

Grenzen der Gleichgewichts-Thermodynamik – Welchen Nutzen bringt das Pourbaix-Diagramm für den Korrosionsschutz-Praktiker?

Jürgen Barthel und Rainer Deiss

Nachfolgender Artikel beschäftigt sich mit den Grundlagen der Korrosion und des Korrosionsschutzes, wobei die Gleichgewichts-Thermodynamik im Mittelpunkt steht. Der einfach nachvollziehbaren Erstellung von Pourbaix-Diagrammen sowie der Darlegung der Möglichkeiten und Grenzen dieses Werkzeuges soll dabei ein besonderes Augenmerk gewidmet werden. Aber auch die Grundlagen der elektrochemischen Kinetik sollen in diesem Artikel behandelt werden, um einen Überblick über die Möglichkeiten und das Zusammenwirken beider Methoden zu geben. Abschließend wird dargelegt, warum das weltweit anerkannte und praxiserprobte Schutzpotentialkriterium weiter gültig bleiben soll.

Was versteht man unter der Gleichgewichts-Thermodynamik?

Die Gleichgewichts-Thermodynamik beschäftigt sich mit dem Zustand von Systemen, genauer gesagt mit den Eigenschaften der Systeme, die sich zeitlich nicht verändern. Der Zustand derartiger Systeme kann nur durch eine Interaktion mit irgendeinem anderen System verändert werden. Diese Systeme sind dabei nicht statische, sondern reversible dynamische Systeme, deren Hin- und Rückreaktion permanent und zeitgleich stattfinden. Wie kann man sich das nun bildlich vorstellen:

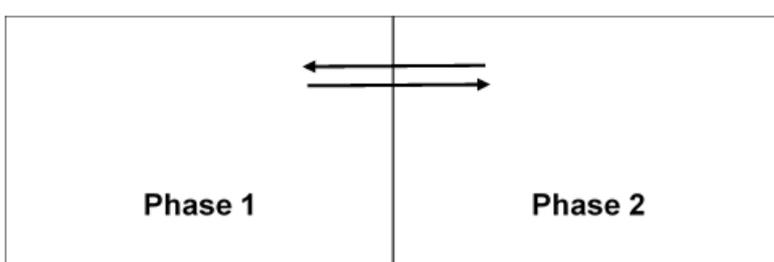


Bild 1: System mit zwei Phasen im gegenseitigen Austausch.

Bild 1 stellt ein System bestehend aus zwei Phasen dar, welche sich im gegenseitigen Austausch befinden. Unter dem Begriff Phase versteht man in der Thermodynamik einen räumlichen Bereich, in dem die Materialeigenschaften im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung und den physikalischen Zustand einheitlich sind. Man kann sich nun vorstellen, dass es sich hier um den Prozess der Metallauflösung handelt, d.h. Phase 1 stünde für das Metall Me und Phase 2 beschreibt das Metall in seiner oxidierten Form Me^{++} . Wenn sich dieses Gesamtsystem Me/Me^{++} im dynamischen Gleichgewicht befindet, dann findet zur Metallauflösung, also $Me \rightarrow Me^{++}$ zu jeder Zeit immer auch die Metallabscheidung, also $Me^{++} \rightarrow Me$ statt und zwar dergestalt, dass sich zu keiner Zeit das Verhältnis zwischen Metall und Metallionen ändert. Als Reaktionsgleichung stellt man derartige reversible Gleichgewichtsreaktionen wie folgt dar:



Die beiden Phasen stehen also im ständigen Austausch, ohne dass sich jedoch an ihrem Größenverhältnis irgendetwas ändert. Trotz der zu Grunde liegenden dynamischen Prozesse können deshalb Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht mit Hilfe von Zustandsgrößen beschrieben werden, die nicht zeitabhängig sind.

Es kann also festgehalten werden, dass sich die Gleichgewichts-Thermodynamik mit reversiblen Prozessen befasst, die sich im dynamischen Gleichgewicht befinden. Für die weiteren Betrachtungen ist diese Feststellung von großer Bedeutung.

Im nächsten Schritt ist es nun zum weiteren Verständnis sinnvoll, sich mit dem chemischen Potential μ eines Stoffes zu befassen. Dieses beschreibt die Änderung der inneren Energie eines Systems, wie z.B. in Gleichung (1) dargestellt, wenn sich dort die Teilchenanzahl dieses Stoffes ohne Volumenänderung und Fremdeinwirkungen verändert. Auf das System der Reaktionsgleichung (1) bezogen würde also das chemische Potential μ_{Me} die Änderung der inneren Energie dieses Systems durch die Änderung der Anzahl der Metallatome beschreiben, während $\mu_{Me^{++}}$ die Änderung der inneren Energie dieses Systems durch Änderung der Anzahl der Metallionen beschreibt. Die Summe der Produkte aus der jeweiligen Änderung der Anzahl der Teilchen, ausgedrückt durch die Variablen ΔN_i , und dem zugehörigen chemischen Potential μ_i beschreibt dann die gesamte durch die Reaktion veränderte innere Energie des Systems ΔU . Für eine reversible chemische Gleichgewichtsreaktion bleibt qua Definition die innere Energie des gesamten Systems unverändert. Für das System aus Gleichung (1) ergäbe sich dann mathematisch folgender Zusammenhang:

$$\Delta N_{Me} \cdot \mu_{Me} + \Delta N_{Me^{++}} \cdot \mu_{Me^{++}} = \Delta U = 0 \quad (2)$$

In einem rein chemischen Gleichgewicht werden elektrische Kräfte nicht berücksichtigt. Für unser System aus (1), bei dem auch Ionen und Elektronen mit im Spiel sind, ist

diese Beschreibung jedoch nicht vollständig, da dort auch elektrische Kräfte eine Rolle spielen. Vielmehr ist dort (und das gilt abgeleitet auch für die uns im Korrosionsschutz interessierenden Systeme) nicht so sehr die mechanische, sondern die elektrische Arbeit von Bedeutung. Dieser Sachverhalt wird durch das elektrochemische Potential η_i beschrieben. Es beschreibt die Energie, die erforderlich ist, um bei gleichbleibendem Druck und unveränderter Temperatur die Anzahl einer bestimmten Ionensorte um einen bestimmten Betrag zu erhöhen. Es ist wie folgt definiert:

$$\eta_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \varphi \quad (3)$$

Mit φ wird dabei das lokale elektrische Potential der Phase i beschrieben, z_i beschreibt die Wertigkeit des Ions i und F beschreibt die Faradaykonstante.

Das elektrochemische Gleichgewicht ist nun so definiert, dass die durch chemische Reaktionen verursachte Änderung der inneren Energie des Systems von der durch die Veränderung der Anzahl der Ionen im lokalen elektrischen Feld veränderten elektrischen Energie des Systems kompensiert wird. Dabei ist im elektrochemischen Gleichgewicht die elektrochemische Reaktionsarbeit gleich Null was bedeutet, dass in Summe nichts passiert, also auch keine Korrosion. Bezogen wieder auf unser System (1) lässt sich das mathematisch unter Verwendung von Gleichung (2) wie folgt ausdrücken:

$$\Delta N_{Me} \cdot \mu_{Me} + \Delta N_{Me^{++}} \cdot \mu_{Me^{++}} + 2 \cdot \Delta N_{Me^{++}} \cdot F \cdot \varphi = \Delta U + 2 \cdot \Delta N_{Me^{++}} \cdot F \cdot \varphi = 0 \quad (4)$$

Aus der Definition des elektrochemischen Gleichgewichtes lässt sich dann nach einigen mathematischen Operationen die Nernst-Gleichung ableiten. Diese beschreibt das Potential E eines Systems, wie z.B. in (1) beschrieben, in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionskomponenten. Für das System in Gleichung (1) hätte die Nernst-Gleichung folgendes Aussehen:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{\alpha_{Me^{++}}}{\alpha_{Me}} \quad (5)$$

E_0 beschreibt dabei das Standardpotential (Gleichgewichtspotential unter Standardbedingungen bezüglich Temperatur und Luftdruck) von Gleichung (1) gegen die Wasserstoffelektrode, α beschreibt die Aktivität des jeweiligen beteiligten Stoffes, welche mit seiner Konzentration in Beziehung steht, T beschreibt die Temperatur und R ist die sogenannte Gaskonstante.

Wie entsteht ein Pourbaix-Diagramm?

Wenn man vom Pourbaix-Diagramm spricht, dann ist eigentlich wissenschaftlich betrachtet ein sogenanntes „Elektrochemisches Gleichgewichts-Diagramm als Funktion von Potential und pH -Wert“ gemeint. Somit wird klar, warum man zuerst die Grundlagen der Gleichgewichts-Thermodynamik verstehen muss, um zumindest einiger-

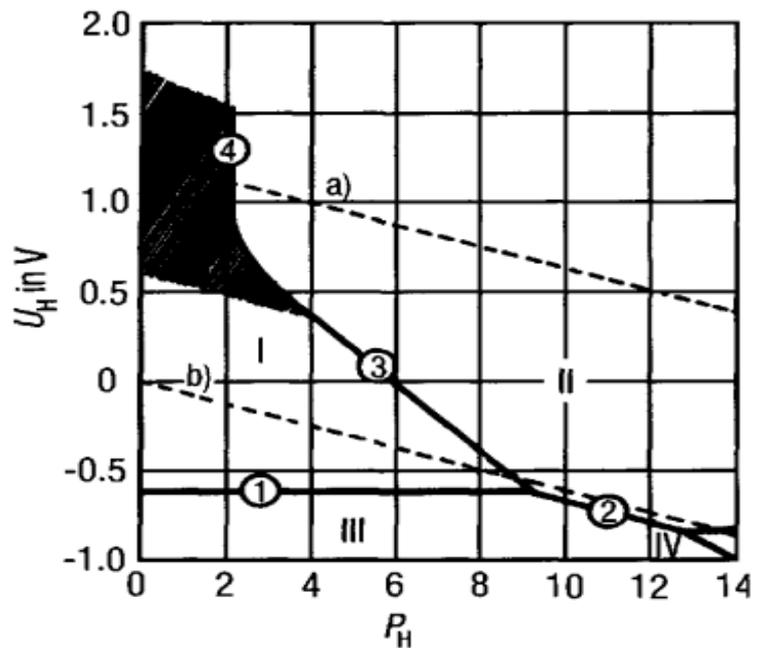
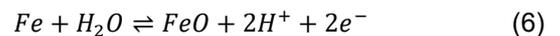


Bild 2: Einfaches Pourbaix-Diagramm für Eisen und demineralisiertes Wasser bei 25°C und einer Eisenionenkonzentration von 10^{-6} g/L [1], Seite 26

maßen nachvollziehen zu können, wie ein solches Diagramm entsteht und wie es zu interpretieren ist.

Bild 2 zeigt ein einfaches Pourbaix-Diagramm für Eisen und demineralisiertes Wasser [1]. Zuerst soll nun die Gleichgewichtslinie 2 betrachtet werden, da sie für den KKS erdverlegter Rohrleitungen sehr wichtig ist. Diese Gleichgewichtslinie basiert auf folgender Gleichgewichtsreaktion:



Gemäß Gleichung (5) ergibt sich dann folgender Ausdruck für das Potential:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln \frac{\alpha_{FeO} \cdot \alpha_{H^+}^2}{\alpha_{Fe}} \quad (7)$$

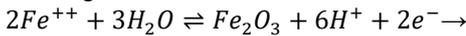
Da in Reaktion (6) Eisen und seine Oxidverbindung in fester Form vorliegen, kann man die Aktivität beider Komponenten gleichsetzen. Mit $\ln(x) = 2,303 \cdot \log_{10}(x)$, $pH = -\log_{10}(\alpha_{H^+})$, dem Standardpotential der Reaktion $Fe \rightleftharpoons FeO$, $E_0 = -0,047$ V (NHE) und den bekannten Werten für R und F ergibt sich für (7) bezogen auf eine gesättigte $Cu/CuSO_4$ -Elektrode (+316 mV gegenüber einer Wasserstoffelektrode) folgende Form:

$$E_{CSE} = -0,363 - 0,0001982 \cdot T \cdot pH \quad (8)$$

In analoger Weise kann mit den Gleichgewichtslinien 1, 3 und 4 sowie für die Sauerstoffentwicklung (a) und die Wasserstoffentwicklung (b) verfahren werden.

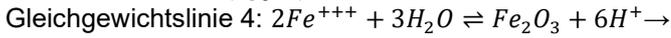
Gleichgewichtslinie 1: $Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2e^- \rightarrow$
 $E_{CSE} = -0,756 + 0,00004296 \cdot T \cdot \ln(\alpha_{Fe^{++}})$

Gleichgewichtslinie 3:

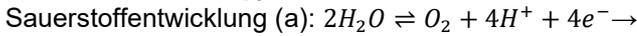


$$E_{CSE} = 0,412 - 0,0005947 \cdot T \cdot pH -$$

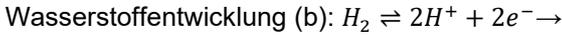
$$0,00008607 \cdot T \cdot \ln(\alpha_{Fe^{++}})$$



$$pH = -0,1447 \cdot \ln(\alpha_{Fe^{+++}}) - 0,24$$



$$E_{CSE} = 0,912 - 0,0001982 \cdot T \cdot pH$$



$$E_{CSE} = -0,316 - 0,0001982 \cdot T \cdot pH$$

Man erkennt nun, dass zur Bestimmung der Gleichgewichtslinien des Pourbaix-Diagramms noch die Temperatur T bestimmt werden muss. Die Temperatur T wird in der Regel mit $298,15^\circ K$ ($25^\circ C$) angesetzt, was für Laborbedingungen sicherlich ein passender Ansatz ist. Die jeweilige Ionenkonzentration der Eisen(II)-Ionen (Fe^{++}) und Eisen(III)-Ionen (Fe^{+++}) muss ebenfalls abgeschätzt werden. Grundsätzlich beschreibt sie die Konzentration der im Zustand des Gleichgewichts von der festen Substanz gelösten Ionen. Besonderes Augenmerk verdient in diesem Zusammenhang die Gleichgewichtslinie 1, da sie den Über-

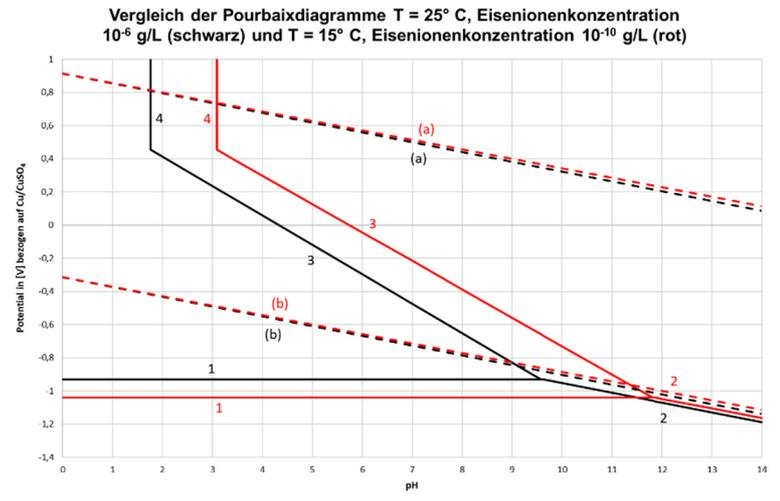


Bild 5: Direkter Vergleich der Diagramme aus den Bildern 3 und 4. Der Verlauf zur thermodynamischen Immunität von Eisen darstellt. Die Ionenkonzentration bestimmt hier die Grenze, ab der keine Korrosion mehr stattfindet. Bei einer Annahme der Konzentration von Fe^{++} -Ionen von $10^{-6} g/L$ würde das z.B. bedeuten, dass Eisen nicht mehr korrodiert, wenn es mit seinen Ionen in dieser Konzentration im Gleichgewicht ist.

Grundsätzlich kann man sich bei der Abschätzung der Ionenkonzentration am Löslichkeitsprodukt z.B. von Eisen und seinen Hydroxiden orientieren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass deren Löslichkeit stark vom pH -Wert abhängig ist. Diese Tatsache wird bei der Berechnung eines Pourbaix-Diagramms normalerweise nicht berücksichtigt.

Die Bilder 3 und 4 zeigen nun vereinfachte, nach den in diesem Abschnitt entwickelten Verfahrensweisen berechnete Pourbaix-Diagramme für unterschiedliche Temperatur- und Ionenkonzentrationswerte. Ein Vergleich der Ergebnisse ist in Bild 5 dargestellt.

Insgesamt weist das sehr einfache System Fe/H_2O neunundzwanzig Gleichgewichtsreaktionen auf, die in den Bildern 6 und 7 für eine Temperatur von $25^\circ C$ dargestellt sind.

Diese Bilder machen auch deutlich, dass es noch sehr darauf ankommt, welche festen Komponenten bei den Gleichgewichtsreaktionen überhaupt betrachtet werden. Während in Bild 6 neben dem Eisen selbst noch zwei feste Oxide betrachtet werden, sind in Bild 7 zusätzlich zum Eisen zwei feste Hydroxide berücksichtigt worden. Dies ergibt deutlich unterschiedliche Diagramme, da die jeweiligen Gleichgewichtslinien auf anderen Gleichgewichtsreaktionen basieren.

Weiterhin erkennt man, dass sich Marcel Pourbaix bei seinen Berechnungen keinesfalls auf eine Ionenkonzentration von $10^{-6} g/L$ festgelegt hat. Stattdessen hat er die Diagramme für unterschiedliche Ionenkonzentrationen von $1 g/L$, $10^{-2} g/L$, $10^{-4} g/L$ und $10^{-6} g/L$ berechnet.

Die Gleichgewichtslinien 1 – 11 beschreiben Gleichge-

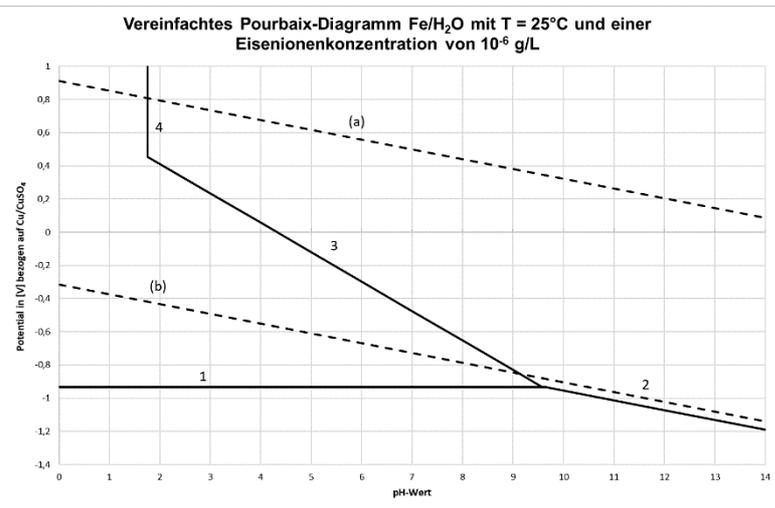


Bild 3: Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm, berechnet aus den in diesem Abschnitt hergeleiteten Gleichungen mit $T = 25^\circ C$ und einer Ionenkonzentration von $10^{-6} g/L$.

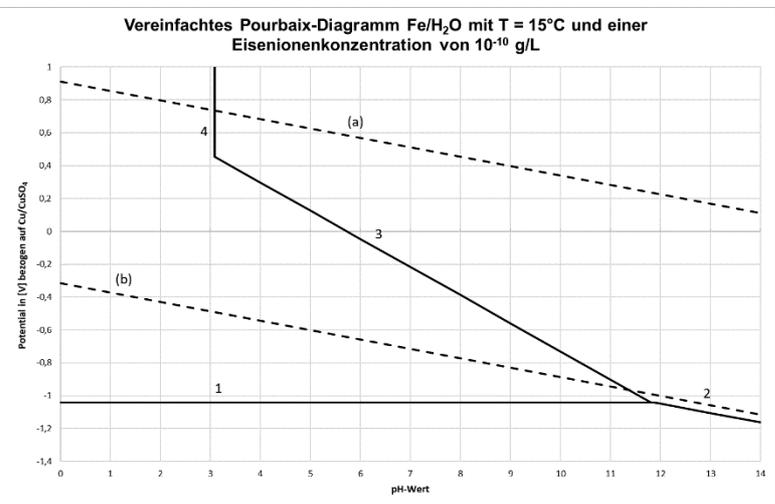


Bild 4: Vereinfachtes Pourbaix-Diagramm, berechnet aus den in diesem Abschnitt hergeleiteten Gleichungen mit $T = 15^\circ C$ und einer Ionenkonzentration von $10^{-10} g/L$.

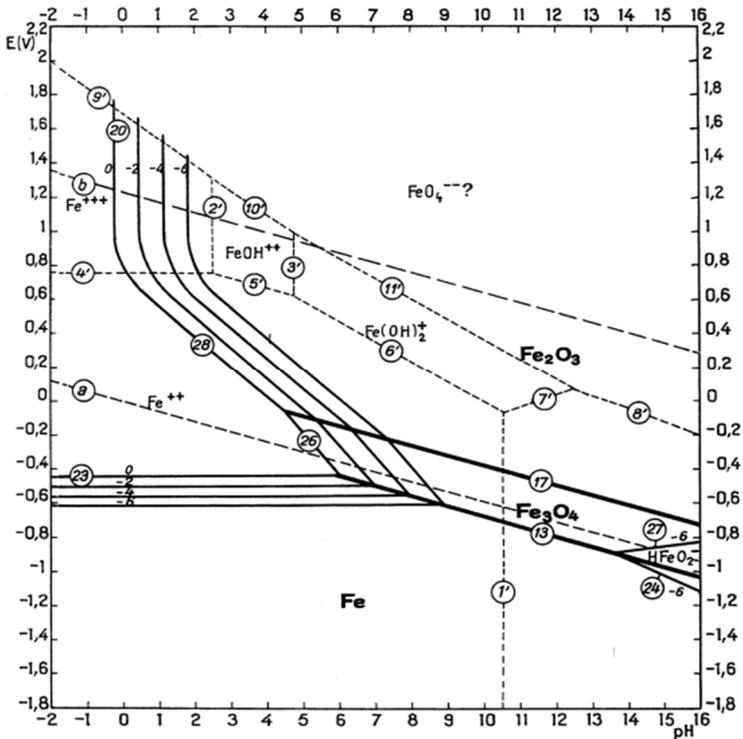


Bild 6: Pourbaix-Diagramm Fe/H_2O für $T = 25^\circ C$, ausschließlich mit Fe und seinen Oxidverbindungen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 als festen Bestandteilen [2]

die gelösten Substanzen Fe^{++} , $HFeO_2^-$, Fe^{+++} , $FeOH^{++}$, $Fe(OH)_2^+$ und FeO_4^{--} vorherrschen. Schließlich beschreiben dann noch die Linie a die Wasserstoffentwicklung und die Linie b die Sauerstoffentwicklung.

Das Pourbaix-Diagramm im Zusammenhang mit dem Korrosionsschutz erdverlegter Stahlrohrleitungen

Pourbaix-Diagramme sind das Ergebnis von Berechnungen vollständig reversibler Prozesse an homogenen Elektroden. Jedoch sind Korrosionsprozesse von Stahlrohrleitungen im Erdboden irreversible Prozesse, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und die auch nicht an homogenen Elektroden stattfinden, da selbst einfache Stähle, wie z.B. der St37 nicht zu 100% aus Eisen bestehen, sondern Legierungen sind. Dazu kommt, dass die Pourbaix-Diagramme für Fe/H_2O , die manchmal bei der Entwicklung von Modellen zur Beschreibung von Korrosionsprozessen erdverlegter Stahlrohrleitungen herangezogen werden, nicht einmal ansatzweise die Komplexität und Diversität des Erdreichs abbilden können. Im Elektrolyt Erdreich sind Mineralien allgegenwärtig, deren Einfluss auf die ablaufenden Reaktionen sehr groß sein können, welche aber im Pourbaix-Diagramm für reines Wasser keine Berücksichtigung finden.

Weiterhin ist der normalerweise eingesetzte Wert für die Temperatur von $25^\circ C$ sicherlich für Laborumgebungen passend, nicht jedoch für erdverlegte Rohrleitungen, wo die Temperaturen Werte von $0^\circ C$ bis zu $40^\circ C$ erreichen können. Ähnliches gilt für die Ionenkonzentration, die in der Regel mit konstanten $10^{-6} g/L$ angesetzt wird. Grundsätzlich gilt, dass es keine wissenschaftliche Studie gibt, die belegt, dass dieser Wert vernünftigerweise anzusetzen ist. Stattdessen gibt es, z.B. für Seewasser mit einem pH -Wert von ~ 8 starke Indizien dafür, dass dieser Wert eher bei $\sim 10^{-10} g/L$ liegt.

Wenn also Pourbaix-Diagramme reale Systeme, wie z.B. eine Stahlrohroberfläche im Erdreich, aus den o.g. Gründen nicht adäquat abbilden können, welchen Vorteil bieten sie dann für den Praktiker?

Hier hilft möglicherweise nachfolgendes Zitat von Marcel Pourbaix weiter [2]:

“At this stage we should like to emphasize the fact that potential-pH electrochemical equilibrium diagrams, such as those given in Figs. 4 and 5 of this section of the Atlas, represent essentially the conditions under which the reactions considered for their establishment are theoretically possible or impossible, from the thermodynamic point of view. However, a large number of electrochemical reactions are irreversible, which means that although they are thermodynamically possible they do not necessarily take place; in order for them to take place a certain overpotential is required; while these diagrams may show definitely that a reaction cannot take place, they do not show definitely whether or not a thermodynamically possible reaction will take place.”

wichtsreaktionen zweier gelöster Phasen, die Gleichgewichtslinien 12 – 17 beschreiben die Gleichgewichtsreaktionen zweier fester Phasen und die Gleichgewichtslinien 18 – 29 beschreiben die Gleichgewichtsreaktionen einer gelösten mit einer festen Phase. Die gestrichelten Linien 1' – 11' beschreiben die Grenzen der Bereiche, in denen

Zusammengefasst bedeutet die Aussage von Marcel Pourbaix, dass die nach ihm benannten Pourbaix-Diagramme für das jeweils betrachtete System theoretisch alle Reaktionen beschreiben, die aus Sicht der Gleichgewichts-Thermodynamik möglich sind. Mit Hilfe dieser Diagramme kann man also sagen, welche Reaktionen thermodynamisch stattfinden können und welche thermodynamisch nicht stattfinden können. Irreversible Prozesse, wie z.B. Korrosionsreaktionen können jedoch nicht mit Hilfe von Pourbaix-Diagrammen beschrieben werden. Die Diagramme sagen uns, dass Korrosion thermodynamisch möglich ist aber geben keine Informationen darüber, ob sie tatsächlich stattfinden und in welcher Geschwindigkeit sie ablaufen wird.

Wenn man sich z.B. ein System vorstellt, bestehend aus einem Stück Eisen, welches sich unendlich lange in einem Gefäß gefüllt mit 25° C warmem demineralisiertem Wasser mit pH 7 unter normalem, atmosphärischem Druck befindet und dessen freies Potential bekannt ist, dann würden die Bilder 6 und 7 die Gleichgewichtslinien aller Reaktionen dieses Systems beschreiben, die theoretisch thermodynamisch möglich sind und zwar für angenommene Eisen-Ionenkonzentrationen von 1, 10⁻², 10⁻⁴ und 10⁻⁶ g/L. Stellt man sich nun weiter vor, dass man an dem System den pH-Wert und das Potential, ohne nennenswert in das System einzugreifen, verändern kann, dann kann mit Hilfe des Pourbaix-Diagramms abgeschätzt werden, welche Korrosionsschutzmaßnahmen sinnvoll wären.

Generell zur Verfügung stehen dabei z.B. anodisch oder kathodisch wirksame Inhibitoren (Beeinflussung des Elektrolyten) und anodischer oder kathodischer Schutz (Beeinflussung der Reaktionen durch erzwungene Polarisation). Vor der endgültigen Festlegung der anzuwendenden Schutzmaßnahme müssen aber weiterführende Untersuchungen zur Kinetik der Reaktionen durchgeführt werden, die die Wirksamkeit und Wirtschaftlichkeit der Maßnahme belegen. Dies hängt damit zusammen, dass die bei der Auswahl der Schutzmaßnahme gewünschte Reaktion bzw. Veränderung des Zustandes an der Metalloberfläche gemäß der Thermodynamik möglich sein kann, das Diagramm aber keine Informationen liefert, ob dies auch tatsächlich eintritt und unter welchem Aufwand dies erreicht werden kann. Es ist ebenfalls nicht möglich, aus den Pourbaix-Diagrammen die seit Jahrzehnten erfolgreich angewendeten Schutzpotentialkriterien beim kathodischen Korrosionsschutz abzuleiten.

Das Pourbaix-Diagramm ist somit in keinem Fall ein Zustandsraum, der den Zustand des Systems Stahloberfläche/Elektrolyt vollständig beschreibt, wie es in einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung nahelegt wurde, vgl. Bild 8. Das kann von einem Diagramm, das nur entlang von Gleichgewichtslinien definiert ist, auch nicht erwartet werden.

Bei der Betrachtung von Bild 8 fällt zusätzlich ein wesentlicher Unterschied zu den Originaldiagrammen von Pour-

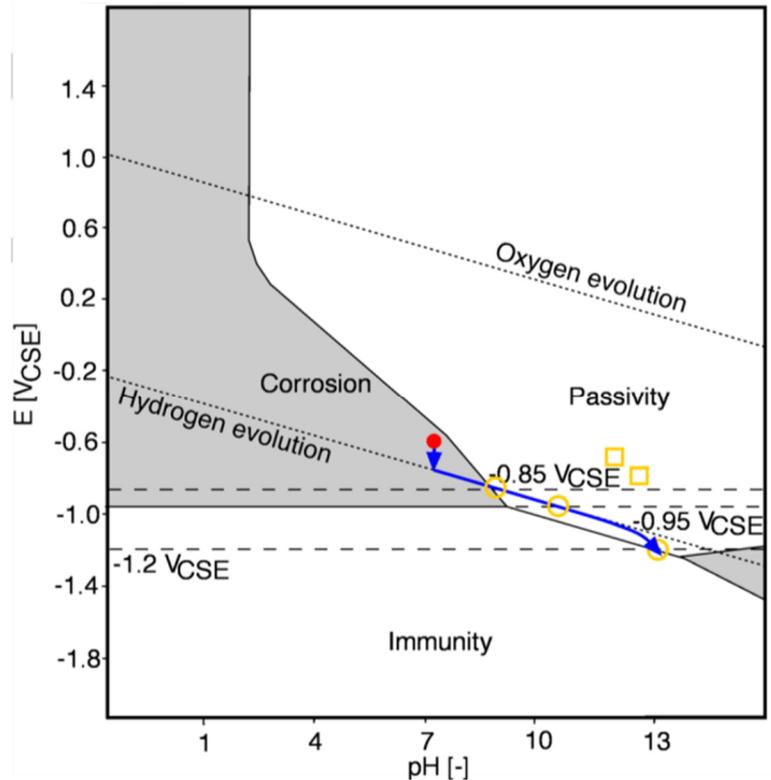


Bild 8: Darstellung des kathodischen Polarisationsprozesses von Stahl inklusive Angabe von Schutzpotentialen (Kreise) in einem Pourbaix-Diagramm, wie es in [3] beschrieben wird

baix [2] auf. Der Bereich, den Bild 8 mit dem Begriff Passivität (Passivity) beschreibt, wird von Pourbaix als Bereich der Passivierung (Passivation) bezeichnet. Diese beiden Begriffe sind nicht identisch. Im Vorwort von [2], Seite 14 führt R. Piontelli folgendes aus:

“A fairly detailed study of these phenomena has suggested, quite recently, that one should distinguish between passivation phenomena, corresponding to an increase of resistance to ionic exchange reactions between a metal and a solution due to their separation by a surface layer, and states of passivity in which this resistance is sufficient to reduce the rates of these reactions below limits at which they are appreciable in spite of there being an affinity for the conversion of the metal into its corrosion products.”

Mit dieser feinen, aber wichtigen Differenzierung sollte darauf hingewiesen werden, dass sich in diesem Bereich schwer lösliche oxidische Deckschichten bilden können. Durch Deckschichtbildung wird die Korrosionsgeschwindigkeit vermindert. Dies ist aber nicht mit der Passivität im Sinne einer technisch vernachlässigbaren Korrosionsrate, wie z.B. bei nichtrostenden Stählen, gleichzusetzen. Eine Aufgabe dieser Differenzierung führt deshalb unweigerlich zu Fehlinterpretationen der Pourbaix-Diagramme.

Es spricht also alles dafür, das Pourbaix-Diagramm gemäß den Empfehlungen seines Erfinders anzuwenden und zu interpretieren, denn nur dann kann es hilfreich für den Praktiker sein, immer bedenkend, dass es keine Aussage darüber machen kann, welche Korrosionsreaktionen tatsächlich stattfinden werden. Hierfür wurde in den

1930er Jahren mit der elektrochemischen Kinetik ein mächtiges Werkzeug geschaffen, das genau in diese Lücke stößt. Die elektrochemische Kinetik gibt Antworten auf die Frage, mit welcher Geschwindigkeit eine Korrosionsreaktion stattfindet und welche Möglichkeit es gibt, diese zu unterdrücken. Diesem Thema ist das nachfolgende Kapitel gewidmet.

Warum Korrosionsreaktionen nur mit Hilfe der elektrochemischen Kinetik beschrieben werden können

In den letzten Abschnitten standen ausschließlich Reaktionen im Fokus, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befanden. Die Mechanismen, die an der Grenzfläche zwischen einer Metalloberfläche (Elektrode) und einem Elektrolyten ablaufen und die für die Ausbildung von Potentialdifferenzen und Stromflüssen in Elektrolyten verantwortlich sind, wurden dabei nicht berücksichtigt.

Sobald es aber darum geht zu verstehen, welche Korrosionsreaktionen an Elektroden tatsächlich ablaufen, welche Voraussetzungen für ihr Ablaufen gegeben sein müssen und in welcher Geschwindigkeit das Ganze stattfindet, kommt man ohne Beschreibung der Vorgänge an den Grenzflächen der Elektroden nicht mehr aus. In der elektrochemischen Kinetik geht es genau um diese Fragestellung. Bild 9 stellt den Potentialverlauf an einer Einzelelektrode in Abhängigkeit vom Abstand zur Elektrode dar. Stellt man sich nun vor, dass ein positives Ion an die Elektrodenoberfläche gebracht werden soll, so muss gegen dieses Potential Arbeit verrichtet werden. Wenn sich das Ion in großer Entfernung von der Oberfläche befindet, erfährt es das Coulomb-Potential, welches umgekehrt proportional zum Elektrodenabstand des Ions ist. Im Nahbereich tritt dann zuerst das Volta-Potential auf, das bis in unmittelbare Nähe der Elektrode konstant ist. An der Oberfläche findet dann ein Sprung auf das sogenannte Galvani-Potential statt.

Die Einzelelektrode befindet sich im Gleichgewicht, wenn das Potential einen Wert angenommen hat, der sicherstellt, dass innerhalb eines bestimmten Zeitabschnittes genauso viele Ionen in die Einzelelektrode ein- wie aus der Einzelelektrode austreten. Wenn sich dieses Potential an der Einzelelektrode einstellt, dann spricht man vom Gleichgewichtspotential. Normalerweise befindet sich eine Einzelelektrode jedoch nicht im Gleichgewicht. Dies kommt im Wesentlichen daher, dass auf der Metalloberfläche i.d.R. mehrere Teilreaktionen gleichzeitig ablaufen, was zu einer Polarisierung der Einzelelektrode führt. Daraus resultiert ein Reststrom, der entweder in die Einzelelektrode ein- oder austreten kann.

In diesem Fall ist also das Potential an der Einzelelektrode größer oder kleiner als das Gleichgewichtspotential und die Differenz zwischen dem tatsächlichen Potential und dem Gleichgewichtspotential wird als Überspannung ε oder auch als Polarisation bezeichnet. Die entscheidende Fragestellung ist nun, in welcher Geschwindigkeit an einer solchen Einzelelektrode, die sich nicht im Gleichgewicht

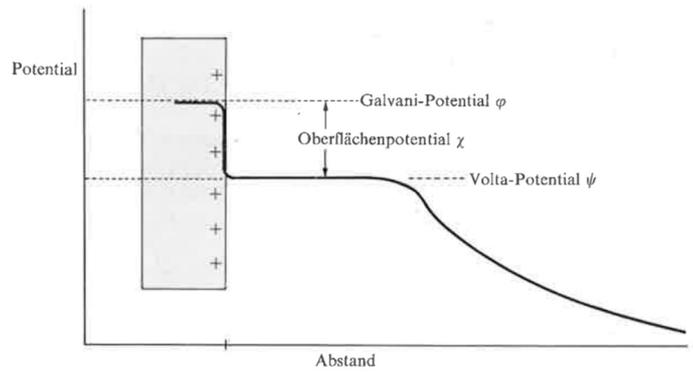


Bild 9: Potential in der Umgebung einer Einzelelektrode, die von der Elektrolytlösung getrennt wurde, ohne dass sich die Ladungen verändert haben [4]

befindet, die entsprechenden Reduktions- und Oxidationsreaktionen ablaufen und zu welchem resultierenden Stoffumsatz dies pro Zeit- und Flächeneinheit führt. Dies kann mit folgendem Ansatz beschrieben werden:

$$\frac{Q}{t \cdot A} = \frac{I}{A} = j = B e^{-\Delta G^\# / RT} \quad (9)$$

mit Q = Ladungsmenge, t = Zeit, A = Elektrodenfläche, I = Strom, j = Stromdichte, $\Delta G^\#$ = freie Aktivierungsenthalpie, deren Wert von der Art des Ions und von der Potentialdifferenz zwischen dem Ursprungsort des Ions und der Einzelelektrode bestimmt wird, T = Temperatur und der Konstante B mit der Einheit A/m^2 . Wendet man nun diesen Ansatz auf die Oxidations- und Reduktionsreaktionen an der Einzelelektrode an, dann ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$j = j_0 \left(e^{\frac{(1-\alpha)\varepsilon z F}{RT}} - e^{-\frac{\alpha \varepsilon z F}{RT}} \right) \quad (10)$$

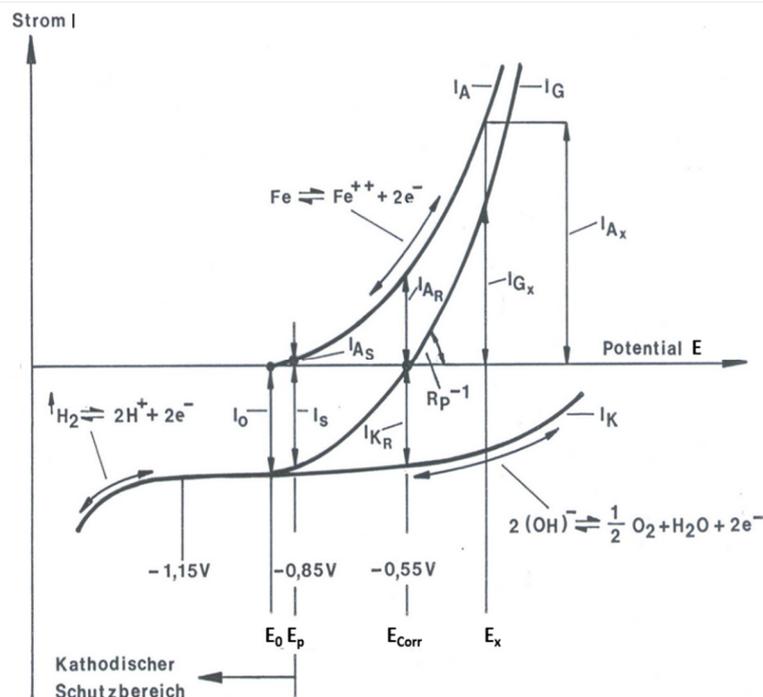


Bild 10: Strom-Potentialkurve bei Sauerstoffkorrosion für eine definierte Eisenoberfläche, Ausschnitt des Bereichs, in dem der KKS wirksam ist.

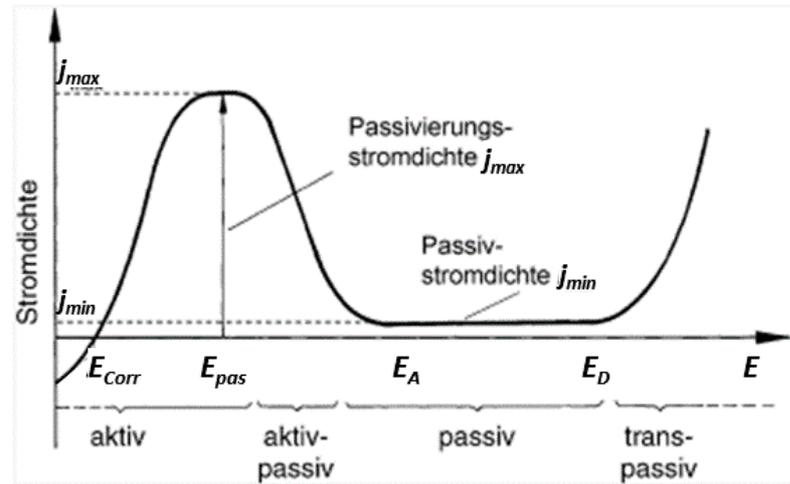


Bild 11: Summenstromdichte-Potential-Kurve eines passivierbaren Metalls [5]

mit j_0 = Austauschstromdichte bezogen auf die Elektrodenoberfläche, α ist der sogenannte Übergangskoeffizient, der beschreibt, in welcher Größenordnung das Potential auf die Ionen beim Austritt aus bzw. Eintritt in die Einzel-elektrode einwirkt (er liegt zwischen 0 und 1) und z = Ladungszahl. Gleichung (10) ist die sogenannte Butler-Volmer-Gleichung, die in der elektrochemischen Kinetik eine zentrale Rolle einnimmt.

Hinsichtlich der Wanderung von Ionen aus dem Elektrolyten in eine Einzelelektrode ist es entscheidend sich vor Augen zu führen, aus welchen Teilkomponenten dieser Gesamtprozess besteht. Zuerst einmal müssen die Ionen durch den Elektrolyten transportiert werden, man spricht dabei von Diffusion, weiterhin finden auf dem Weg dahin chemische Reaktionen statt und da der Erdboden ein elektrischer Leiter ist, muss auch ein ohmscher Widerstand überwunden werden. Abschließend ist dann noch der Durchtritt durch die elektrolytische Doppelschicht direkt an der Elektrodenoberfläche zu vollziehen, um diesen Gesamtprozess abzuschließen. Jeder dieser Teilprozesse unterscheidet sich dabei in der Geschwindigkeit, mit der er vollzogen werden kann, und so ergibt sich dann automatisch, dass die gesamte Prozessgeschwindigkeit vom langsamsten Teilprozess bestimmt wird. Anders formuliert bedeutet das, dass der langsamste Teilprozess für den überwiegenden Teil der Überspannung verantwortlich ist, damit der Gesamtprozess laufen kann. Man kann deshalb die Überspannung grundsätzlich in 3 Gruppen einteilen:

- Durchtrittsüberspannung:
In diesem Fall ist der Durchtritt durch die Phasengrenze geschwindigkeitsbestimmend. In der Stromdichte-Potentialkurve sind diese Bereiche durch eine exponentielle Abhängigkeit der Stromdichte vom Potential erkennbar.
- Konzentrationsüberspannung:
In diesem Fall ist die chemische Reaktion und/oder die Diffusion im Elektrolyten geschwindigkeitsbestimmend. In der Stromdichte-Potentialkurve sind speziell die Bereiche der Diffusionsgrenzstromdichte dadurch erkennbar, dass die Stromdichte potentialunabhängig ist, d.h.

die Kurve verläuft parallel zur Potentialachse.

- Widerstandspolarisation:
In diesem Fall wird der Strom weitgehend vom ohmschen Widerstand kontrolliert. Dies kann dann passieren, wenn sich auf der Elektrode hochohmige Deckschichten gebildet haben oder der Elektrolyt hochohmig ist. Es finden dabei keine elektrochemischen Umsätze statt. Die Stromdichte folgt dem ohmschen Gesetz.

Bild 10 zeigt den Bereich der Strom-Potentialkurve für eine definierte Eisenoberfläche für den Korrosionsprozess Fe/Fe^{++} bei Sauerstoffkorrosion, in dem die Auswirkungen des KKS erkennbar sind. Man sieht deutlich, dass der Korrosionsprozess (anodische Teilstromkurve I_A) im Wesentlichen vom Durchtritt an der Phasengrenze der Eisenelektrode bestimmt wird, während die kathodische Teilreaktion (I_K) vom Ionentransport und den damit zusammenhängenden chemischen Reaktionen im Elektrolyten abhängig ist. Weiterhin erkennt man, dass die Summenkurve beider Teilreaktionen bis zum Bereich des Schutzpotentials E_p von der durchtrittsgesteuerten Korrosionsreaktion Fe/Fe^{++} bestimmt wird, woraus geschlossen werden kann, dass der Anteil der anodischen Oxidation des Eisens im Bereich des kathodischen Schutzes äußerst gering ist.

Im Unterschied zum Pourbaix-Diagramm können Summenstromdichte-Potentialkurven nicht nur theoretisch berechnet, sondern auch im Labor unter kontrollierten Bedingungen messtechnisch ermittelt werden. Diese messtechnisch ermittelten Kurven dienen in vielen Fällen als Grundlage für die Entwicklung entsprechend angepasster Korrosionsschutzmaßnahmen.

Bild 11 verdeutlicht den prinzipiellen Verlauf einer Summenstromdichte-Potentialkurve eines passivierbaren Metalls. Während sich Bild 10 ausschließlich auf den Bereich links (kathodisch) vom Ruhepotential E_n beschränkt, da nur dieser Bereich vom kathodischen Korrosionsschutz tangiert ist, zeigt Bild 11 den Verlauf rechts (anodisch) vom Ruhepotential. Es wird deutlich, dass der Passivbereich erst bei Potentialen beginnt, die deutlich positiver sind als das Ruhepotential, während der kathodische Bereich ganz links keinen Passivbereich aufweist. Der Bereich der elektrochemischen Passivität wird durch anodische und nicht durch kathodische Polarisierung erreicht.

Anmerkungen zu den aktuellen gültigen Kriterien zum Nachweis der Wirksamkeit des KKS

Stellt man sich die Frage, was benötigt wird, um das System Stahloberfläche/Elektrolyt im Hinblick auf die dort ablaufenden Korrosionsprozesse vollständig zu beschreiben, ergibt sich als Antwort die Feststellung, dass hierfür die anodischen Teilstromdichten $j_A(x,y)$ an jedem Punkt der Stahloberfläche bekannt sein müssen. Bild 12 verdeutlicht schematisch, wie sich aus einer bekannten Verteilung von $j_A(x,y)$ (Zustand Z1) die Korrosionsabträge zu einem späteren Zeitpunkt (Zustand Z2) auf Grund des Faraday-Gesetzes zwingend ergeben.

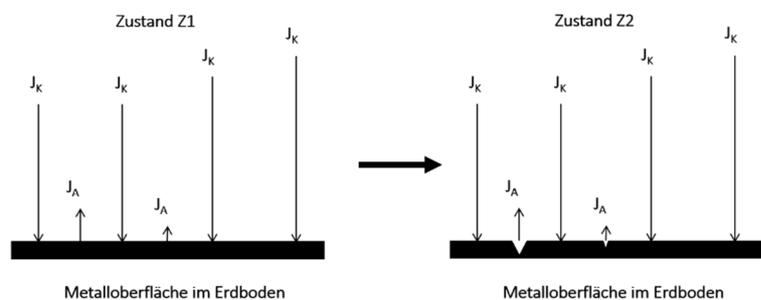


Bild 12: Schematische Darstellung der Korrosionsabträge an einem Teilbereich einer nicht vollständig kathodisch geschützten Metalloberfläche im Erdboden (Zustand Z2), die sich aus der örtlichen Verteilung von $j_A(x,y)$ zu einem früheren Zeitpunkt (Zustand Z1) ergeben.

Dabei hängt die anodische Teilstromdichte an jedem Punkt von mehreren Parametern ab, wie z.B. der Temperatur, der jeweils an diesem Ort vorherrschenden Bodenchemie oder den Materialeigenschaften des Metalls. Erschwerend kommt noch hinzu, dass diese auch zeitabhängig sein können, da davon auszugehen ist, dass der Korrosionsprozess selbst wiederum Rückwirkungen auf die die anodische Teilstromdichte bestimmenden Parameter hat. Alles in allem muss festgehalten werden, dass es unmöglich ist, für Umhüllungsfehlstellen an erdverlegten metallischen Anlagen diese Informationen vollständig zu erlangen, weshalb es nicht zielführend ist, zur Ermittlung eines Schutzkriteriums diesen Ansatz weiter zu verfolgen.

Auch die seit kurzem vorgebrachte Idee, den Nachweis der Wirksamkeit des KKS eines erdverlegten Schutzobjektes mittels Messungen an in der Nähe des Schutzobjektes vergrabenen Prüfblechen durchzuführen [6], führt aus den im letzten Abschnitt dargelegten Fakten zwangsläufig in die Sackgasse, weil praktisch ausgeschlossen werden kann, dass an der Metalloberfläche eines Prüfblechs dieselbe örtliche Verteilung von $j_A(x,y)$ vorliegt wie an einer in der Nähe befindlichen Umhüllungsfehlstelle am Schutzobjekt.

Die Werte der in den technischen Regelwerken aufgeführten Schutzpotentialkriterien (z.B. [7]) wurden mit Hilfe eines völlig anderen Prozesses ermittelt, der in der Naturwissenschaft als Induktion bezeichnet wird. Bild 13 beschreibt diesen Prozess schematisch.

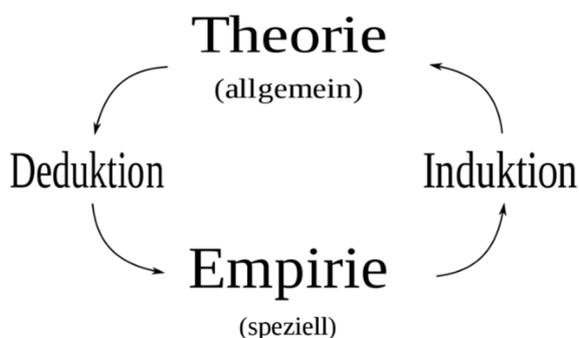


Bild 13: Schematische Darstellung des auf Induktion und seinem Gegenstück, der Deduktion, basierenden Erkenntnisprozesses

Es wurde versucht, auf der Basis unterschiedlicher Messreihen (Empirie) eine allgemein gültige Theorie über den Zusammenhang zwischen dem Schutzpotential einerseits und der Korrosions-Abtragungsgeschwindigkeit andererseits zu finden.

W.v. Baeckmann beschreibt diesen Prozess in [1] auf Seite 31 wie folgt:

„So wird verständlich, dass die Grundlagen für den elektrochemischen Korrosionsschutz nicht aus thermodynamischen Betrachtungen an Hand von Pourbaix-Diagrammen, sondern nur aus experimentellen Befunden über die Potentialabhängigkeit der Korrosion folgen.“

Dass das Schutzpotentialkriterium derart erfolgreich war und auch weiterhin ist, hat im Wesentlichen folgende Gründe:

- Das Schutzpotentialkriterium ist ein Paradebeispiel eines pragmatischen und anwendungsbezogenen Bewertungskriteriums
- Es stellt Einfachheit, Klarheit und Anwendungstauglichkeit über theoretische und hochkomplexe Berechnungsverfahren
- Es ist konservativ formuliert und stellt dadurch sicher, dass der KKS, vorausgesetzt er wird entsprechend korrekt eingestellt und betrieben, hervorragend funktioniert.

Zusammenfassung

Zur Beschreibung von Korrosionsvorgängen und Bestimmung von Korrosionsschutzmaßnahmen leisten sowohl die Gleichgewichts-Thermodynamik als auch die elektrochemische Kinetik wichtige Beiträge. Wenn diese Werkzeuge sachgerecht angewendet werden, ergänzen sie sich in hervorragender Manier. Die Gleichgewichts-Thermodynamik beschreibt den Rahmen, innerhalb dessen sich die Korrosionsprozesse abspielen, und die elektrochemische Kinetik beschreibt, welche der thermodynamisch möglichen Korrosionsprozesse tatsächlich stattfinden, unter welchen Bedingungen diese stattfinden und mit welcher Geschwindigkeit diese Reaktionen jeweils ablaufen.

Schwierigkeiten tauchen immer nur dann auf, wenn Methoden quasi zweckentfremdet angewendet werden. Ohne Zweifel ist ein Schraubendreher ein sehr nützliches Handwerkzeug, wenn es darum geht, eine Schraube in einen Wanddübel zu drehen, ihn jedoch zum Streichen einer Wand zu verwenden, wäre dagegen wenig erfolgversprechend. Genauso wird der Versuch, irreversible Korrosionsprozesse mit Hilfe der Gleichgewichts-Thermodynamik zu erklären und daraus die Gültigkeit neuer Nachweiskriterien herzuleiten, zwangsläufig scheitern, da diese Theorie ausschließlich für reversible Prozesse im thermodynamischen Gleichgewicht an homogenen Elektroden formuliert wurde. Der Korrosionsprozess befindet sich aber nicht im thermodynamischen Gleichgewicht.

Das Pourbaix-Diagramm steht seit einigen Jahren wieder im Zentrum der Diskussion innerhalb der internationalen Gemeinschaft der Korrosionsschützer. Für den Praktiker ist das Segen und Fluch zugleich. Einerseits ist es für jeden Korrosionsschützer sinnvoll, das Pourbaix-Diagramm und seine Möglichkeiten und Grenzen zu kennen, andererseits stellt es eine Gefahr dar, wenn suggeriert wird, dass mit Hilfe dieses Diagramms praktisch alles, was mit Korrosion und Korrosionsschutz zu tun hat, erklärt werden könne. Für viele Praktiker, die häufig und aus nachvollziehbaren Gründen über kein Expertenwissen auf dem Fachgebiet der Elektrochemie verfügen, ist es nicht möglich zu beurteilen, ob beispielsweise der Ansatz, das Pourbaix-Diagramm als Zustandsraum für die Beschreibung der Korrosionsvorgänge an Umhüllungsfehlstellen erdverlegter Rohrleitungen zu verwenden, überhaupt möglich ist.

Auch die aktuelle Diskussion über „Neue Nachweiskriterien“ muss vor diesem Hintergrund kritisch gesehen werden. Der Erfolg des Schutzpotentialkriteriums ist unbestritten und die über Jahrzehnte gesammelten weltweit positiven Erfahrungen mit seiner Anwendung können auch nicht durch den Versuch, Ergebnisse aus wenigen, ausschließlich an Messproben durchgeführten Messungen als zumindest teilweises Versagen des Schutzpotentialkriteriums umzuinterpretieren, geschmälert werden [6]. Es ist deshalb so erfolgreich, weil es pragmatisch und konservativ formuliert ist und einfach angewendet werden kann – frei nach Albert Einsteins Motto: „Es geht darum, alles so einfach wie möglich zu machen, aber nicht einfacher“.

Literatur:

- [1] Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes, W.v. Baeckmann und W. Schwenk, Ausgabe 1999, Wiley-VCH Verlag
- [2] Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, M. Pourbaix, NACE International Cebelcor, English Edition 1974
- [3] On the Mechanism of cathodic Protection and its implications on criteria including AC and DC interference Conditions, M. Büchler, Figure 1 Page 2, Journal of Science & Engineering, February 2020
- [4] Physikalische Chemie, Peter W. Atkins, Bild 32-3 Seite 814, 1. Auflage 1987, Wiley-VCH Verlag
- [5] Praktikum in Werkstoffkunde, von Eckard Macherauch und Hans-Werner Zoch, Springer-Verlag 2019, 12. Auflage
- [6] A Critical Review of the Science and Engineering of Cathodic Protection of Steel in Soil and Concrete, U.M. Angst, Journal of Science & Engineering, December 2019
- [7] EN ISO 15589-1 Erdöl-, petrochemische und Erdgasindustrie – Kathodischer Korrosionsschutz für Rohrleitungssysteme – Teil 1: Rohrleitungen an Land. Deutsche Fassung vom September 2019, Beuth Verlag

Autoren:

Dipl.-Ing. **Jürgen Barthel**
Max Streicher GmbH&Co. KG auf Aktien, Delitzsch
Tel.: +49 34202 383-60
juergen.barthel@streicher.de

Dipl.-Phys. **Rainer Deiss**
Netze-BW GmbH, Stuttgart
Tel.: +49 711 289-47414
r.deiss@netze-bw.de