

Korrosion und Korrosionsschutz

AA: Im Folgenden finden Sie eine Kopie meiner PPT zu Korrosion bzw. Korrosionsschutz. Sie fassen die chemischen Vorgänge bei den beiden Varianten der Korrosion bzw. des Korrosionsschutzes sehr knapp zusammen. Lesen Sie daher parallel dazu die Schulbuchseiten 121 und 122 (Korrosion) bzw. 123 (Korrosionsschutz). Zum Thema gehörige Experimente finden Sie auf den Seiten 124 bis 126. Lösen Sie ggf. entsprechende Abituraufgaben.

Arbeiten Sie das genannte Material sorgfältig durch, so dass Sie folgende Fragen ausführlich und sicher unter Verwendung von Fachsprache und ggf. Skizzen beantworten können. Sie sollten auch die jeweils bedeutsamen Reaktionsgleichungen aufstellen können.

Thema Korrosion

1. Nennen Sie die beiden **Korrosionstypen** und schildern Sie die äußeren Bedingungen, die ihr Auftreten jeweils fördern (z.B. „Je mehr/ höher..., desto wahrscheinlicher...“).
2. Erläutern Sie die chemischen Vorgänge, die beim **Rosten von Eisen** ablaufen (Reaktionsgleichungen) und fertigen Sie eine zugehörige schematische Skizze an. Benennen Sie die 3 Verbindungen, die Rost hauptsächlich ausmachen.
3. Erklären Sie, was man unter einem „**Kontaktelement**“ versteht und wie es sich von einem galvanischen Element unterscheidet.

Vermeiden Sie den Begriff „Lokalelement“! Er wird im Buch fehlerhaft verwendet (Er bezieht sich eigentlich nur auf kleinste Verunreinigungen mit Fremdmetallen)! Ersetzen Sie ihn gedanklich durch den Begriff „Kontaktelement“.

4. Lösen Sie die Aufgaben A6 und A7 auf Seite 128 (Lösungsvorschlag: Seite 5)

Q12

Korrosion - Definition

- Lat.: **corrodere**: zerfressen/ zernagen
- Im weiten Sinn: **Veränderung eines Materials durch äußere Einflüsse**
- Im engen Sinn: **Metallkorrosion**:
Oxidation von Metallatomen → Beschädigung/ Zerstörung des Metalls
- Fördernde äußere Einflüsse:
Kontakt mit **feuchter Luft/ salzhaltigen Lösungen; niedriger pH-Wert**
- Formen:
Säurekorrosion/ Sauerstoffkorrosion
Korrosion am **Kontaktelement**

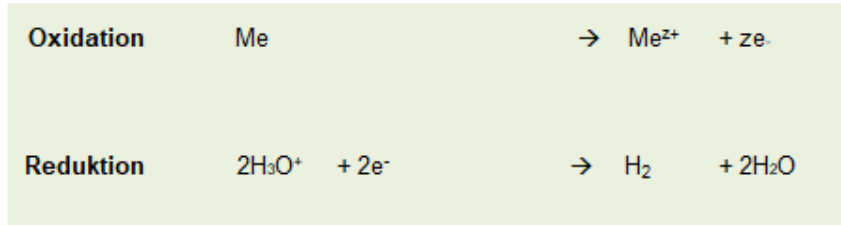
Elektrochemische Doppelschicht:

Die bei der Rostbildung von den Eisen-Atomen abgegebenen Elektronen verbleiben zunächst im Metall, bevor sie von den Sauerstoff-Atomen aufgenommen werden. Die Elektronen im Metall ziehen die Eisen-Kationen an. Diese Schicht aus Eisen-Kationen behindert die Elektronenaufnahme und verlangsamt somit den weiteren Rostvorgang.

Säurekorrosion

Q12

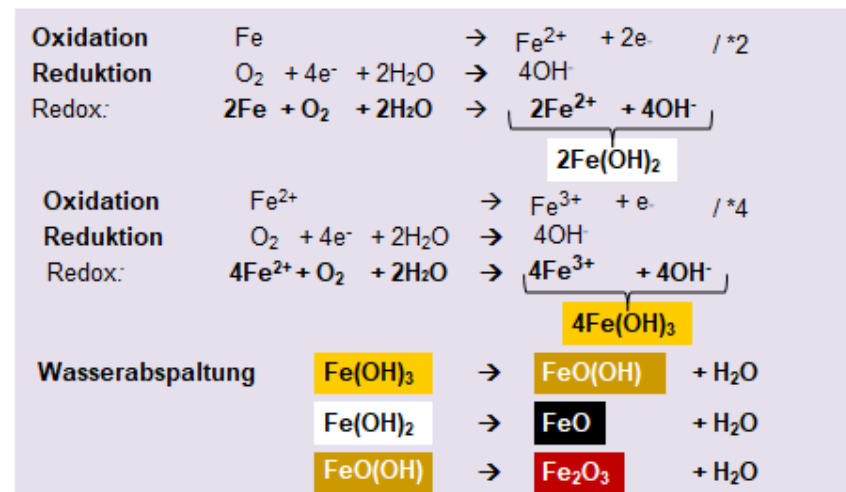
Beispiel: **Unedle Metalle in verdünnter Säure**



Sauerstoffkorrosion

Q12

Beispiel: **Rosten von Eisen**



Q12

Sauerstoffkorrosion

Häufige Fragen

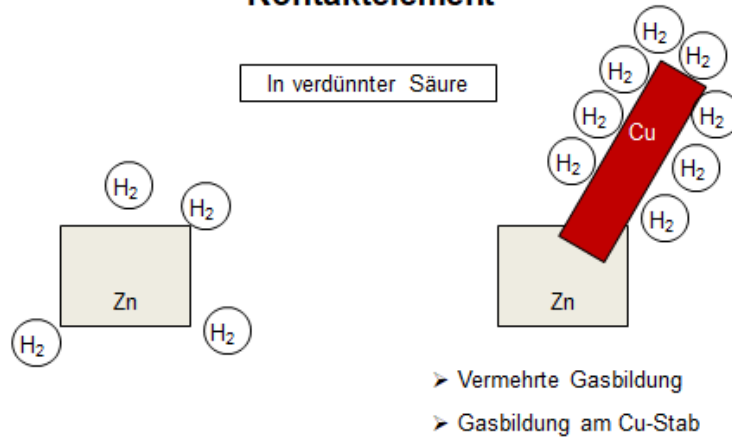
Warum verläuft der Rostvorgang so langsam?

- Die Elektrochemische Doppelschicht behindert den Elektronenfluss.

Hört das Rosten auf, wenn die Rostschicht dick genug ist?

- Nein, da der Rost durchlässig für Luft und Wasser ist.

Kontaktelement



Erklärung:

- Edleres Metall hat rein leitende Funktion
- Umgehung der elektrochemischen Doppelschicht

Thema Korrosionsschutz

1. Nennen Sie die beiden grundlegend unterschiedlichen Korrosionsschutzmaßnahmen und geben Sie an, wie sie prinzipiell Korrosion verhindern/verlangsamen.
2. Zählen Sie jeweils 4 verschiedene Möglichkeiten/Beispiele auf.
3. Erläutern Sie Unterschiede und Gemeinsamkeiten des „Verzinnens“ und des „Verzinkens“ als Korrosionsschutzmaßnahme. Gehen sie auch darauf ein, was passiert, wenn die Zinn- bzw. Zinkschicht verletzt wird (Fachbegriffe!). (**Lösung: siehe Praktikumlösung**)
4. Setzen Sie sich mit Abb. B6 (S.123) auseinander. Geben Sie möglichst genau an, um welche Art von Korrosionsschutzmaßnahme es sich hierbei handelt.
5. Erklären Sie, was man unter „Galvanisieren“ versteht und zu welchem Zweck es zum Einsatz kommt. Recherchieren Sie ggf. im Internet.

Korrosionsschutz

PASSIV

Maßnahmen verhindern den Kontakt mit korrosionsfördernden Einflüssen.

- O_2
- H_2O
- H_3O^+
- Gelösten Ionen

AKTIV

Schutzmetall ist mit dem Werkstück direkt/leitend verbunden und reagiert als Anode.

Passiver Korrosionsschutz

Q12

- **Trockene** Lagerung des Werkstücks
- **Schutzanstrich** mit Ölen/ Wachsen/ Lacken/ Farben etc.
- **Emaillieren**
- **Phosphatieren** (→ „Rostumwandler“)
- Schutzüberzug aus **edlerem** Metall (→ „**Verzinnen**“)

Aktiver Korrosionsschutz („kathodischer“ ~)

Q12

Ohne externe Spannungsquelle:

- Kontaktelement mit **unedlerem** Metall:
„**Opferanode**“ direkt oder leitend mit Werkstück verbunden
- Überzug mit Metall, das schützende Oxidschicht bildet („**Passivierung**“):
Zn („**Verzinken**“), Al, Ni, Cr („**Verchromen**“)

Mit externer Spannungsquelle („**Fremdstromanlage**“):

- „Opferanode“ als Pluspol
- Gußeisen/ Graphit als Pluspol

Galvanisieren

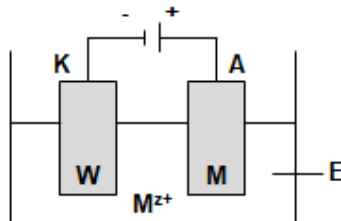
Q12

- Elektrolytisches Aufbringen einer (dünnen) Metallschicht auf ein Werkstück
- Werkstück W: Kathode K
- Metall M für den Überzug : Anode K
- Ionen M^{2+} des Metalls M: Elektrolytlösung E
- Spannungsquelle: Minuspol – W
Pluspol – M
- Alternative: Schmelztauchen (→ dickere Schicht)

Galvanisieren

Q12

- Werkstück W: Kathode K
- Metall M für den Überzug : Anode A
- Ionen M^{z+} des Metalls M: Elektrolytlösung E



Lösung zu den Aufgaben A6 und A7 auf Seite 128 (Lösungsvorschlag Klett)

A6 Wenn sich die Amalgamfüllung und die Goldfüllung berühren, bilden sie zusammen mit dem Speichel ein kurzgeschlossenes galvanisches Element. Dies kann zu unangenehmen Strömen im Mundbereich führen. Das unedlere Quecksilber kann dabei oxidiert werden und in Lösung gehen und unter Umständen Vergiftungen oder allergische Reaktionen hervorrufen.

A7 Werden die mit Kupfernieten verbundenen Eisenbleche nass, entsteht an jeder Berührungsstelle zwischen Eisen und Kupfer ein *Lokalelement*. Die Eisenbleche korrodieren.

Lösungsvorschlag Klett zu V1 bis V6

3.15 Praktikum Korrosion und Korrosionsschutz

Zu den Versuchen

V1 Zur Rostbildung sind sowohl Wasser als auch Sauerstoff erforderlich. Wenn eines davon fehlt, rostet Eisen kaum. Gelöstes Natriumchlorid beschleunigt die Korrosion. Das Ansteigen des Wasserspiegels in den Reagenzgläsern wird durch den Sauerstoffverbrauch verursacht.

Reagenzglas Wasserstand Rostbildung

1 (trocken) nicht bzw. kaum angestiegen keine bzw. kaum sichtbar

2 (mit Wasser) deutlich angestiegen deutlich

3 (mit Natriumchloridlösung) stark angestiegen stark

Hinweis: Gelöstes Natriumchlorid beschleunigt die Korrosion aus den folgenden Gründen:

- Es erhöht die elektrische Leitfähigkeit der Lösung. In bestehenden *Lokalelementen* (z. B. aus Rost und Eisen) sind dadurch größere Stromstärken möglich, sodass sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.
- Chloridionen bilden z. B. mit Fe^{3+} -Ionen und Wassermolekülen die komplexen $[FeCl(H_2O)_5]^{2+}$ -Ionen und entziehen sie dadurch dem chemischen Gleichgewicht, d. h., die Bildung neuer Fe^{3+} -Ionen wird begünstigt.

V2

- a) Die Leerlaufspannung des Eisen-Sauerstoff-Elements beträgt ca. 0,6 V.
- b) Der Elektromotor läuft, solange genügend Sauerstoff gebildet wird.
- c) Die Lösung aus dem Anodenbereich färbt Kalium-hexacyanidoferrat(III)-Lösung blau, die Lösung aus dem Kathodenbereich färbt Phenolphthaleinlösung purpur (Erklärung siehe V3).

Aufgabe:

Anode (Minuspol): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Kathode (Pluspol): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

Hinweis: Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

V3 Im Tropfen zeigen sich blaue und rote Bereiche sowie eine braune Zone.

- Reaktion im Zentrum des Tropfens (Oxidation, Lokalanode): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Die Fe^{2+} -Ionen reagieren mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen zu Berliner Blau (siehe Kap. 3.1, V4).

- Reaktion am Tropfenrand (Reduktion, Lokalkathode): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

Die Hydroxidionen bewirken die Purpurfärbung des Indikators Phenolphthalein.

- Reaktionen in der Lösung: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_2$

$4 \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{FeO}(\text{OH}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

Die Fe^{2+} -Ionen reagieren mit OH^- -Ionen und O_2 -Molekülen zu rotbraunem Eisen(III)-hydroxid.

V4**Aufgaben:**

- Beobachtungen und Erklärungen: Blaufärbung weist Fe^{2+} -Ionen nach und zeigt damit den Ort der Lokalanode; Purpurfärbung weist OH^- -Ionen nach und zeigt damit den Ort der Lokalkathode (Reaktionsgleichungen siehe V3).

Nagel 1: Blaufärbung am Kopf und an der Spitze (Lokalanode an den blank geschmirgelten Stellen ohne Oxidschicht), Purpurfärbung im mittleren Teil (Lokalkathode an der Oxidschicht);

Nagel 2: Blaufärbung am Kopf (Lokalanode im Bereich ohne Oxidschicht), Purpurfärbung im mittleren Teil und an der Spitze (Lokalkathode an der durch Erhitzen aufgetragenen Oxidschicht);

Nagel 3: Blaufärbung an den nicht umwickelten Bereichen (Eisen als Lokalanode), Purpurfärbung am Kupferdraht (Lokalkathode).

Hinweis: Solche anodischen und kathodischen Bereiche entstehen auch beim Biegen eines Nagels, da an der Biegung die Oxidschicht reißt.

- Reaktion von technischem Zink: Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung nimmt zu, da durch die Auflösung des Zinks immer mehr Kupfer freigelegt wird und sich so immer mehr Lokalkathoden bilden können, an denen die Wasserstoffentwicklung beschleunigt ist.

- Silberamalgam und Goldkrone: Berühren sich die beiden Metalle, bilden sie zusammen mit dem Speichel ein kurzgeschlossenes galvanisches Element. Dies kann zu unangenehmen Strömen im Mundbereich führen. Das unedlere Quecksilber kann dabei oxidiert werden und in Lösung gehen und unter Umständen Vergiftungen oder allergische Reaktionen hervorrufen.

V5**Aufgaben:**

- Beobachtung am halb verzinkten Eisennagel: Der Bereich um die obere Hälfte des Nagels färbt sich rosa, der Bereich um die untere Hälfte färbt sich nicht.

Erklärung: Das Eisen wirkt als Lokalkathode, das noch unedlere Zink als Lokalanode.

Oxidation (Lokalanode): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Reduktion (Lokalkathode): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

Hinweis: Eine eventuell auftretende weiße Trübung ist auf die Bildung von Zinkhydroxid zurückzuführen: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$

Beobachtung am verkupferten Eisennagel: An den beschädigten, nicht verkupferten Stellen färbt sich die Lösung blau, an den verkupferten Bereichen purpur.

Erklärung: Das edlere Kupfer wirkt als Lokalkathode, das Eisen als Lokalanode:

Oxidation (Lokalanode): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Reduktion (Lokalkathode): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

Erklärung der Farbreaktionen: siehe V3

- Konservendosen aus Weißblech: Konservendosen werden innen nicht verzinkt, da das Zink

- wenn es als Opferanode für Eisen wirkt - zu Zn^{2+} -Ionen oxidiert wird (siehe unten) und außerdem auch durch die in Obst und Gemüse enthaltenen Säuren oxidiert werden kann:

$\text{Zn} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Abgesehen von gesundheitlichen Bedenken würde dies auch den Geschmack der Konserven beeinträchtigen.

Das edlere Zinn wird nicht angegriffen. Bei verzinnem Eisen ist der Korrosionsschutz allerdings nur gewährleistet, solange die Zinnschicht unbeschädigt bleibt. Ist die Zinnschicht beschädigt, wird das edlere Zinn zur Lokalkathode und das Eisen zur Lokalanode:

Oxidation (Lokalanode): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Reduktion (Lokalkathode): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

Es gehen also Eisen(II)-Ionen in Lösung, die – abgesehen vom schlechten Geschmack – in zu großen Mengen gesundheitsschädlich sind, außerdem könnten auch weitere im Stahl enthaltene Schwermetalle oxidiert werden und in Lösung gehen. Vom Verzehr des Sauerkrauts aus einer eingedrückten Dose ist daher abzuraten.

– Sauerstoffkorrosion bei verzinktem Eisen: Es entsteht ein Lokalelement, dessen Zinkelektrode (Lokalanode) oxidiert wird, während am Eisen (Lokalkathode) Sauerstoff reduziert wird:

Oxidation (Lokalanode): $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$

Reduktion (Lokalkathode): $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$

Der Zinküberzug schützt also als Opferanode das Eisen vor Korrosion.

V6

Aufgaben:

– Beobachtung: Das Eisenschiffchen ohne Magnesiumband ist stark angerostet. Am Eisenschiffchen mit Magnesiumband sind kaum merkliche Roststellen zu erkennen. Das Magnesiumband ist stark korrodiert.

Erklärung: Beim Eisenschiffchen ohne Magnesiumband wird das Eisen durch gelösten Sauerstoff zu Eisen(II)-hydroxid und dann weiter zu Eisen(III)-hydroxid-oxid oxidiert. Das Eisenschiffchen mit Magnesiumband in der Natriumchloridlösung ist ein kurzgeschlossenes galvanisches Element. Das Magnesium wirkt als Opferanode und wird oxidiert, während am Eisen (Kathode) Sauerstoff reduziert wird (Reaktionsgleichungen: siehe V5). Ist die Opferanode verbraucht, rostet das Schiffchen, beginnend an der Phasengrenze zwischen Luft und Salzlösung.

– Magnesium und Eisen bilden im Wasser ein galvanisches Element. Das im Vergleich zum Eisen unedlere Magnesium bildet die Anode und verhindert als „Opferanode“ die Korrosion (Oxidation) des Eisens (Kathode).

Hinweise zur Durchführung: Die Schiffchen werden mithilfe einer Flachzange oder Kombizange und einer Bleischere hergestellt. Wenn man möchte, kann man sie mit Klebstoff abdichten. Das Magnesiumband kann man z. B. mit einer Kunststoff-Büroklammer befestigen. Die Schiffchen müssen zum Teil der Luft ausgesetzt sein. Falls sie nicht schwimmen, weil Wasser eindringt, füllt man einfach weniger Salzlösung in die Bechergläser.