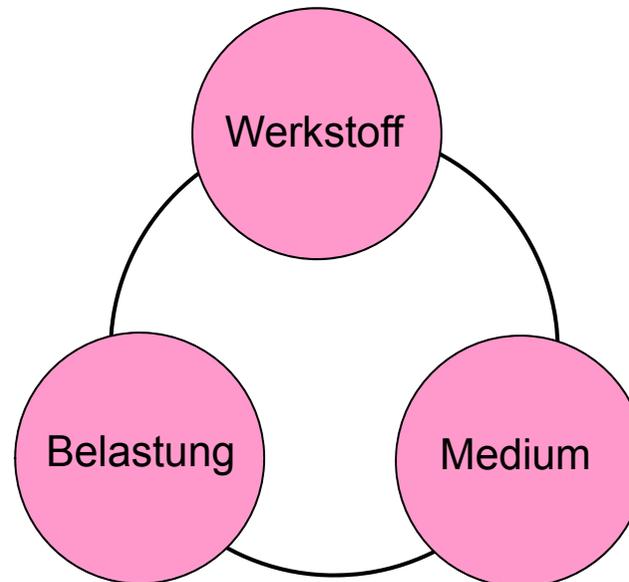


Anwendung:

- Haushalt, chemische Industrie, Pumpen- und Verdichterbau, Off-Shore Technik, Medizintechnik, Armaturenbau, Sanitärbereich

Einflussparameter bei der Korrosion

chemische Zusammensetzung
Gefügestand
Oberflächenzustand



äußere Spannungen
Eigenspannungen
Belastungsänderungen
Flüssigkeitsströmung
Erosion
Blasentropfen, Blasenimplosion
Reibung

chemische Zusammensetzung
Zahl der Phasen
Bewegungszustand
elektrochem. Bedingungen
Kontinuität der
Mediumeinflussgrößen
Temperatur
Einwirkzeit, Zyklendauer,
Zyklenzahl

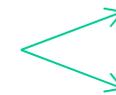
Grundsätzlich: Vielfältige Korrosionsarten

- * Biokorrosion
- * Blättereigkorrosion
- * chemische Korrosion
- * Dauerbruch
- * ebmäßige Korrosion
- * elektrochemische Korrosion
- * Entaluminierung
- * Entnickelung
- * Entsilicierung
- * Entzinkung
- * Entzinnung
- * Erosionskorrosion
- * Explosionskorrosion
- * Flüssigmetallkorrosion
- * Gaskavitation
- * Graphitierung
- * interkristalline Korrosion
- * Kavitationskorrosion
- * Keramikkorrosion
- * Korngrenzenkorrosion
- * Korrosion
- * Kontaktkorrosion
- * Kunststoffkorrosion
- * Lochkorrosion
- * Messerlinienkorrosion
- * mikrobiologisch induzierte Korrosion
- * Passivierung
- * Passungsrost
- * Reibkorrosion
- * Rost
- * Rougebildung
- * Salzkorrosion
- * Schichtkorrosion
- * Schikorreaktion
- * Schwingungsrißkorrosion
- * selektive Korrosion
- * Spaltkorrosion
- * Spannungsrißkorrosion
- * Spongiose
- * Stillstandskorrosion
- * Streustromkorrosion
- * Tropfenschlagkorrosion
- * Tunnelkorrosion
- * Wasserstoffversprödung
- * Wasserstoff- und Sauerstoffkorrosion
- * Weißrost

Wesentliche Korrosionsarten bzgl. Ursache

Korrosion ohne mechanische Belastung

Korrosion mit mechanischer Belastung



Spannungsrissskorrosion
(stat. mech. Beanspruchung)

Schwingungsrissskorrosion
(zykl. mech. Beanspruchung)

Lötbruch

Wasserstoffversprödung

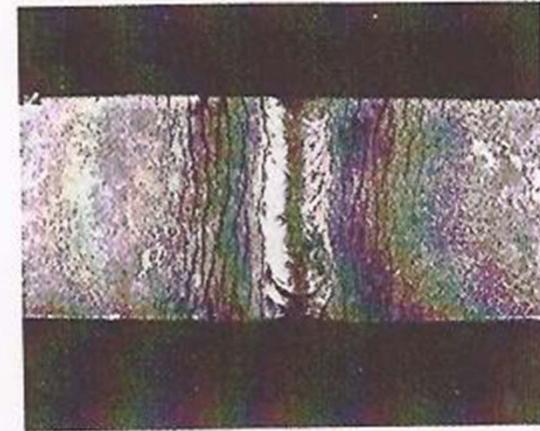


Wesentliche Korrosionsarten bzgl. Ursache

Korrosion ohne mechanische Belastung

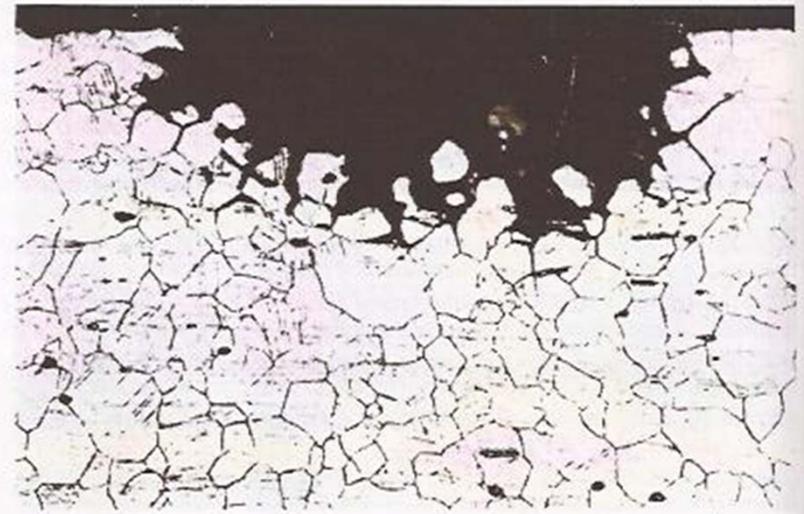
X4CrNi18-10 (1.4301)

| = 20 mm



X4CrNi18-10 (1.4301)

| = 50 μm





Beispiel: Interkristalline Korrosion

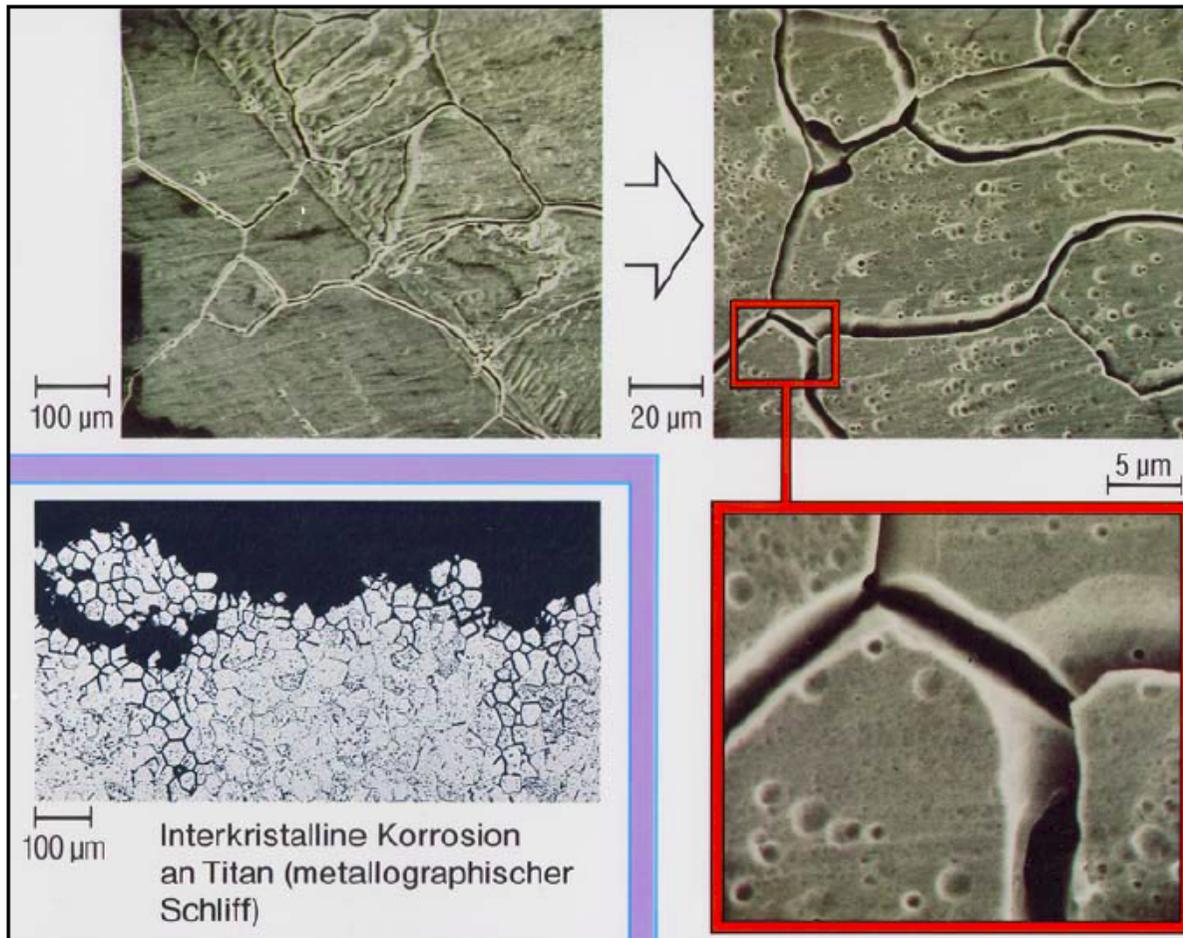
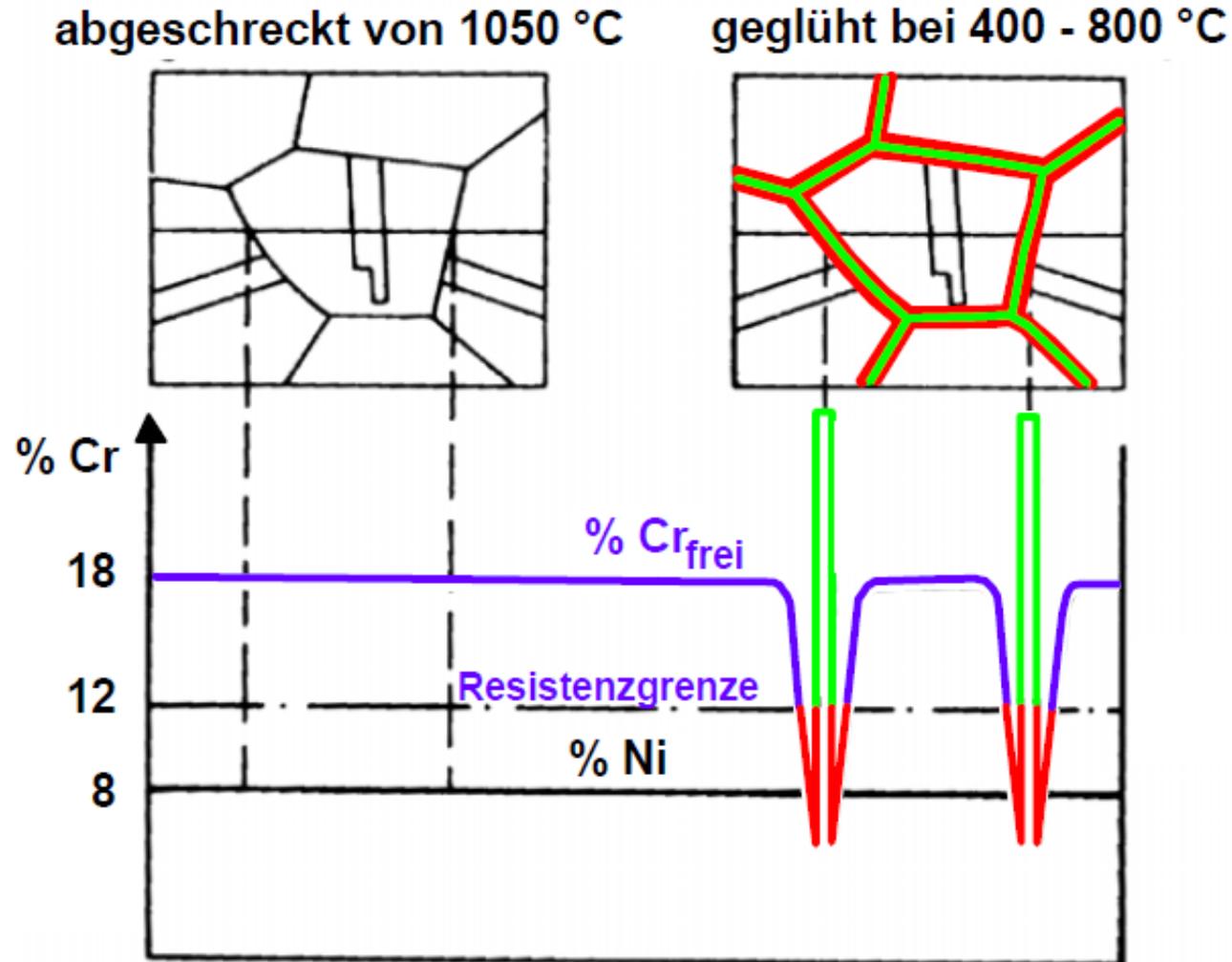


Abb. 91):
Erscheinungsbilder von
Korngrenzen- und inter-
kristalliner Korrosion



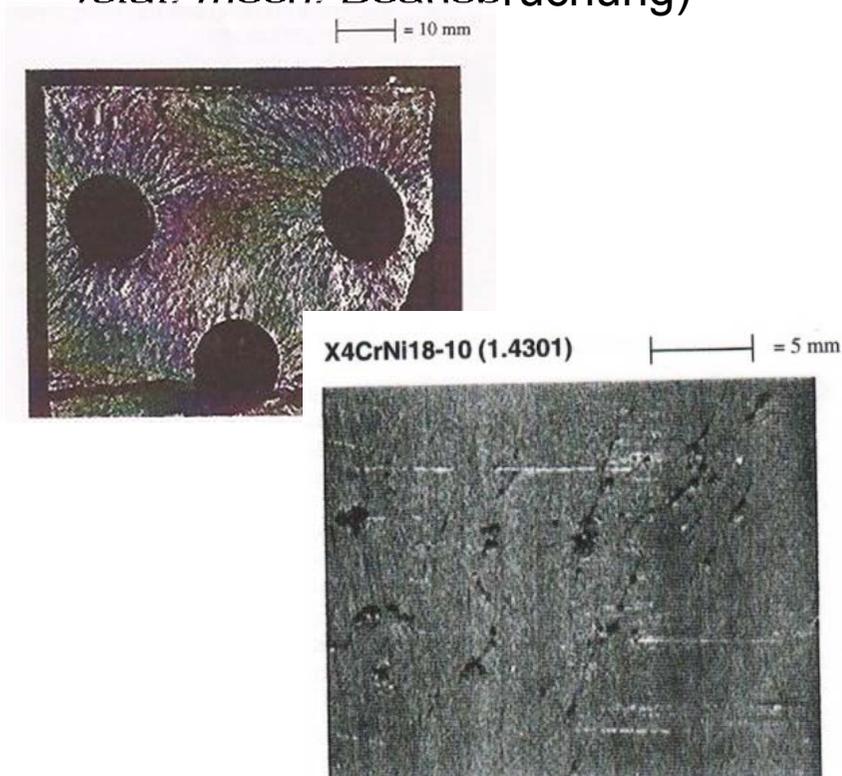
Beispiel: Interkristalline Korrosion



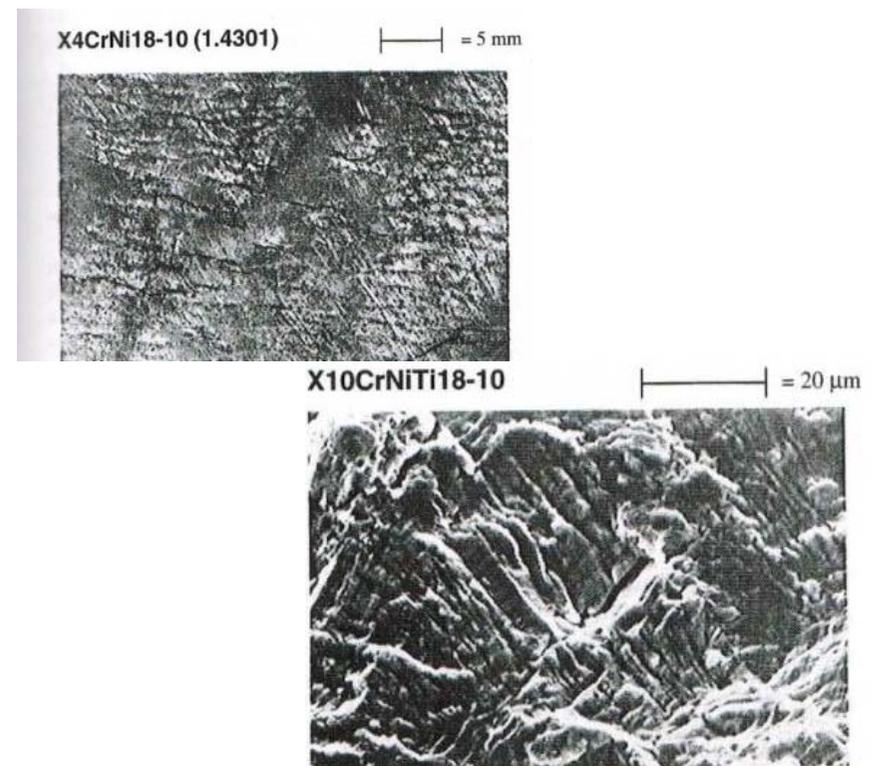
Wesentliche Korrosionsarten bzgl. Ursache

Korrosion mit mechanischer Belastung

Spannungsrissskorrosion
(stat. mech. Beanspruchung)



Schwingungsrissskorrosion
(zykl. mech. Beanspruchung)

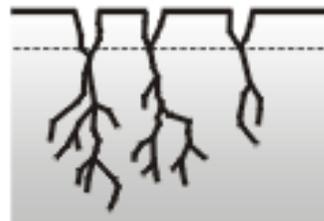


Spannungs- bzw. Schwingungsrisskorrosion

A. SCC or Fatigue Cracks
nucleate at pits

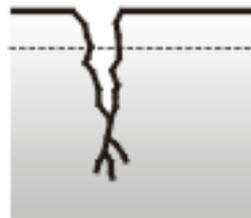


B. SCC Cracks are
highly branched



Spannungsrisskorrosion
(statische Belastung)

C. Corrosion
fatigue cracks
have little
branching



Schwingungsrisskorrosion
(dynamische Belastung)

Wesentliche Korrosionsarten bzgl. Ursache

Korrosion mit mechanischer Belastung

Spannungsrissskorrosion
(stat. mech. Beanspruchung)

- tritt an un- und niedriglegierten Stählen in Alkalien u. Nitraten auf
- tritt an nichtrostenden austenitischen und ferritisch/austenitischen Stählen in halogen(chlorid)-ionenhaltigen Medien auf

Schwingungsrissskorrosion
(zykl. mech. Beanspruchung)

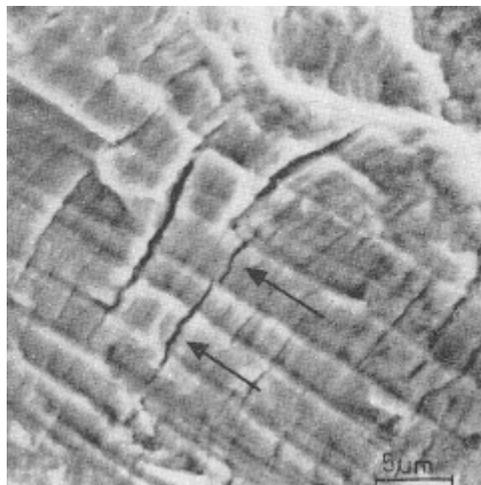
- tritt an allen Werkstoffen auf
- i.d.R. fällt 90% der Lebensdauer auf die Inkubationszeit



Spannungs- bzw. Schwingungsrisskorrosion



Spannungsrisskorrosion
(statische Belastung)



Schwingungsrisskorrosion
(dynamische Belastung)

Erscheinungsformen der Korrosion

| | = 10 µm

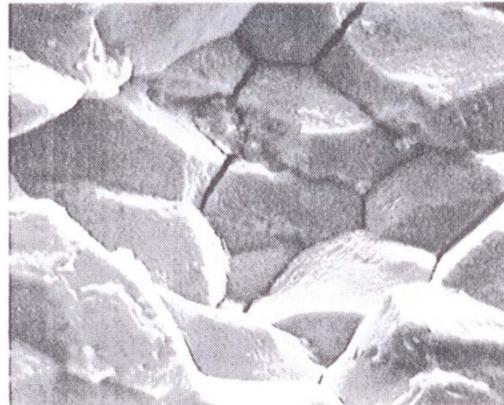


Bild 115: Interkristalline Risse, Spannungsrißkorrosion, verursacht durch Nitrate, kohlenstoffarmer Stahl

| | = 10 µm



Bild 117: Gleitlinien auf den Korngrenzflächen, Korngrenzenbruch durch Nitratangriff, kohlenstoffarmer Stahl

| | = 5 µm



Bild 116: Mit Korrosionsprodukten belegte Korngrenzflächen, Zerstörung durch Laugenangriff, kohlenstoffarmer Stahl

X4CrNi18-10 (1.4301)

| | = 10 µm



Bild 118: Federartige Oberfläche eines aufgebrochenen Risses, Spannungsrißkorrosion in chloridhaltigem Mittel

Korrosion und Schwingfestigkeit

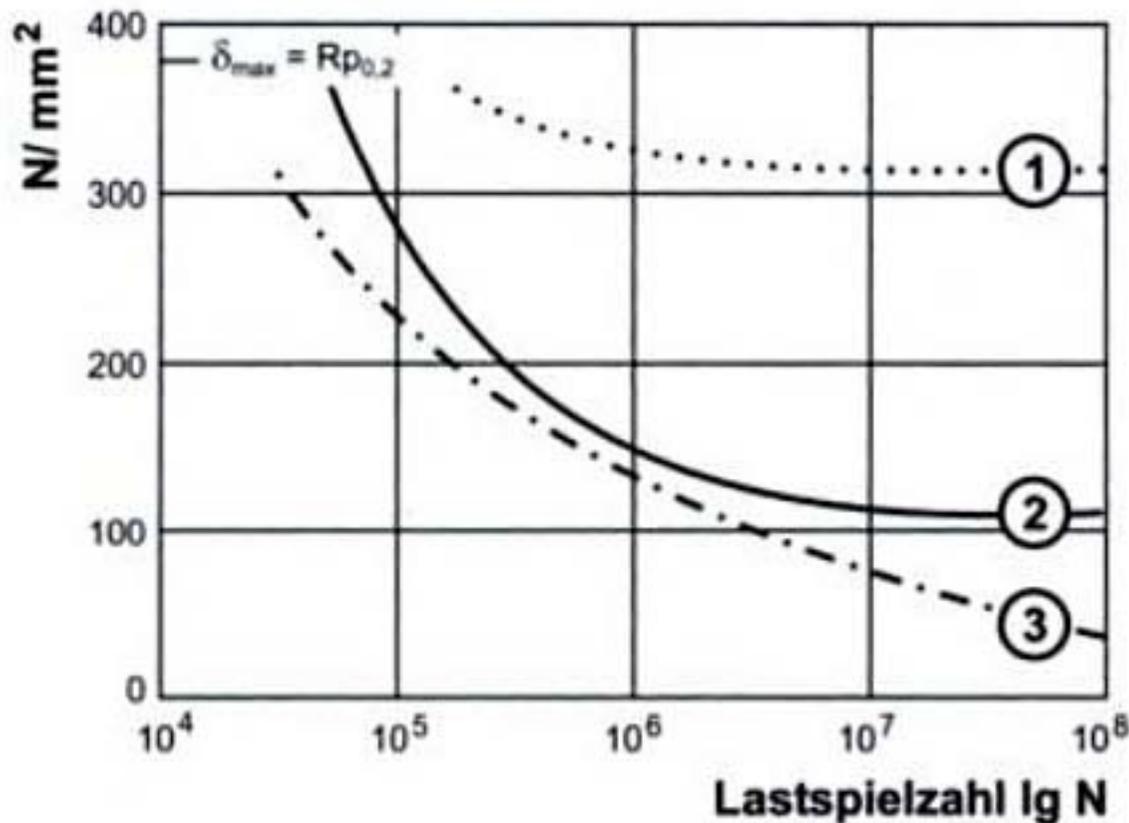
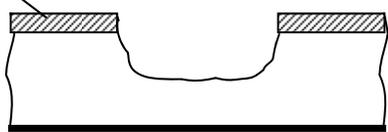
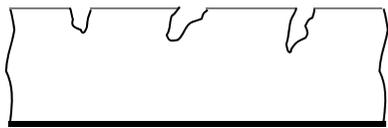
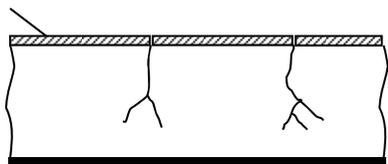
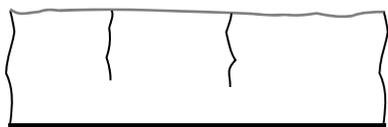


Abb. 5.32 Einfluß der **Korrosion** auf die Dauerschwingfestigkeit eines Stahles X20 Cr13.
 1: Luft, 20 °C, 50 Hz; geschliffene Probe
 2: Luft, 20 °C, 50 Hz; vorgeschädigte Probe durch Lochfraß
 3: 22 %ige NaCl-Lösung, O₂-gesättigt, pH 7, 80 °C, 50 Hz, geschliffen

Korrosionsarten bzgl. Erscheinungsformen

	<p>Ebenmäßige Flächenkorrosion</p>	<p>metallisch blanke Oberfläche, aktiver Zustand, Säureangriff, Sauerstoffkorrosion</p>
<p>Deckschicht</p> 	<p>Narben-, Furchenkorrosion</p>	<p>Verzunderte Oberfläche, Ablagerungen, Unterfressung von Beschichtungen, Wirbelbildung, Elementbildung, Sauerstoffkorrosion</p>
	<p>Lochfraß</p>	<p>Ungeschützter, niedriglegierter Stahl in ruhenden od. schwach bewegten Chloridlösungen (Meerwasser)</p>
<p>Passivschicht</p> 	<p>Interkristalline Spannungsrissskorrosion</p>	<p>passive Oberfläche (Alkalien, Nitrate), anfälliger Werkstoffzustand, Zugspannungen</p>
	<p>Transkristalline Rissbildung</p>	<p>Wechselspannung ohne (Dauerbruch) od. mit Korrosionseinwirkung (Schwingungsrissskorrosion)</p>

Schadensfälle: Korrosion

Unlegierter Stahl mit Beschichtung aus Pulverlack. Computertisch



Luftfeuchtigkeit dringt durch Schwachstellen in der organischen Beschichtung zum unlegierten Stahl vor. Dies kann durch schlechte Vorbereitung der Metall-Oberfläche noch begünstigt werden. Die Korrosion schreitet unter der Beschichtung fadenförmig fort. Durch das größere Volumen des Korrosionsproduktes platzt die Beschichtung letztlich ab.

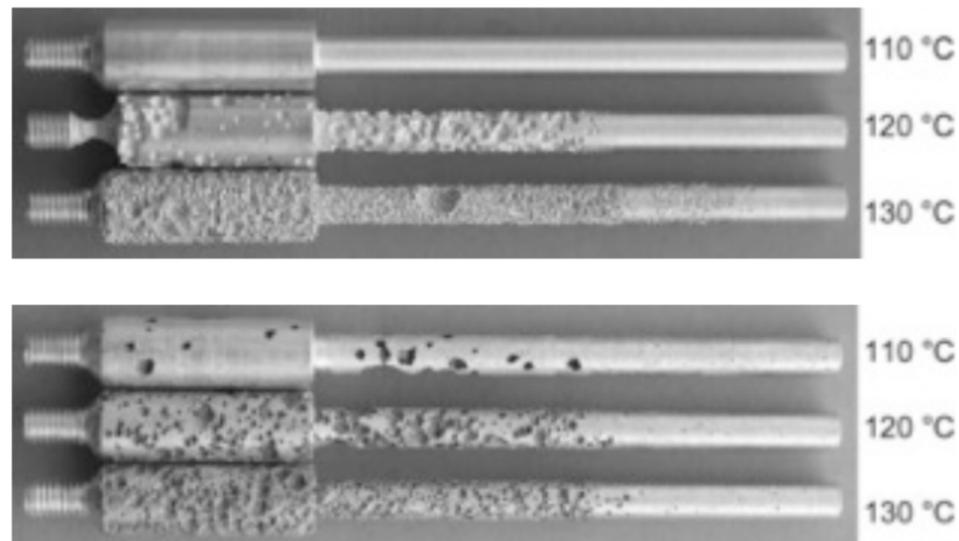
Schadensfälle: Korrosion

Korrosionsangriff durch Biokraftstoff

Zusatz von Ethanol in Kraftstoff (z.B. E10) ist insofern kritisch, da Ethanol

- eine hohe Affinität zu Wasser hat
- hat eine wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeit wie Benzin (erhöhte Gefahr einer galvanischen Korrosion)

Gefährdung von Leichtmetallen?



Schadensfälle: Korrosion

Korrosionsangriff durch Biokraftstoff

	Eigenschaften	Anwendungsbeispiele für Kontakt mit Biokraftstoffen
↓ EN 1706]		
EN AW-1050A	sehr gute atmosphärische Korrosionsbeständigkeit, sehr gut schweiß- und bearbeitbar	
EN AW-6082	sehr gute Korrosionsbeständigkeit, sehr gut schweißbar und gut bearbeitbar	Stützhülsen, Kraftstoffförderpumpen
EN AW-5754	sehr gute Korrosionsbeständigkeit (besonders in Industrielatmosphäre und in Meerwasser), sehr gut schweißbar und gut bearbeitbar	
EN AC-42100	sehr gute Korrosionsbeständigkeit, sehr gut schweiß- und bearbeitbar	Rails für Einspritzsysteme, Zylinderkopf, Zylinderbuchsen
EN AC-43000	sehr gute chemische Beständigkeit, sehr gut schweiß- und, bearbeitbar	Kraftstoffförderpumpen, Zylinderkopf, Zylinderbuchsen

Schadensfälle: Korrosion

Korrosionsangriff durch Biokraftstoff

Werkstoff	Temperatur [°C]	Versuchsdauer [h:min]	Massenänderung* [g]	Korrosion**
EN AW-Al99,5	110	168:00	0	0
	120	30:42	1,2183	1
	130	0:59	1,5168	1
EN AW-AlMg3	110	168:00	0	0
	120	168:00	0	0
	130	2:15	0,6078	1
EN AW-AlMgSi1	110	168:00	0	0
	120	168:00	0	0
	130	2:40	0,3710	1
EN AC-AlSi7Mg0,3	110	11:13	0,8230	1
	120	3:45	0,6862	1
	130	2:19	0,5593	1
EN AC-AlSi10Mg-wa	110	168:00	0	0
	120	7:56	0,6823	1
	130	2:51	0,5294	1

* Massenänderung [g]: (Masse vor Versuch [g] - Masse nach Versuch [g]) ** 0 = keine Korrosion, 1 = Korrosion (Alkoholatkorrosion)

Schadensfälle: Korrosion

Korrosionsangriff durch Biokraftstoff

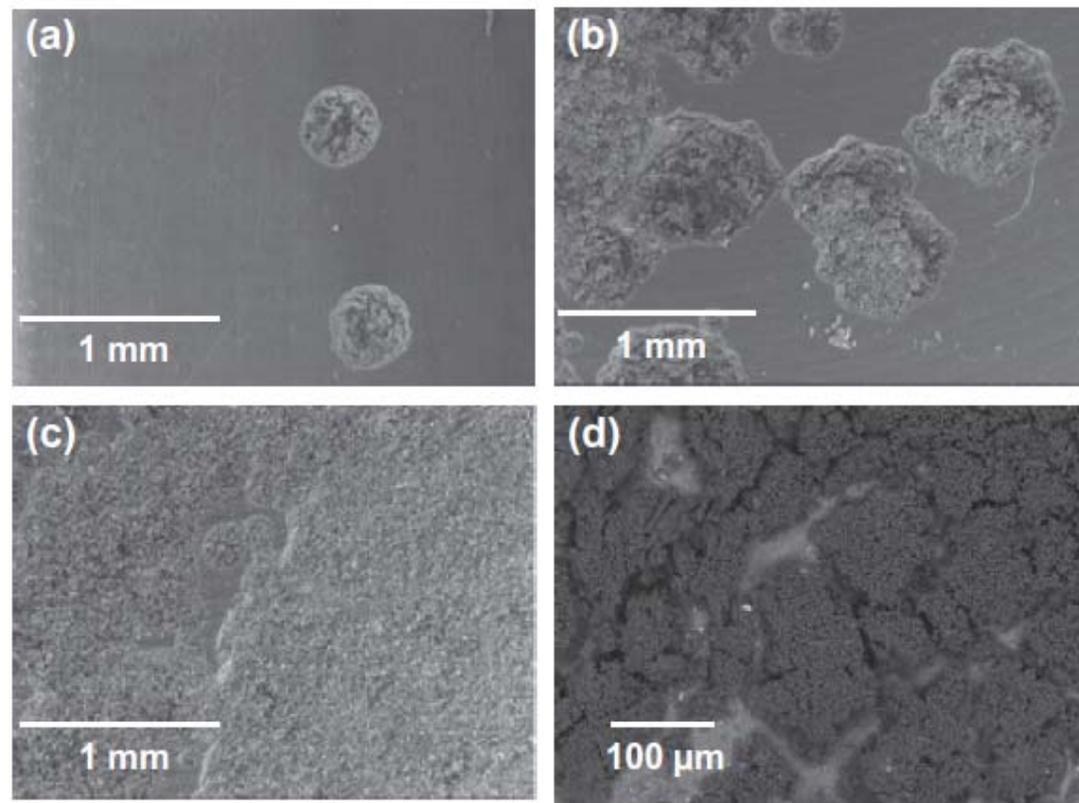
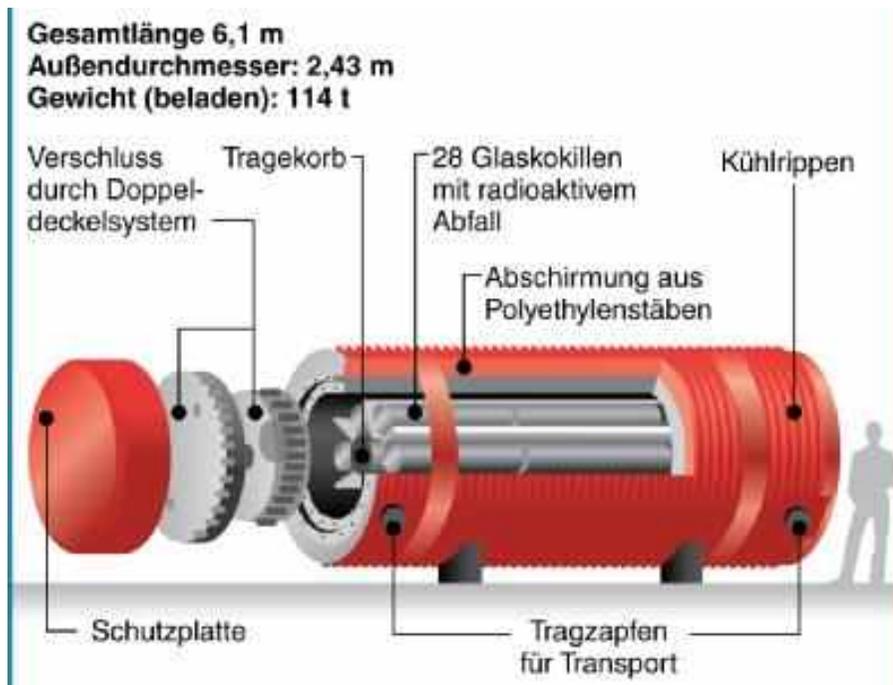


Fig. 6. SEM images of aluminum alloy exposed to anhydrous E100 at 78 °C for time periods (a) 3 h, (b) 4 h, (c) 12 h and (d) 24 h, corresponding to the specimens in Fig. 5.

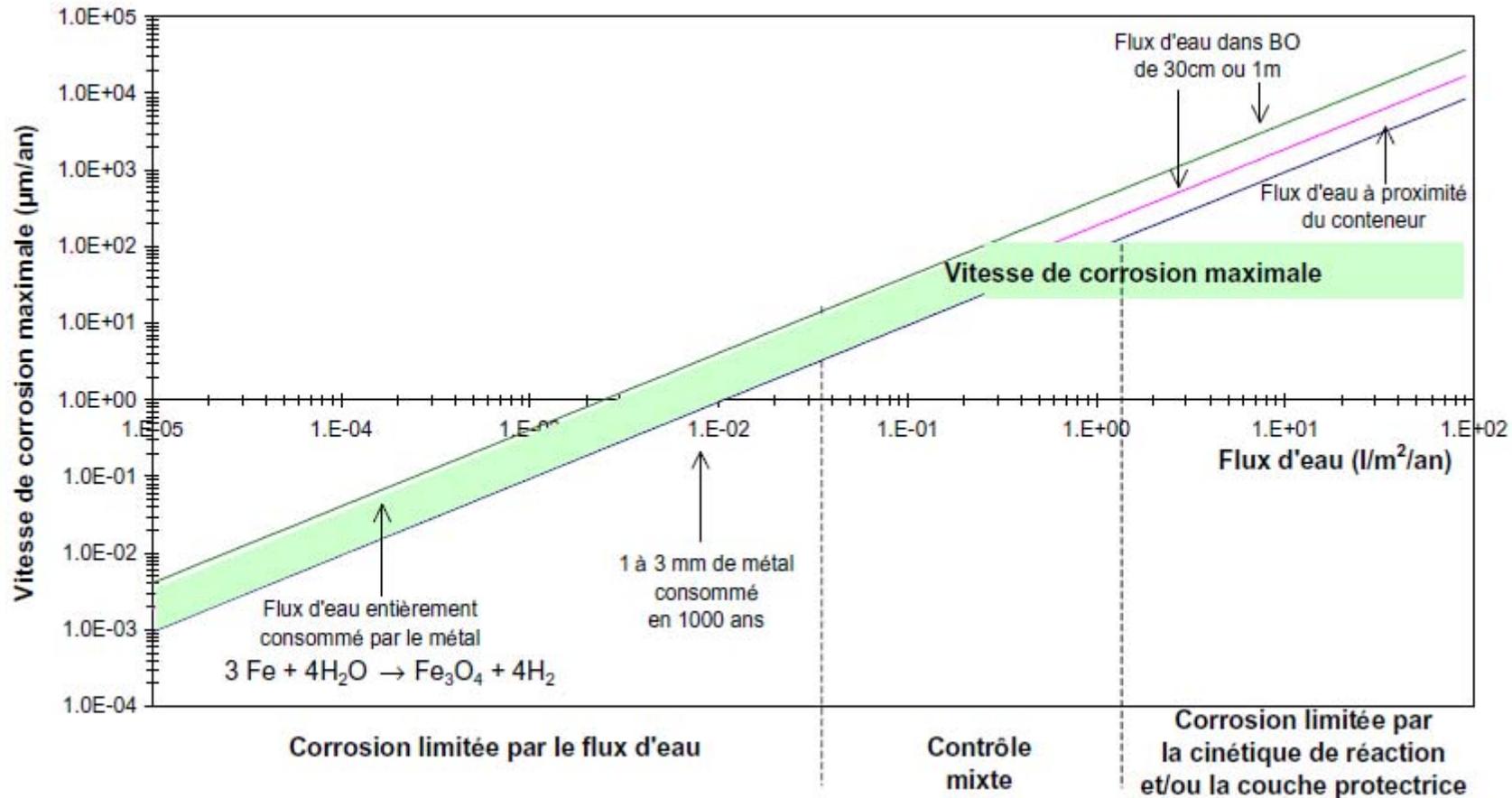
Schadensfälle: Korrosion

Korrosionsangriff der Lagerbehälter für radioaktiven Abfall



Schadensfälle: Korrosion

Korrosionsangriff der Lagerbehälter für radioaktiven Abfall



Schadensfälle: Korrosion

Korrosionsangriff der Lagerbehälter für radioaktiven Abfall

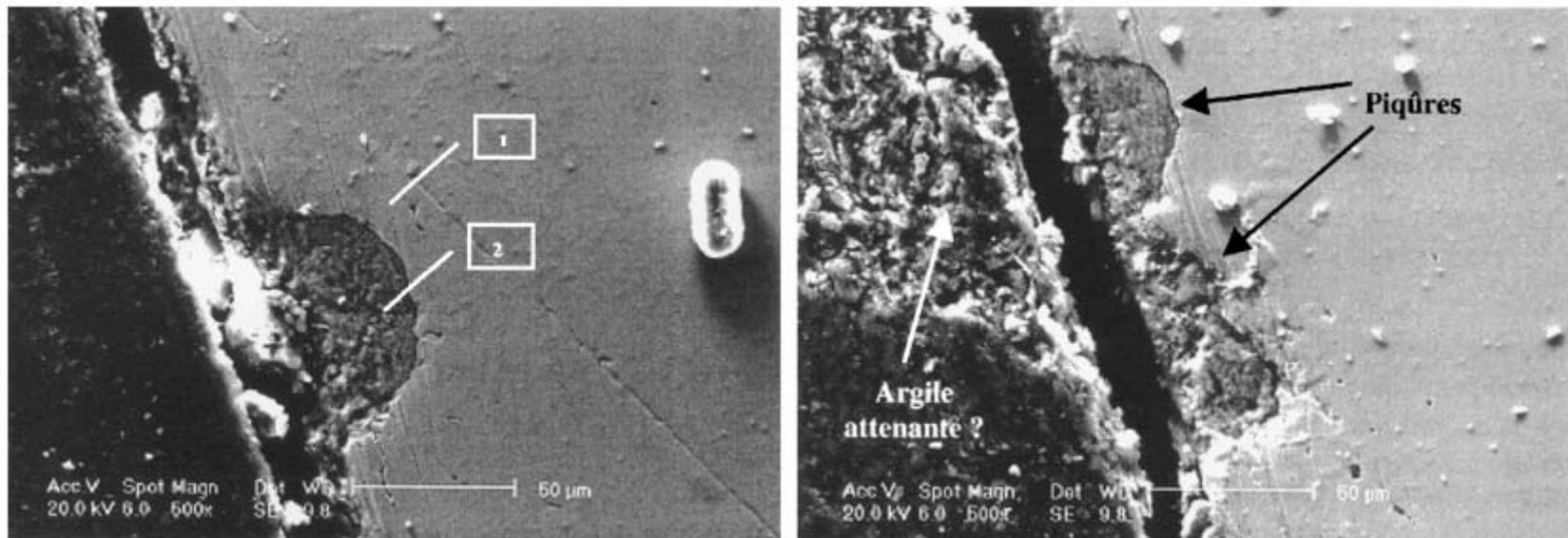
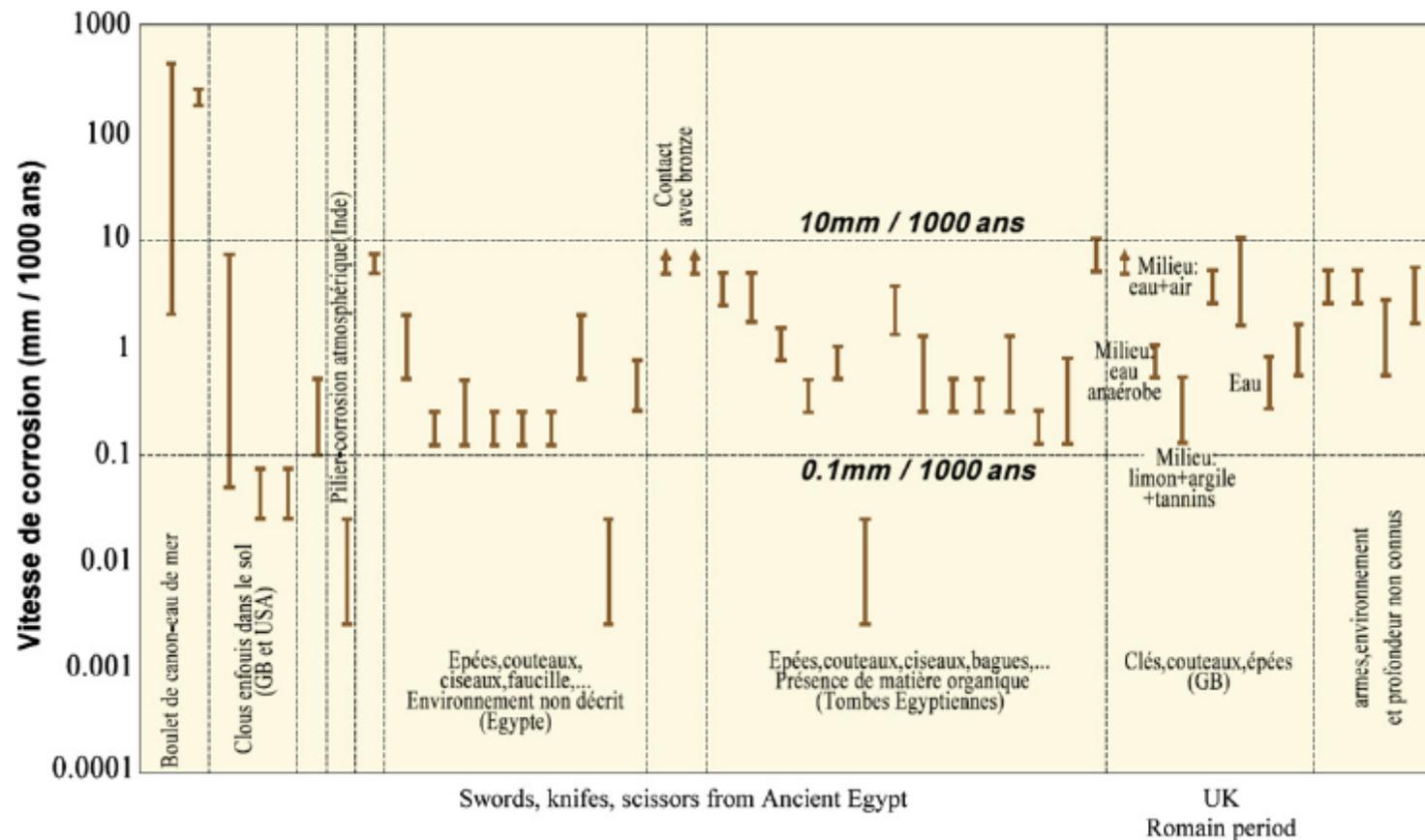


Fig. 7. Pitting observed in a non-alloy steel exposed for eight months at 80 °C in compacted and saturated clay (section view).

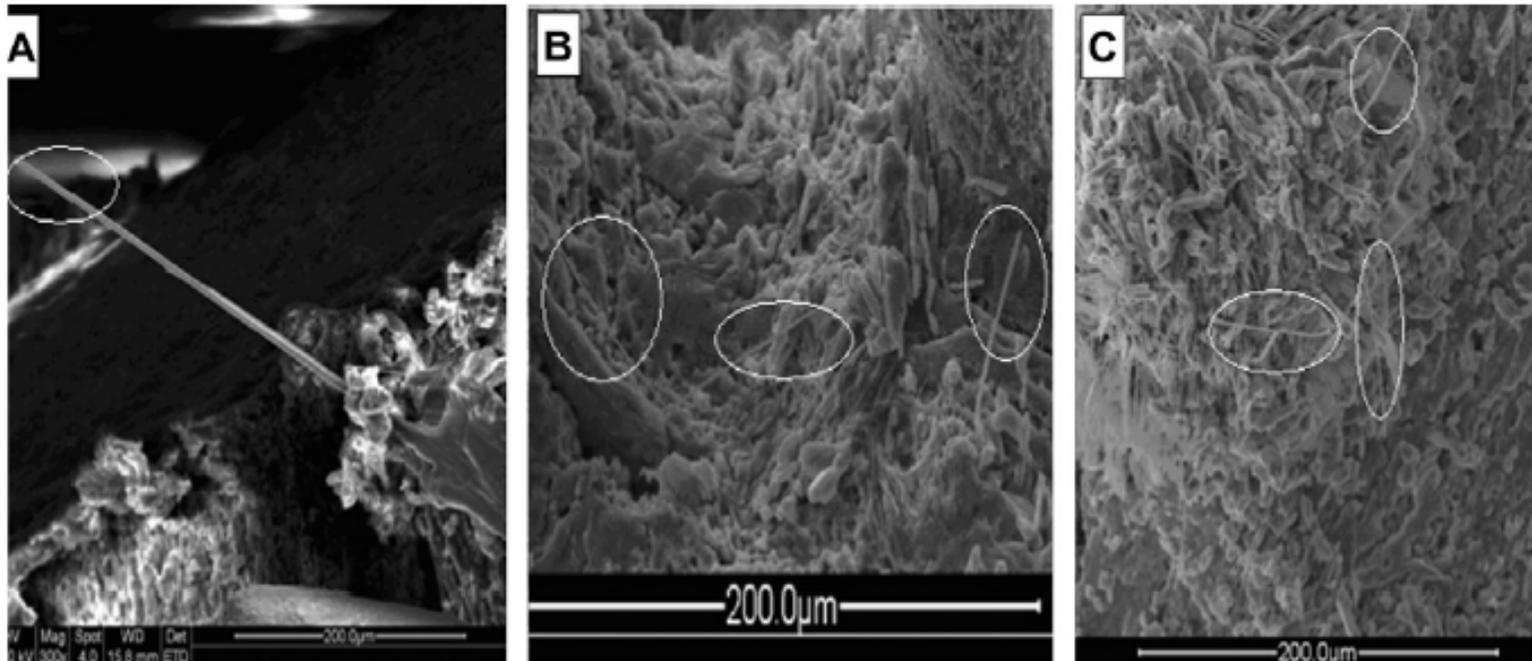
Schadensfälle: Korrosion

Korrosionsangriff der Lagerbehälter für radioaktiven Abfall



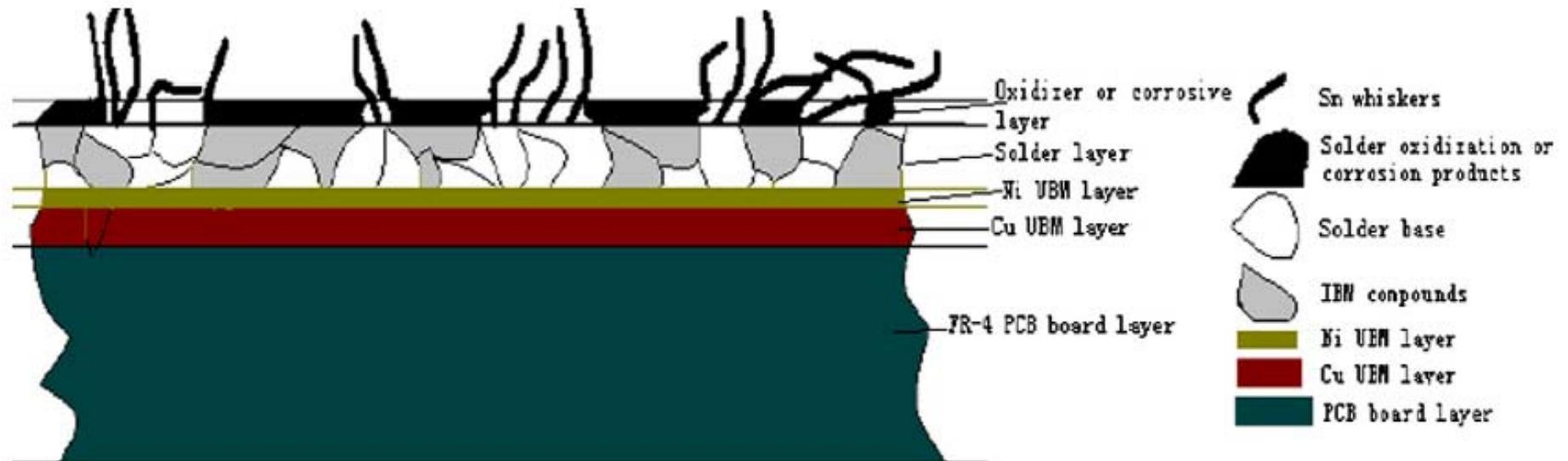
Schadensfälle: Korrosion

Korrosion u. „Whisker“-Entstehung in bleifreien Loten für MEMS



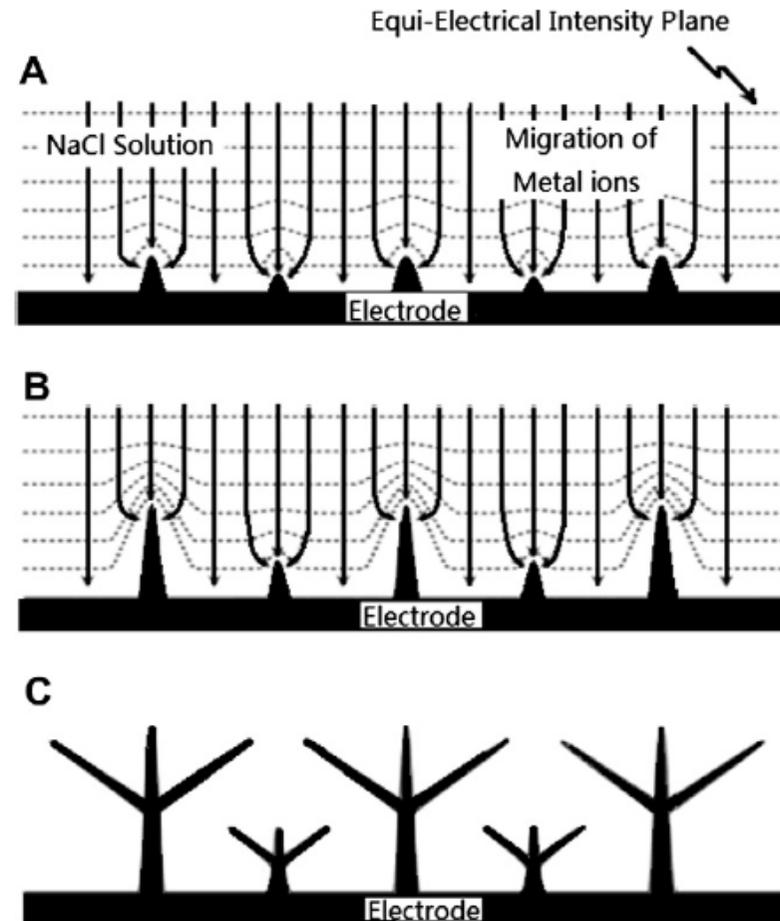
Schadensfälle: Korrosion

Korrosion u. „Whisker“-Entstehung in bleifreien Loten für MEMS



Schadensfälle: Korrosion

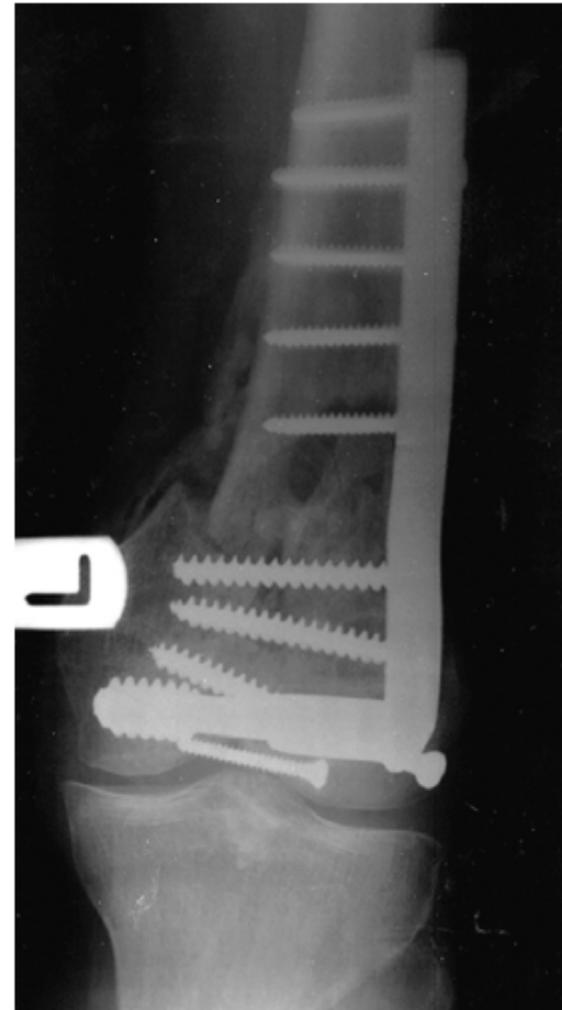
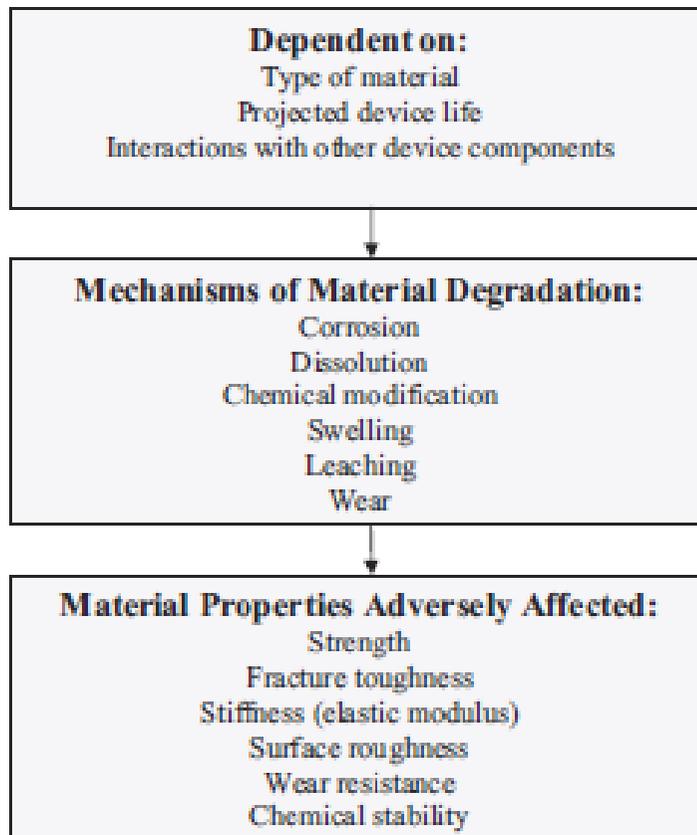
Korrosion u. „Whisker“-Entstehung in bleifreien Loten für MEMS



Schadensfälle: Korrosion

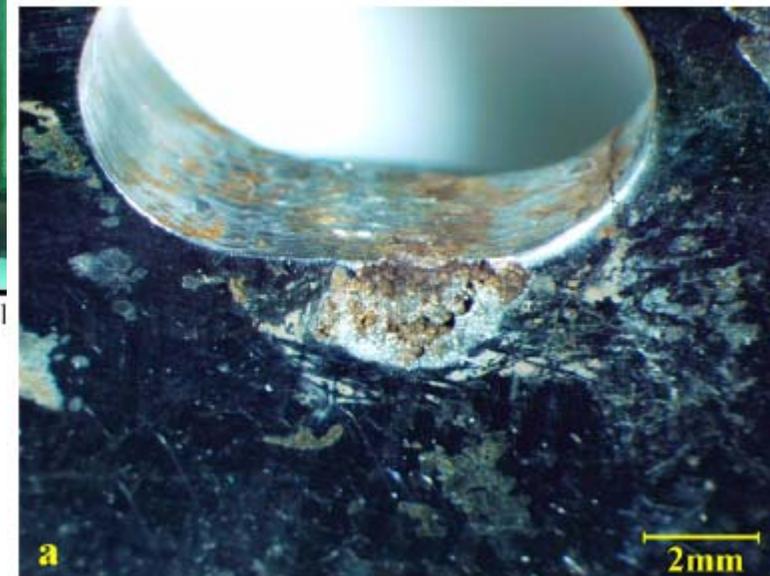
Korrosionsangriff an Implantaten

Anforderungen:



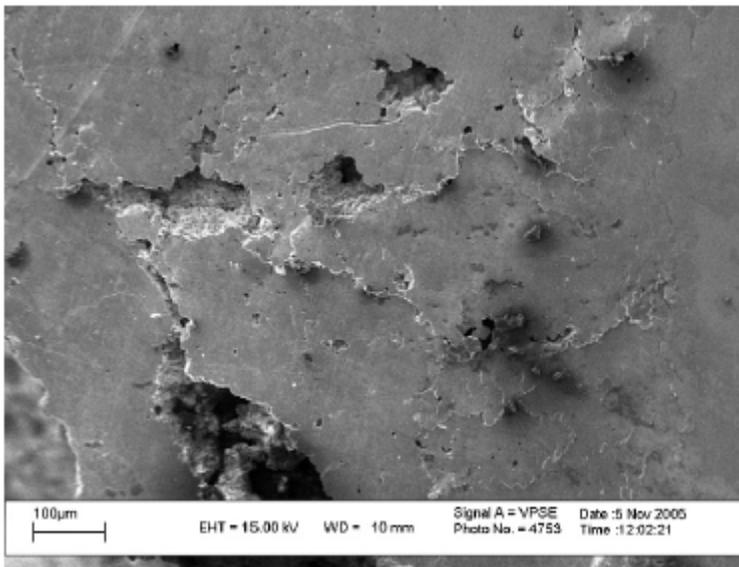
Schadensfälle: Korrosion

Korrosionsangriff an Implantaten



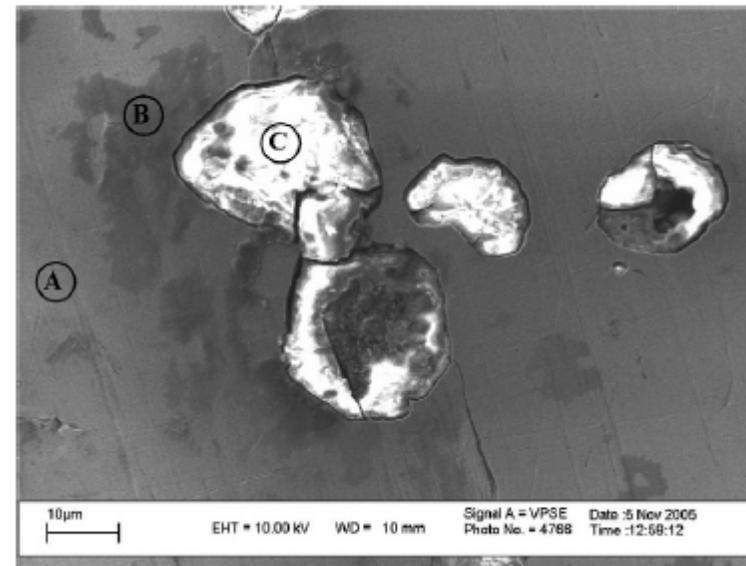
Schadensfälle: Korrosion

Korrosionsangriff an Implantaten



Interkristalline Korrosion &
Lochkorrosion

Mangansulfid-Einschlüsse als
Ursache für den Lochfraß



Schadensfälle: Korrosion

Charakterisierung von metallischen Piercings

Toxische Wirkung von Metallen:

- Nickel: allergen, kanzerogen, Alzheimer, Kontaktdermatitis
- Vanadium: Bronchitiden, kanzerogen?
- Chrom: Schleimhautgeschwüre, Kontaktdermatitis, kanzerogen (Lungenkrebs)
- Aluminium: Osteomalazie, mikrozytäre Anämie,
- Enzephalopathie
- Beryllium: Metalldampffieber, toxische Pneumonie



Results of chemical analysis

Element	Jewel 1	Jewel 2	Jewel 3	Jewel 4 body	Jewel 4 ball ^a	Jewel 5	Jewel 6	ISO 5832-1
Cr (%)	16.2	16.6	16.1	–	–	17.4	17.1	17.00—19.00
Ni (%)	8.1	8.3	7.8	–	–	10.3	7.8	13.00—16.00
Mo (%)	2.3	2.4	2.3	–	–	2.4	–	2.25—4.2
Mn (%)	1.2	1.3	1.4	–	–	–	–	2.00 max.
Nb (%)	–	–	–	100	50	–	–	–
Si (%)	0.7	0.9	0.4	–	–	0.5	–	1.00 max.
Fe (%)	Balance	Balance	Balance	–	Balance	Balance	Balance	Balance
Cr+3.3.Mo	23.8	24.5	23.7	–	–	25.3	17.1	≥26

Schadensfälle: Korrosion

Charakterisierung von metallischen Piercings

- Keine der untersuchten Piercingwerkstoffe entsprach den genormten Forderungen für Implantatwerkstoffe.
- Der Anteil an Cr und Mo war nicht ausreichend für eine Beständigkeit gegenüber Lochfraßkorrosion ($\%Cr + 3.3 \cdot \%Mo > 26$)



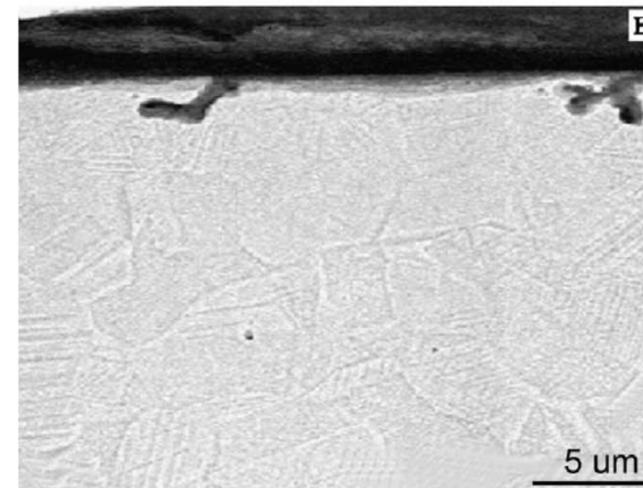
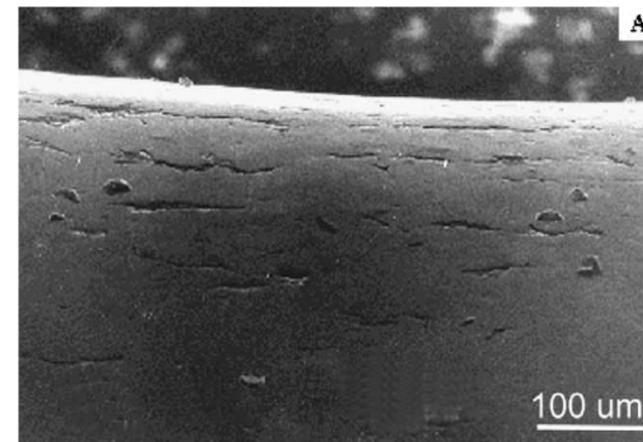
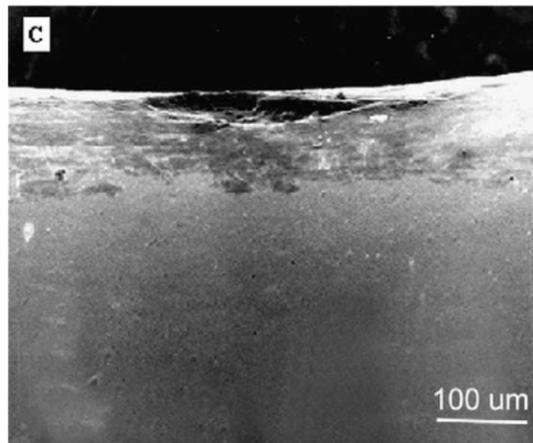
Results of chemical analysis

Element	Jewel 1	Jewel 2	Jewel 3	Jewel 4 body	Jewel 4 ball ^a	Jewel 5	Jewel 6	ISO 5832-1
Cr (%)	16.2	16.6	16.1	–	–	17.4	17.1	17.00—19.00
Ni (%)	8.1	8.3	7.8	–	–	10.3	7.8	13.00—16.00
Mo (%)	2.3	2.4	2.3	–	–	2.4	–	2.25—4.2
Mn (%)	1.2	1.3	1.4	–	–	–	–	2.00 max.
Nb (%)	–	–	–	100	50	–	–	–
Si (%)	0.7	0.9	0.4	–	–	0.5	–	1.00 max.
Fe (%)	Balance	Balance	Balance	–	Balance	Balance	Balance	Balance
Cr+ 3.3.Mo	23.8	24.5	23.7	–	–	25.3	17.1	≥ 26

Schadensfälle: Korrosion

Charakterisierung von metallischen Piercings

- Keine der untersuchten Piercingwerkstoffe entsprach den genormten Forderungen für Implantatwerkstoffe.
- Der Anteil an Cr und Mo war nicht ausreichend für eine Beständigkeit gegenüber Lochfraßkorrosion ($\%Cr + 3.3 \cdot \%Mo > 26$)
- Die Oberfläche aller Piercings zeigte Aufrauungen und erste Korrosionsangriffe.
- Ideale Bedingungen für Lochfraßkorrosion.

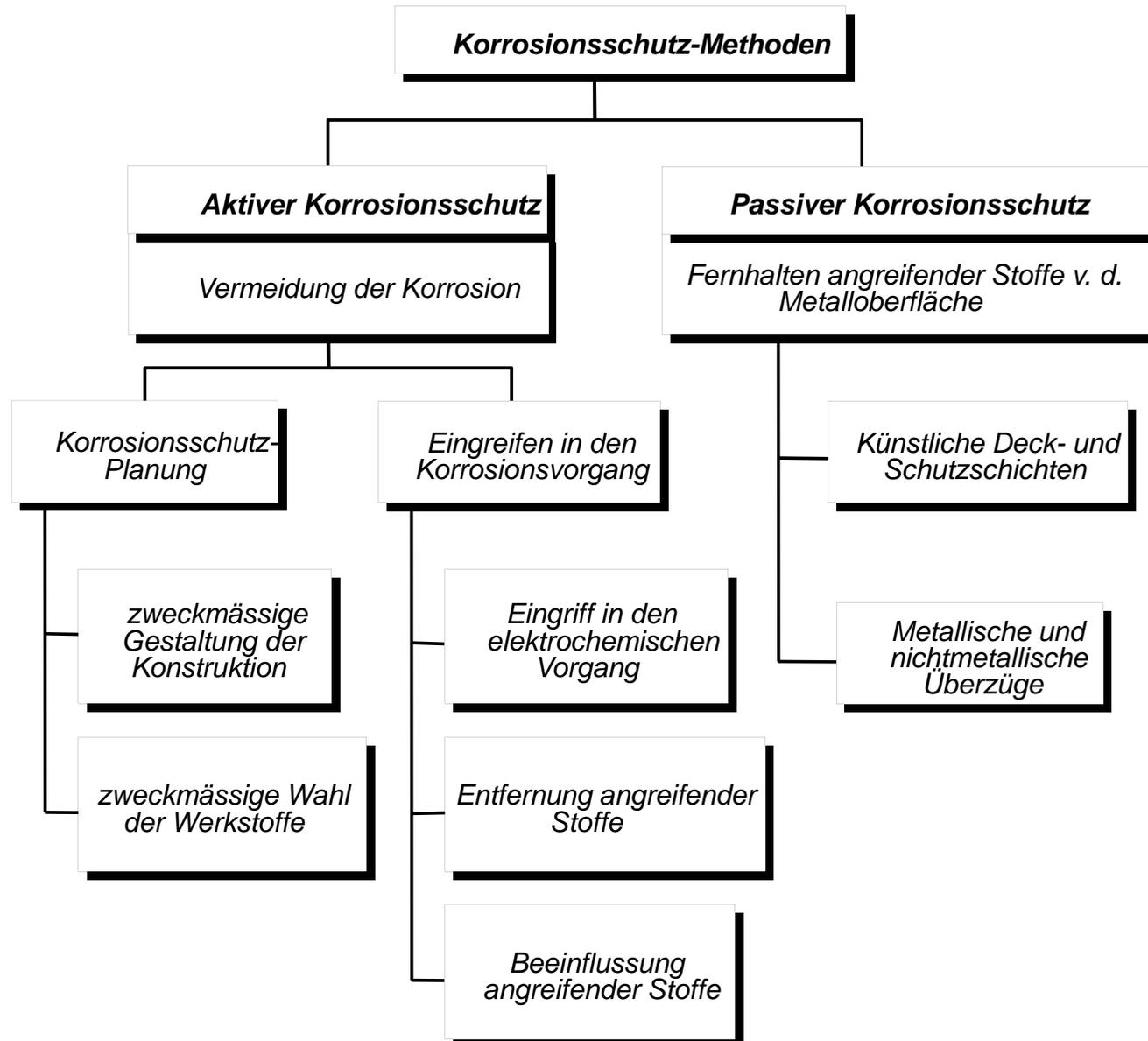


Schadensfälle: Korrosion

Charakterisierung von metallischen Piercings

- Körperflüssigkeiten sind wässrige, extrem aggressive Medien im Bezug auf Korrosion (Cl⁻, Proteine)
- Metallionen und Metallpartikel können in das umliegende Gewebe durch mechanische Beanspruchung gelangen
- Es kann zur Veränderung der biologischen Umgebung durch elektrochemische Reaktionen (Senkung oder Erhöhung des pH-Wertes) kommen





Beispiel für aktiven Korrosionsschutz

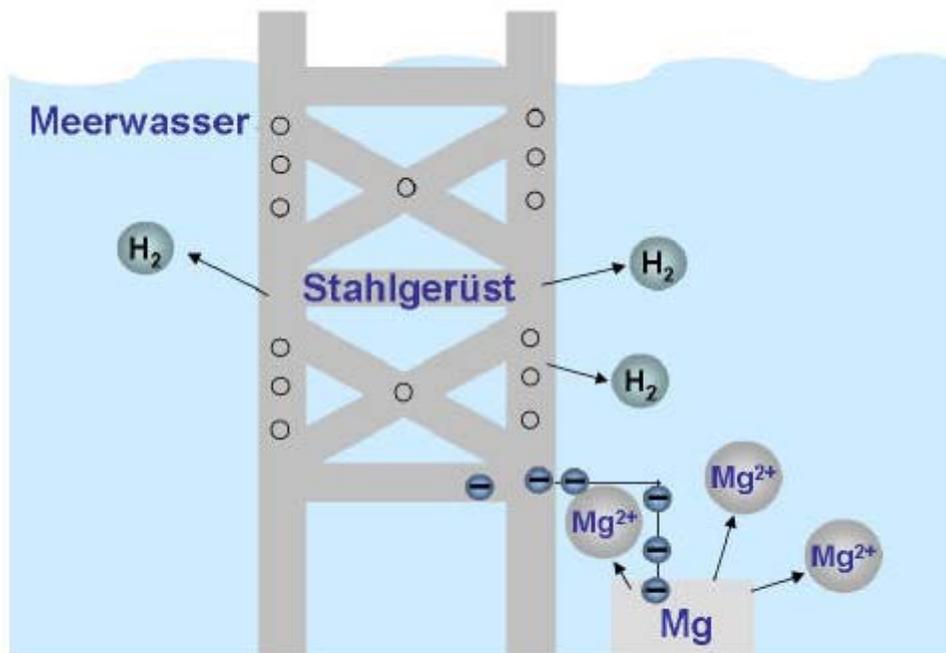


Abb.: Eisen lässt sich durch Opferanoden (z.B. Magnesium) schützen

Bei großtechnischen Anlagen oder Schiffsrümpfen verwendet man Opferanoden. Dabei wird das zu schützende Metall mit einem Block aus unedlerem Metall leitend verbunden. Die **Metallionen des unedleren Metalls gehen in Lösung** und die **Elektronen fließen zum schützenden Metall**, an welchem die Reduktion der im Wasser gelösten Protonen erfolgt.

