

# Elektrochemische Zellen und die Korrosion von Metallen



Korrosionsschäden am Auto

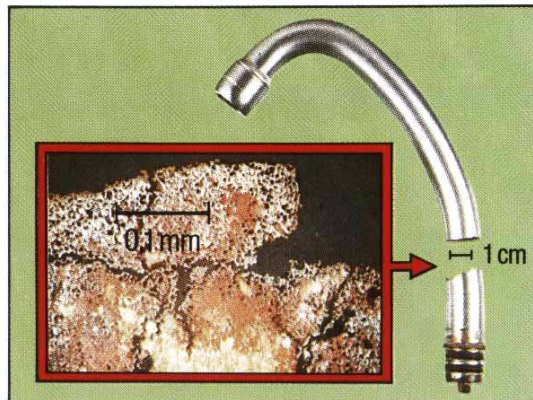


Korrosion an der Bewehrung

Kaiser-Wilhelm-Gedächtniskirche in Berlin



Korrosion von Stahlbeton und Beton



Bruch einer Messingarmatur durch Entzinkung

# Typen von elektrochemischen Elementen

- **Galvanisches Element:** „freiwillig“ ablaufende Redoxreaktionen (ohne äußere Stromquelle); Anwendung: Batterien, Akkumulatoren (Entladereaktion).
- **Elektrolyse-Zelle:** „erzwungene“ Redoxreaktionen (äußere Stromquelle erforderlich); Anwendung: Akkumulatoren (Aufladen).
- **Konzentrationselemente:** Galvanisches Element, bei dem in beiden Halbzellen das gleiche Redoxpaar in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegt.

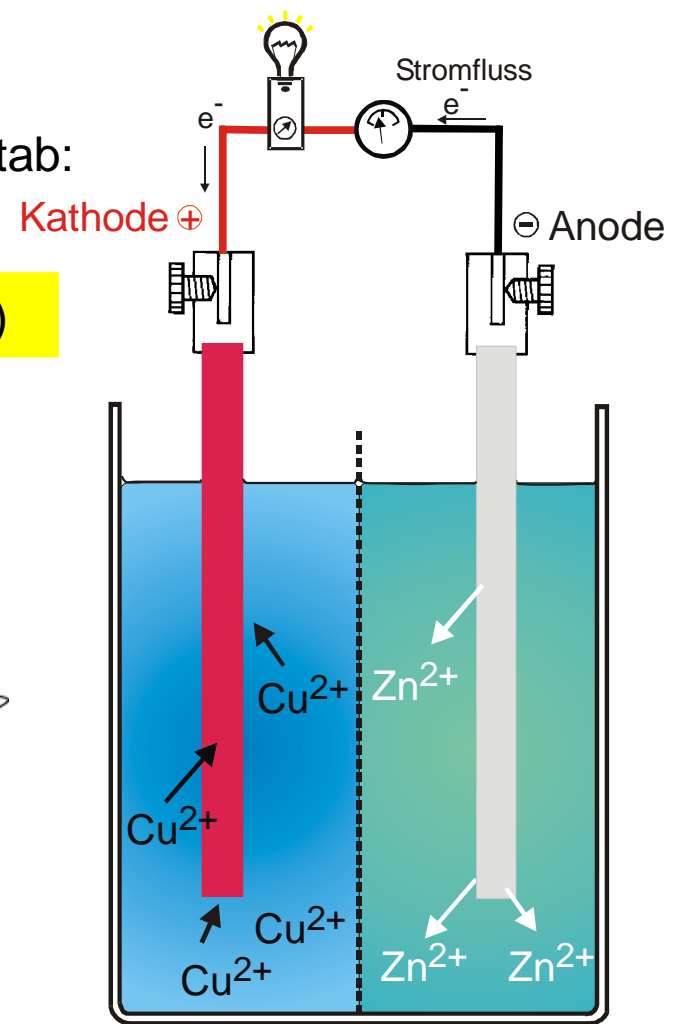
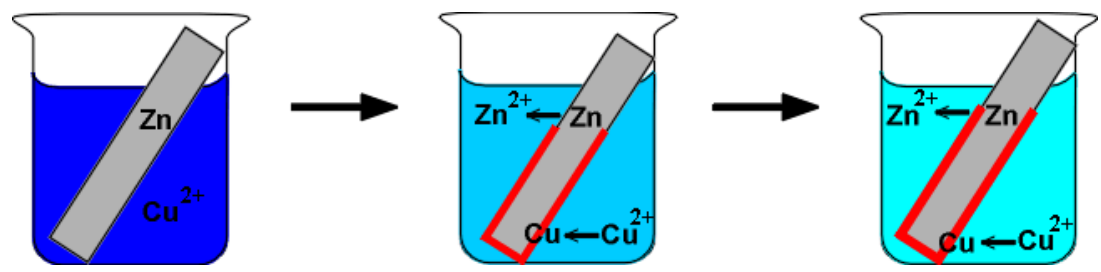
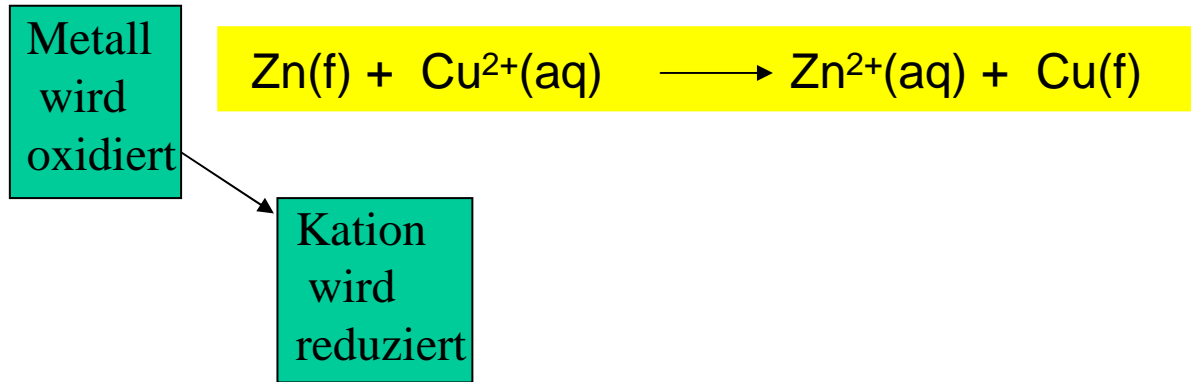
Anwendung als **Sensor** (Konzentrations-Meßelement):

Im äußeren Leiter fließt kein Strom, so daß keine Konzentrationsänderungen durch chemische Reaktionen auftreten (äußere Stromquelle zur Kompensation des galvanischen Stroms erforderlich).

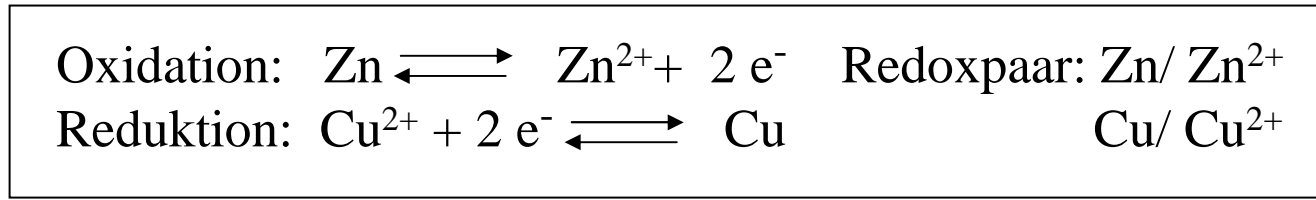
- **Korrosionselement:** Lokale Bildung eines galvanischen Elements, das zur Korrosion von metallischen Werkstoffen führt (Lokalelement).

# In einer **Galvanischen Zelle** lassen sich Redoxreaktionen untersuchen

- Beispiel:  
Entfärben einer Kupfersulfat-Lösung mit einem Zinkstab:



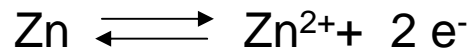
Daniell-Element



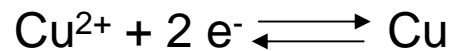
# Elektrochemische Grundlagen

- In einer elektrochemischen Zelle treten Oxidations- und Reduktionsvorgänge räumlich getrennt voneinander auf.

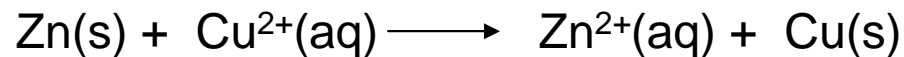
- Oxidation erfolgt stets an der Anode:



- Reduktion findet an der Kathode statt:



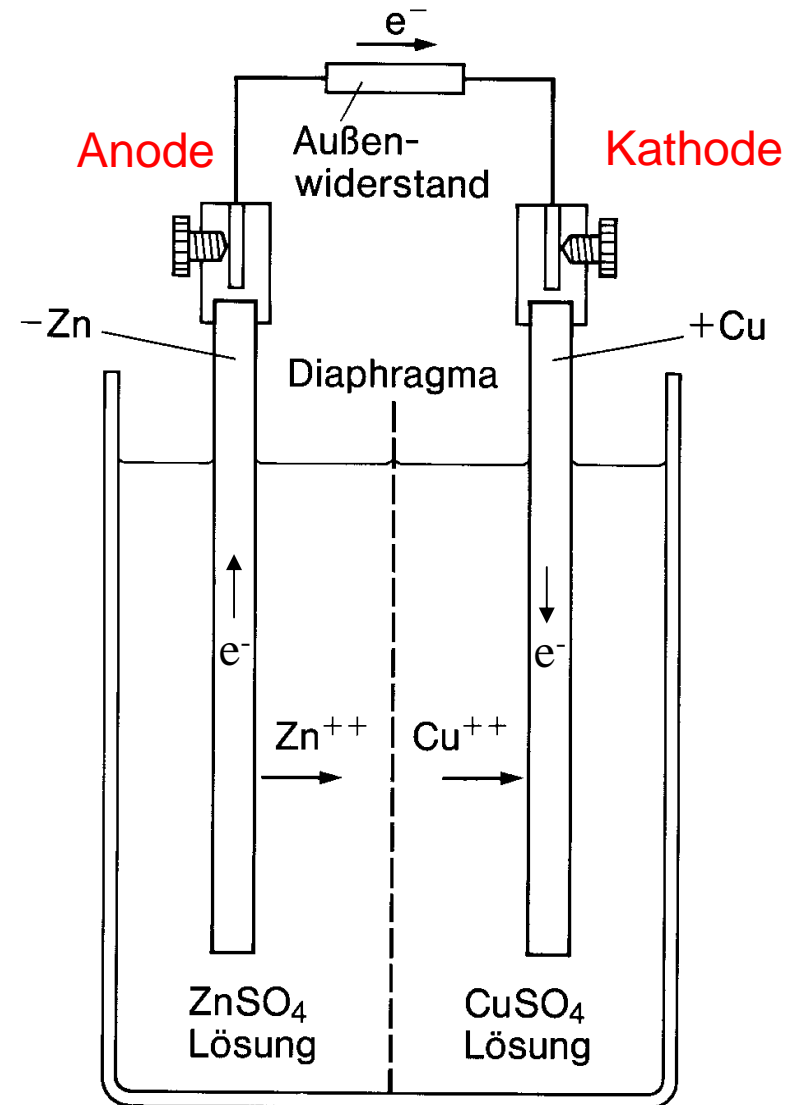
- Gesamtreaktion:



- Elektronen fließen über einen äußeren Leiter von der Anode zur Kathode.
- Die Wanderung der Ionen in der Lösung (Elektrolyt) schließt den Stromkreis.

# Daniell-Element

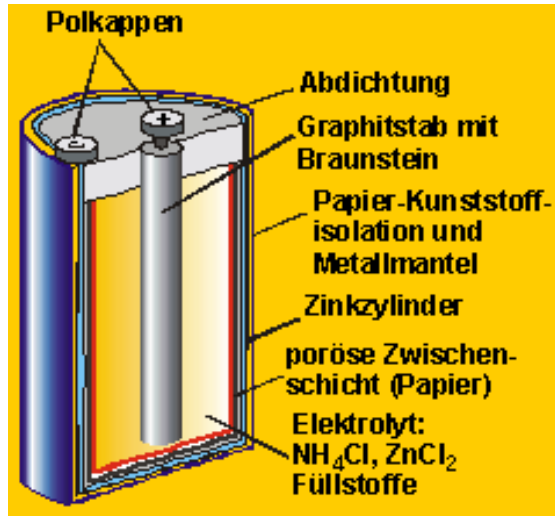
(äußere Elektronenflußrichtung)



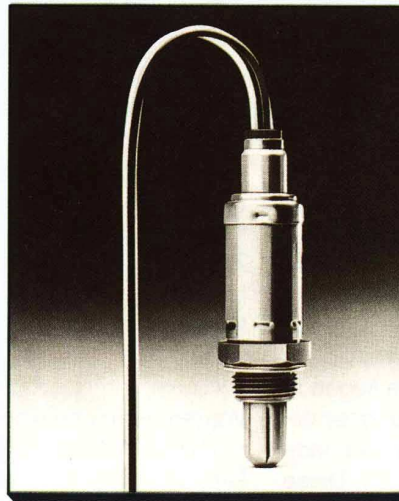
# Galvanische Zellen

Batterien und Akkumulatoren

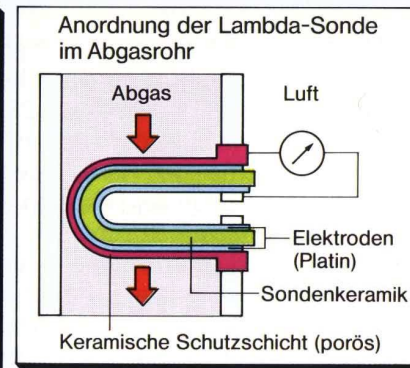
Konzentrationselemente und Sensoren



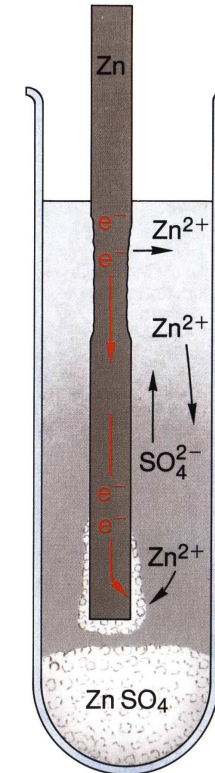
Sauerstoffmessung – Lambda-Sonde  
 (z.B. zur Abgasregelung beim Einsatz von Dreizeuge-Autoabgaskatalysatoren)



Lambda-Sonde



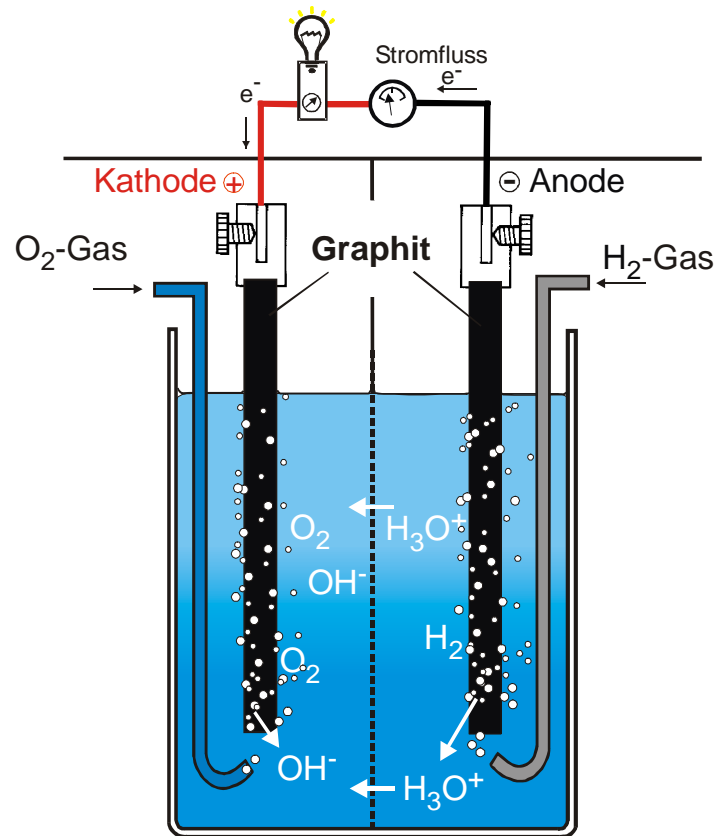
Die mikroporöse Platinschicht (Elektrode) auf der Sondenkeramik ( $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ermöglicht die Messung der Sonden-spannung, die durch den Sauerstoffkonzentrationsgradienten zwischen Abgas und Luft entsteht.



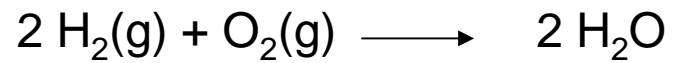
Galvanische Zellen werden

- zur Untersuchung von Redoxreaktionen,
- zur Messung von Konzentrationen (Sensoren: z. B.: pH-Meter, Lambda-Sonde),
- als Batterien und Akkumulatoren verwendet.

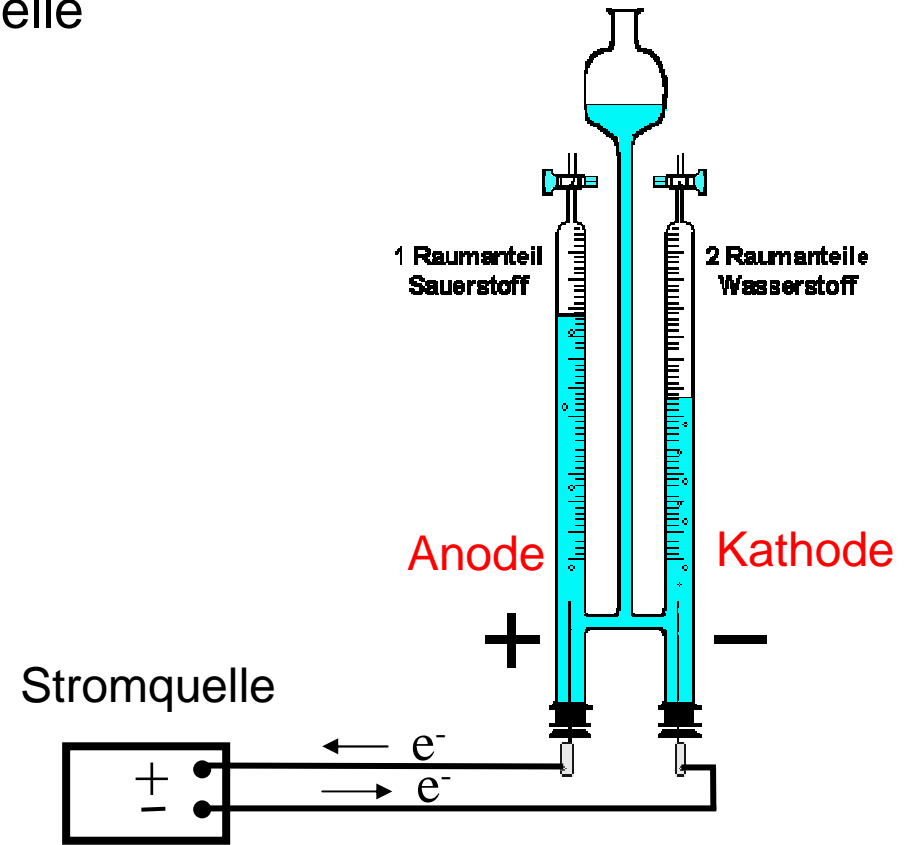
# Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle



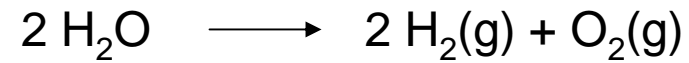
Galvanisches Element



Elektronen fließen vom unedleren zum edleren Halbelement

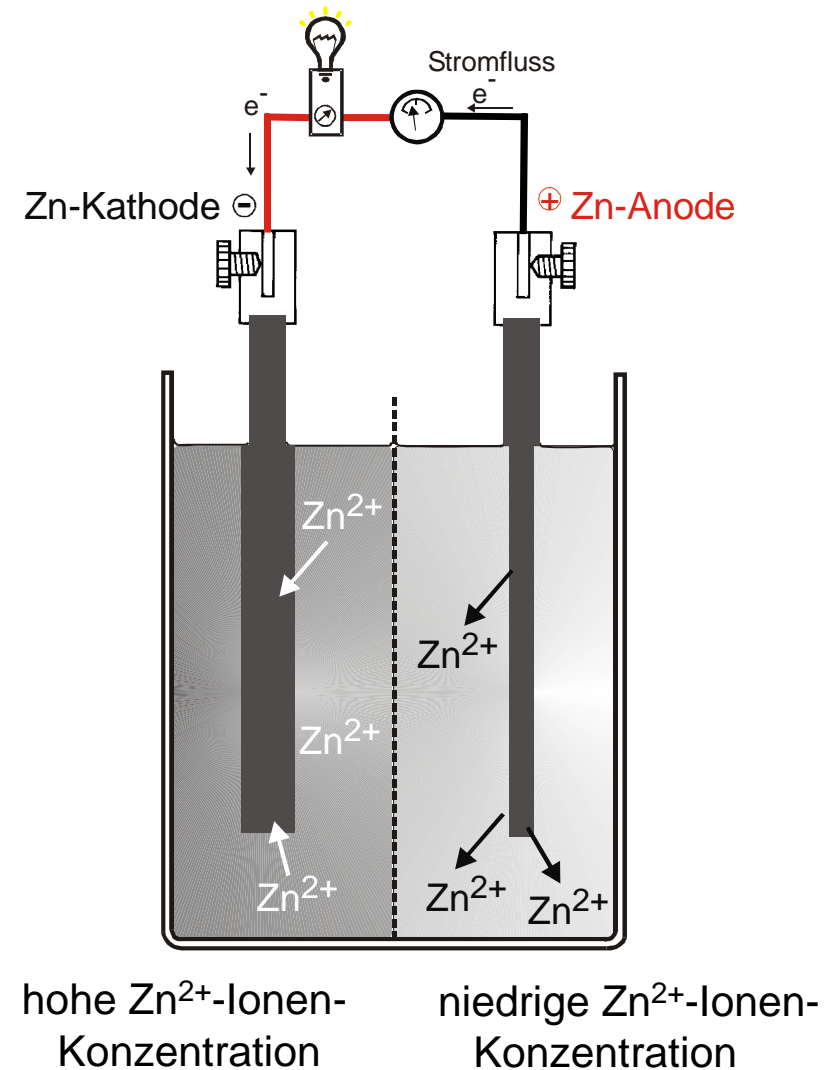
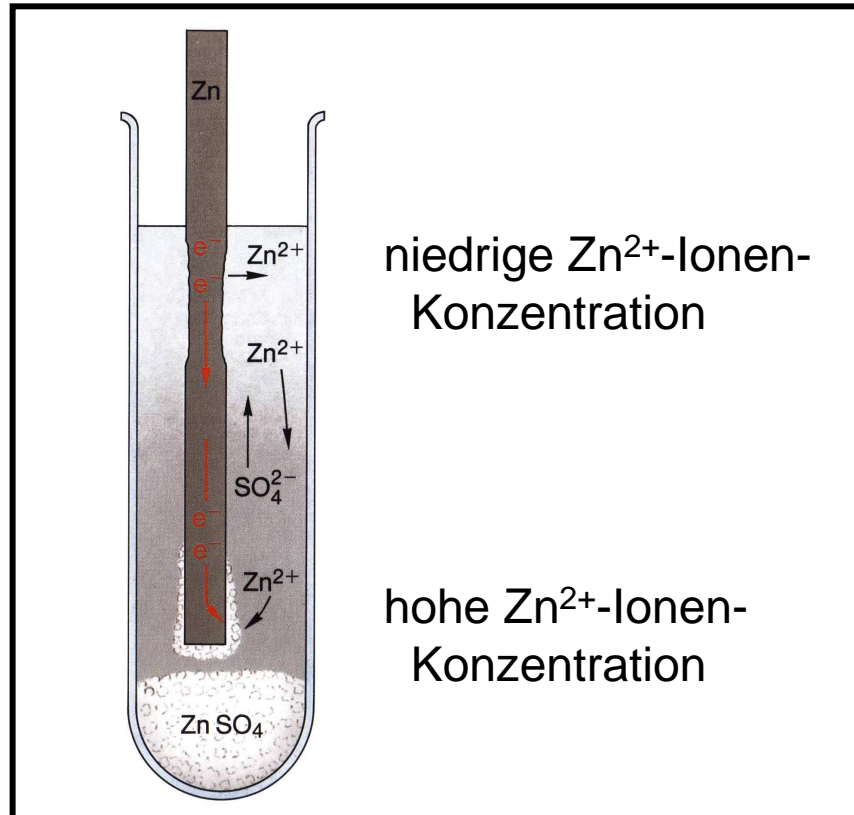


Elektrolyse-Zelle



Elektronen fließen vom edleren zum unedleren Halbelement

# Konzentrationselemente



## Konzentrationselemente

- streben einen Konzentrationsausgleich an;
- Die Spannung zwischen den Elektroden ist ein Maß für die Konzentrations-Differenz der redoxaktiven Spezies in den Halbelementen.
- Messprinzip von elektrochemischen Sensoren (stromlose Messung).

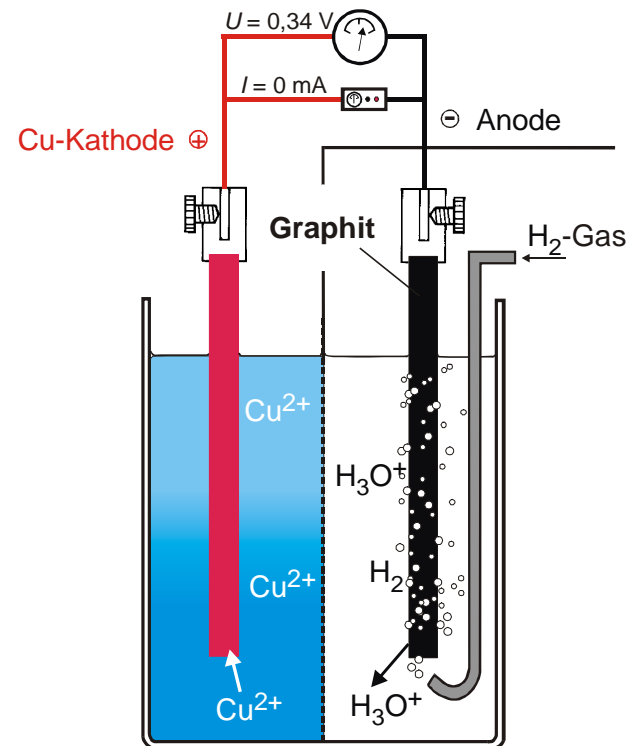
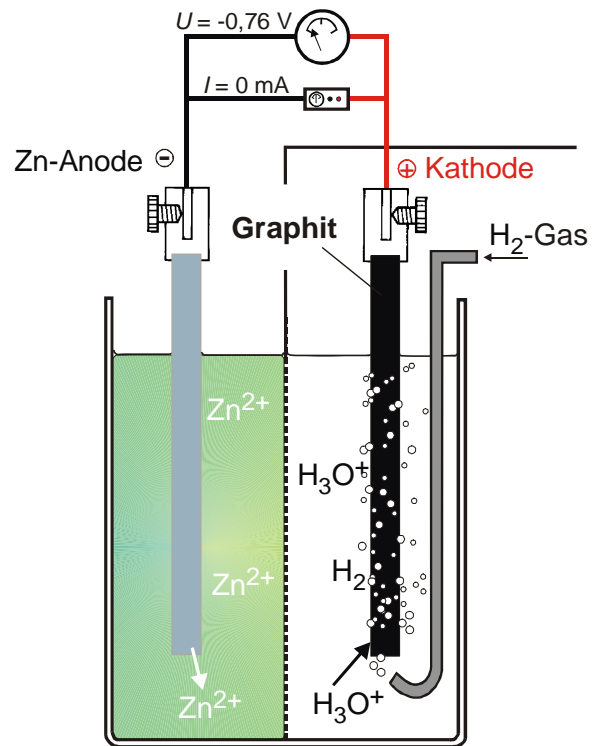
# Spannungsreihe

Unedle Metalle  
werden oxidiert

edle Metallionen  
werden reduziert



... Zn Fe Pb H<sub>2</sub> Cu<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup> Ag<sup>+</sup> ...



Stromlos unter Standardbedingungen gemessene Spannung eines Redoxpaares gegenüber einer Referenz-Halbzelle (Normalwasserstoff-Halbelement)

## Standardpotentiale einiger Metall- und Nichtmetall-Redoxpaare

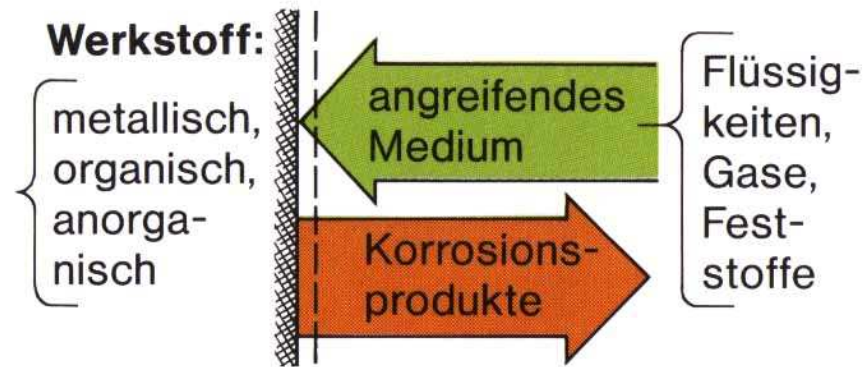
Elektrode	$\frac{E^\circ_H}{\text{Volt}}$	Elektrode	$\frac{E^\circ_H}{\text{Volt}}$
Mg/Mg <sup>2+</sup>	-2,36	H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	± 0,000
Al/Al <sup>2+</sup>	-1,66	Cu/Cu <sup>2+</sup>	+ 0,345
Zn/Zn <sup>2+</sup>	-0,762	O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	+ 0,402
Fe/Fe <sup>2+</sup>	-0,440	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>	+ 0,771
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0,236	Ag/Ag <sup>+</sup>	+ 0,800
Sn/Sn <sup>2+</sup>	-0,141	Hg/Hg <sup>2+</sup>	+ 0,861
Pb/Pb <sup>2+</sup>	-0,126	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	+ 1,359
		Au/Au <sup>3+</sup>	+ 1,500

- Das Standardpotential von O<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> in saurer Lösung beträgt 1,23 V.
- Die Potentiale von H<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und O<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> sind abhängig vom pH-Wert.

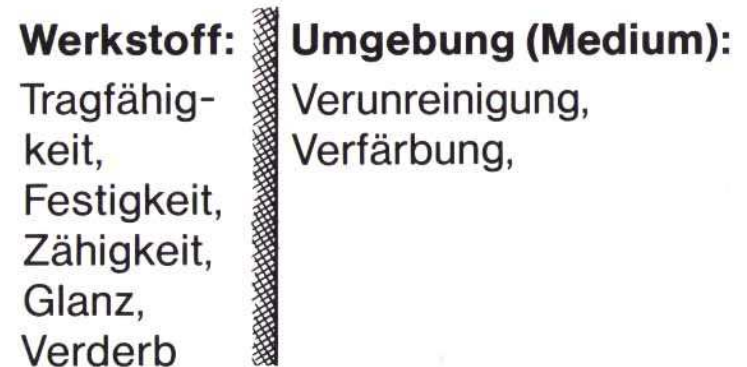
## Zusammenfassung: Einsatz von elektrochemischen Zellen

- Redoxreaktionen lassen sich in einer elektrochemischen Zelle kontrolliert durchführen (siehe z. B. Knallgasreaktion);
- Das Oxidations- bzw. Reduktionsvermögen von Ionen oder Molekülen lässt sich in einer elektrochemischen Zelle quantitativ messen (Spannungsreihe);
- Die Spannung zwischen Anode und Kathode eines elektrochemischen Elements erlaubt eine sehr genaue Messung der Konzentration einer redox-aktiven Spezies in der Lösung.  
Messprinzip von elektrochemischen Sensoren, wie z. B. das pH-Meter oder die Lambda-Sonde (Messung der O<sub>2</sub>-Konzentration im KFz-Abgas);
- Die freiwerdende Reaktionsenergie von exothermen Reaktionen lässt sich in elektrochemischen Zellen in nutzbare elektrische Energie umwandeln.  
Anwendung in Batterien, Akkumulatoren und in Brennstoffzellen.

**Korrosion** = Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung, die zu Veränderungen der Eigenschaften führt



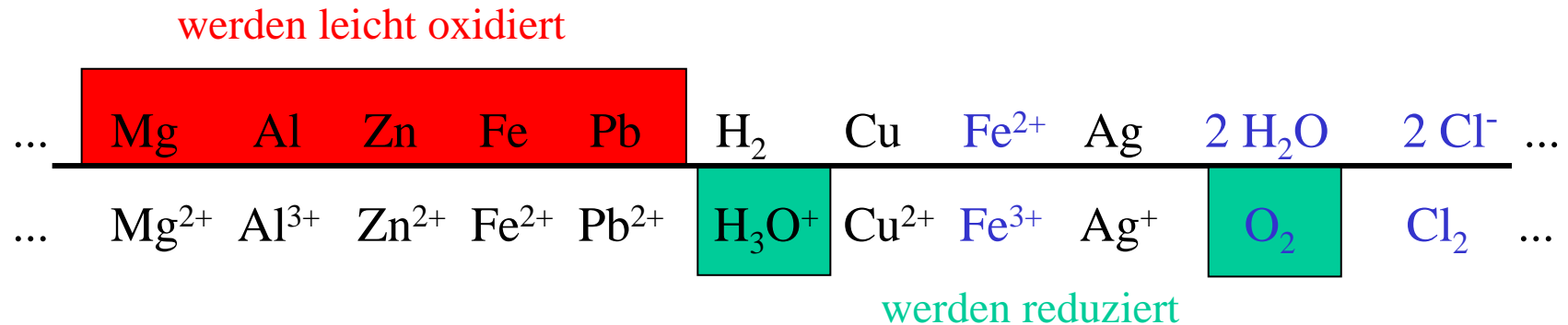
**Korrosionsschäden** = Beeinträchtigungen des Werkstoffes und der Umgebung



Wirksamer Korrosionsschutz setzt Kenntnisse über die chemischen und elektrochemischen Vorgänge der Korrosion voraus.

# Grundlagen der Korrosion von Metallen

- Die Korrosion von metallischen Werkstoffen beruht auf einer chemischen Oxidation dieser Metalle unter Bildung von Metallkationen;
- Die meisten im Baubereich verwendeten Metalle zählen - mit Ausnahme von z. B. Kupfer - zu den unedlen, d. h. leicht zu oxidierenden Metallen:



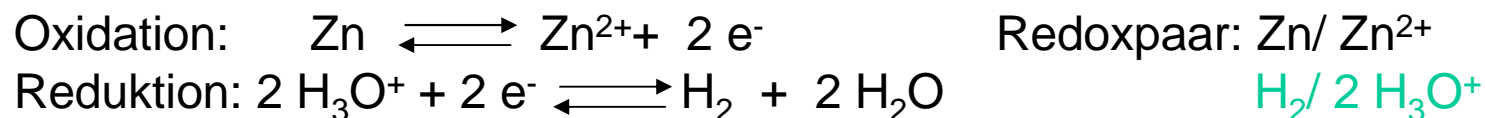
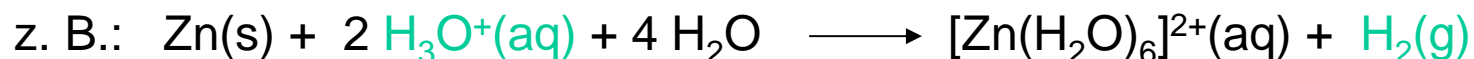
- Als Oxidationsmittel von unedlen Metallen treten an feuchter Luft bevorzugt Luftsauerstoff ( $O_2$ , Sauerstoffkorrosion), seltener auch Säuren ( $H_3O^+$ -Ionen, Säurekorrosion) auf.
- Korrosion von metallischen Werkstoffen ist ein elektrochemischer Vorgang.

## Korrosionsreaktionen von unedlen Metallen an feuchter Luft

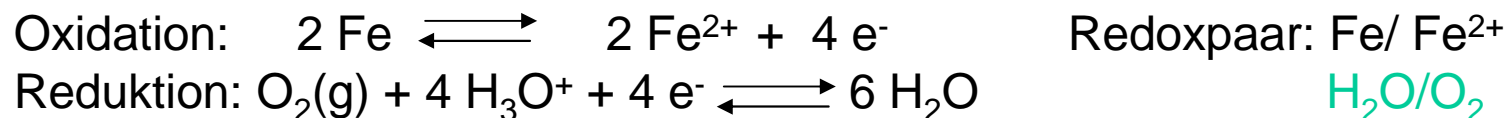
Metall  
wird  
oxidiert

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>  
oder O<sub>2</sub>  
werden  
reduziert

- **Säure-Korrosion: Korrosion unter Wasserstoff-Entwicklung:**



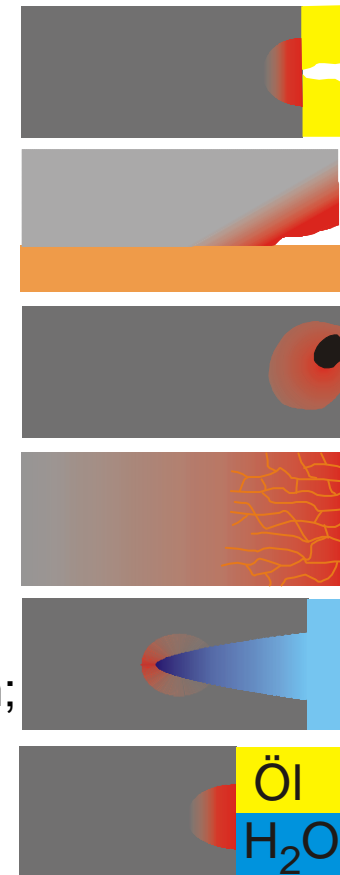
- **Sauerstoff-Korrosion: Korrosion unter Verbrauch von Sauerstoff:**



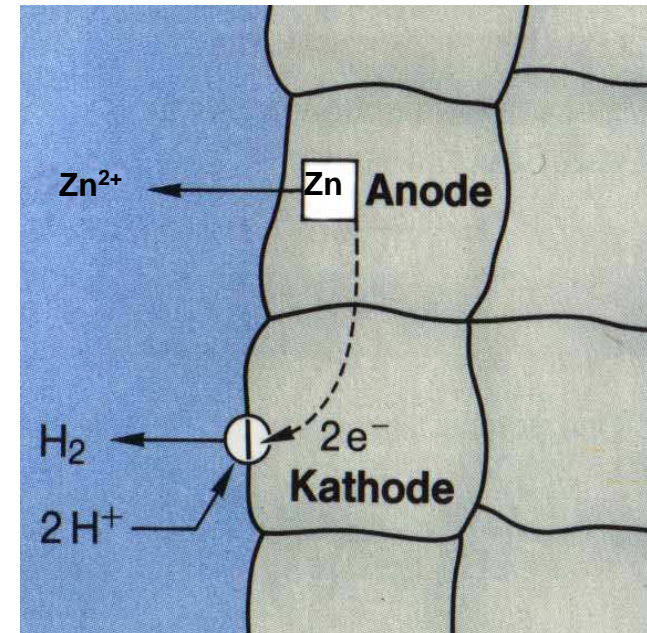
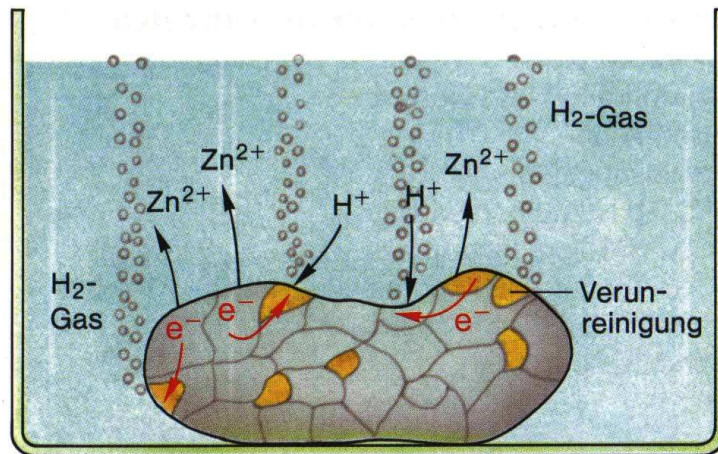
# Korrosionsursachen

Beispiele für die Bildung von Korrosionselementen als Ursache einer lokal begrenzten Korrosion

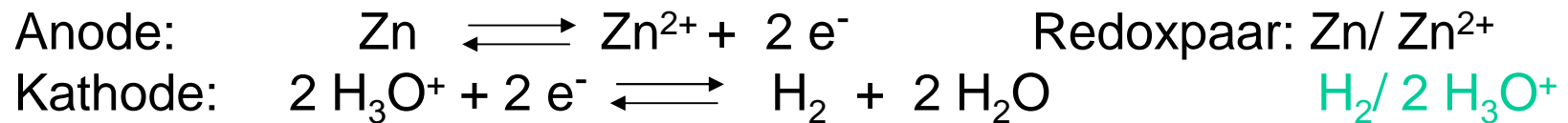
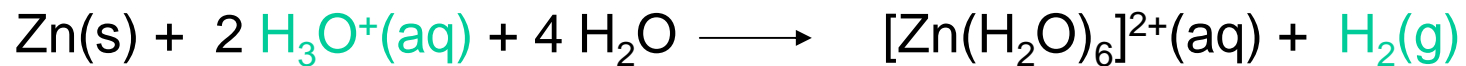
- lokale Zerstörung von Passiv- oder Deckschichten (Anode: freigelegtes Metall; Kathode: intakte Oberfläche);
- Kontakt unterschiedlicher Metalle (Kontaktkorrosion) (Anode: unedles Metall; Kathode: edles Metall);
- Inhomogenität an der Oberfläche oder im Gefüge (Lochkorrosion);
- Konzentrationsunterschiede von Sauerstoff oder Salzen, pH-Unterschiede, Phasengrenzen im angrenzenden Medium;
- Spannungsriß- oder Schwingungsrissskorrosion (nicht dargestellt).



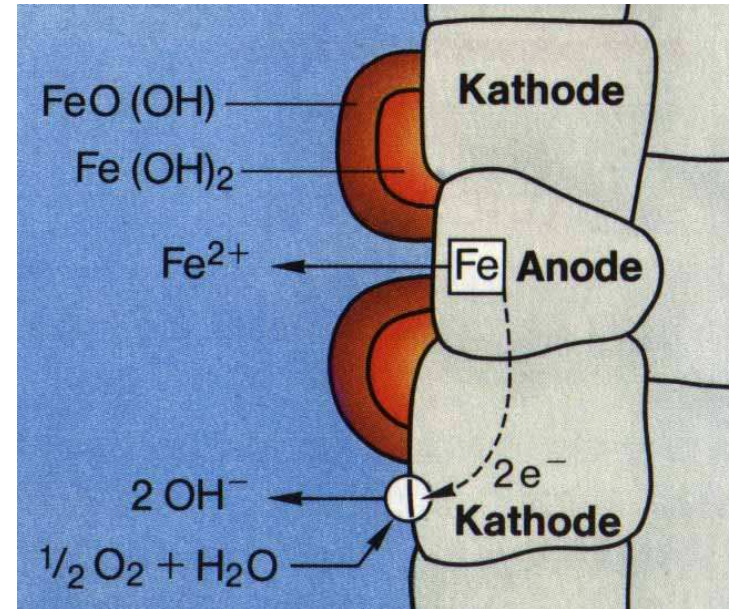
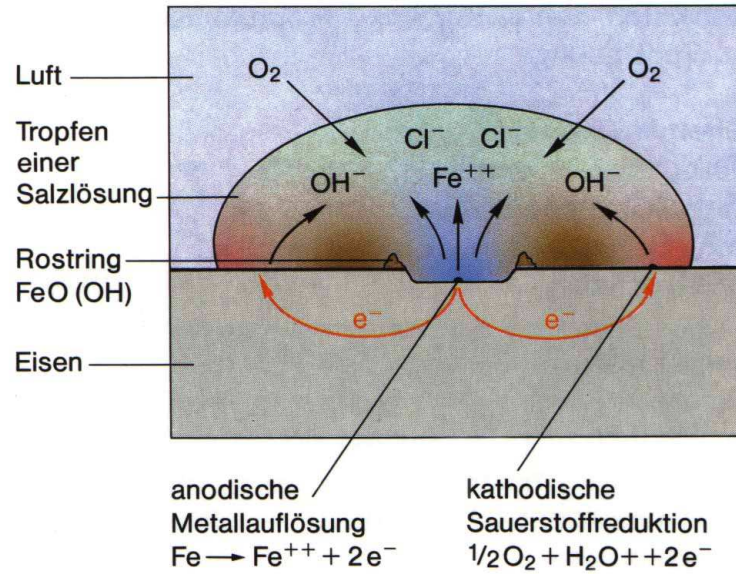
## Säurekorrosion von Zink



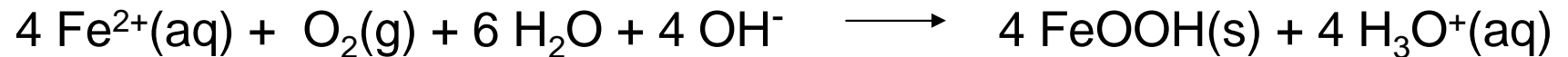
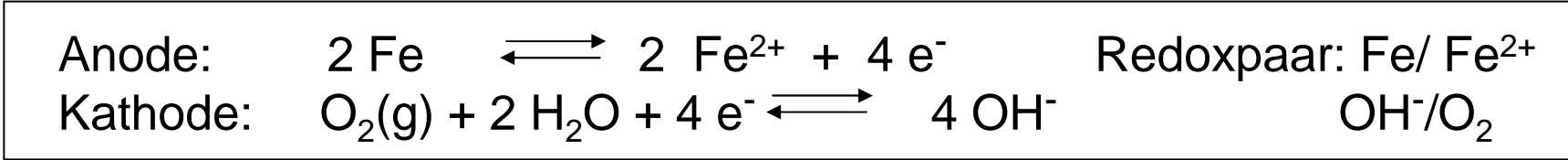
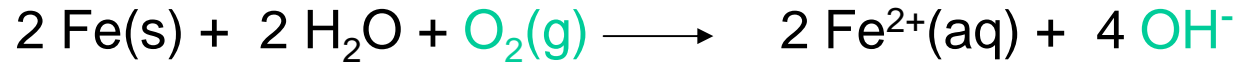
- **Korrosion unter Wasserstoff-Entwicklung (Säure-Korrosion):**



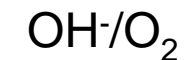
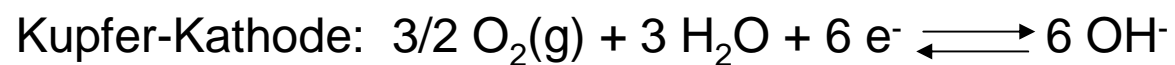
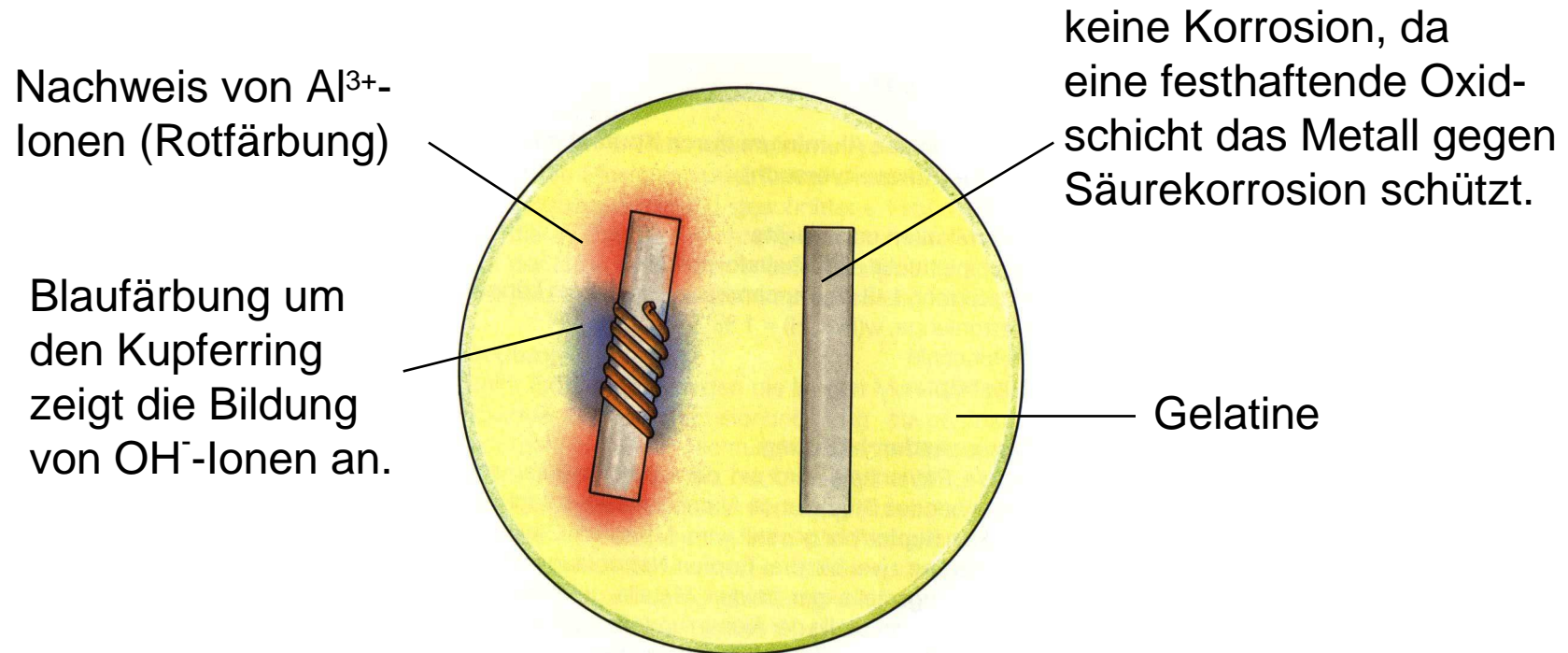
# Sauerstoffkorrosion von Eisen



- **Korrosion unter Verbrauch von Sauerstoff (Sauerstoff-Korrosion):**

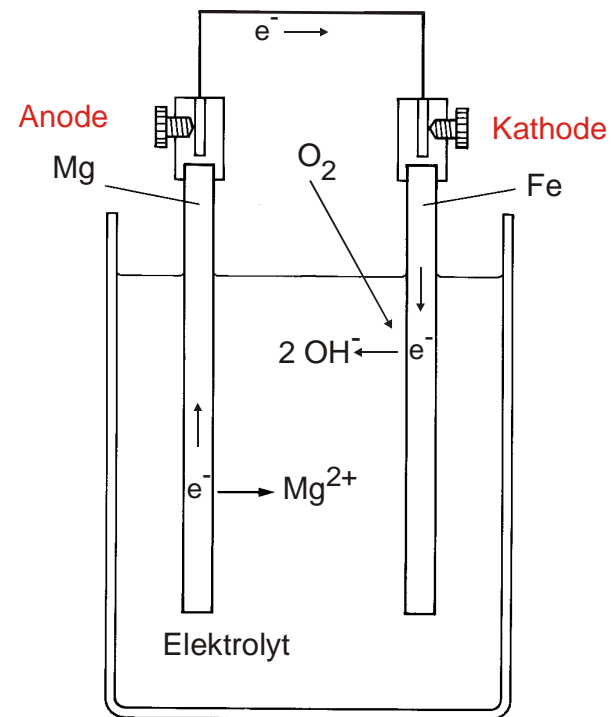
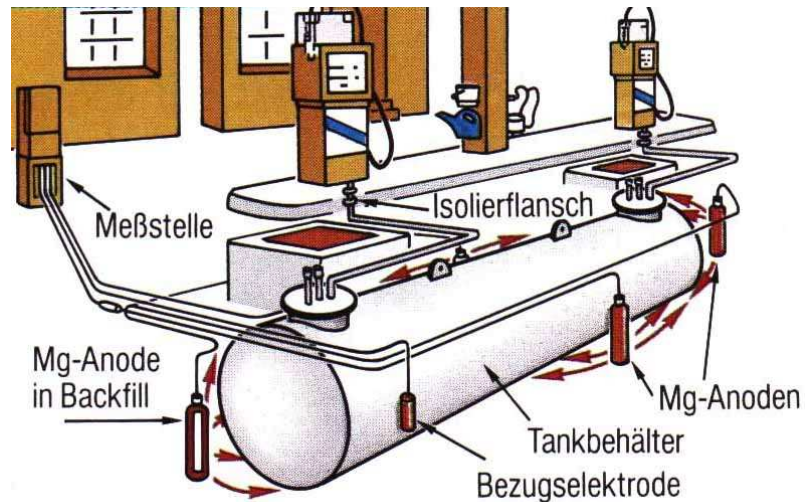


## Korrosion von Aluminium in Kontakt zu edleren Metallen (Kontaktkorrosion)



# Elektrochemischer Korrosionsschutz (Kathodischer Korrosionsschutz)

Zum Schutz von Eisenkonstruktionen im Erdreich werden diese häufig mit Elektroden aus unedlerem Magnesium (Opfer-Anoden) verbunden.

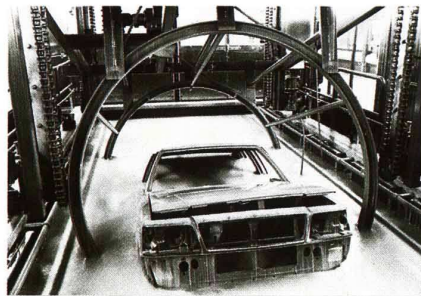


Das unedlere Metall Mg wird leichter oxidiert als das zu schützende Eisen.

An der Kathode wird  $O_2$ -Gas reduziert.

# Korrosionsschutz durch Beschichtung

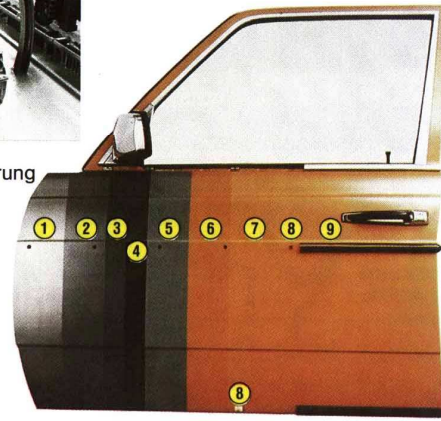
Beispiele:



Elektro-Tauchlackierung

Schichtaufbau an einer Autotür

- 1 Blechoberfläche
- 2 Phosphatierung
- 3 Elektro-Tauchgrundierung
- 4 Steinschlag-Zwischengrund
- 5 Grundlack
- 6 Vorlack
- 7 Decklack
- 8 zum Befestigen der Zierleisten
- 9 Zierleisten (polierter Chromstahl in Kunststoff eingelegt)



Härtende Beschichtung aus Kunstharzen



Metallischer Überzug aus Zink  
(Feuerverzinkung)