K.-H. Tostmann

Korrosionsschutz

in Theorie und Praxis

Korrosionsschutz

in Theorie und Praxis

Karl-Helmut Tostmann

1. Auflage mit 223 Abbildungen
und 27 Tabellen

LEUZE VERLAG

Fachverlag für
Oberflächentechnik – Galvanotechnik
Produktion von Leiterplatten und Systemen

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung und der Veranstaltung einer fremdsprachlichen Ausgabe, sind den Inhabern der Verlagsrechte vorbehalten.

Der Nachdruck, auch auszugsweise, ist verboten. Dieses Werk darf auch nicht in Teilen ohne schriftliche Einwilligung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren), reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Printed in Germany · Imprimé en Allemagne

2017

ISBN 978-3-87480-301-4

EUGEN G. LEUZE VERLAG KG · D-88348 BAD SAULGAU

Gesamtherstellung: Eugen G. Leuze Verlag KG, D-88348 Bad Saulgau
Druck: Werbedruck GmbH Horst Schreckhase, D-34286 Spangenberg

Vorwort

Bis in die Mitte der 90er Jahre fand in Deutschland eine intensive Forschungsförderung auf dem Gebiet der Korrosion statt. Die Ergebnisse fanden Eingang in vielen Monografien und Berichten. Danach gab es nur noch vereinzelt Publikationen auf diesem Gebiet. Vor allem fehlt es an einer umfassenden modernen Darstellung des Korrosionswissens. Diese Lücke soll das vorliegende Buch schließen.

Das Buch wendet sich an Ingenieure des Maschinenbaus und der Apparatetechnik und deren verwandte Gebiete. Für den Fachmann in der Praxis genügt es nicht, Rezepte für den Korrosionsschutz zu erhalten. Er muss auch verstehen, wie Schäden entstehen und welche Einflussgrößen dabei eine Rolle spielen.

In diesem Buch werden in prägnanter Form die Grundlagen der Korrosion dargelegt. Darauf aufbauend werden Kriterien für Werkstoffwahl und die Beurteilung von äußeren Einflüssen behandelt. Aus diesen Kenntnissen kann der Fachmann Schutzmaßnahmen und Vermeidungsstrategien ableiten.

Auch wenn die Versuchung groß ist, nur einen engen Teilaspekt eines Korrosionsproblems zu diskutieren, ist eine Vertiefung in die Materie empfehlenswert, da bei der Komplexität der Korrosionsprobleme es nicht genügt, nur eine kurzzeitige Lösung zu finden.

Die vornehmste Aufgabe eines Ingenieurs ist es, Schäden zu vermeiden und ein technisches Objekt sicher zu machen.

Das Buch wendet sich an den Praktiker im Betrieb und an angehende Ingenieure in der Ausbildung.

Aalen, im Frühjahr 2017
Prof. Dr.-Ing. Karl-Helmut Tostmann

1 Wirtschaftliche und technische Aspekte der Korrosion

1.1 Qualitätssicherung durch Korrosionsschutz

Der Markterfolg eines Produktes hängt neben einem wettbewerbsfähigen Preis von der Produktqualität ab. Maßnahmen zur Sicherstellung einer hohen Produktqualität werden unter dem Begriff „Qualitätssicherung“ zusammengefasst. Die Qualität eines Produktes ist somit eine zugesicherte Eigenschaft. Um Qualität zu sichern, wurden in der DIN EN ISO 9000 Normen zum Qualitätsmanagement für die Industrie festgelegt. Mit der Umsetzung der neuen Normen sind die Anforderungen an die Zuverlässigkeit und Sicherheit von Bauteilen und komplexen technischen Einheiten zunehmend gestiegen.

Treten an einem Produkt Mängel oder Schäden durch vorzeitige Abnutzung oder Korrosion ein, so wird dies als Beeinträchtigung der Qualität gesehen. Um die Anforderungen der Qualitätssicherung bei Produkten auch hinsichtlich der „Werkstoff- oder Bauteilbeständigkeit“ zu erfüllen, müssen Aspekte der Korrosion und Korrosionsbeständigkeit ebenfalls in ein Qualitätssicherungssystem einbezogen werden. Während der betrieblichen Nutzung von Bauteilen, Konstruktionen und Anlagen sind im Rahmen der Überwachung, Wartung und Instandsetzung ganz besonders die Gesichtspunkte der Zuverlässigkeit und damit des Korrosionsschutzes als wichtige ingenieurtechnische Faktoren zu berücksichtigen.

Mängel und Fehler, die zu Korrosionsschäden führen können, müssen auf dem Weg von der Planung, über die Fertigung bis zum technischen Produkt frühzeitig erkannt und bewertet werden. Danach sind Strategien zur Korrosionsvermeidung zu planen. In vielen Fällen kann die Korrosionsprüfung für die Beurteilung von Maßnahmen zum Korrosionsschutz herangezogen werden. Korrosionsprüfung ist Qualitätskontrolle.

1.2 Bauteilsicherheit und Korrosionsschutz

Korrosionsbeständige Maschinen, Fahrzeuge und Bauten sind ein Beitrag zur technischen Sicherheit allgemein. Korrosionsbeständige Anlagen sind auch ein Beitrag zur Unfallverhütung und Arbeitssicherheit.

Dabei sind folgende Kriterien wichtig:

- Erhöhung der Sicherheit von Personen und Umwelt (z. B. durch Schutzmaßnahmen, bei Verkehrsmitteln, insbesondere aber bei Transportsystemen für gefährliche Stoffe oder bei Drucksystemen).
- Erhöhung der Betriebszuverlässigkeit von Anlagen und Komponenten besonders in der chemischen Industrie, der Energie- oder Nukleartechnik, im Umgang mit Erdöl und Erdgas.
- Erhalten der Qualität und Reinheit von Produkten in der Lebensmitteltechnik und Pharmazeutik und Trinkwasserversorgung (z. B. bei Gefahren durch Kontamination mit Korrosionsprodukten).

Die ständige Überprüfung von Gefährdungspotentialen und Sicherheitsrisiken und die zunehmenden Anforderungen an die Zuverlässigkeit und Sicherheit technischer Systeme berühren immer auch Korrosionsfragen.

1.3 Korrosionsschutz ist aktiver Umweltschutz

Der Ingenieur muss sich heute stärker als je mit nichttechnischen Randbedingungen seines Handelns befassen, z. B. auch mit den Folgen von Werkstoff- oder Bauteilversagen für Mensch und Umwelt. Es gilt nicht mehr die „technisch beste Lösung“, sondern die verantwortbare Lösung [1.1]. Unsere Rohstoffe und Energieträger sind nur begrenzt verfügbar. Es liegt daher in der Verantwortung des Ingenieurs, haushälterisch mit unseren natürlichen Ressourcen umzugehen. Produkte und Anlagen mit langer Nutzungszeit verringern den Verbrauch an Material und Energie. Korrosionsschutz macht Anlagen und Bauteile nicht nur sicher, sondern auch nachhaltig nutzbar.

Korrosionsschutz wirkt „konservativ“. Bei der Diskussion um praktizierten Umweltschutz wird auf den Nutzen von Wertstoffrecycling hingewiesen. Recycling kann aber unsere künftigen Umweltprobleme nicht lösen. Durch ständiges Wiederaufarbeiten von Werkstoffen akkumulieren störende Verunreinigungen, deren Beseitigung unmöglich wird oder unvertretbar aufwendig.

Vor dem Recycling steht daher die lange Nutzung von technischen Produkten und Anlagen. Lang nutzbare Komponenten erfordern Verschleiß- und Korrosionsschutz. Eine Forschungsgruppe in der Schweiz hat ein Szenario der langlebigen Produkte entwickelt. Diese Produkte entstehen mit intelligenter Technik und höherem personellen Arbeitsaufwand (Reparatur vor Recycling, Recycling vor Verwerfen). Es wird in der Studie angemerkt, dass mit erhöhtem Aufwand bei der Instandsetzung und Wartung der Erhalt regionaler Arbeitsplätze begünstigt wird. Wie allgemein bei modernen technologischen Analysen ergibt sich hier eine sozioökonomisch Komponente. Korrosionsschutz hat eine hohe technische Akzeptanz, da er nicht den Verbrauch anschürt, sondern den Werterhalt fördert.

1.4 Korrosionsschutz und Wirtschaftlichkeit

Kosten für Verluste durch Korrosion und solche für Maßnahmen des Korrosionsschutzes sind schwer zu ermitteln. Geschätzt wird, dass in Deutschland jährlich etwa 30 Mrd. € durch Korrosion verloren gehen. Ein Teil dieser Kosten könnte durch intensivere Nutzung der vorhandene Kenntnisse und Erfahrungen über Strategien der Korrosionsvermeidung eingespart werden. Sieht man die Maßnahmen zur Korrosionsvermeidung unter dem Gesichtspunkt der Qualitätssicherung oder besser als Teilaspekt dieses Gebietes, fällt die wirtschaftliche Betrachtung leichter. Die Aufwendungen in der deutschen Industrie zur Produktqualität einschließlich Korrosionssicherheit sind ganz erheblich: im Maschinenbau werden jährlich mehr als 4 Mrd. € für qualitätssichernde Maßnahmen aufgewendet. Dies sind rund 4 % des Umsatzes, was etwa der durchschnittlichen Umsatzrendite entspricht. In der Automobilindustrie werden mindestens 2 % des Umsatzes für Qualitätssicherungs- und Korrosionsschutzmaßnahmen allein in der Produktion aufgewendet. Dazu kommen die Aufwendungen der Zulieferindustrie. Wegen des hohen Zulieferanteils dürften zu diesen Kosten weitere 3 % zu den Gesamtherstellkosten hinzukommen.

Üblicherweise werden unter den Aufwendungen für die Qualitätssicherung nur konkrete Maßnahmen zur Fehlerverhütung, zur Durchführung von Mess- und Prüfmaßnahmen sowie zur Behebung von Fehler- und Fehlerfolgeproblemen, z. B. Ausschuss, Nacharbeit, Reklamationen berücksichtigt. Würden auch noch die Kosten für konstruktive Nachbesserungen und reklamationsbedingte Änderungen berücksichtigt, lägen die Aufwendungen für die Qualitätssicherung noch wesentlich höher. Schätzungen ergeben etwa 8 bis 12 % Qualitätskosten vom Umsatz für den Maschinenbau und die Automobilindustrie.

Trotz dieser erheblichen Kosten haben Erhebungen im Maschinenwesen gezeigt, dass nur etwa 10 % der Aufwendungen zur Qualitätssicherung für präventive Maßnahmen der Fehlervermeidung anfallen, dagegen etwa 40 % Mess- und Prüfmaßnahmen und der Rest für

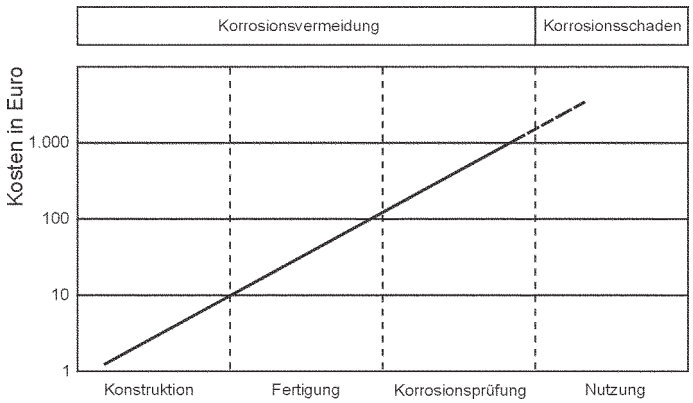

Abb. 1.1: Der Aufwand für Maßnahmen der Qualitätssicherung und Korrosionsvermeidung wächst mit fortschreitendem Produktweg

Fehlerfolgekosten zu veranschlagen sind. Nur in wenigen Unternehmen erfolgt eine detaillierte Fehler- oder Schadensanalyse [1.2]. Auch Korrosionsschutz beginnt schon bei der Planung am Rechner. Wie aus *Abbildung 1.1* ersichtlich, kann eine exponentielle Kostensteigerung bei den Strategien der Korrosionsvermeidung oder frühzeitigen und produktionsbegleitenden Fehlerverhütung angenommen werden. Die Kosten für vorzeitige Abnutzung durch Korrosion sind in den verschiedenen Industriebereichen Folgende [1.3]:

- Auto, Bahn, Flugzeuge 8 Mrd. €
- Meerestechnik, Schiffe 7 Mrd. €
- Hoch- und Tiefbau 5 Mrd. €
- Chemie- und Petroindustrie 4 Mrd. €
- Maschinenbau 3 Mrd. €
- Energieversorgung 1,5 Mrd. €

Ein großer Teil dieser Kosten kann durch richtig angewandte Maßnahmen des Korrosionsschutzes oder vielfach allein durch bessere Nutzung von vorhandenem Wissen eingespart werden. Korrosionsschutz soll Schäden und Verluste durch Korrosion vermeiden. Korrosionsschutz ist nur dann wirtschaftlich, wenn der dafür notwendige finanzielle Aufwand geringer ist als die durch Korrosionsschäden zu erwartenden Kosten. Neben dieser rein wirtschaftlichen Betrachtung sind jedoch die oben genannten Aspekte der Sicherheit und Qualität zu berücksichtigen.

1.5 Tendenzen der Zukunft

1.5.1 Neue Technologien – neue Korrosionsprobleme

Definierte mechanische Eigenschaften, Verarbeitbarkeit, Korrosionsbeständigkeit und Wirtschaftlichkeit sind die bestimmenden Faktoren für Werkstoffwahl und -einsatz. Dies gilt nicht nur bei neuen Technologien, wie Energietechnik, Elektronik und Medizintechnik, sondern auch für alle konventionellen Anwendungen. Werkstoff- und Korrosionsprobleme werden in den verschiedenen Industriebereichen unterschiedlich bewertet. In der Raumfahrttechnik und Elektronik dominieren reine Werkstoffprobleme, da in diesen Anwendungsgebieten selten korrosive Medien wirksam sind. In der Luftfahrttechnik spielen dagegen Korrosionsfragen eine ähnlich wichtige Rolle wie in der Fahrzeugtechnik. Im Luftfahrtwesen sind aber noch im Besonderen schwingungs- und dehnungsinduzierte Bauteilbelastungen zu berücksichtigen. Die höchsten korrosiven und mechanischen Beanspruchungen treten bei Start und Landung und beim oft langen Rollen auf dem Boden auf.

Eine besonders wichtige Rolle spielen Korrosionsfragen in der Verfahrenstechnik (Chemie, Pharmazeutik, Lebensmitteltechnik, Umwelt- und Entsorgungstechnik, Biotechnik

3 Metallauflösung

3.1 Das Strom-Potential-Diagramm von Eisen in Wasser

An einem schematischen Strom-Potential-Diagramm wie *Abbildung 3.1* für die Korrosion von Eisen in belüftetem Wasser soll auf die Einflussgrößen des Korrosionssystems näher eingegangen werden [3.2]. Die unterbrochene Kurvenlinie im anodischen Strombereich gilt für die Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeit der Eisenauflösung. Die komplementäre Kurve im kathodischen Strombereich gilt für die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion. Mit ansteigendem Potential nimmt die Geschwindigkeit der anodischen Reaktion zu und die der kathodischen Reaktion ab. Beide Teilstrom-Potential-Kurven lassen sich durch Addition zur Summenstrom-Potential-Kurve (durchgehende Linie) überlagern, die der elektrischen Kennlinie des Systems Eisen in wässriger, belüfteter Lösung entspricht. Die Abszissenschnittpunkte der Teilstrom-Potential-Kurven entsprechen den

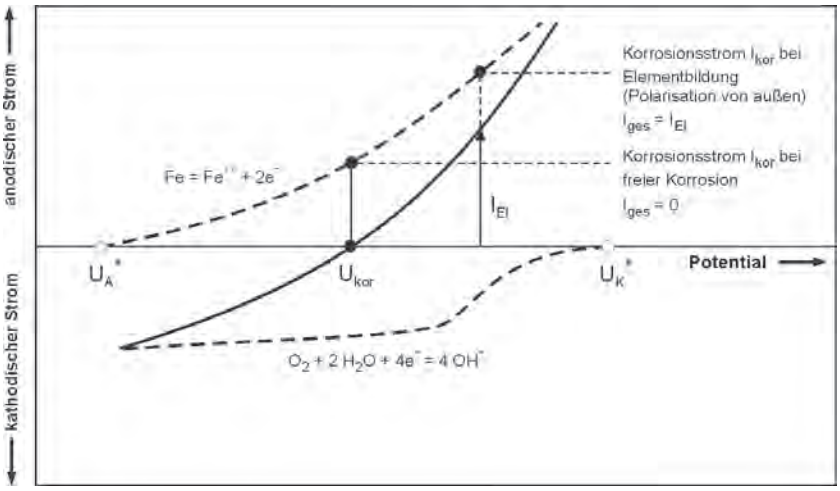

Abb. 3.1: Polarisationsdiagramm für die Korrosion von Eisen in belüftetem Wasser. Der begrenzte Sauerstoffzutritt bewirkt einen kathodischen Grenzstrom

Gleichgewichtspotentialen, die nach der Nernst'schen Potentialgleichung errechnet werden können:

$$U^*_A = (U°_{Fe} - B \cdot \lg K_W) + \frac{B}{2} \cdot \lg L - B \cdot pH \qquad <3.1>$$

$$U^*_K = (U°_{O_2} - B \cdot \lg K_W) + \frac{B}{4} \cdot \lg P_{O_2} - B \cdot pH \qquad <3.2>$$

dabei ist:

$$B = \ln 10 \cdot \frac{R \cdot T}{F} = 2{,}303 \cdot \frac{R \cdot T}{F} = 0{,}059\ V$$

Beim Gleichgewichtspotential der anodischen Eisenauflösung muss berücksichtigt werden, dass als festes Reaktionsprodukt $Fe(OH)_2$ entstehen kann, so dass das Löslichkeitsprodukt

$$L = [c_{Fe^{++}}] \cdot [c^2_{OH^-}] \qquad <3.3>$$

und der pH der Lösung sowie die Dissoziationskonstante des Wassers

$$K_W = [c_{H^+}] \cdot [c_{OH^-}] \qquad <3.4>$$

die Potentialausbildung beeinflussen und in den *Gleichungen <3.1>* und *<3.2>* berücksichtigt werden müssen. Bei der kathodischen Teilreaktion beeinflusst auch der gelöste Sauerstoff im Wasser über den Sauerstoffpartialdruck in der Luft das Gleichgewichtspotential U^*_K. Man erkennt, dass das Standardpotential U° in beiden Gleichungen nur ein Term ist. Gleichgewichtspotentiale dürfen mit den in elektrochemischen Tabellen angegebenen Standardpotentialen auf keinen Fall ähnlich gesetzt werden. Der Abszissenschnittpunkt der Summenstrom-Potential-Kurve heißt Ruhepotential U_R und beschreibt den Zustand bei der sogenannten freien Korrosion beim Summenstrom Null. Das Ruhepotential liegt stets zwischen den beiden Gleichgewichtspotentialen und ist dabei je nach der Steilheit der Teilstrom-Potential-Kurven mehr in Nähe des einen oder des anderen Gleichgewichtspotenzials zu finden.

Das Gleichgewichtspotential der kathodischen Teilreaktion enthält als Variable auch den Partialdruck p_{O_2} des Sauerstoffs. In gut belüfteten Medien sind die kathodischen Stromdichten verhältnismäßig hoch. Das Ruhepotential wird dann zu positiveren Werten verschoben und ist weitgehend von den Eigenschaften der anodischen Teilreaktion unabhängig. Wie am Verlauf der kathodischen Teilkurve erkennbar, ist die Sauerstoffreduktion durch einen Grenzstrom gekennzeichnet, der durch den parallelen Verlauf der Teilstromkurve zur Abszisse dargestellt wird. Ursache für diese Strombegrenzung ist, dass nur soviel O_2 umgesetzt werden kann, wie zur Elektrode herandiffundiert. Die Korrosionsrate im hier beschriebenen System ist vom Sauerstofftransport zur Eisenoberfläche abhängig.

In unbelüftetem Wasser vermindert sich der Diffusionsgrenzstrom, so dass die Summenstrom-Potential-Kurve mit der anodischen Teilstrom-Potential-Kurve weitgehend zusammenfällt. Dann kann das Ruhepotential dem Gleichgewichtspotential der anodischen

Teilreaktion nahekommen. Positive Summenströme sind durch Kontakt der Elektrode mit elektropositiveren oder „edleren“ Metallen oder durch äußere positive Gleichströme (Streuströme) möglich. Es tritt anodische Stimulierung ein. In diesem Fall nimmt die Korrosionsrate zu, sie ist dem anodischen Korrosionsstrom I_{kor} proportional. Als Summenstrom wäre aber entsprechend *Abbildung 3.1* nur der Betrag I_{El} messbar, da ein Teil des fließenden anodischen Teilstroms durch den kathodische Teilstrom kompensiert wird.

Überlagert man dem System kathodische Ströme, z. B. durch Kontakt mit elektronegativeren Metallen oder aus einer äußeren Gleichstromquelle, so vermindert sich die Korrosionsrate; es entsteht kathodischer Schutz. Um die anodische Metallauflösung völlig zu unterdrücken, müsste das Schutzpotential kleiner als U^*_A sein. Der dabei fließende Schutzstrom ergibt sich aus dem kathodischen Teilstrom beim eingestellten Schutzpotential. Der Verlauf der anodischen Teilstrom-Potential-Kurve richtet sich danach, ob der Übergang der Fe^{++}-Ionen ins wässrige Medium gehemmt ist oder nicht. Dies wird wesentlich durch das Vorhandensein von Deckschichten bestimmt. Liegen diese vor, verläuft die anodische Teilstrom-Potential-Kurve verhältnismäßig flach und das Ruhepotential verlagert sich zu positiveren Werten.

3.2 Aktive Metallauflösung

Grenzt eine blanke, oxid- oder deckschichtfreie Metalloberfläche an eine Elektrolytlösung, können Metallionen direkt in die Lösung übergehen. Man spricht dann von aktiver Auflösung. Mit dem Durchtritt der Metallionen durch die Grenzfläche Metall/Elektrolyt ist der Abbau des Metallgitters und der Aufbau einer Hydrat- oder Komplexhülle um die Metallionen verknüpft. Diese Vorgänge können selbst wieder in mehreren Teilschritten ablaufen. Der Durchtritt der Metallkationen erfolgt dann schrittweise, wenn als Endprodukt mehrwertige Ionen entstehen. Die niederwertigen Zwischenprodukte bleiben in der Regel an der Metalloberfläche chemisorbiert. Beispiele für die erste Gruppe von Metallen sind Kupfer, Zink und Cadmium. Bei Eisen und Nickel treten zweiwertige Ionen direkt in den Elektrolyten über ohne dass sich einwertige Zwischenprodukte bilden.

Die Auflösung der Metalle wird auch durch die atomistische Struktur der kristallinen Metalloberfläche bestimmt. Auf einer polykristallinen Oberfläche gibt es Oberflächenatome mit unterschiedlicher Bindung an das Metallgitter. Die schwächer gebundenen Atome lösen sich leichter und damit rascher ab als die fester gebundenen. Verantwortlich hierfür ist die kristallografische Orientierung. *Tabelle 3.1* zeigt unterschiedliche Austausch-

Tab. 3.1: Austauschstromdichte und Überspannung an Kupfer-Einkristallen

Kristallorientierung	*i_0 in A/cm²*	*Überspannung in mV bei $i = 10^{-2}$ A/cm²*
110	$2 \cdot 10^{-3}$	–85
100	10^{-3}	–125
111	$4 \cdot 10^{-4}$	–185

stromdichten des Kupfers auf einer Kupferoberfläche. Dies erklärt den kristallografischen Abtrag bei der Metallauflösung.

3.2.1 Kristallografischer Abtrag und Grübchenbildung

Eine beliebig strukturierte perfekte Kristalloberfläche wird im Laufe der Zeit eine Form annehmen, in der nur singuläre Flächen niedriger spezifischer Oberflächenenergie vorherrschen. Für die weitere Auflösung ist dann die Bildung zweidimensionaler Lochkeime (Ätzgrübchen) nötig, an deren Rand zunächst Stufen atomarer Höhe entstehen. Lochkeime können aber auch an den Durchstoßpunkten von Schraubenversetzungen auf der Oberfläche entstehen. Unter besonderen Reaktionsbedingungen bestimmt die Gitterstruktur die Symmetrie der entstehenden Ätzgrübchen und das Lösungsmedium deren Form und Größe. Die Bildung von Grübchen auf einer Metalloberfläche beobachtet man insbesondere auf sehr glatten, wenig gestörten Kristalloberflächen. Dennoch erfolgt auch hier die Loch- oder Grübchenbildung nicht statistisch, sondern bevorzugt an strukturellen oder chemischen Inhomogenitäten. Die Bildung von Lochkeimen hat bei der Lochkorrosion eine besondere Bedeutung für die Bildung örtlich stabiler aktiver Stellen bei Metallen und kann zu Korrosionsschäden, wie Lochfraß, führen. Hierauf wird später eingegangen.

3.2.2 Ebene Abtragung und Poliereffekt

Grundsätzlich führt die kristallografische Struktur einer Metalloberfläche zur kristallografisch-orientierten Abtragung. *Abbildung 3.2* zeigt die Auflösung einer Stahloberfläche, ausgehend von kristallografisch geprägten Ätzgrübchen. Bei vielen örtlichen Korrosionserscheinungen können auch ebene, spiegelglänzende Abtragungen entstehen. *Abbildung 3.3*

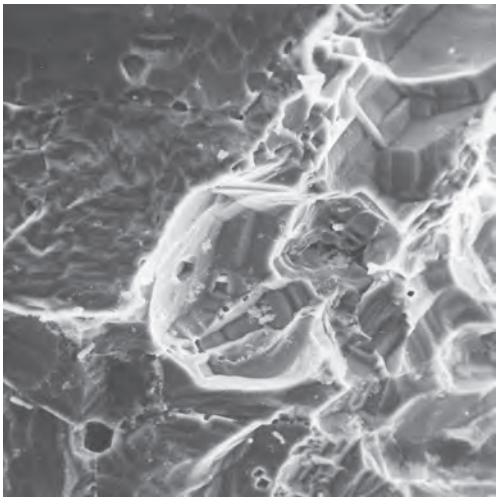

Abb. 3.2: Rasterelektronenmikroskopisches Bild der Eisenoberfläche bei Auflösung einzelner Kristallite

5 Korrosionsarten mit mechanischer Beanspruchung

Bei der Definition der Korrosionsarten unterscheidet man zwischen Korrosion ohne und mit mechanischer Beanspruchung. In den bisher diskutierten Korrosionssystemen können auch mechanische Einflussgrößen verschiedenster Art wirksam sein und zu typischen Schäden führen. Einen Überblick über das Spektrum der stofflichen und mechanischen Beanspruchungen und die daraus resultierenden Korrosionsschäden ist in *Tabelle 5.1.* zusammengestellt. Wichtig ist die Tatsache, dass die mechanische Komponente nicht nur als zusätzliche Beanspruchung zu sehen ist, sondern dass die hier diskutierten Korrosionsschäden ausschließlich aus dem Zusammenwirken von werkstoffbezogenen, medienseitigen und nun auch noch mechanischen Wirkgrößen entstehen. Danach sind die mechanischen Lasten Parameter im Korrosionssystem. Das bedeutet aber, dass auch bei der Schadenvermeidung und den Schutzmaßnahmen nicht nur alle Einflussgrößen gleichermaßen berücksichtigt werden müssen, sondern dass Korrosionsschäden nur auftreten können, wenn eine jeweils kritische mechanische Beanspruchung überschritten wird. Ist dies nicht der Fall, reicht die korrosive Beanspruchung allein nicht aus, um einen Korrosionsschaden zu bewirken.

Tab. 5.1: Mechanische und chemische Einflüsse auf die Korrosion

Mechanische Beanspruchung		Schaden	Chemische Beanspruchung	Korrosionsschaden
kontinuierlich	statische und dynamische Zugspannungen	Gleitung Risse Bruch	spezifischer Elektrolyt Wasserstoff flüssige Metalle	Spannungsrisskorrosion
schwingend	wechselnd schwellend	Ermüdungsbruch	unspezifischer Elektrolyt	Schwingungsrisskorrosion
reibend	oszillierend	Verschleiß	Luft oxidierte Schmierstoffe	Reibkorrosion Reibdauerbruch
schlagend	periodisch	Erosion Tropfenschlag Kavitation	aggressiver Elektrolyt jeder Elektrolyt	Erosionskorrosion Kavitationskorrosion

Bei der Spannungsrisskorrosion wirken die mechanischen Zugspannungen und -dehnungen im Werkstoff*). Es kann sich dabei um durch äußere Lasten erzeugte Beanspruchung oder um innere Zugspannungen oder Eigenspannungen handeln, die positive Normalspannungen bewirken und trans- oder interkristalline Risse auslösen. Bei der Schwingungsrisskorrosion entstehen durch Wechselbeanspruchung im Werkstoff verformungsarme, meist transkristalline Risse. Im Unterschied zur Spannungsrisskorrosion ist weder eine spezielle Empfindlichkeit des Werkstoffes noch ein spezifisches Medium Voraussetzung für den Korrosionsschaden. Bei Relativbewegungen zwischen Werkstoff und Medium können strömungsinduzierte Schäden durch Erosions- und Kavitationskorrosion auftreten. Werden Werkstoffe gegeneinander zyklisch bewegt, so sind Schäden durch Reibkorrosion möglich.

Aus *Tabelle 5.1* ist erkennbar, dass bei manchen Korrosionsarten nur spezifische Medien den Schaden auslösen, z. B. Chlorid im Fall der transkristallinen Spannungsrisskorrosion austenitischer Stähle. In diesem Fall kann man davon ausgehen, dass die korrosive Beanspruchung dominierend ist. Wenn dagegen in unspezifischen oder weniger korrosiven Medien Schäden erzeugt werden können, überwiegt die mechanische Komponente der Beanspruchung wie bei Kavitationskorrosion oder Schwingungsrisskorrosion.

5.1 Korrosion unter positiven Normalspannungen und Dehnungen

Bei der mechanischen Belastung eines Bauteils können mehrachsige Spannungen auftreten. Diese setzen sich zusammen aus Eigenspannungen nach der Verarbeitung, geometrisch bedingten Kraftfluss und nutzungsbedingten stationären und auch überlagerten instationären Spannungen. Stationär wirken Lasten durch Zug oder Druck nicht beschleunigter Bauteilmasse, instationär wirken veränderliche Betriebslasten oder Wärmedehnungen. Durch die quasi-statischen Zugbeanspruchungen wird in bestimmten Werkstoffen und in spezifischen Medien Spannungsrisskorrosion ausgelöst. Zur Ermittlung der Anfälligkeit für diese Art der Spannungsrisskorrosion kann eine Probe in einem Zeitstandversuch bei konstanter Last beansprucht werden (*Constant Load Tensile Test*). Der Versuch simuliert überwiegend Betriebsbeanspruchungen. Die Untersuchungen lassen sich z. B. an einfachen

*) In der Festigkeitslehre ist aus historischen Gründen die physikalische Klarheit nicht immer konsequent eingehalten. Dies drückt sich dadurch aus, dass die abgeleitete Größe „Kraft“ statt der grundlegenden Größe „Energie“ Ausgangspunkt der Betrachtung ist. Bei einer Verschiebung Δr wird eine Energieänderung ΔE bewirkt und die Kraft F ist dabei der Proportionalitätsfaktor gemäß: $\Delta E = F \cdot \Delta r$. Der Quotient Kraft pro Fläche wird als Spannung bezeichnet. Da Werkstoffe nicht starr sind, bewirken Spannungen an und in ihnen immer Dehnungen. Spannung und Dehnung gehören zusammen. Der bei der SpRK häufig verwendete Begriff „Zugspannung“ bezieht sich immer nur auf eine Ebene, Zugspannungen wirken also linear. Im dreidimensionalen Werkstoff wirken aber Spannungen in allen Ebenen, es ist daher sinnvoll, den umfassenden Begriff „positive Normalspannung“ verwenden. Störstellen, z. B. Kerben, im Werkstoffgefüge fokussieren Spannungen in Form einer örtlich erhöhten Kraftflussdichte (ähnlich wie ein materieller oder elektrischer Strom) und können Rissbildung einleiten.

Biegeproben in entsprechenden Medien durchführen. Manche Korrosionssysteme, die bei quasi-statischer Zugbeanspruchung keine Schädigung erfahren, können durch Spannungsrisskorrosion dann versagen, wenn eine kontinuierlich ansteigende Kraft eine langsame Dehnung bewirkt. Dies kann durch Nachkriechen bei der Lastaufbringung oder durch langsam periodisch schwellende Lasten (*low cycle fatigue*) erzeugt werden. Zu solchen Systemen gehören z. B. niedrig- und unlegierte Stähle normaler Festigkeit in reinem Hochtemperaturwasser.

Dehnungsinduzierte Spannungsrisskorrosion wird so gedeutet, dass zwischen dehnungsbedingtem Aufreißen der Passivschicht und der Geschwindigkeit der Repassivierung ein Zustand mit nur geringer aktiver Oberfläche entsteht, auf die sich der Korrosionsangriff fokussiert und den Riss vorantreibt. Spannungs- und dehnungsinduzierte Spannungsrisskorrosion unterscheiden sich von den anderen Korrosionsarten mit Rissbildung durch die Existenz kritischer Systemparameter, wie sie weiter unten diskutiert werden. Dies gilt nicht für andere Korrosionsarten mit Rissbildung, wie Schwingungsrisskorrosion und dehnungsinduzierte Risskorrosion. Letztere ist nicht identisch mit der hier beschriebenen dehnungsinduzierten Spannungsrisskorrosion.

5.2 Erscheinungsformen der Spannungsrisskorrosion (SpRK)

Als Spannungsrisskorrosion bezeichnet man eine Rissbildung in Werkstoffen, die durch die gleichzeitige Wirkung von positiven Normalspannungen und spezifischen Medien ausgelöst wird. Bei metallenen Werkstoffen sind die Medien im engeren Sinn dieser Definition wässrige Elektrolyte. Im weiteren Sinne können dies aber auch Wasserstoff und diffundierende Metalle sein. Auch bei Kunststoffen, Glas und keramischen Werkstoffen können Spannungen im Zusammenwirken mit spezifischen Medien Risse erzeugen, so dass auch diese Schäden unter dem dann weiter gefassten Begriff Spannungsrisskorrosion behandelt werden können. Voraussetzungen für das Auftreten von Spannungsrisskorrosion sind ein kritisches System Werkstoff und Medium und die gleichzeitige Beanspruchung durch statische oder zeitlich zunehmende oder zeitlich mit niedriger Frequenz veränderliche positive Normalspannung. Schäden durch Spannungsrisskorrosion treten bei metallenen Werkstoffen nur im passiven Zustand auf und zwar als verformungsarme Trennungen mit transkristallinem oder interkristallinem Rissverlauf.

Von den vorher behandelten Erscheinungsformen der örtlichen Korrosion ist die Spannungsrisskorrosion bei tragenden Bauteilen deshalb ein besonderes Sicherheitsrisiko, weil sich der Beginn der Korrosion oft jeglicher Kontrolle entzieht. Es ist kein Materialabtrag erkennbar, und die Korrosion setzt meist erst nach längeren Inkubationszeiten, dann aber spontan ein. Verschiedene Reaktionsmechanismen erschweren die Bewertung der Einflussgrößen und damit die Abschätzung von Korrosionsrisiken. Bei allen Arten der Spannungsrisskorrosion spielen aber Art und Höhe der mechanischen Beanspruchung eine wesentliche Rolle. Hierbei interessieren insbesondere Grenzwerte, unterhalb denen Riss-