

Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/
Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Tech-
nischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.

<http://www.ub.tuwien.ac.at>



The approved original version of this diploma or
master thesis is available at the main library of the
Vienna University of Technology.

<http://www.ub.tuwien.ac.at/eng>



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

Unterschrift des Betreuers

DIPLOMARBEIT

Korrosionsverhalten von Nickel-Aluminium-Bronzen in Süßwasser

Ausgeführt am Institut für

Chemische Technologien und Analytik

der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Paul Linhardt

durch

Philipp Hans, BSc

Mautner Markhofgasse 95/15, 1110 Wien, Österreich

Datum

Unterschrift (Student)

Abstract

In the present work the corrosion behaviour of nickel aluminium bronzes (NAB) in freshwater was investigated. Motivation was given due to the occurrence of corrosion on turbine runners made of cast nickel-aluminium bronze of the type CuAl10Fe5Ni5-C in a hydroelectric power plant. On turbine blades, the formation of green pustules composed of malachite with the chemical formula $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ was observed in river water under standing conditions.

NAB is a robust material widely used in marine applications with numerous literature related to its corrosion behaviour. However, no literature concerning fresh water applications could be found. The components in the power plant were constructed in a modular structure, constituting a contact element with a runner ring made of stainless steel.

Experimental results coincide with direct measurements in the power plant indicating that microbial ennoblement of the runner ring results in a rise of its potential relative to the runner made of NAB, sufficing observable progress in corrosion at the runner in moderate time frames (weeks).

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollte das Korrosionsverhalten von Nickel-Aluminium-Bronzen (NAB) in Süßwasser untersucht werden. Anstoß zu den Untersuchungen wurde durch einen Korrosionsfall an Laufrädern einer Gussbronze des Typs CuAl10Fe5Ni5-C in einem Wasserkraftwerk gegeben. Der Angriff äußerte sich in Form grüner Pusteln aus Malachit mit der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$.

NAB ist ein widerstandsfähiges Material und findet vor Allem in marinen Anwendungen weiten Einsatz. Trotz umfangreicher Literatur bezüglich seines Korrosionsverhaltens in Salzwasser werden seine Süßwasseranwendungen und damit verbundene Problemstellungen nicht diskutiert. Die Turbinen wurden in Form absenkbarer Module konstruiert, in denen die Laufräder mit dem umgebenden Laufradring aus nicht rostendem Stahl leitend kontaktiert waren.

Die angestellten Versuche korrelieren mit im Kraftwerk gewonnenen Daten und zeigen an, dass ein mikrobielles Ennoblement des Laufradringes aus nicht-rostendem Stahl zu einem Anstieg dessen Potentials führte. Diese Potentialerhöhung gegenüber der NAB war zur Ausbildung eines effektiven Kontaktelements (Bimetallkorrosion) ausreichend, in welchem die Auflösung der NAB-Turbinen in relevanten Zeiträumen (Wochen) vorangetrieben wurde.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	vii
1 Einleitende Worte	1
1.1 Beweggründe zu dieser Arbeit	1
1.2 (elektro-)chemisches Fachwissen	5
1.3 werkstoffkundliches Fachwissen	9
2 Zielsetzung und Erklärung des systematischen Vorgehens	13
3 Methodik	15
3.1 Metallographie	15
3.2 Beizen und Passivieren	17
3.3 Potentialbegriff und Potentialmessung	20
3.3.1 Der Begriff des Potentials	20
3.3.2 Das Gleichgewichtspotential	23
3.3.3 Elektrochemische Zellen und Galvanispannung	24
3.3.4 Referenzelektroden	26
3.3.5 Zu Definition und Relevanz des Ruhepotentials	27
3.4 Potentiostatische Halteversuche	31
3.5 externe Analysen	34
3.6 Herstellung von künstlichem Flusswasser	35
3.7 Allgemeine Angaben zu den Laborversuchen	37
Probenpräparation und Elektrolyt	37
Probengrößen	37
Referenzelektrode	37
potentiostatische Halteversuche	37
Ermittlung der Stromdichten	37

INHALTSVERZEICHNIS

Probenbefestigung	38
Auswahl der Proben zur metallographischen Präparation	39
4 Ergebnisse	41
4.1 Werkstoffe	41
4.2 Ruhepotential-Messungen	44
4.3 Potentiostatische Halteversuche	46
4.3.1 Generelles	46
4.3.2 Einzelversuche	48
4.3.3 Ermittlung der Einflüsse von Oberflächenbeschaffenheit und Gefügestruktur auf das Korrosionsbild	51
4.3.4 Messungen in gerührtem künstlichen Flusswasser	61
4.3.5 Einflüsse des Elektrolyten	62
4.4 Zusammenfassung und Diskussion der Laborergebnisse	69
5 Auslagerungsversuche im Kraftwerk	71
5.1 Durchführung und Ergebnisse	71
5.2 Interpretation der im Kraftwerk gewonnenen Daten	78
6 Zusammenführung der Resultate sowie interpretative Diskussion	79
Literaturverzeichnis	83
Danksagung	85

Abbildungsverzeichnis

1	Absenkbare Turbinenmodule entlang eines Staudamms	1
2	Nahaufnahme eines Moduls	2
3	Korrosion an einem Laufrad	2
4	Pusteln aus Malachit bedecken die Oberfläche	3
5	Materialabtrag durch Korrosion	3
6	Korrosionsbild auf Ebene des Gefüges	4
7	Schema eines Korrosionssystems (Anode, Kathode, Elektronenstrom ze^-/Red^+ , Ionenstrom Mez^+ , Elektrolytlösung mit Redoxsystem)	6
8	Schema eines möglichen Korrosionssystems	8
9	Schema des Phasenzusammenbruches von β	10
10	Phasenverteilung in Bronzen des Typs CuAl10Fe5Ni5 gemäß [12]	11
11	Dokumentation des selektiven Phasenangriffes in der Literatur .	12
12	Schema zu korrosionsbeeinflussenden Parametern	14
13	Effekte des Beiz-Passivierens nach 3 s und 30 s	18
14	Anordnung der Proben im reproduzierbar ausgerichteten Beizverfahren	19
15	Stromverläufe an einer Einfachelektrode	24
16	Schema einer elektrochemischen Zelle	26
17	Zur Definition des Ruhepotentials - Summenstrom Spannungskurve als Überlagerung zweier Teilstrom-Spannungskurven	28
18	Unterschiede im Ruhepotential durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit	29
19	Entstehung einer Ruhepotential-Zeit-Kurve	30
20	Schema eines potentiostatischen Versuchsaufbaus	31
21	Bank-Wenking LB75L-Einzelpotentiostat	32
22	Versuchsaufbau mit achtfach-Potentiostat (links mit grünem Deckel)	33
23	kompletter Versuchsaufbau mit Datenerfassungsgerät Agilent 34972A	33
24	An Klammer befestigte Probe	38

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

25	Befestigung und Anordnung der Proben	38
26	Gegenüberstellung der geätzten Gefüge von F1371A und V83305	43
27	zeitlicher Verlauf der Ruhepotentiale	45
28	ein Beispiel für flächigen Angriff an V83305	46
29	ein Beispiel für lokalisierten Angriff an einer gebeizten Probe . .	47
30	Das Korrosionsprodukt ist mechanisch instabil und hat anschei- nend keine herausragende Schutzwirkung	47
31	zeitlicher Verlauf der Stromdichten der Einzelversuche	48
32	selektive Auflösung der α -Phase entlang κ_{III} im β -eutektoiden Bereich an der in Flusswasser polarisierten Probe	49
33	Die Probe aus dem Versuch in künstlichem Flusswasser zeigt ebenfalls selektiven Angriff	49
34	Verlauf der Stromdichten der Proben F1371 frisch geschliffen . .	52
35	Verlauf der Stromdichten der Proben F1371A geschliffen und in Wiener Leitungswasser passiviert	52
36	Verlauf der Stromdichten der Proben F1371A geschliffen und gebeizt/passiviert	53
37	Verlauf der Stromdichten der Proben V83305 frisch geschliffenen	53
38	Vergleich der Stromdichten der Versuche zu den Einflüssen von Oberflächenzustand und Struktur nach 4,5 Tagen	54
39	Angriffsbild an F1371A-frisch bei 156 mV	55
40	Angriffsbild an V83305 bei 156 mV	55
41	Bei 156 mV vollzieht sich der Angriff an F1371A entlang des eutektoiden Bereichs	56
42	Auch an Probe V83305 passiert bei 156 mV ein selektiver Angriff	56
43	Angriffsmuster der Probe F1371A (a) in Wasser passiviert, (b) gebeizt	58
44	F1371A in Wasser passiviert bei 206 mV	59
45	F1371A gebeizt bei 106 mV	60
46	Stromdichteverläufe frisch geschliffener Proben in durchmischem Elektrolyten	61
47	Verlauf der Stromdichten in Natriumhydrogenkarbonat-Lösung .	63
48	Verlauf der Stromdichten in Natriumchlorid-Lösung	63
49	Verlauf der Stromdichten in Natriumsulfat-Lösung	64
50	Verlauf der Stromdichten in einer Lösung von Natriumhydrogen- karbonat und Natriumsulfat	64
51	Vergleich der Stromdichten der Versuche zu den Ioneneinflüsse nach 4,5 Tagen	65
52	Die Probe bei 106 mV des Experiments in chloridischer-Lösung zeigt kaum selektiven Angriff	66

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

53	Die Probe bei 106 mV des Experiments in sulfatischer Lösung zeigt kaum selektiven Angriff	67
54	Bei 206 mV tritt in einer gemeinsamen Lösung von Sulfat und Hydrogenkarbonat ein, dem am Turbinenwerkstoff festgestellten sehr ähnliches, Angriffsmuster zutage	68
55	Leitend am Laufrad befestigtes Auslagerungsteil	72
56	Photos von ausgelagerten Teilen	72
57	vereinzelte, kleine Pusteln an einer rauen Seite	73
58	perspektivische Ansicht der Pusteln	73
59	Mit Proben bestücktes Rack – Bezugselektroden werden gegen eine SCE-Referenzelektrode kalibriert	75
60	Absenken des Racks in einen der Turbinenschächte und Box mit Messelektronik	75
61	Zeitverhalten der Ruhepotentiale	76
62	starker Anstieg der Mischpotentiale nach 15 Tagen	77
63	starker Anstieg der Kopplungsströme nach 15 Tagen	78

Tabellenverzeichnis

1	Zusammensetzung und mechanische Kennwerte von Bronzen der Typen CuAl10Fe5Ni5-B (Block) und CuAl10Fe5Ni5-C(Cast; Guss)	9
2	Zusammensetzung der Phasen nach [12] in Atom%	11
3	Daten zur metallographischen Probenpräparation	16
4	Zusammensetzung Nordic Green-Vorbehandlungsmittel (zu lösen in Wasser)	17
5	Wasseranalysen von originalem und künstlichem Flusswasser . .	35
6	Einwaagen zur Erstellung des künstlichen Flusswassers	36
7	Zusammensetzung der eingesetzten Bronzen	41
8	Probenpräparation zu Versuchen zum Werkstoff	44
9	Probenpräparation zu den Versuchen zum Werkstoff	51
10	Einwaagen der Versuche zum Ioneneinfluss	62
11	Daten zur Probenvorbereitung des Auslagerungsversuches	74

Kapitel 1

Einleitende Worte

1.1 Beweggründe zu dieser Arbeit

Den Anstoß zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Nickel-Aluminium-Bronzen in Süßwasser gab ein Vorfall in einer Wasserkraftanlage (Abbildung 1) in dem das Auftreten von Korrosion an Turbinen aus gegossener Nickel-Aluminium-Bronze (NAB) des Typs CuAl10Fe5Ni5-C in Flusswasser beobachtet wurde.^[1] Die Turbinen waren in absenkbare Module (Abbildung 2) integriert und merkliche Korrosion trat nur bei solchen auf, denen eine längere Stillstandszeit (Wochen bis Monate) im Wasser widerfuhr.



Abbildung 1: Absenkbare Turbinenmodule entlang eines Staudamms^[2]



Abbildung 2: Nahaufnahme eines Moduls^[2]



Abbildung 3: Korrosion an einem Laufrad^[2]

Dieser Angriff äußerte sich in der Bildung grüner Pusteln, unter denen Löcher einiger zehntel Millimeter Tiefe zum Vorschein kamen. Eine Analyse des Korrosionsproduktes ließ dieses als Malachit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) identifizieren. Die Abbildungen 3 bis 5 zeigen die mit freiem Auge sichtbaren Korrosionserscheinungen.

Es sei im Vorgriff gesagt, dass der Werkstoffangriff auf der mikroskopischen Ebene in Form einer Auflösung des α - κ_{III} -eutektoiden Bereiches erfolgte, wie in Abbildung 6 gezeigt, wozu eine nähere Erläuterung im Kapitel 1.3. zu dem, den Werkstoff betreffenden, Fachwissen gegeben wird.

Normalerweise liegt das mit einer Referenzelektrode des Typs SCE (saturated calomel electrode, $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2$) am passiven nichtrostenden Stahl gemessene Potential in Süßwasser im Bereich von 0 bis 100 mV.^[3] Potentialmessungen am Laufradring aus nichtrostendem Stahl im vorliegenden Kraftwerk ergaben aber eine Potentialdifferenz von rund +250 mV gegenüber der SCE.^[1]

In diesem Kraftwerk trat also ein sogenanntes Ennoblement des Stahls des Laufradringes auf. Ennoblement wird allgemein eine mikrobiell induzierte Potentialerhöhung eines Materials gegenüber dem üblich gemessenen Potential bezeichnet und führt zu wesentlichen Potentialerhöhungen - in diesem Falle des Stahls - die nicht auf eine Potentialerhöhung in Folge einer Oberflächenpassivierung zurückzuführen sind. An nicht rostenden Stählen kommt es in den meisten



Abbildung 4: Pusteln aus Malachit bedecken die Oberfläche^[2]

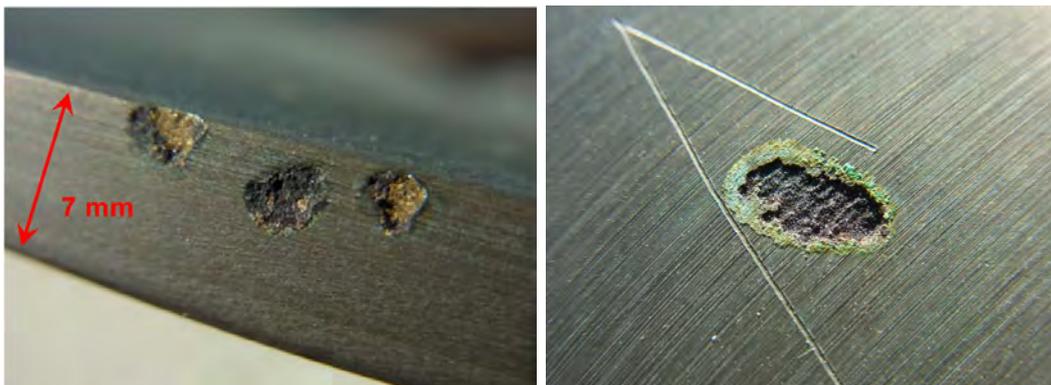


Abbildung 5: Materialabtrag durch Korrosion^[1]

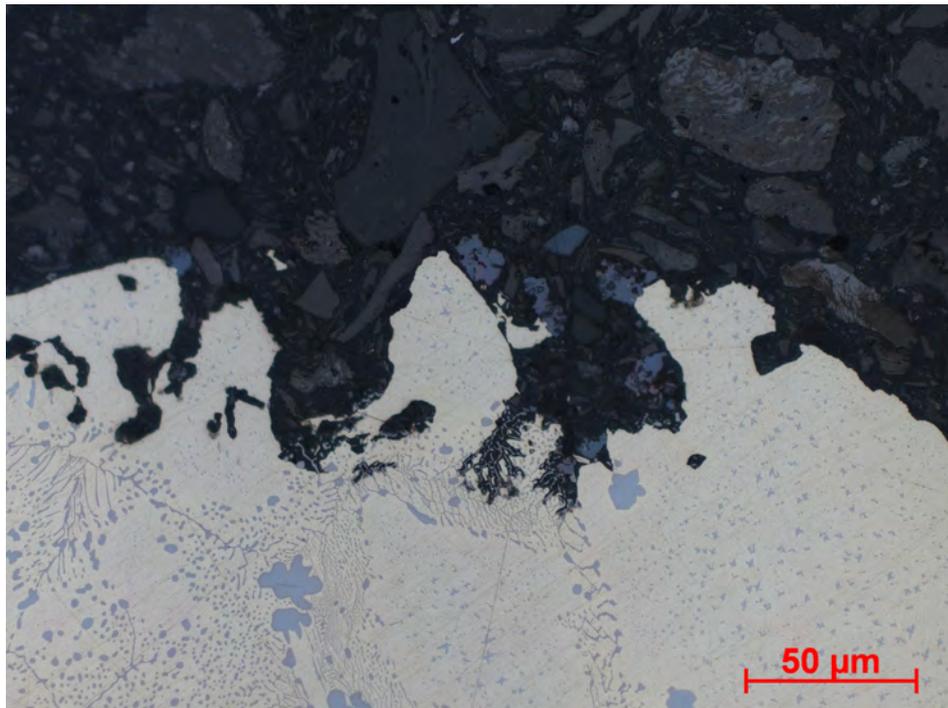


Abbildung 6: Korrosionsbild auf Ebene des Gefüges^[1]

solcher Fälle zumindest zu einer Potentialerhöhung auf über +200 mV gegenüber der SCE.^[4] Obwohl der Term Ennoblement eine Veredelung indiziert, soll das nicht damit verwechselt werden, dass die Oberfläche Korrosion gegenüber resistenter würde. Das „Ennoblement“ kann in der Erhöhung des Korrosionspotentials durchaus soweit gehen, dass die Passivschicht des nicht-rostenden Stahls durchbrochen wird und dieser zu korrodieren beginnt.

Im Kraftwerk könnte die Ausbildung eines effektiven Kontaktelements, aufgrund der elektrisch leitenden Verbindung zwischen Bronze und ennobeltem Stahl des Laufradrings, die Ursache der Korrosionserscheinungen darstellen (Bimetallkorrosion^[5]).

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher festzustellen, ob erhöhtes Potential zu gleichartigen Angriffserscheinungen führen kann, die dafür nötige Potentialgrenze abzuschätzen und zu untersuchen, inwieweit der Oberflächenzustand und die Zusammensetzung des Wassers dieses Phänomen begünstigen.

1.2 (elektro-)chemisches Fachwissen

Um einen guten Einstieg in die Thematik zu gewährleisten, soll eine adäquate Definition von Korrosion, von welcher die folgende nach W. Schwenk (in: D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, S. 2, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000) eine sein mag, gegeben werden:

»Korrosion sind alle Vorgänge zwischen chemischen Komponenten des Werkstoffs und des Mediums, die mit einem Stofftransport durch die Phasengrenzfläche zwischen den genannten Partnern verbunden sind und zu Werkstoffschäden führen können.

Bei diesen Vorgängen kann es sich um physikalische Vorgänge, chemische oder elektrochemische Reaktionen oder aber um metallphysikalische Vorgänge handeln. Die Reaktionen führen zu einer messbaren Veränderung im System, welche als Korrosionserscheinung bezeichnet wird.

Die Korrosionserscheinung kann einen Schaden darstellen. Dies ist vom Ausmaß der Korrosionserscheinung und von den praktischen Anforderungen abhängig. Ort der Korrosionserscheinung sind häufig die Werkstoffoberfläche oder Stellen im Medium (äußere Korrosion); er kann aber auch im Werkstoffinneren liegen (innere Korrosion).«

Somit ist Korrosion eine Systemeigenschaft, was im Weiteren in Erinnerung zu behalten wichtig ist. Was sich in einer elektrochemischen Reaktion von einer „normalen“ chemischen Reaktion unterscheidet ist, dass in ersterer durch Elektrodenprozesse eine Änderung des Oxidationszustandes der Reaktionspartner erfolgt. Es bleibt zu beachten, dass es nach obiger Definition zwar auch Korrosionsvorgänge, die nicht elektrochemischer Natur sind, geben wird, jedoch sind diese anderen für die vorliegende Arbeit nicht von Relevanz.

Der Vollständigkeit halber soll erwähnt sein, dass auch nichtmetallische Werkstoffe korrodieren können. Da im vorliegenden Fall Korrosionserscheinungen an einer Bronze auftraten, wird im Weiteren das Augenmerk auf die Korrosion metallischer Werkstoffe gelegt.

Nach aktuellem wissenschaftlichen Stand sind, um einen derart eingegrenzten Korrosionsvorgang beobachten zu können, also drei Dinge für einen elektrochemischen Reaktionsmechanismus von Relevanz: **es bedarf eines Elektrolyten, eines metallischen Werkstoffs und eines Oxidationsmittels**. Der Elektrolyt ermöglicht den Stoff- und Ladungstransport, sowie die Bildung und Abscheidung der Korrosionsprodukte und zwar in relevanten Zeiträumen bei moderaten Temperaturen. Die wichtigsten Begrifflichkeiten hierfür sind die der Oxidation (Elektronenverlust des Reduktionsmittels) und der Reduktion (Elektronengewinn

des Oxidationsmittels. In Folge des Angriffs des Oxidationsmittels bilden sich im System eine Kathode und damit eine Anode mit einer entsprechenden Potentialdifferenz zwischen beiden, durch welche das Bestreben zum Elektronenfluss eingeleitet wird. In Abbildung 7 ist eine Skizze zur besseren Veranschaulichung der Korrosionsreaktion dargestellt.

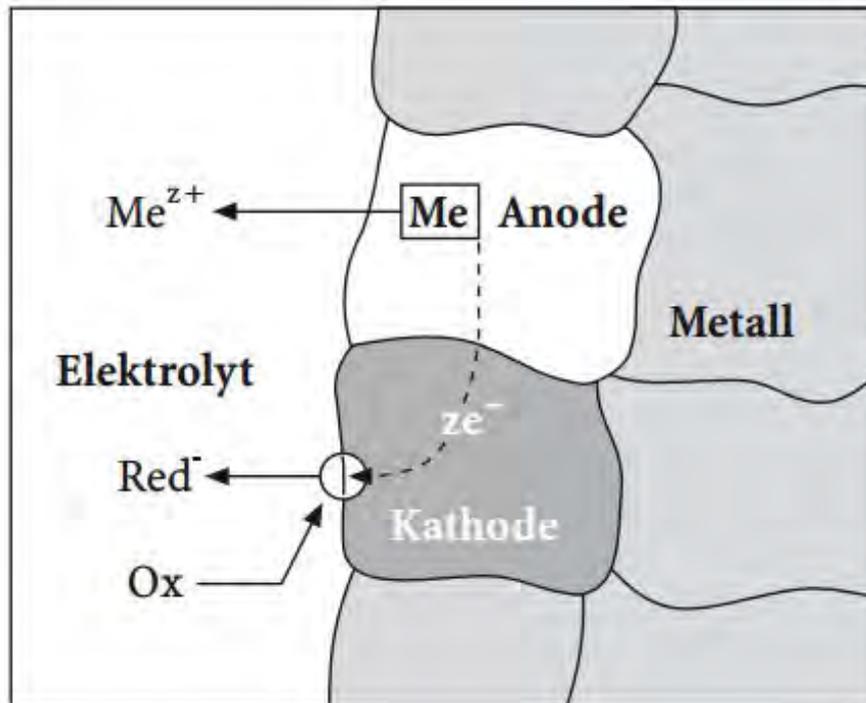


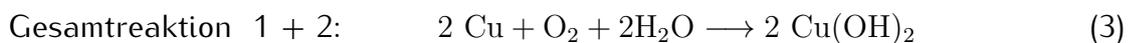
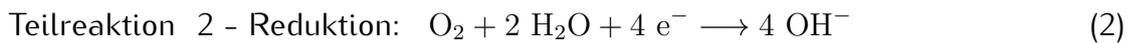
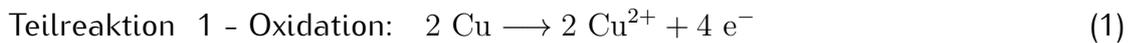
Abbildung 7: Schema eines Korrosionssystems (Anode, Kathode, Elektronenstrom ze^{-} / Red^{-} , Ionenstrom Mez^{+} , Elektrolytlösung mit Redoxsystem) - modifiziert nach [6]

Der Anode oder an ihrer Oberfläche passiert eine Oxidation, die sich in der Auflösung des Anodenmaterials oder der Oxidation einer anderen Spezies äußert. Um die Anode können sich Reaktionsprodukte abscheiden, die sich durch chemische Reaktion aus Bestandteilen des Elektrolyten (auch Oxidationsprodukte) bilden.

Der Kathode ist es über die elektronenleitende Verbindung ermöglicht, mit den durch die Anodenreaktionen verfügbar gemachten Elektronen, versorgt zu werden. Durch das Umgebungsmedium zur Kathode gelangende Spezies wiederum können durch Elektronenaufnahme reduziert werden. Dies können Ionen aus dem Elektrolyten oder andere Verbindungen sein, wobei es ebenfalls möglich ist, dass die Reduktionsprodukte an der Kathode abgeschieden werden.

In dieser Aufstellung spricht man auch davon, dass der edlere Reaktionspartner (Oxidationsmittel) den weniger Edlen (Metall) oxidiert.

Im Folgenden soll ein kleiner Abriss über das Reaktionsverhalten bezüglich Auflösung und Ausfällung eines Metalls in einem Elektrolyten gegeben werden. Es sei in den Gleichungen 1 bis 3 ein Weg beschrieben, wie Kupfer mit Sauerstoff reagieren könnte.



Da in einer elektrochemischen Reaktion ein Strom entsteht und dieser Fluss repräsentativ für das Reaktionsgeschehen ist, wurde das erste faradaysche Gesetz in der vorliegenden Form formuliert. Es besagt, dass die an einer Elektrode umgesetzte Masse der umgesetzten elektrischen Ladung direkt proportional ist, was zumindest prinzipiell einsichtig scheint. Indem der Korrosionsstrom (eigentlich die Stromstärke I , die den Fluss der Ladungsträger pro Zeiteinheit repräsentiert) auf die Gesamtfläche des Reaktionsgeschehens bezogen wird, kann die **Stromdichte** i ermittelt werden, wodurch eine gewisse Vergleichbarkeit solcher Systeme untereinander geschaffen wird. Die Stromdichte ist ein normiertes Maß für die Stoffumsatzrate pro Flächeneinheit.

Schließlich sind noch zwei allgemeine Formen der Korrosion zu unterscheiden, die der **Flächen-** und die der **Lokalkorrosion**. Bei der Lokalkorrosion sind Kathode und Anode makroskopisch gesehen räumlich klar getrennt, bei der Flächenkorrosion nicht. Das bedeutet, dass bei der Lokalkorrosion das Oxidationsmittel an einer anderen Stelle angreift als die Metallauflösung erfolgt. Lokalisierte Korrosion steht mit einer nicht flächendeckenden Deckschichtbildung in Zusammenhang und ihr Ausgang sind nach aktuellem Kenntnisstand inhomogene chemische Zustände sowie Fehlstellen an der Werkstoffoberfläche.^[7]

Für den Korrosionsfortschritt im Zuge der Lokalkorrosion spielt das Flächenverhältnis von Kathode zu Anode eine wichtige Rolle, welches für geringen Korrosionsfortschritt möglichst klein gehalten sein sollte. Das ist unmittelbar einsichtig, denn die Größe der Kathode, an der die Reduktionsvorgänge stattfinden ist für den Elektronenbedarf, der an das Material gestellt wird, maßgeblich. Umgekehrt hängt von der Größe der Anode ab, wie viel Fläche für den Auflösungsvorgang des Metalls zur Verfügung steht.

Sind zwei verschiedene Metalle (elektronenleitende Werkstoffe) in einem Elektrolyten leitend untereinander verbunden (galvanische Kopplung) und entstehen wie zuvor beschrieben Kathode und Anode, können vom unedleren auf

das edlere Element Elektronen übertragen werden. Diese Konfiguration wird als **Kontaktelement** bezeichnet, die Anoden und Kathoden dieses Korrosionselements bestehen aus unterschiedlichen Metallen. Nach neuerer Nomenklatur wird auch von **Bimetallkorrosion** gesprochen.^[5] Hierbei spielt das Flächenverhältnis von Kathode zu Anode eine genauso wichtige Rolle wie im obigen Fall der Lokalkorrosion.

Ein weiterer sehr wichtiger Korrosionsparameter ist der pH-Wert, da die Konzentration der Protonen beeinflusst, ob sich eine Metalloxidschicht (Deckschicht, Passivschicht) bilden kann, die im günstigen Fall korrosionsschützende Eigenschaften hat. Verbindet sich ein Metallion mit der entsprechenden Anzahl an Hydroxylionen kann es gefällt werden und sich an der Oberfläche ablagern. In einer lokalen Auflösungsstelle (Anode, Korrosionsloch) kann im Falle eines wenig gepufferten Elektrolyten durch stagnierende Strömungsverhältnisse der pH-Wert wesentlich leichter absinken, da zur Menge des gebildeten Oxids eine Äquivalentmenge an Protonen frei wird. Es tritt eine **lokale Versauerung** ein, aufgrund welcher eine Repassivierung verunmöglicht wird, da sich Oxide nicht mehr bilden können, ja bereits vorhandene sogar wieder aufgelöst werden können. Durch den wesentlich verlangsamten Stoffaustausch können weder eine ausreichende Menge an Bestandteilen mit puffernder Wirkung in das Loch gelangen noch Protonen hinausdiffundieren.

Mit diesem Hintergrundwissen ist nun auch das in Abbildung 8 gezeigte Schema verständlich.

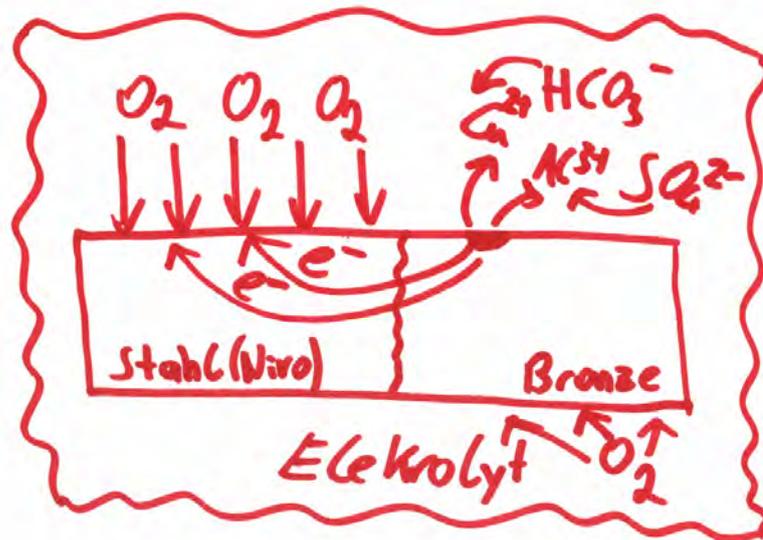


Abbildung 8: Schema eines möglichen Korrosionssystems

Hier soll direkt auf das Auftreten von Lokalkorrosion eingegangen werden – da die an den Laufrädern beobachteten Korrosionserscheinungen nicht flächendeckend waren, wurde von dieser ausgegangen. In einem gemeinsamen Elektrolyten sind die Elektroden (als Kathode Stahl und Bronze als Anode) elektronenleitend miteinander verbunden. Somit ist der Elektronenfluss zum Oxidationsmittel (hier der Sauerstoff) gewährt und die an der Anode entstehenden Metallionen können sich mit Gegenionen verbinden. Der Angriff passiert lokalisiert und schreitet in die Tiefe voran, da im Loch wie oben beschrieben ein veränderter Elektrolyt, der korrosionsbegünstigend wirkt, entsteht.

1.3 werkstoffkundliches Fachwissen

Im Rahmen des Gussverfahrens sind Schwankungen in der Zusammensetzung von CuAl10Fe5Ni5 gemäß Tabelle 1 erlaubt.

Tabelle 1: Zusammensetzung und mechanische Kennwerte von Bronzen der Typen CuAl10Fe5Ni5-B (Block) und CuAl10Fe5Ni5-C(Cast; Guss)^[8]

Zusammensetzung in % (Massenanteile)					Gießverfahren und Bezeichnung	Zug- festigkeit R_m N/mm ² min.	0,2%- Dehn- grenze $R_{p0,2}$ N/mm ² min.	Bruch- dehnung A % min.	Brinell- härte HBW min.
Element	Blockmetalle		Gussstücke						
	min.	max.	min.	max.					
Al	8,8	10,0	8,5	10,5	Sandguss — GS	600	250	13	140
Cu	76,0	82,5	76,0	83,0					
Fe ^a	4,0	5,3	4,0	5,5	Kokillenguss — GM	650	280	7	150
Mn	—	2,5	—	3,0					
Ni ^a	4,0	5,5	4,0	6,0					
Bi	—	0,01	—	0,01	Schleuderguss — GZ	650	280	13	150
Cr	—	0,05	—	0,05					
Mg	—	0,05	—	0,05	Strangguss — GC	650	280	13	150
Pb	—	0,03	—	0,03					
Si	—	0,10	—	0,1					
Sn	—	0,1	—	0,1					
Zn	—	0,40	—	0,50					

^a Für Kokillenguss muss der Mindesteisengehalt bei Blockmetallen und Gussstücken 3,0 % und der Mindestnickelgehalt muss 3,7 % betragen.

Eigenschaften und Einsatz der Bronzen CuAl10Fe5Ni5-C finden sich nach [9] wie folgt:

»CuAl10Fe5Ni5-C weist neben guter Gießbarkeit (sehr gute Druckdichtigkeit) hohe Festigkeitskennwerte und hohe Erosions- bzw. Kavitationsbeständigkeit auf. Dieser Werkstoff besitzt außerdem gute

Abriebfestigkeit sowie gutes Dauerschwingverhalten und findet daher bei hoher statischer und dynamischer Belastung (geringe Gleitbeanspruchung) Anwendung. CuAl10Fe5Ni5-C ist darüber hinaus sehr gut korrosionsbeständig selbst in heißem Meerwasser.

Als bevorzugter Konstruktionswerkstoff eignet er sich aufgrund der ausgezeichneten Schweißbarkeit besonders gut für Mischkonstruktionen aus Guss- und Knetmaterial. Hauptanwendungen sind korrosionsbeanspruchte Teile für den Schiffbau, die Nahrungsmittel- und chemische Industrie sowie Armaturen für aggressive Wässer.»

Die Elemente Eisen und Nickel haben die Ausscheidung von κ -Phasen zur Folge, welche eine Steigerung der Festigkeit mit sich bringen, indem sie unter Anderem verhindern, dass sich ein chemisch und mechanisch ungünstiges γ_2 -Eutektoid der Zusammensetzung Cu9Al4 bildet. Dieses γ_2 -Eutektoid hat ein dem restlichen Gefüge gegenüber wesentlich tieferes elektrochemisches Potential und korrodiert daher schnell, weiters setzt seine Anwesenheit die Duktilität des Materials herab.^[11]

Ein Eutektoid ist bezüglich der Phasentransformationsart die zu seiner Entstehung führt ein Analogon zu einem Eutektikum und entsteht in einer eutektoiden Reaktion: Während des Abkühlvorgangs zersetzt sich eine Phase in zwei Phasen. Die Primärausscheidung ist das martensitische β , welches im Laufe der Abkühlung die in Abbildung 9 gezeigten Transformationen erfährt.

In Tabelle 2 sind die ermittelten Zusammensetzungen der in CuAl10Fe5Ni5 beobachteten Phasen nach [12] vermerkt.

Abbildung 10 zeigt ein schematisches Bild des Gefüges, sowie ein Zuordnungsschema der Phasen hierzu.

In einigen Publikationen[9-13] wird über die Zusammensetzung und das Korrosionsverhalten von Guss-Bronzen und darunter auch des Typs CuAl10Fe5Ni5 berichtet. In stark chloridhaltigen Elektrolyten bieten Ni-Al-Bronzen den Vorteil, dass die sich bildenden Oxidschichten von Aluminium und Kupfer hier ein gut schützendes Verhalten zeigen und dadurch die Auflösungsrate herabgesetzt wird. Dabei ist festzuhalten, dass ein steigender Chloridgehalt des

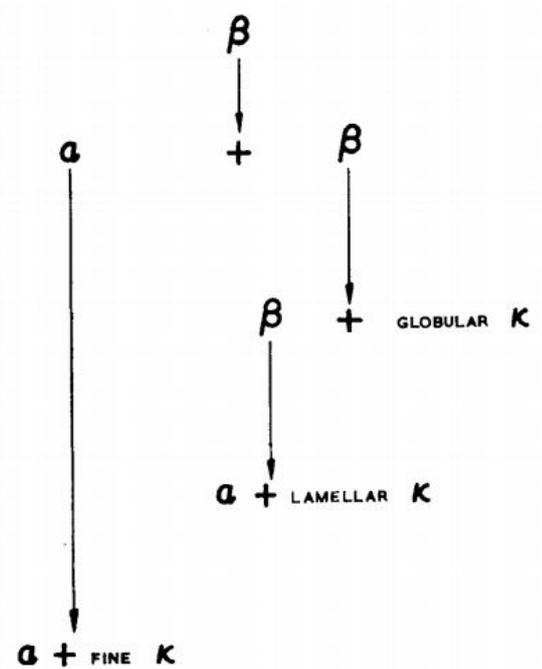


Abbildung 9: Schema des Phasenzusammenbruches von β ^[10]

Tabelle 2: Zusammensetzung der Phasen nach [12] in Atom%

Phases	Number of Analyses	Technique	Al	Si	Mn	Fe	Ni	Cu
κ_I (Alloy-II)	12	bulk	9.3±0.5 (17.5)	1.6±0.4 (2.9)	2.9±0.5 (2.7)	72.2±1.4 (65.6)	3.5±0.4 (3.0)	10.5±1.0 (8.4)
κ_{II}	10	thin foil	12.3±1.3 (22.2)	4.1±0.8 (7.1)	2.2±0.2 (1.9)	61.3±4.9 (53.0)	8.0±1.8 (6.6)	12.1±3.1 (9.3)
κ_{III}	10	extraction replica	26.7±1.0 (44.3)	<0.1	2.0±0.4 (1.6)	12.8±1.6 (10.2)	41.3±6.0 (31.5)	17.0±4.6 (12.0)
κ_{IV}	12	extraction replica	10.5±1.7 (18.9)	4.0±0.5 (6.9)	2.4±0.2 (2.1)	73.4±2.3 (63.8)	7.3±1.5 (6.1)	2.6±0.7 (2.0)
Particles in β	10	extraction replica	28.1±0.8 (46)	0.4±0.3 (0.6)	2.2±0.3 (1.8)	14.0±6.0 (11.0)	35.1±8.6 (26.4)	20.2±3.7 (14.1)
α	8	thin foil	7.2±0.4	<0.1	1.1±0.1	2.8±0.3	3.0±0.2	85.8±0.4

*Wt pct ± one standard deviation

METALLURGICAL TRANSACTIONS A

VOLUME 13A, AUGUST 1982—1339

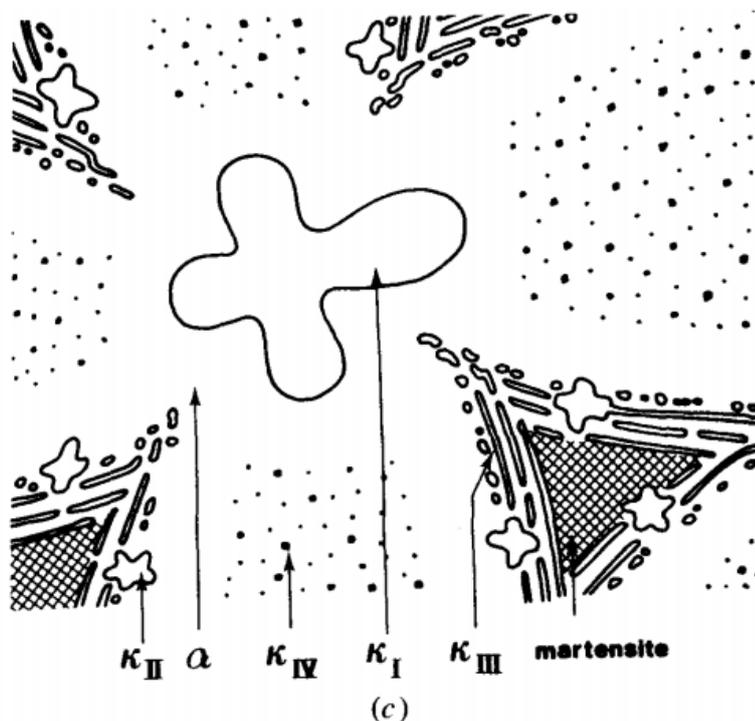


Fig. 2—Micrographs of cast NAB showing (a) the phase distribution in Alloy I, (b) a large κ_I particle in Alloy II, and (c) schematic representation of the distribution of phases in cast NAB.

Abbildung 10: Phasenverteilung in Bronzen des Typs CuAl10Fe5Ni5 gemäß [12]

umgebenden Mediums zu einer immer poröser werdende Struktur der leitfähigen Kupfer(I)oxidschichten führt, was einen Anstieg der Auflösung des Materials zur Folge hat.^[13]

Da Korrosion bei NAB trotz allgemein guter Beständigkeit trotzdem ein relevantes Problem darzustellen scheint, wurden Forschungen hierzu ange- stellt, in welchen auch das Angriffsmuster ermittelt wurde. In der Literatur zum Korrosionsverhalten von Bronzen im Meerwasser, zum Beispiel in Spaltkonfi- gurationen wie in der Literatur beschrieben wird^[13], wird berichtet, dass beim „As-Cast“-Material (gegossen, keine weitere Wärme-Behandlung) eine Auflösung der α -Phase des, in einer eutektoiden Reaktion aus der Primärausscheidung β gebildeten, α - κ_{III} -Eutektoids passiert. Die α -Phase in diesem Bereich ist an Kupfer verarmt (70 statt 80 Gew%), was dazu führen dürfte, dass die κ_{III} -Phase kathodisch gegenüber dieser wird.^[14] Das wird auch unter dem Schlagwort der **selektiven Phasenkorrosion** gehandhabt.^[11] Der metallographische Schliff des angegriffenen Turbinenwerkstoffs in Süßwasser (siehe Kapitel 1.1, Abbildung 6) zeigt jedenfalls ein ganz ähnliches Angriffsbild wie jenes in Salzwasser aus Abbildung 11.

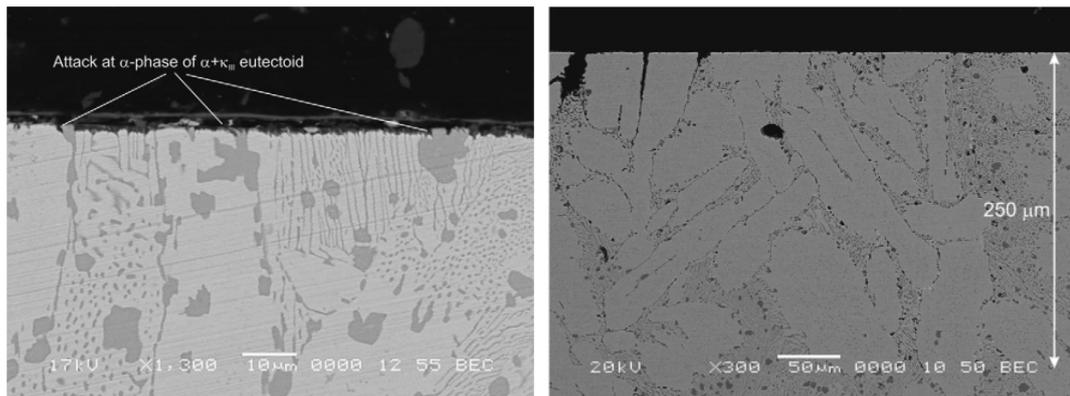


Abbildung 11: Dokumentation des selektiven Phasenangriffes in der Literatur^[13]

Unter stark sauren Bedingungen dürfte sich dieses Auflösungsverhalten wieder umkehren, die α -Phase wird kathodisch gegenüber den κ -Phasen^[13] und vermutlich löst sich letzten Endes der gesamte Werkstoff auf.

Darüber hinaus wird in der Literatur davon berichtet, dass eine Wärmebe- handlung (860 °C über 72 h) zu einer Werkstoffveränderung, in der Hinsicht, dass die Form der κ_{III} -Phase sich weg von lamellar zu globulär verändert, führt. Weiters wird in diesem Fall vom Entstehen einer κ_V -Phase berichtet.^[10]

Tempern bei 675 °C führt zu fein verteilten κ_{IV} -Ausscheidungen innerhalb der kontinuierlichen α -Phase. Tests zur Korrosionswiderstandsfähigkeit zeigen an, dass diese durch eine Wärmebehandlung ansteigt.^[11]

Kapitel 2

Zielsetzung und Erklärung des systematischen Vorgehens

Trotz des Einsatzes des, im Allgemeinen, gut geeigneten und zuverlässigen Werkstoffes CuAl10Fe5Ni5 C, kam es im Kraftwerk gegenüber den Bronzebauteilen zur Ausbildung besonders aggressiver Verhältnisse im Flusswasser. Dies ist insofern bemerkenswert, als in der Literatur keine besondere Korrosionsanfälligkeit in Süßwasser herauszulesen ist und Süßwasserapplikationen generell nicht diskutiert werden. Deshalb sollten im Rahmen dieser Arbeit jene Bedingungen, die zum selben Korrosionsresultat, also Korrosionsart und Vorgang des Materialangriffes, führen wie in der Anlage, ermittelt werden. Das stand in enger Verbindung mit der Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Materialstruktur, Oberflächenbeschaffenheit und Korrosionsbeständigkeit. Das in Abbildung 12 gezeigte Schema stellt allgemein die korrosionsbeeinflussenden Parameter dar.

Für eine zufriedenstellende Investigation der Gründe für das Verhalten von Nickel-Aluminium-Bronzen in Süßwasser, deren diese Arbeit einen Beginn darstellt, war es notwendig, Versuche bezüglich der Einflüsse von Oberflächenbeschaffenheit, Mikrostruktur, des Elektrolyten und des Potentials, ab dem sichtbare Korrosionserscheinungen auftreten, durchzuführen. Die konstruktive Verwendung war durch den Einsatz der Turbinen im Kraftwerk als fixer Parameter vorgegeben.

Einführend wurden, um eine erste allgemeine Abschätzung treffen zu können, die Ruhepotentiale unterschiedlich präparierter Proben aus Bronze gemessen. Werden diese Ruhepotentiale im gleichen Elektrolyt aufgezeichnet, lässt sich durch Vergleich der Potentiale eine Reihung der Güte, bezüglich der Passivität der Werkstoffe untereinander, anstellen. Verhält sich ein Werkstoff passiv, so ist er unter den gewählten Bedingungen gegenüber Korrosion resistent.

Zu Beginn wurde ermittelt, ab welcher Probenpolarisation Korrosion an



Abbildung 12: Schema zu korrosionsbeeinflussenden Parametern

frisch geschliffenen Proben auftreten würde, welches hier als kritisches Potential bezeichnet wird.

Anschließend wurden einige Versuche zu den Einflüssen von Oberflächenzustand und sich unterscheidendem Gefüge angestellt, sowie die Korrosionsbilder bei Anwesenheit der Anionen Chlorid, Hydrogenkarbonat oder Sulfat bzw Kombinationen dieser ermittelt. Die Erkenntnisse wurden mit jenen, an den frisch geschliffenen Bronzen gewonnenen, in Verbindung gesetzt.

In Zusammenhang damit sollte auch eine Behandlungs- bzw Präparationsmethode für die Werkstoffoberfläche getestet werden, um zu sehen, ob so eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erzielbar wäre.

Die Resultate dieser Reihe von Laborversuchen wurden mit den zur Verfügung gestellten Ergebnissen von Auslagerungsversuchen im Kraftwerk verglichen.

Kapitel 3

Methodik

3.1 Metallographie

In der vorliegenden Arbeit wurden mechanische und chemische Verfahren der Metallographie verwendet und alle Angaben zur Theorie selbiger entstammen aus [15]. Das zu erreichende Ziel der Präparation ist dabei wie folgt festgesetzt:

»Ein einwandfreier, zur makro- und mikroskopischen Beobachtung geeigneter Schliff muss eine repräsentative, randscharfe, ebene Fläche des zu untersuchenden Werkstoffes haben, die sein Gefüge eindeutig erkennen lässt und die keine bei der Herstellung verursachten Veränderungen wie Verformungen, Ausbrüche, Kratzer und Verschmierungen aufweist.

Die Herstellung ist grundsätzlich für alle festen Werkstoffe möglich, oft aber sehr aufwändig.

Auch für Routineuntersuchungen muss der Zustand der Schliifffläche so sein, dass er zuverlässige Aussagen über das Gefüge zulässt.«

Bei einer metallographischen Präparation wird von der Oberfläche eines (im Normalfall in Kunststoff eingebetteten) Stücks Metall schrittweise, mit gekörntem Abtragungsmittel, pro Bearbeitungsstufe feiner werdender Körnung, Material abgetragen. Der Mechanismus des Materialabtrags ist ein spanender und das Verfahren kann sowohl händisch als auch maschinell erfolgen. Für eine hohe Oberflächengüte und Kratzerfreiheit ist eine sehr enge Korngrößenverteilung unerlässlich. Zwischen jedem Bearbeitungsschritt ist eine Probensäuberung nötig, um ein Verschleppen grobkörniger Verunreinigungen zu vermeiden.

Es werden die Begriffe des Schleifens und des Polierens unterschieden, wobei die Begriffsunterscheidung in Termen der Feinheit des Abtragungsmittels getroffen wird, eine klare Abgrenzung jedoch nicht möglich ist, da sich die feinen

Schleifstufen hinsichtlich der Oberflächengüte mit denen der groben Polierstufen überlappen. Das Polieren wird im Falle der mechanischen Ausführung in einem Läppverfahren durchgeführt, da infolge der geringen Korngrößen der Feinstschleif- und Poliermittel, keine feste Bindung dieser auf der Polierunterlage mehr möglich ist. Sie werden in Pastenform oder als Aufschlämmungen auf die Polierunterlage gebracht und der Materialabtrag erfolgt im letzteren Fall ungerichtet.

Schleifen und Polieren dienen dazu, die Probe plan und frei von sichtbaren Kratzern zu machen, um anschließend mit dem Lichtmikroskop die Phasenverteilung begutachten zu können. Dazu müssen sich die einzelnen Phasen im Reflexionsvermögen um mindestens 10% voneinander unterscheiden. Falls dem nicht so ist, was oft der Fall ist, muss mittels einer Ätzung ausreichend Kontrast erzeugt werden. Hierbei können Verfahren, die eine Veränderung der Schlifffläche zur Folge haben zum Einsatz kommen, oder auch spezielle Beleuchtungsverfahren („optische Ätzung“). Im Falle eines chemischen Ätzprozesses werden Korngrenzen und Phasen angegriffen, wodurch Höhenunterschiede und Färbungen erzeugt werden, was den Kontrast steigert. Es muss im Zusammenhang damit auf die Möglichkeit der Ausbildung von Scheingefügen und Artefakten hingewiesen werden.

In Tabelle 3 sind die Einstellungen für die, in dieser Arbeit durchgeführten, Probenpräparationen festgehalten. **Im Falle einer Ätzung wurde das bei Raumtemperatur durch Aufträufeln von FeCl₃-Lösung (66 g FeCl₃, 20 ml konz. HCl, 980 ml dest Wasser) bei einer Ätzdauer von 12 s durchgeführt.**

Tabelle 3: Daten zur metallographischen Probenpräparation

	Schleifen	Feinschleifen	Polieren 1	Polieren 2	Oxidpolieren
Unterlage	Struers MD SiC 320	Struers MD Largo	Struers MD Mol	Struers MD Nap (PT-MicroNap (Cloeren))	Struers MDChem (Microcloth (altrosa Buehler))
Susp. Struers	Wasser	DiaPro A/L	DiaPro Dac	DiaDuo	OP-S
Korngröße	46 µm	9 µm	3 µm	1 µm	0,02 µm
Schmierm./Dos.	an	2/4+Lub.	2/7 + Lub + wenig Susp.	2/7 + Lub. + wenig Susp.	händ.Susp + H ₂ O
Umdrehung	300/150 gl.Ri.	150/gl.Ri.	150/gl.Ri.	150/gl.Ri.	150/gl.Ri
Druck	15 N	20 N	20 N	15 N	10 N
Zeit	bis plan (za 3 min)	5 min	7 min	5 min	2min 30 sec; Schluss 30s nur Wasser

3.2 Beizen und Passivieren

Beizen ist als Ätzprozess zu charakterisieren und ein abtragendes Behandlungsverfahren, bei dem reaktive Bestandteile von der Oberfläche entfernt werden. Bei einem ausreichend starken Beizmittel wird auch merklich Werkstoff abgetragen.

Von der Passivierung eines Werkstoffes wird gesprochen, wenn sich ein Prozess, während dessen ein Werkstoff Passivität erlangt, vollzieht. Da die Passivität ebenso wie die Korrosionsbereitschaft immer auf ein System bezogen ist, ist es nicht richtig, von einer Passivität im Allgemeinen zu sprechen. Ist ein Werkstoff unter gewissen Bedingungen Korrosion gegenüber resistent, heißt das, dass seine Auflösung sehr stark herabgesetzt bzw. verhindert ist. Das kann zwei Ursachen haben: entweder der Werkstoff ist inert oder es existiert eine Passivschicht. Es ist weiters möglich, dass durch die Bildung einer Deckschicht die Werkstoffauflösung herabgesetzt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Verfahren zur Passivierung der Werkstoffoberfläche durchgeführt.

Chemisches Beizen und Passivieren: Es wurden Beiz- und Passivierungsverfahren in einem Schritt durchgeführt. Dazu wurde eine Beizprozedur in Anlehnung an jene mit dem Nordic Green Vorbehandlungsmittel zur Erzeugung künstlicher Oxidschichten (Passivschichten) auf Kupferblechen der Firma Outokumpu Copper (Copper R & D Västerås, S-721 88 Västerås, Schweden) durchgeführt. In Tabelle 4 ist die vom Unternehmen ausgegebene empfohlene Zusammensetzung festgehalten.

Tabelle 4: Zusammensetzung Nordic Green-Vorbehandlungsmittel (zu lösen in Wasser)

Stoffe	CAS Nr	Gehalt %
Natriumhydroxid	1310-73-2	10 – 30
Natriumchlorit	7758-19-2	5 - 10

Nach einem für den Durchführenden nicht zufriedenstellenden Testdurchgang, wurde eine Modifikation dieser Anleitung mit ungefährender Zusammensetzung des Beizmittels auf Wasserbasis in Gew% mit Chemikalien technischer Qualität wie folgt gewählt: 20 % NaOH, 7 % NaClO₂, 7 % NH₄OH.

Das Beizmittel wurde aus 100 ml NaClO₂-Lösung (24%ig) mit 100 ml NH₄OH (25%ig), 150 ml deionisiertem Wasser und 60 g NaOH zusammengesetzt. Schon bei Raumtemperatur trat nach dem Eintauchen der Bronze eine unmittelbare Braunfärbung selbiger ein und die Beizlösung färbte sich im Zuge dessen blau.

Abbildung 13 zeigt eine Probe Bronze des Typs CuAl10Fe5Ni5-C nach 3 und nach 30 s Behandlung.

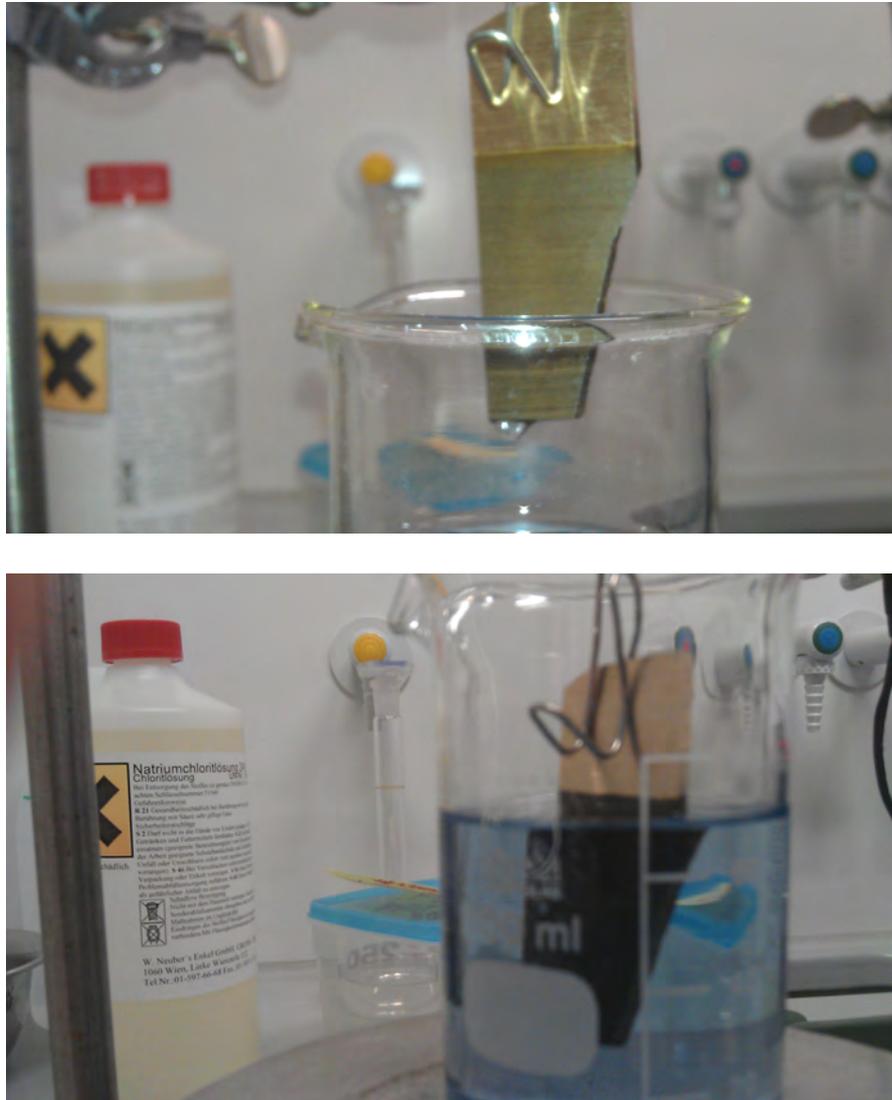


Abbildung 13: Effekte des Beiz-Passivierens nach 3 s und 30 s

Das reproduzierbare Passivierungsverfahren wurde wie folgt durchgeführt: Die Bronzen wurden beidseitig mit Schleifpapier der Körnung 60 geschliffen und anschließend in einem Becherglas in rund 300 ml, auf 60 °C erwärmte, Beizlösung so aufgestellt, dass die Auflagefläche mit minimal war. Das diente dazu, eine möglichst vollflächige Beizung und Passivierung zu erzielen. Dieses Verfahren wurde über 8 h unter Rührung (Magnetrührer) wie beschrieben gelassen, die Proben anschließend jeweils 10 s an der Luft getrocknet und

dann mit Leitungswasser abgespült. In Abbildung 14 ist die eben beschriebene gleichzeitige Beizung von 8 Proben dargestellt.



Abbildung 14: Anordnung der Proben im reproduzierbar ausgerichteten Beizverfahren

Passivierung in Wasser: Es wurde versucht, eine natürliche Passivierung in Wiener Leitungswasser nachzustellen. Wiener Leitungswasser wurde aufgrund seiner Zusammensetzung und der bekannten Tatsache, dass es sich gegenüber Werkstoffen auf Cu-Basis wenig aggressiv zeigt, verwendet. Aufgrund dieser geringen Neigung zur Korrosion wurde ein gutes Passivierungsverhalten erwartet. Weiters besitzt Wiener Leitungswasser eine zur Potentialmessung ausreichende Leitfähigkeit.

Für dieses Passivierungsverfahren wurden acht Proben unter Rührung (Magnetrührer) in 3 l Wasser über 4 Wochen passiviert. Das Wasser wurde alle 4 Tage getauscht. Die Proben verfärbten sich dabei anthrazitgrau bis dunkelgrau.

Durch eine Passivschicht wird die anodische Reaktion und damit die Auflösungsrate des Materials gehemmt.

3.3 Potentialbegriff und Potentialmessung – Prinzipien und Abschätzungen

3.3.1 Der Begriff des Potentials

Allgemein ist die Bedeutung des Begriffes des Potentials die Fähigkeit zur Entwicklung oder auch die „Möglichkeit zur Verwirklichung eines Geschehens“, in der Physik ferner als die Fähigkeit eines konservativen Kraftfeldes, einen Körper Arbeit verrichten zu lassen.

Da das eine Aussage mit einem recht breiten Interpretationsspielraum ist, soll dieser im Folgenden ein wenig eingengt werden und genauere Definitionen einiger, in der (Elektro-)Chemie wichtiger, Potentiale gegeben werden. Dazu scheint es zweckmäßig, wenn einführend der Begriff des chemischen Potentials definiert wird, da dadurch bereits einiges an Verständnis für die Prinzipien gewonnen werden kann:

Das **chemische Potential** μ (Einheit: [J.mol⁻¹]) ist eine normierte thermodynamische Zustandsgröße, die sich zur Beschreibung jeder Reaktion (wie hier jetzt ganz generell jede Art von stofflicher Umsetzung genannt werden soll) eignet und kann als die Bereitschaft zu solcher Reaktion gehandhabt werden. Es ist nach Gleichung 4 im Grunde die molare Gibbs-Energie eines Stoffes in einem definierten System (Mischphase), die abhängig von physikalischen Parametern wie Druck p , Temperatur T , Konzentrationen (Stoffmengen n_i) aller gelösten Stoffe etc ist. Im Gegensatz zur quantitativen Änderung in der Gibbs-Energie während der Reaktion, ist die Potentialität, also die Verlaufstendenz, des μ in jedem System gleicher Zusammensetzung beliebiger Größe immer dieselbe, also von der Stoffmenge unabhängig. Die Gibbs-Energie ist der Anteil der Energie eines Systems, der zur Leistung von Arbeit herangezogen werden kann und nicht ausschließlich in Form von Wärme dissipiert. Dabei können die Veränderungen im chemischen Potential, als auch in der Gibbs-Energie, ausgehend von einem (willkürlich festgelegtem) Standardniveau μ^\ominus dargestellt werden. All das wird in den Gleichungen 4 berücksichtigt. Das chemische Standardpotential μ^\ominus entspricht jener Arbeit, welche bei Standardbedingungen geleistet wird bzw aufzuwenden ist, um 1 Mol einer Komponente i aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen in das Innere der Mischphase zu bringen.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G(T, p, n_j)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \frac{\partial G^\ominus}{\partial n_i} + RT \ln a_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (4)$$

(Mit der idealen Gaskonstante R in [J.mol⁻¹.K⁻¹])

Der Theorie nach läuft eine Reaktion dann ab, wenn sich die Summe der chemischen Potentiale dabei insgesamt verringert. Aus praktischen und theoretischen Gründen ist es nicht möglich, die absolute Gibbs-Energie für ein System zu messen oder zu berechnen. Das hat damit zu tun, dass nicht sichergestellt werden kann, ob wirklich alle mikroskopischen Bestandteile des Systems erfasst wurden. Es ist aber möglich die thermodynamischen Daten auf ein Ausgangs-/Referenzniveau zu beziehen, die Differenzen (Abweichungen) zu diesem zu messen, und damit festzustellen, ob und in welchem Ausmaß eine Veränderung stattgefunden hat. Eine Reaktion läuft theoretisch so lange ab, bis sich die chemischen Potentiale μ_i aller Komponenten i in jeder Phase I, II... des betreffenden Systems einander angeglichen haben und sich das chemische Gleichgewicht eingestellt hat. In Gleichung 5 ist die Gleichgewichtsbedingung wiedergegeben.

$$\mu_i(I) = \mu_i(II) = \dots \quad (5)$$

Wird zum Beispiel das Auflösungsverhalten – zur Vereinfachung – eines Überschusses eines molekularen Reinstoffes betrachtet, so löst sich dieser Stoff bis zu seiner Sättigungskonzentration und das chemische Potential sinkt in beiden Phasen. Das geht soweit, bis nach Einstellung des chemischen Gleichgewichts das chemische Potential (in einer hypothetischen Messung) an jedem Ort dieser Mischung denselben Wert angenommen hat. Das chemische Potential μ kann hier also mit dem Bestreben oder der Bereitschaft des Stoffes zur Auflösung in Verbindung gebracht werden.

Ein Stoff, der nicht im neutralen Ladungszustand in Lösung gehen kann, wie zB ein Metall, muss sich in anderer (ionisierter) Form im Medium auflösen. Im Falle der Einbringung eines Stückes Metall in einen Elektrolyten gibt es – abhängig von der Konzentration an bereits gelösten positiv geladenen, wie angenommen werden soll, Metallionen im Elektrolyten – zwei Möglichkeiten für den Reaktionsfortschritt.

Es können, abgesehen vom Spezialfall, dass makroskopisch gesehen nichts passiert, zur Erstrebung des chemischen Gleichgewichts im System, entweder n -fach positiv geladene Metall-Kationen Me^{n+} in die Lösung übergehen oder sich an der Metalloberfläche abscheiden. Je nachdem, welche Reaktionsrichtung sich aufgrund der Differenz der chemischen Potentiale einstellt, bleibt zu dieser Menge N an fehlenden Kationen eine entsprechende Menge an negativ geladenen Ladungsträgern mit der Gesamtladung nNe^- im Metall oder im Elektrolyten zurück.

In Folge der Reaktion nimmt also die Zahl der zurückbleibenden Ladungsträger im Metall zu (natürlich auch im Umgebungsmedium) und das Metall lädt sich elektrostatisch gegenüber dem Elektrolyten auf. Da im Metall eine sehr gute

Leitfähigkeit vorherrscht, sammeln sich alle Ladungsträger an der Oberfläche. Diese Oberflächenladungen ziehen nun in der lösungsnahen Schicht Ionen an um einen Ladungsausgleich zu erstreben und es bildet sich eine elektrolytische Doppelschicht an der Grenzfläche.

Die angesprochene elektrische Aufladung der Elektrode erzeugt ein elektrostatisches Feld, welches auf die Ladungsträger (generell elektrisch beeinflussbare Bestandteile) im Elektrolyten wirkt und eine Rückholkraft auf Ladungsträger der Ladung q mit zum Feld umgekehrtem Vorzeichen ausübt. Diese Rückholkraft folgt dem negativen Gradienten des **elektrischen Potentials** (Einheit: [V]) gemäß Gleichung 6.^[16] Im Falle des elektrischen Potentials einer Elektrode werden diese Potentiale als **galvanische Potentiale** φ_i bezeichnet. In dieser Darstellung zeigt der Gradient die ortsabhängige Richtung der, auf die Ladungsträger wirkenden, ortsabhängigen Gesamtkräfte im ortsabhängigen Potential des räumlich ausgedehnten elektrischen Felds. Diese sind im vorliegenden Fall für dem Potential gegenwärtige Ladungsträger zur Elektrode gerichtet.

$$\vec{F}_E(\vec{r}) = -q \cdot \vec{\nabla}(\varphi) \quad (6)$$

Mit Fortschritt der Reaktion laden sich Elektrolyt und Metall immer stärker elektrostatisch auf und die Stärke des elektrischen Feldes nimmt demnach zu. Das bedeutet auch, dass im Fall der Metallauflösung die rückholende Kraft auf die Metall-Kationen gemäß Gleichung 6 immer stärker wird. Das galvanische Potential steigt an, bis die weitere Metallauflösung schließlich bei einer bestimmten Aufladung der Elektrode gegenüber der Lösung (Galvanispannung) durch die elektrostatischen Rückhaltekräfte beendet wird.

Durch den besprochenen Potentialaufbau ergibt sich also ein, in Gleichung 7 beschriebenes, verändertes chemisches Potential, das **elektrochemische Potential** μ^* (Einheit: [J.mol⁻¹]), das sich aus der Beeinflussung der thermodynamischen Größen durch das elektrische Feld ergibt. Dabei kann eine Differenz $\Delta\mu_i$ an Arbeit nicht mehr geleistet werden.

$$\mu_i^*(I) = \mu_i - \Delta\mu_i = \mu_i + n_i F \varphi \quad (7)$$

(Wo n_i die Ladungszahl des entsprechenden Ions und F die Faraday-Konstante in [C.mol⁻¹] darstellen.)

Diesem entspricht gemäß Gleichung 8 ein, im Vergleich zu einer simplen Auflösungsreaktion, ebenfalls verändertes chemisches Gleichgewicht mit der neuen Gleichgewichtsbedingung für alle beteiligten Phasen:

$$\mu_i^*(I) = \mu_i^*(II) = \dots \quad (8)$$

Letzten Endes kann die resultierende Verschiebung des chemischen Gleichgewichts auch durch eine veränderte Reaktionskinetik, bei der durch den Potentialaufbau an der Elektrode die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion (Metallabscheidung) einen größeren Wert annimmt, gedeutet werden.

Ihr Ende finden diese thermodynamischen Betrachtungen in der Nernst-Gleichung, die das galvanische Gleichgewichtspotential eines Systems Elektrode/Elektrolyt beschreibt. Hierbei wird die Abhängigkeit des elektrischen Potentials von der Metallionenaktivität (effektive Konzentration) im Elektrolyt berücksichtigt. Die Nernst-Gleichung 9 gibt die Änderung des Galvanipotentials als Abweichung von einem noch zu definierenden Standardniveau an.

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me^0}} \quad (9)$$

3.3.2 Das Gleichgewichtspotential

Nach Einstellung des dynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenzfläche mit dem zugehörigen Gleichgewichtspotential (Galvanipotential) ist der Stofftransport in Bezug auf Stoffauflösung (i_a) und –abscheidung (i_k) in beide Richtungen gleich schnell, was in beide Richtungen als Fluss – also als Strom – interpretiert werden kann. Er wird Austauschstrom genannt und ist nicht direkt messbar. Wird dieser Strom auf die Gesamtreaktionsfläche (hier bezüglich Auflösung und Abscheidung) normiert, wird die **Austauschstromdichte** i_0 gemäß Gleichung 10 erhalten.

$$i_0 = i_a = i_k \quad (10)$$

Im Diagramm in Abbildung 15 wird eine verallgemeinerte Reaktion, wie sie an einer Einfelektrode ablaufen kann, in ihrer Gesamtheit dargestellt. Die Reaktionskinetik wird als Arrhenius-artig angesetzt. Der Reaktionsumsatz ist an der y-Achse abzulesen (Stromdichte; Stromstärke pro Zeiteinheit und Fläche) und die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit verläuft exponentiell.

Mit dem anodischen Ast oberhalb der Abszisse ist der Verlauf der Auflösungsreaktion $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ aufgetragen, mit der zugehörigen Teilstromdichte i_a . Am kathodischen Ast unterhalb der Abszisse ist die Rückreaktion (Abscheidung) $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me$ aufgetragen, mit der zugehörigen Teilstromdichte i_k . Beim Punkt U^* ist das Gleichgewichtspotential zu finden, in welchem Gleichung 10 mit $i_0 = i_a = i_k$ gilt. Die Stromdichte in diesem Punkt beträgt Null.

Da bisher ausschließlich thermodynamische Überlegungen angestellt wurden, ist in der mathematischen Beschreibung die Möglichkeit vorhanden, kinetische Effekte (zB Reaktionsverzögerungen) zu berücksichtigen. Das ist möglich, indem

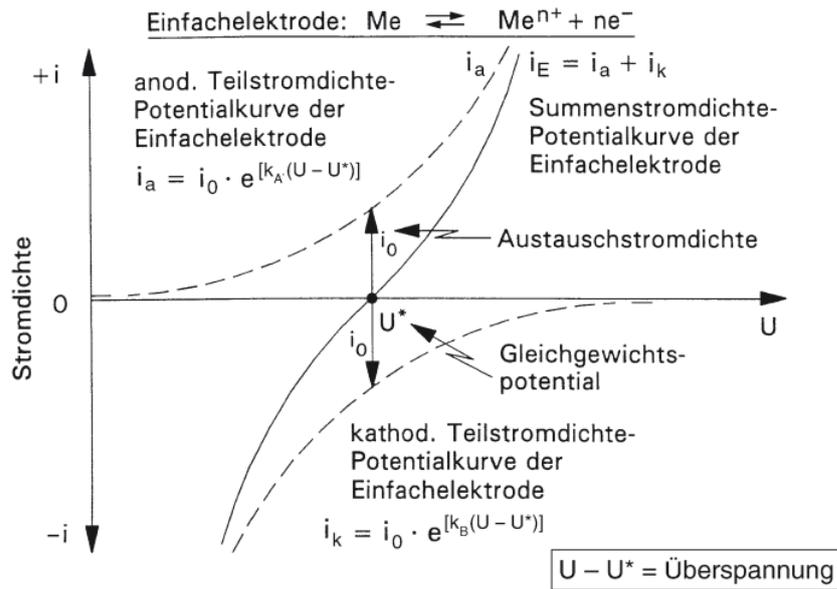


Abbildung 15: Stromverläufe an einer Einfachelektrode^[6]

in den Exponentialkoeffizienten in Abbildung 15 die Berücksichtigung von Abweichungen der Elektrodenpotentiale vom theoretischen Nernstschen Potential zugelassen wird. Eine solche Abweichung wird Überspannung genannt und ihre Ursachen können verschiedener Natur sein. Den Ladungsträgern können eine Durchtrittshemmung durch die Phasengrenzfläche, eine Diffusionshemmung im Elektrolyten sowie eine Reaktionshemmung, durch die die Reaktion verlangsamt wird (zB durch eine Solvathülle), widerfahren, wodurch die Gleichgewichtspotentiale und Ströme beeinflusst werden. In den meisten Fällen treten alle diese Hemmungen auf.

3.3.3 Elektrochemische Zellen und Galvanispannung

Aufgrund der für uns geltenden theoretischen Unmöglichkeit, ein absolutes Potential für eine derartige Reaktion anzugeben, welche sich in prinzipiellen Schwierigkeiten des Messprinzips ergründen, muss ein Bezugsniveau zur Hilfe genommen werden. Als solches könnte das Potential des Elektrolyten genommen und die direkte Potentialdifferenz der Einfachelektrode zum Elektrolyten, die auch als **Galvanispannung** bezeichnet wird, mittels eines Spannungsmessgerätes ermittelt werden. Diese ist allerdings nicht messbar. Der Grund hierfür ist, dass der Elektrolyt mit dem Anschluss des Spannungsmessgerätes nicht geeignet (ohne Messverfälschungen) kontaktiert werden kann, denn durch die

Kontaktierung des Elektrolyten entstünde eine weitere Phasengrenzfläche, da das Kontaktierungsmetall auch eine Elektrode mit eigener Auflösungsdynamik und Gleichgewichtseinstellung bilden würde. Von daher empfiehlt es sich also, eine definierte Elektrode einzusetzen, um den Potentialwert zu ermitteln. Hierdurch kann durch Differenzenbildung der Nerstgleichungen (Gleichung 9) der zwei Systeme eine Potentialdifferenz gegeben werden. Dabei ergibt sich die Potentialdifferenz (Spannung) zwischen den beiden Teilsystemen gemäß Gleichung 11.

$$\varphi_0 = \varphi_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me^0}} \quad (11)$$

Abbildung 16 zeigt ein solches System. In ihr ist eine sogenannte galvanische Zelle dargestellt, in welcher zusätzlich die leitende Verbindung zwischen den Elektroden durch ein Spannungsmessgerät (Voltmeter) verhindert ist. Der hohe Eingangswiderstand eines Spannungsmessgeräts verhindert den Elektronenfluss und die gemessene Spannung steht in Zusammenhang mit dem potentiellen Stromfluss zwischen den Elektroden. Dieser potentielle Stromfluss, ausgedrückt durch die aufgebaute Spannung, die elektromotorische Kraft (EMK), ist ein Maß dafür, welche Arbeit durch den fließenden Strom verrichtet werden könnte und somit auch gleichzusetzen mit der Stärke der ablaufenden chemischen Reaktion im Moment ihrer Ermöglichung durch Herstellen einer leitenden Verbindung. Mit der Zeit nimmt durch Annäherung an das chemische Gleichgewicht, sowie generell durch die angesprochenen kinetischen Hemmungen, das Reaktionsbestreben ab.

Die Salzbrücke ist aus messtechnischen Gründen notwendig um die voneinander abgetrennten Elektrolytkammern zu verbinden und gewährleistet, dass sich die Elektrolytkammern auf gleichem elektrischem Potential befinden. Wären beide Elektroden im selben Gefäß, würden die Reaktionen direkt an den Elektroden ablaufen und es könnte keine korrekte Ruhespannung gemessen werden.

Indem die Differenz der Halbzellenpotentiale (Galvanispannung) betrachtet wird, ist es möglich, vorauszusagen, welche Reaktionsrichtung sich bei geschlossenem Stromkreis einstellen wird. Dabei passiert der Elektronenfluss konventionsgemäß in die Richtung der Halbzelle mit dem positiven Potential. Das heißt, dass über die Spannungsmessung eine Information über die Lagen von Anode und Kathode gewonnen wird und damit Information über den Reaktionsfortgang und die Verhältnisse der elektrochemischen Potentiale in den Halbzellen der galvanischen (elektrochemischen) Zelle.

Das Problem der Unzugänglichkeit des Galvanipotentials φ ist für das praktische Arbeiten somit irrelevant, da Information über den Verlauf einer Reaktion mit

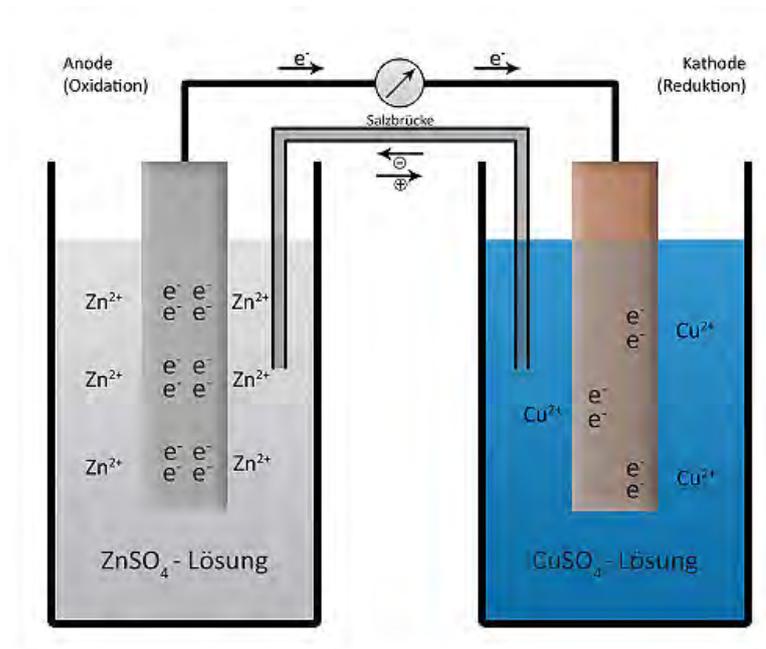


Abbildung 16: Schema einer elektrochemischen Zelle¹

Information über den Verlauf des elektrischen Potentials einhergeht. Die ermittelten Spannungsverläufe, die sich zwischen den Elektroden aufbauen, dürfen also direkt proportional gesetzt werden zu den Differenzen der elektrochemischen Potentiale der Halbzellen. Da für Aussagen dieser Art die elektrochemischen Potentiale in jedem Fall irgendwie miteinander verglichen und gereiht werden müssten, stellt ein Vergleich von Spannungen (Differenzen) die diesen proportional sind, kein Hindernis dar.

Obwohl natürlich immer nur Spannungen gemessen werden, wird trotzdem meistens der Begriff des Potentials (zB Ruhepotential, Mischpotential) gebraucht.

3.3.4 Referenzelektroden

Die Spannung ist als Maß für das Reaktionsbestreben im Korrosionsprozess also eine wichtige Messgröße. Es ist im Weiteren möglich und sinnvoll, Halbzellen untereinander vergleichbar zu machen, nämlich indem für eine der Halbzellen aus Abbildung 16 ein universelles Referenzsystem mit genau bekannten Eigenschaften eingesetzt wird. Das ermöglicht, die nicht verfügbaren Absolutwerte der Potentiale in Form von Spannungen gegenüber (Abstände zu) einem allge-

¹<http://de.wikibooks.org/wiki/Datei:Daniell-Element.jpg> – eingesehen am 16.07.2013

meinen Referenzwert tabellierbar und alle denkbaren Halbzellen untereinander vergleichbar zu machen.

Bei solch einem definierten System wird von einer Referenzelektrode gesprochen und als ursprünglichste wurde die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE), deren Potential willkürlich auf den Wert Null gesetzt worden ist, verwendet. Die SHE besteht aus einer platinieren (um die aktive Oberfläche zu vergrößern) Platinelektrode welche bei einer Temperatur von 298,15 K von H₂-Gas mit einem Druck von 1 atm umspült wird und sich in einem Elektrolyten mit einem pH-Wert von null (Protonenkonzentration von 1 mol.l⁻¹) befindet. Da die Handhabung dieser Elektrode allerdings umständlich und sie auch nicht sehr flexibel ist, werden zumeist andere, besser handhabbare Referenzelektroden verwendet, die gegen die SHE kalibriert werden (Bezugselektroden zweiter Art). Beispiele hierfür sind die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE; mit Hg|Hg₂Cl₂) oder die Silber-Silberchlorid-Elektrode (SSE; Ag|AgCl, hier zB in gesättigter KCl-Lösung). Gemäß der Literatur^[17] nimmt die SCE gegenüber der SHE einen Potentialwert von 241,5 mV an, die SSE einen von 197,6 mV. Zwischen SCE und gesättigter SSE besteht also eine Potentialdifferenz von rund 44 mV. Die mit SCE und SSE gemessenen Potentiale können damit ineinander umgerechnet werden.

3.3.5 Zu Definition und Relevanz des Ruhepotentials

Werden die Elektroden, die Anode und Kathode darstellen, von der idealen und vereinfachten Darstellung der Halbzelle aus Abbildung 16 in ein reales, freies Korrosionssystem überführt, ergibt sich ein neuer Zustand. Hier sind die Systeme (Halbzellen) nicht mehr fein säuberlich getrennt, sondern im Allgemeinen von einem gemeinsamen Elektrolyten umgeben und leitend verbunden. Das heißt, es ist sowohl Elektronenfluss als auch ein Stofftransport gemäß den erwähnten Prinzipien möglich. In diesem Zustand kann die Reaktion nun so lange frei ablaufen, bis sich hier ein neues, minimiertes (elektro-)chemisches Potential einstellt oder die Reaktion durch kinetische Hemmungen (zB Deckschichten, elektrische Widerstände) zum Erliegen kommt.

In Fortsetzung der Messung des „Halbzellenpotentials“ (was eigentlich die Differenz zu einem Referenzniveau, gemessen in einer elektrochemischen Zelle gemeinsam mit der Bezugselektrode ist), kann auch das Potential einer gesamten Korrosionsreaktion gemessen werden (Mischpotential). Der Unterschied zur bislang beschriebenen Potentialmessung ist, dass nun gegenüber einer Referenzelektrode nun ein Mischpotential gemessen wird, welches sich am korrodierenden Metall einstellt und dessen Wert von der Thermodynamik und Kinetik zumindest zweier Reaktionen, der anodischen Metall-Auflösung und mindestens einer

kathodischen Gegenreaktion bestimmt wird. zwei Elektroden (Anode/Kathode) gleichzeitig gemessen wird.

In unserer einfachen Korrosionsreaktion der Kupferoxidation in wässrigem Elektrolyt aus dem Kapitel 1.2. sind gemäß den Gleichungen 1 bis 3 zumindest vier Reaktionen beteiligt, die sich in zwei Gruppen aufteilen lassen:

- anodische Teilreaktionen (Oxidationsreaktionen): Die Auflösung des Metalls und die Sauerstoffentwicklung (durch Oxidation des Wassers)
- kathodische Teilreaktionen (Reduktionsreaktionen): Rückabscheidung des Metalls und die Reduktion von molekularem Sauerstoff

Bei einer Spannungsmessung in einem solchen System ist es allerdings weder möglich, Anode und Kathode (präzise) voneinander abzugrenzen, also einzeln zu erfassen oder Potentiale für bestimmte Paare von Redoxreaktionen zu erhalten. Das gemessene Potential einer Redoxreaktion beinhaltet also in Wirklichkeit die Summe mindestens zweier Redoxpaare, die im dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Im Bereich der Korrosionsforschung wird davon ausgegangen, dass die Reaktionen irreversibel sind und Sauerstoffentwicklung und Metallrückabscheidung vernachlässigt werden dürfen.

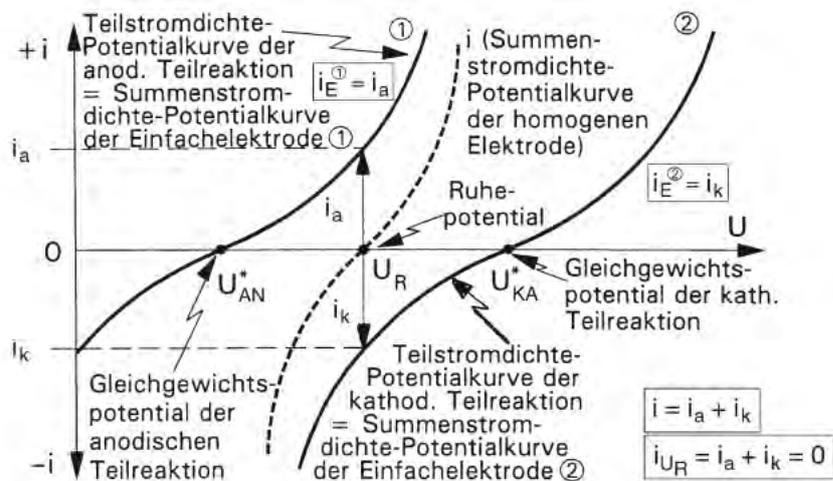


Abb. 2.9. Summenstrom-Spannungskurve als Überlagerung zweier Teilstrom-Spannungskurven

Abbildung 17: Zur Definition des Ruhepotentials - Summenstrom Spannungskurve als Überlagerung zweier Teilstrom-Spannungskurven^[6]

So gelangt man zum **Mischpotential** oder E_{OC} (für Open-Circuit) das sich gegenüber der Referenzelektrode einstellt und welches dem Punkt, an dem die

Umsätze von Oxidation- und Reduktionsreaktionen gleich groß sind, zugehörig ist. Abbildung 17 stellt das sehr gut dar. Seine Entstehung ist prinzipiell mit der des Gleichgewichtspotentials an der Einfeldelektrode aus Abbildung 15 vergleichbar.

Das **Ruhepotential** ist das Potential, das sich ergibt, wenn sich in einem Korrosionssystem das elektrochemische Gleichgewicht eingestellt hat und das elektrochemische Potential seinen Minimalwert erreicht hat. Auch hierzu kann gegenüber einer Referenzelektrode eine Ruhespannung ermittelt werden, die anderen Korrosionssystemen gegenübergestellt werden kann. Somit wird, wenn von einem messtechnischen Ruhepotential gesprochen wird, eigentlich die Ruhespannung zu einer Bezugslektrode gemeint.

Verändert sich die Gleichgewichtsdynamik an der Oberfläche in der Zeit ergibt sich ein zeitlicher Verlauf dieses Potentials. In der folgenden Erläuterung wurde in der Auftragungsweise eine lineare Annäherung eines Ausschnitts der annähernd exponentiell verlaufenden Kurven wie in den Abbildungen 15 oder 17 für verschiedene Reaktionskinetiken gewählt. Es ist in Abbildung 18 zu sehen, dass das Ruhepotential bei jeweils geringeren Reaktionsumsätzen (Auflösung) pro Zeiteinheit (flachere Steigung des anodischen Asts - oberhalb der Abszisse), bei unverändertem Reaktionsverhalten des Oxidationsmittels (Reaktionskinetik und Konzentration des Oxidationsmittel im Elektrolyt bleiben gleich), höhere Werte annimmt.

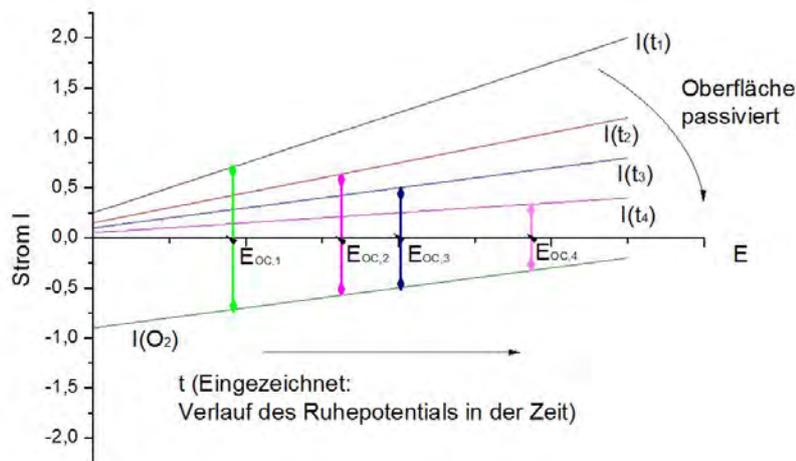


Abbildung 18: Unterschiede im Ruhepotential durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit

Diese Verschiebung des Ruhepotentials (Mischpotentials) durch Passivschichtbildung nach rechts zu höheren Werten hat damit zu tun, dass durch eine Passivschicht die Auflösungsrate herabgesetzt ist und die Korrosionsreaktion nur mehr langsamer voranschreiten kann und es entsteht ein zeitlicher Verlauf.

In Abbildung 19 wurde der zeitliche Verlauf des Ruhepotentials eingängig aufgetragen. Es ist zu sehen, dass das Potential mit zunehmender Passivierung der Oberfläche steigt und sich ein Grenzwert einstellt, da ab einer gewissen Barriere, die Auflösungshemmung ihren Maximalwert erreicht hat.

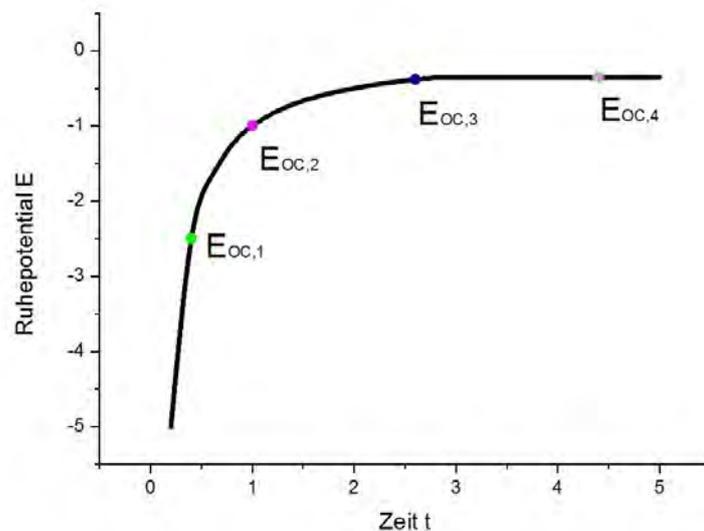


Abbildung 19: Entstehung einer Ruhepotential-Zeit-Kurve

Es ist also aus den Ruhepotentialmessungen eine Abschätzung des Passivierungsverhaltens gegenüber Oxidation und bei Gegenüberstellung unter gleichen Bedingungen vermessener Proben (Elektrolytzusammensetzung, Druck, Temperatur) eine Reihung bezüglich der Korrosionsresistenz des Materials möglich.

Die Informationen des Kapitels 3.3. sind größtenteils [6], [17], [18] und [19] entnommen.

Zur reinen Potentialmessung wurde das folgende Gerät verwendet:

- Spannungsmessgerät des Typs Keitley DMM 199 zur gleichzeitigen Messung von maximal 8 Proben mit Messwerterfassung mittels PC.

3.4 Potentiostatische Halteversuche

In potentiostatischen Halteversuchen wird eine Elektrode, die im Folgenden die Probe darstellt, statisch, also konstant, auf einem gewissen Potential gehalten (polarisiert). Ein Gerät, mit dem das bewerkstelligt werden kann, heißt **Potentiostat**. Prinzipiell ist ein Potentiostat ein Gerät, das darauf ausgerichtet ist, eine Regelgröße (Potential) mittels einer Stellgröße (Strom) zu halten. Es hält eine Potentialdifferenz aufrecht und stellt dafür den benötigten Strom bereit.

An einen Potentiostaten wird die elektrochemische Zelle angeschlossen. Abbildung 20 zeigt ein Schema eines so genannten Drei-Elektroden- Aufbaus eines potentiostatischen Versuchs.

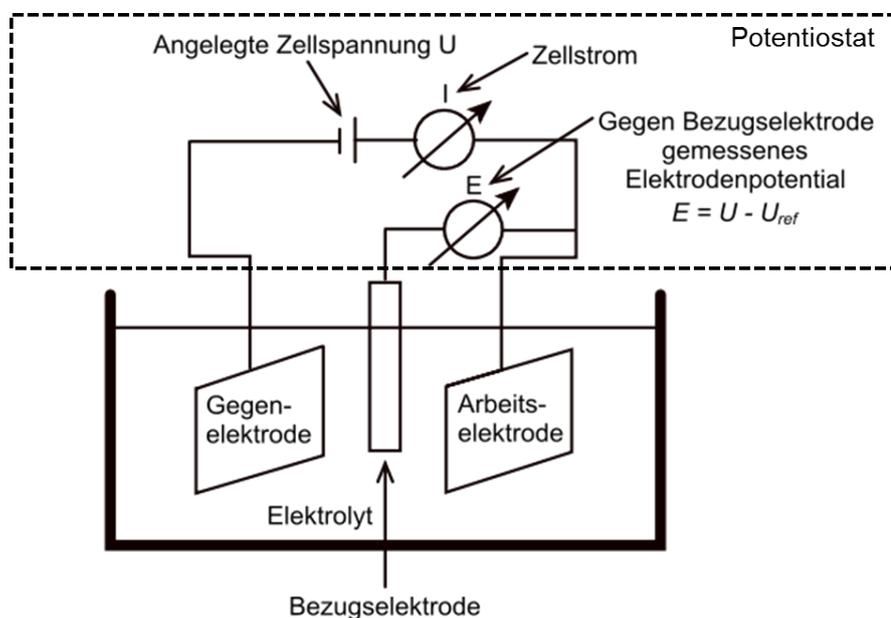


Abbildung 20: Schema eines potentiostatischen Versuchsaufbaus²

Hierbei ist es günstig, dass eine elektrochemische Zelle als Zusammenschluss zweier sogenannter Halbzellen gedacht werden kann. Die Arbeitselektrode (die die Probe darstellt) stellt eine Halbzelle dar und ihr wird eine Gegenelektrode gegenübergestellt, die in einer Situation in natura als Counterpart die zweite Halbzelle darstellen würde. Nur bildet diese Gegenelektrode kein originär chemisches System mehr sondern wird durch den Potentiostaten gesteuert. Mit der Bezugselektrode (Referenzelektrode, siehe Kapitel 1.2.) wird das Potential der Arbeitselektrode gemessen. Um das eingestellte Potential konstant zu halten

²http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Elektrochemische_Dreielektrodenmessanordnung.svg
– eingesehen am 19.08.2013

wird über elektronische Regelprozesse im Potentiostaten der, für das gewünschte Potential benötigte, Strom durch die Gegenelektrode zur Verfügung gestellt. Funktionell betrachtet kann gesagt werden, dass die zweite Halbzelle durch ein Gerät ersetzt wird, das diese simuliert. Das ermöglicht ein „Was-wäre-wenn-Szenario“ zu exerzieren, in dem das experimentell gewünschte Ziel also ist, die Probe an der Arbeitselektrode konstant zu polarisieren, das heißt, in jedem Zeitabschnitt virtuell die Oxidationskraft (d.h. das Potential) im Medium gleich zu halten.

In den Versuchen kamen folgende Geräte zum Einsatz:

- Bank Wenking LB75L für Einzelversuche (siehe Abbildung 21)
- achtfach-Potentiostat für Parallelversuche zur gleichzeitigen Messung von bis zu acht Proben (Abbildung 22; in-house-Entwicklung „Octopoti“) mit Datenerfassungsgerät des Typs Agilent 34972A (Abbildung 23)

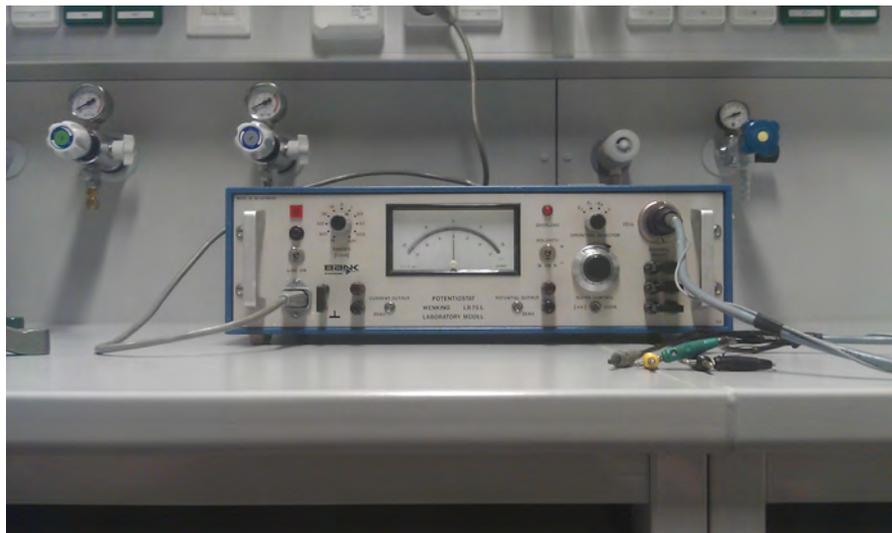


Abbildung 21: Bank-Wenking LB75L-Einzelpotentiostat

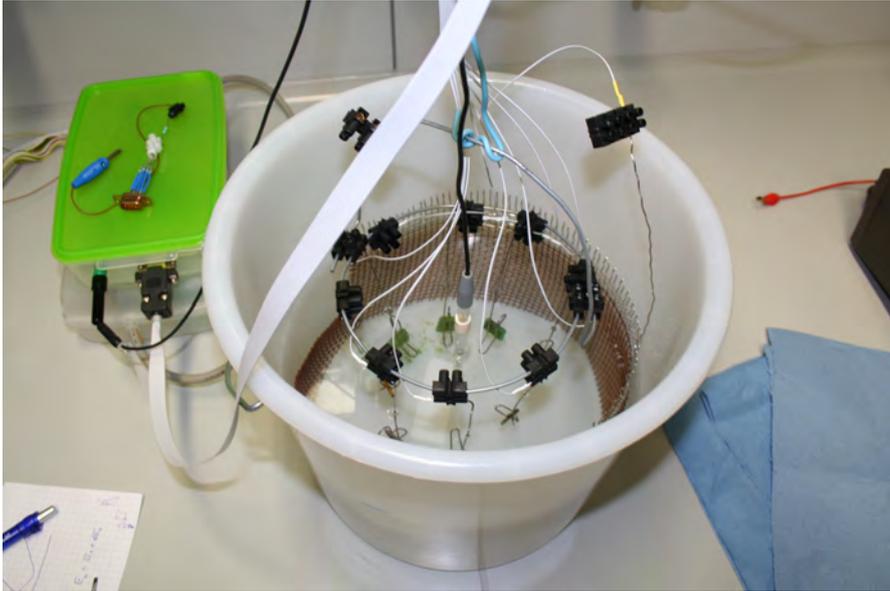


Abbildung 22: Versuchsaufbau mit achtfach-Potentiostat (links mit grünem Deckel)



Abbildung 23: kompletter Versuchsaufbau mit Datenerfassungsgerät Agilent 34972A

3.5 externe Analysen

Ergänzende Analysedaten wurden wie folgt erhalten:

- Röntgenfluoreszenzanalyse, RFA, liefert die atomare Zusammensetzung mit Ausnahme leichter Elemente wie H, N, C, O; durchgeführt von Dr. Zbiral/CTA
- chemische Wasseranalyse: durch das akkreditierte Labor „Umweltanalytisches Labor“, 1230 Wien

3.6 Herstellung von künstlichem Flusswasser

Da vorherzusehen war, dass im Laufe der Arbeit große Mengen an Elektrolyt benötigt werden würden und es recht aufwändig gewesen wäre, ausreichend viel Flusswasser zu besorgen, war es nötig, einen Elektrolyten „künstliches Flusswasser“, mit dem Flusswasser möglichst ähnlicher Zusammensetzung, herzustellen.

Tabelle 5: Wasseranalysen von originalem und künstlichem Flusswasser

Parameter	Einheit	W-0927/12	W-0629/13	W-0629/13
		16.10.2012	19.07.2013	19.07.2013
		Flusswasser	Flusswasser	künstliches Flusswasser
Aussehen (Trübung)	—	klar	klar	klar
Farbe	—	farblos	farblos	farblos
Geruch	—	geruchlos	geruchlos	geruchlos
pH-Wert	—	8,01	7,32	7,34
El. Leitfähigkeit (20 °C)	µS/cm	277	247	291
Färbung (SAK 436 nm)	m-1	<0,1	< 0,1	<0,1
Oxidierbarkeit	mg KMnO ₄ /l	4,3	3,4	2,1
Gesamthärte (GH)	°dH	8,68	6,84	7,58
Karbonathärte (KH)	°dH	6,86	6,27	6,47
Säurekapazität (KS 4,3)	mmol/l	2,45	2,24	2,31
Ammonium	mg NH ₄ /l	0,04	0,41	0,52
Nitrit	mg NO ₂ /l	0,027	<0,01	<0,01
Nitrat	mg NO ₃ /l	1,8	3,9	2,5
Chlorid	mg Cl/l	3,9	3,1	8,1
Sulfat	mg SO ₄ /l	33,4	22,1	34,8
Hydrogenkarbonat	mg HCO ₃ /l	150	137	141
Eisen, gesamt	mg Fe/l	0,04	0,04	0,05
Mangan, gesamt	mg Mn/l	<0,01	0,01	0,01
Mangan, gelöst	mg Mn/l	<0,01	<0,01	0,01

Es wurden zwei Analysen des Flusswassers angestellt, von welchen die frühere als Basis zur Herstellung des künstlichen Flusswassers diente. Dieses künstliche Flusswasser wurde ebenfalls analysiert und die Ergebnisse aller drei Analysen sind in Tabelle 5 vermerkt.

Zur Bereitung von 5 l künstlichem Flusswasser mit Ionenkonzentrationen in Anlehnung an die Wasseranalyse Nr W-0927, vom 16.10.2012, wurden die Mengen als geeignet erachteter Salze gemäß Tabelle 6 gewählt.

Dazu wurden in einer Flasche zur Sodawasserherstellung in Heimanwendung (ClubSoda) das Kalziumhydroxid eingewogen und mit einer Kartusche CO₂

Tabelle 6: Einwaagen zur Erstellung des künstlichen Flusswassers

eingesetztes Salz	in [mg] für 5 l	[mg.l ⁻¹]
CaCO ₃ (technisch)	455,4	91,1
NH ₄ Cl (zur Analyse)	7,1	1,4
NaNO ₃ (reinst)	12,3	2,5
CaCl ₂ x 2 H ₂ O (zur Analyse)	79,2	15,8
CaSO ₄ x 2 H ₂ O (zur Analyse)	53,1	10,6
Na ₂ SO ₄ (zur Analyse)	93,5	18,7
MgSO ₄ x 7 H ₂ O (zur Analyse)	190,3	38,1

(8 g pro Kartusche, Hersteller: Kayser) in rund 1 l deionisierten Wassers gelöst. Die Flasche wurde anschließend über mindestens zwei Stunden bis zur Auflösung des größten Teils des Bodensatzes stehen gelassen und anschließend samt unlöslicher Rückstände in ein geeignetes Vorratsgefäß überführt. Es wurde rund 1 l deionisierten Wassers zugegeben und bei verschlossenem Deckel, durch händisches Schütteln über 30 s, überschüssiges CO₂ entfernt. Nach einem Entgasungsschritt durch Öffnen des Deckels erfolgten zwei weitere, so gartete Durchgänge. Nach Zugabe der übrigen Salze wurde mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Der mittels pH Messgerät festgestellte pH Wert dieser Lösung lag um 8. Die Leitfähigkeit der Lösung wurde mit einem Leitfähigkeitsmessgerät um 260 µS festgestellt.

3.7 Allgemeine Angaben zu den Laborversuchen

Probenpräparation und Elektrolyt

Alle Bronze-Proben wurden, wenn nicht anders vermerkt, beidseitig mit Schleifpapier der Körnung 240 geglättet und pro Versuch wurden 5 l künstliches Flusswasser verwendet. In den Einzelversuchen wurden 300 ml Elektrolyt eingesetzt.

Probengrößen

Die ungefähren Flächeninhalte der Oberflächen der Proben zum Ruhepotentialversuch betragen zirka 20 x 20 x 3 mm (Oberflächen zwischen 5,7 und 14,7 cm²).

Die Abmessungen der Proben in den achtfach-potentiostatischen Halteversuchen betragen etwa 14 x 12 x 3 mm

Referenzelektrode

Die Potentiale in der vorliegenden Arbeit sind auf die SCE bezogen. Fallweise wurde eine SSE eingesetzt und die Daten entsprechend umgerechnet (siehe Kapitel 3.3.4, Seite 26).

potentiostatische Halteversuche

In den Einzelversuchen wurden die Proben gemäß dem vor Ort am Laufradring gemessenen Potential^[1] auf +250 mV/SCE polarisiert.

Mit dem achtfach-Potentiostaten „Octopoti“ war es möglich, Potentialunterschiede in äquidistanten Stufen zwischen den acht Proben einzustellen.

Die 8 Proben wurden in Abständen von 50 mV von 94 mV/SCE bis auf +256 mV/SCE polarisiert, womit sich die letzte Probe nahe der +250 mV/SCE vom Laufradring aus dem Kraftwerk befand. Da das gemessene Ruhepotential der eingesetzten Bronzen bei ungefähr 75 mV/SCE lag (siehe Kapitel 4.2), befanden sich in dieser Konfiguration die Proben 1 – 4 unterhalb (kathodisch) und die Proben 5 – 8 oberhalb (anodisch) zu diesem Ruhepotentialwert.

Ermittlung der Stromdichten

Zur Ermittlung der Stromdichten wurden die Oberflächenmaße aus den genauen Abmessungen berechnet. Die Stromdichte ist der auf die Probenoberfläche normierte Strom. Die experimentellen Daten werden in dieser Arbeit als Stromdichten ausgewiesen.

Probenbefestigung

Die präparierten Proben wurden an Klammern aus Ni-Basis-Massivdraht (MIG Drahtelektroden; Bez. nach EN ISO 18274: S Ni 6082 (CrNi20Mn3Nb); Werkstoff Nr.: 2.4806; Durchmesser 1,2 mm) befestigt (Abbildung 24) und mit der Messapparatur verbunden. Im Fall ausreichend vieler Proben wurde eine kreisförmige Anordnung wie in Abbildung 25 gewählt und die Bezugselektrode mittig angeordnet.



Abbildung 24: An Klammer befestigte Probe



Abbildung 25: Befestigung und Anordnung der Proben

Diese Experimente sind nicht ideal, da durch diese Klammerung der Effekt eines Spaltes entstehen kann. Allerdings sind Spalte auch in der Realität der Konstruktion im Kraftwerk (zB unter Schlammablagerungen) vorhanden und dieser Kompromiss wurde bewusst in Kauf genommen.

Auswahl der Proben zur metallographischen Präparation

Die Auswahl der Proben zur metallographischen Präparation passierte aufgrund einer optischen Beurteilung der Stärke der Pustelbildung und der Höhe der Stromdichte. Es wurde jeweils die Probe genommen, die unter Wasser deutliche und klar abgrenzbare Pusteln zeigte. Gab es mehrere derartige Proben, wurde diejenige, an der die geringste Stromdichte auftrat, ausgewählt. Es wurde so versucht, eine Probe mit repräsentativem Angriffsmuster zu wählen.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Werkstoffe

In Tabelle 7 sind die Zusammensetzungen der zwei in den potentiostatischen Versuchen vorwiegend eingesetzten Bronzen festgehalten. Dabei wurde die Zusammensetzung von F1371A des Typs CuAl10Fe5Ni5-C vom Lieferanten Casuso Propellers zur Verfügung gestellt, jene von V83305 mittels RFA als vom Typ CuAl10Fe4Ni5 bestimmt.

Tabelle 7: Zusammensetzung der eingesetzten Bronzen

Bez-Bronze	Cu	Zn	Mn	Fe	Al	Ni	Sn	Pb	Si
F1371A	80,5	0,06	1,18	4,41	9,01	4,71	0,05	0,014	0,095
V83305	81,487	0,043	0,878	2,893	9,364	5,195	0,004	0,08	0,069

Im Folgenden wird eine kurze Kennzeichnung und Ursprungsgeschichte aller eingesetzten Werkstoffe gegeben.

F1371A: Ist vom Typ CuAl10Fe5Ni5-C und stammt von der Gießerei Casuso Propellers. Die Laufräder wurden aus dieser Bronze von dieser Gießerei gefertigt (siehe Gegenüberstellung in Abbildung 26).

Turbine: Ist vom Typ CuAl10Fe5Ni5-C und stammt von der Gießerei Fundivisa. Die Konen der Laufräder wurden von dieser Gießerei aus dieser Bronze gefertigt (Mikrostruktur siehe Abbildung 6).

V83305: Ist ein Restbestand aus dem Probenarchiv der Arbeitsgruppe Korrosion/CTA, dessen Herstellungsgeschichte nicht mehr bekannt ist. Allerdings weist dieses Material gegenüber den anderen erwähnten Bronzen merkbare Unterschiede in seiner Mikrostruktur auf (siehe Gegenüberstellung in Abbildung 26).

Mettec: Stammt von der Gießerei Mettec und wurde als Typ CuAl10Fe5Ni5-C deklariert. Zieht ähnliche Gefügestruktur wie F1371A und Turbine (Mikrostruktur siehe Abbildungen 32 und 33 im Kapitel 4.3.2. zu den Einzelversuchen).

Der in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz gekommene austenitische, nicht-rostende Stahl, der unter der Kurzbezeichnung **Niro** genannt werden soll, war vom Typ 1.4301, sein Kurzname nach DIN ist X5CrNi18-10.

In den Abbildungen 26 a – d ist eine Gegenüberstellung der angeätzten metallographischen Schiffe der beiden Bronzen F1371A und V83305 vorzufinden.

F1371A, im „as-cast“-Gefügestand (luftabgekühlt), steht in Übereinstimmung mit der Literatur^[12], es sind alle erwähnten Phasen vorzufinden.

Obwohl der genaue Herstellungsprozess von V83305 nicht bekannt ist, scheint eine Art Wärmebehandlung über die Transformationstemperatur des Eutektoids nahegelegt, wenn die Gefügestruktur mit jener einer wärmebehandelten Bronze des Typs CuAl9Fe4Ni4,5 aus [20] verglichen wird.

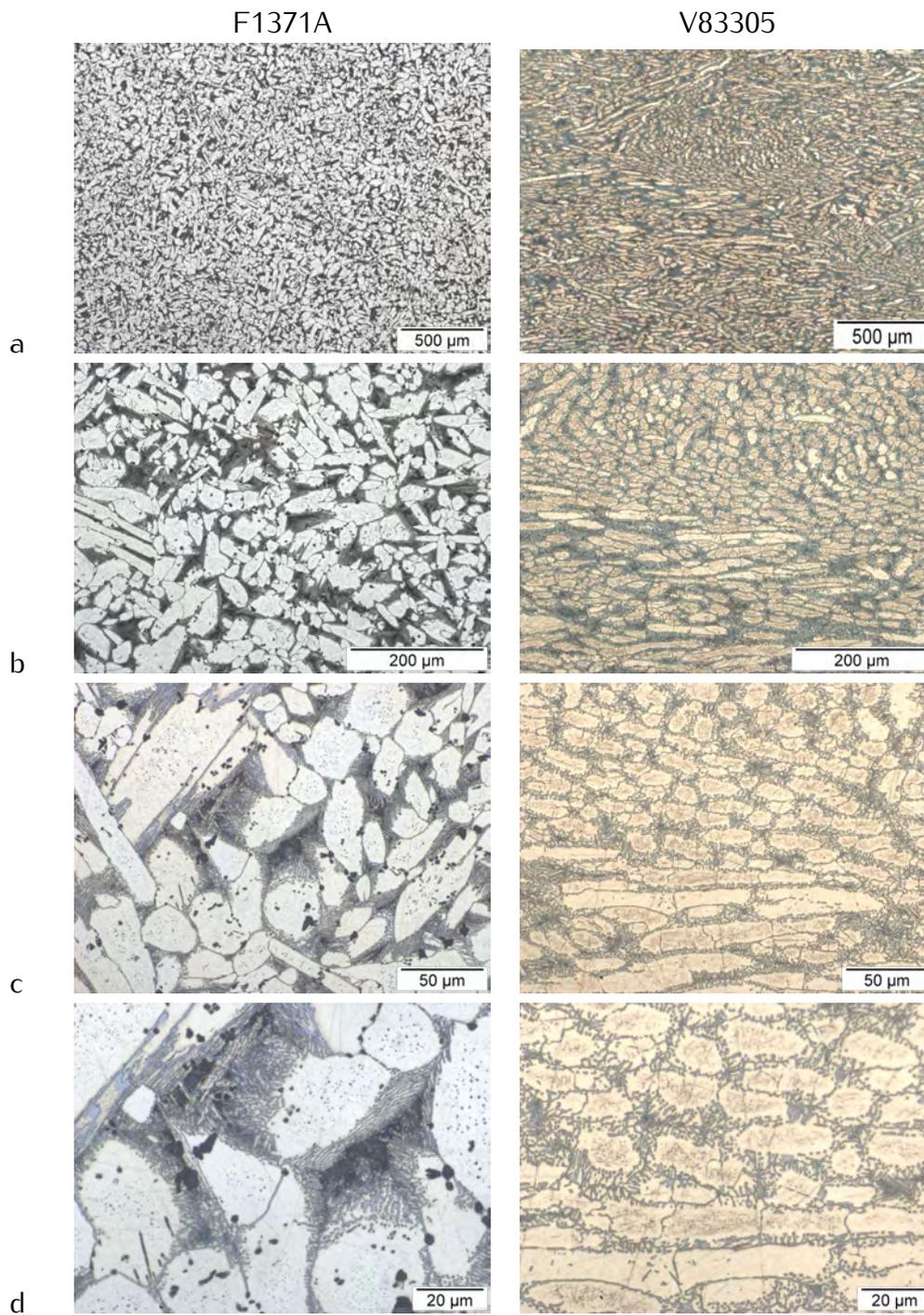


Abbildung 26: Gegenüberstellung der geätzten Gefüge von F1371A und V83305

4.2 Ruhepotential-Messungen

Hierbei wurde der Verlauf des Ruhepotentials von sieben Proben, angeordnet in kreisförmiger Anordnung wie in Abbildung 25, in gerührtem (Magnetrührer) künstlichem Flusswasser aufgezeichnet.

Die gleichzeitige Messung von sieben Proben hat den Vorteil eines konstanten Milieus und Vergleichbarkeit der Proben untereinander. Generell dürfte es sich bezüglich der ermittelten Trends auch in anderen, nicht zu unterschiedlich gewählten Elektrolyten gleich verhalten.

In Tabelle 8 sind die eingesetzten Proben und die Körnung des Schleifpapiers zur Präparation vermerkt.

In Abbildung 27 sind die Potentialverläufe der sieben Proben über die Zeit aufgetragen. Die gebeizte Probe wurde erst am Tag 12 eingespannt. Die Werte wurden mit einer SSE erhalten und auf SCE umgerechnet.

Generell dunkelten die Proben langsam ab, was der Bildung einer Schicht von Oxiden zugeschrieben wird. Es konnte bei allen eine Bildung von aggregierten, orangen (rostfarbenen) Ausscheidungsprodukten an den Oberflächen beobachtet werden.

Die unregelmäßigen Verläufe der Kurven vor dem 7. Versuchstag dürften messtechnische Ursachen oder Ursachen in Betriebsstörungen haben, deren Ursprung nicht herausgefunden werden konnte. Um den 18. Tag wurde der Elektrolyt mit deionisiertem Wasser auf das ursprüngliche Volumen gestellt.

Wie im Abschnitt 3.3. besprochen, können aus den Kurven Abschätzungen zum Passivierungsverhalten getroffen werden.

Werden die Proben F1371A-240 und F1371A-1000 verglichen, ist zu sehen, dass sich das Gleichgewichtspotential von beiden Proben am selben Niveau einpendelt. Daraus ist zu erkennen, dass es keinen bemerkenswerten Unterschied macht, ob die Oberfläche mit feinerer Körnung als 240 bearbeitet wurde. In den

Tabelle 8: Probenpräparation zu Versuchen zum Werkstoff

Nr	Typ	Werkstoff	Körnung
1		V83305	240
2		F1371A	60, chemisch gebeizt gemäß Kap 3.2.
3		F1371A	
4		Turbine	240
5		F1371A	240
6		Mettec	240
7		F1371A	60

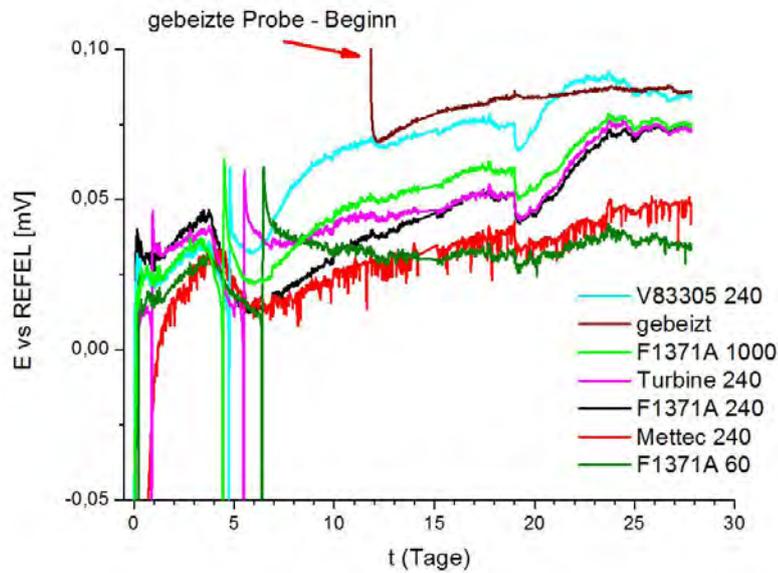


Abbildung 27: zeitlicher Verlauf der Ruhepotentiale

folgenden Versuchen wurde deswegen die Entscheidung getroffen, alle Proben mit Schleifpapier der 240 Körnung zu glätten.

Das Passivierungsverhalten des Werkstoffs der Probe Turbine-240 vom Lauf- radkonus dürfte dem der Laufräder F1371A laut Ruhepotential gleich sein.

Die gebeizte Probe und auch die Probe V83305 mit verändertem Gefüge- zustand haben den Kurven zufolge einen besseren Passivzustand als F1371A erreicht.

Die Probe Mettec-240 hat trotz gleicher Norm-Zusammensetzung ein we- sentlich tieferes Potential und scheint schlechter zu passivieren als die übrigen. Das ist ein Hinweis darauf, dass Schwankungen in der Zusammensetzung und in der Gefügestruktur Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten haben können.

4.3 Potentiostatische Halteversuche

4.3.1 Generelles

In den folgenden Abbildungen 28 bis 30 wird ein Überblick über verschiedene makroskopische Angriffsmuster und Charakteristika des Korrosionsproduktes gegeben.

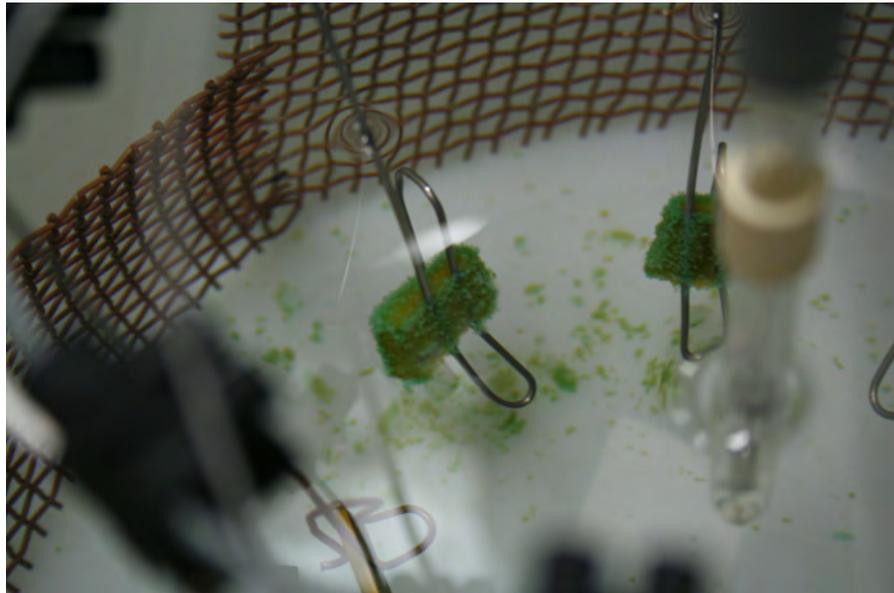


Abbildung 28: ein Beispiel für flächigen Angriff an V83305

Wie bereits im Kapitel 3.7. zu den Methoden erwähnt, wurden wenn nicht anders vermerkt, alle Proben beidseitig mit Schleifpapier der Körnung 240 geglättet.

Zunächst wurden in Einzelversuchen die Proben auf das am Laufradring aus nicht-rostendem Stahl höchstgemessene Potential, von +250 mV/SCE polarisiert (Kapitel 4.3.2.).

In den weiteren Versuchen wurden mit dem achtfach-Potentiostaten jeweils acht Proben in Schritten von 50 mV aufsteigend von -94 mV auf +256 mV gegenüber SCE polarisiert, um den Wert des kritischen Potentials, ab dem merkbare Korrosion eintritt, für die jeweilige Konfiguration einzugrenzen (Kapitel 4.3.3. – 4.3.5.).

Wird im Folgenden von der Nummer einer Probe eines bestimmten Versuchs gesprochen, so ist damit die Polarisierungsstufe in aufsteigender Nummerierung gemeint. (-94 mV = 1, +250 mV = 8)



Abbildung 29: ein Beispiel für lokalisierten Angriff an einer gebeizten Probe

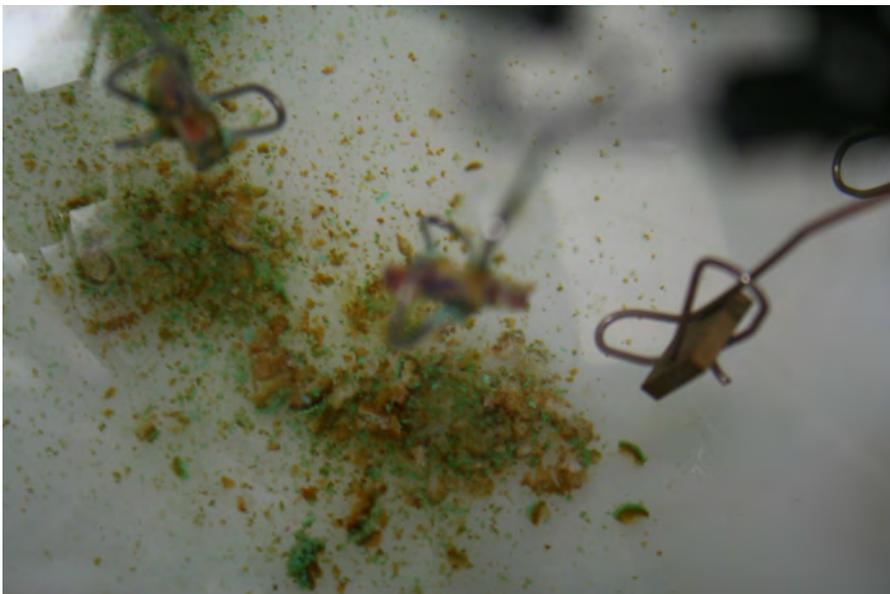


Abbildung 30: Das Korrosionsprodukt ist mechanisch instabil und hat anscheinend keine herausragende Schutzwirkung

4.3.2 Einzelversuche

Es sollte ermittelt werden, wieso die Korrosionserscheinungen in der Wasserkraftanlage auftraten. Da hierfür eine beachtliche Menge an Flusswasser benötigt worden wäre, war es aus ökonomischen und praktischen Gründen notwendig, einen künstlichen Versuchselektrolyten zu verwenden, der als Umgebungsmedium möglichst gleiche Eigenschaften wie das Flusswasser haben sollte. In diesem Abschnitt werden die vergleichenden Messungen bezüglich der Korrosionsbilder am Werkstoff, im Originalwasser und im künstlichen Flusswasser (siehe Tabelle 5), diskutiert.

Diese Versuche wurden mit Proben der Bronze Mettec durchgeführt. Ein metallographischer Vergleich zeigte in der Gefügestruktur keine bemerkenswerten Unterschiede zum Turbinenwerkstoff (vergleiche Abbildungen 32, 33 mit 6).

Die Proben wurden beidseitig bis Körnung 600 geschliffen und, gemäß dem in der Anlage am Laufradring aus nicht-rostendem Stahl gemessenen Potential (Abschnitt 1.1.), auf +250 mV gegenüber SCE potentiostatisch polarisiert. Abbildung 31 zeigt den Verlauf der zeitweise bestimmten Stromdichten. Die Versuche wurden jeweils für eine Woche in 300 ml Elektrolyt durchgeführt.

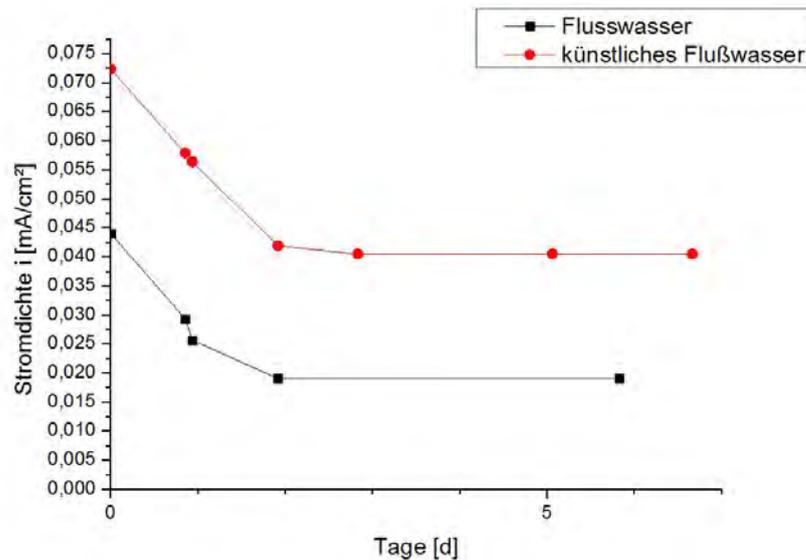


Abbildung 31: zeitlicher Verlauf der Stromdichten der Einzelversuche

In den Abbildungen 32 (Flusswasser) und 33 (künstliches Flusswasser) sind die mittels metallographischer Präparation erhaltenen Bilder, die die Angriffsart zeigen, im ungeätzten Zustand präsentiert.

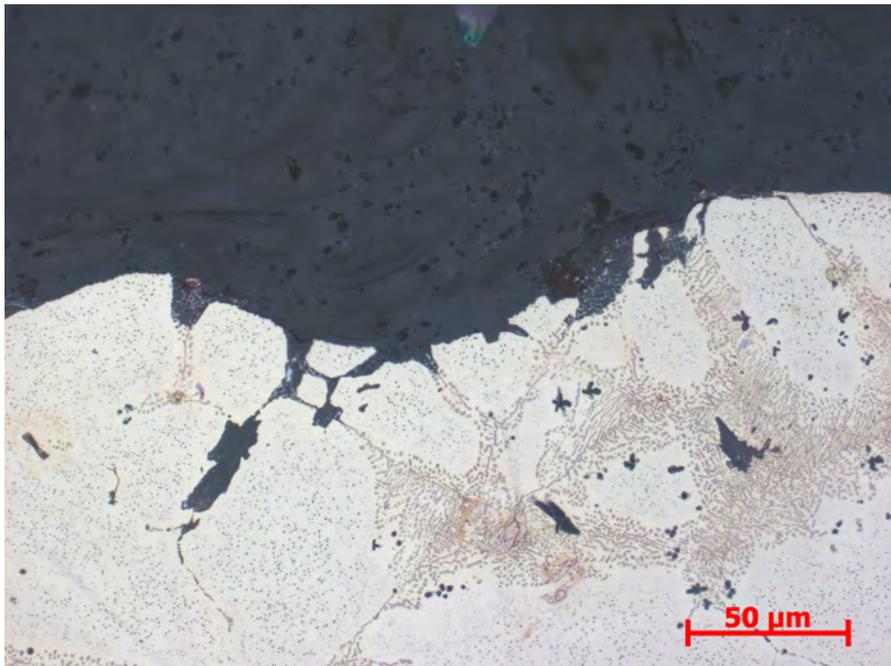


Abbildung 32: selektive Auflösung der α -Phase entlang κ_{III} im β -eutektoiden Bereich an der in Flusswasser polarisierten Probe

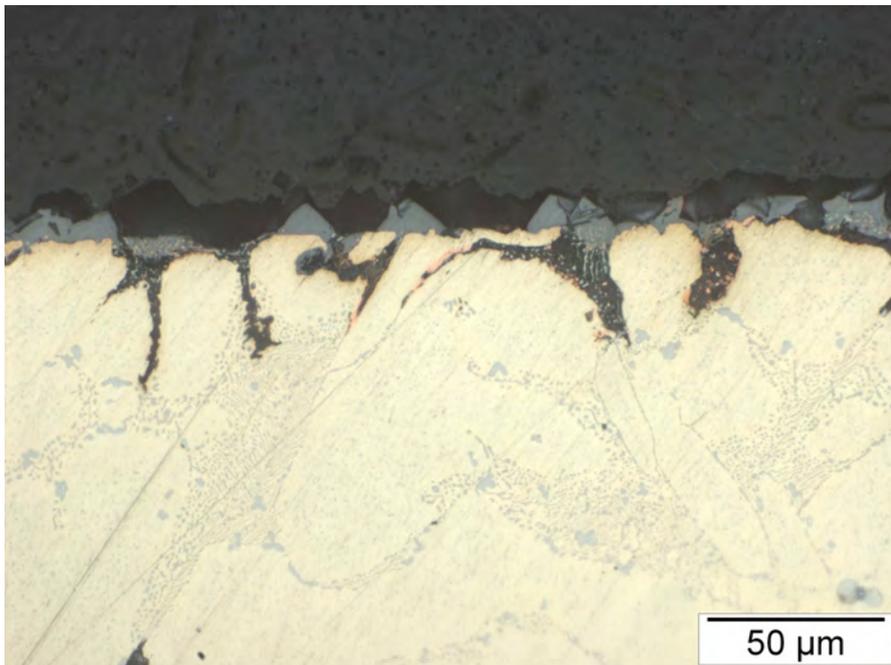


Abbildung 33: Die Probe aus dem Versuch in künstlichem Flusswasser zeigt ebenfalls selektiven Angriff

Das Angriffsbild sah an beiden Proben sehr ähnlich aus. In beiden Versuchen wurde pustelförmiges Korrosionsprodukt der gleichen grünen Färbung gebildet, unter welchem der Werkstoff gut sichtbar angegriffen war (blanke Werkstoffoberfläche in der Auflösungszone). Auf der mikroskopischen Ebene verlief der Korrosionsangriff in beiden Fällen entlang der eutektoiden α - κ_{III} -Phase in die Tiefe. Es erschien also gerechtfertigt, für weitere Versuche statt Originalwasser das künstliche Flusswasser zu verwenden.

Es zeigte sich, dass eine Polarisation der Bronze auf +250 mV wirklich für Korrosion der im Schadensfall beobachteten Art ausreichend ist und im künstlichen Flusswasser gleiches Verhalten hervorgerufen wird.

4.3.3 Ermittlung der Einflüsse von Oberflächenbeschaffenheit und Gefügestruktur auf das Korrosionsbild

Im Folgenden werden die Auswirkungen einer Oberflächenbehandlung sowie einer Wärmebehandlung evaluiert. Für Testzwecke wurde eine frisch geschliffene Bronze-Probe in einem geschlossenen Gefäß bei 100% Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur gelagert. Selbst nach Wochen blieb die Farbe der Bronze unverändert. Das heißt, dass eine Passivierung an feuchter Luft nicht merklich stattfindet.

In Tabelle 9 wurden die Charakteristika einer jeden Messreihe festgehalten.

Tabelle 9: Probenpräparation zu den Versuchen zum Werkstoff

Probenname	Werkstoff	Methode
Frisch	F1371A	frisch geschliffen (zirka eine Stunde vor dem Versuch)
Gebeizt	F1371A	geschliffen und gebeizt/passiviert
Wasser	F1371A	geschliffen und in Wiener Leitungswasser passiviert
Struktur	V83305	frisch geschliffen (zirka eine Stunde vor dem Versuch)

In den Abbildungen 34 bis 37 sind die Verläufe der Stromdichten der Parallelversuche über die Zeit dargestellt.

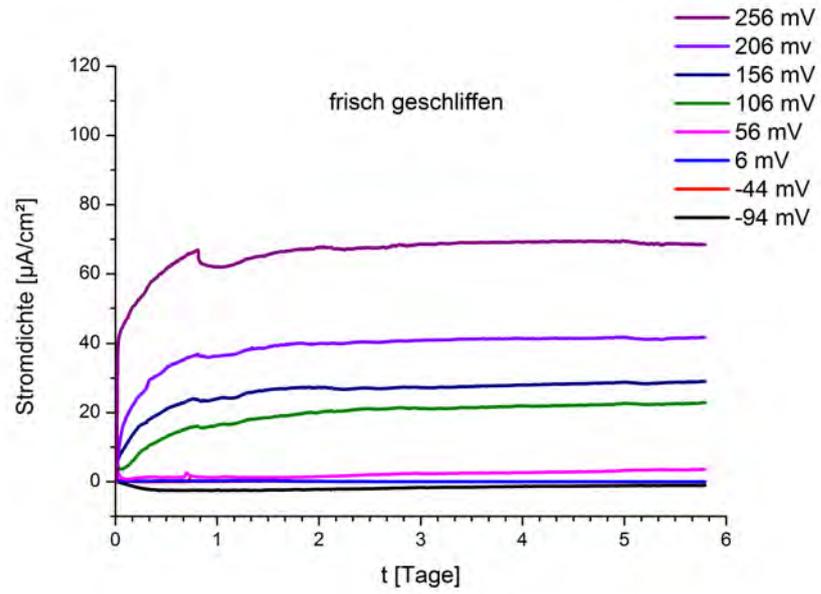


Abbildung 34: Verlauf der Stromdichten der Proben F1371 frisch geschliffen

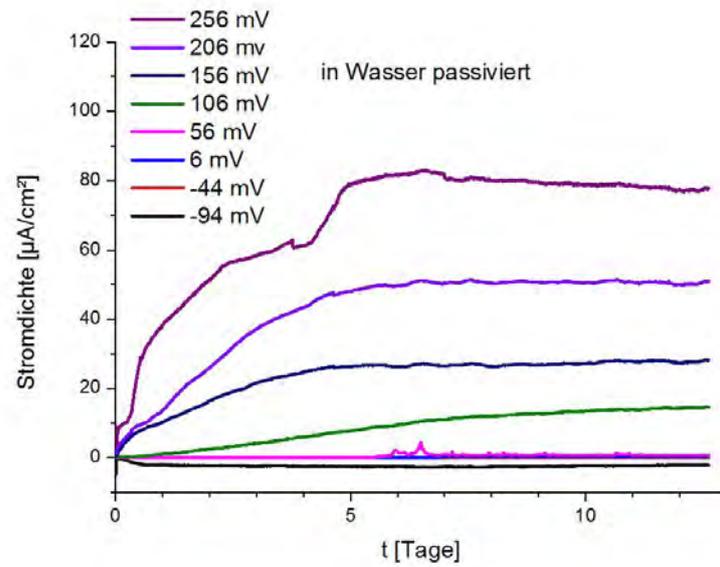


Abbildung 35: Verlauf der Stromdichten der Proben F1371A geschliffen und in Wiener Leitungswasser passiviert

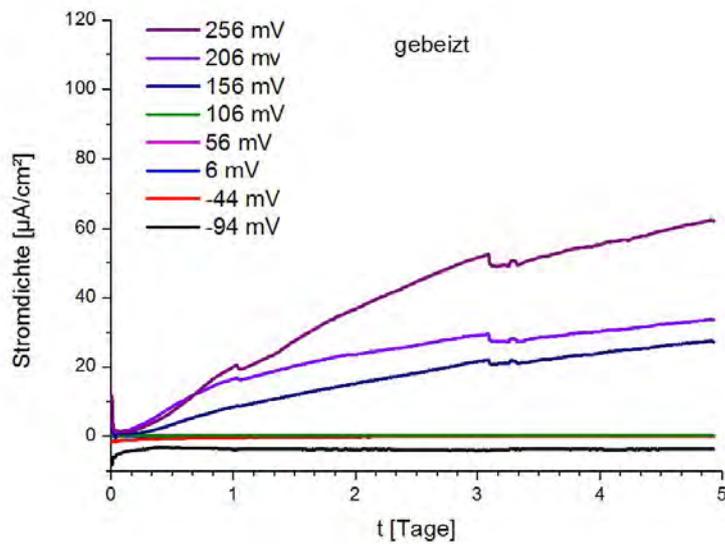


Abbildung 36: Verlauf der Stromdichten der Proben F1371A geschliffen und gebeizt/passiviert

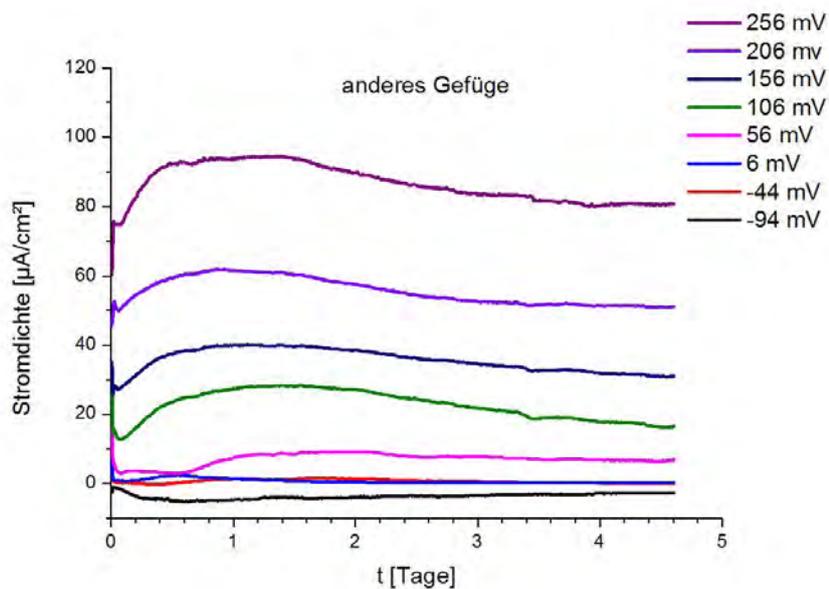


Abbildung 37: Verlauf der Stromdichten der Proben V83305 frisch geschliffenen

In der Abbildung 38 wird ein Vergleich der Stromdichten der Parallelversuche nach 4,5 Tagen gegeben

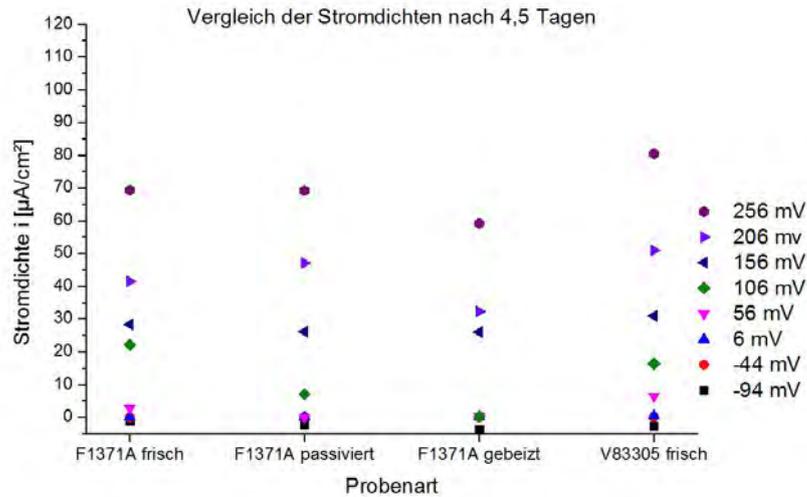


Abbildung 38: Vergleich der Stromdichten der Versuche zu den Einflüssen von Oberflächenzustand und Struktur nach 4,5 Tagen

Zur Präparation exemplarischer, metallographischer Schriffe wurden die Proben Nr. 6 F1371A frisch, Nr. 6 V83305 frisch, Nr. 7 F1371A-in Wasser passiviert und Nr. 5 F1371A gebeizt/passiviert herangezogen.

Erwartungsgemäß wurden an den gebeizten Proben geringere Stromdichten als an den frisch geschliffenen ermittelt. Die nur in Wasser passivierten Proben zeigen zumindest bei den unteren Polarisierungsstufen eine Verbesserung.

Dem Auftreten höherer bzw gleich hoher Stromdichten an den Proben 7 und 8 des Typs F1371A – passiviert gegenüber denen des Typen F1371A – frisch, könnten eine Verletzung der Oberfläche oder eine für diese Potentiale nicht ausreichende Passivschichtbildung zugrunde liegen. Die Stromdichte ist eine normierte Messgröße, die dem Materialumsatz direkt proportional zu interpretieren ist.

Was auffällt ist, dass die Stromdichte bei gleicher Polarisierung im Vergleich bei der frisch geschliffenen Probe des Typs V83305 durchgehend höher ist als bei jener des Typs F1371A. Deshalb wird im Folgenden in den Abbildungen 39 und 40 ein Vergleich der Angriffstiefen von V83305 und F1371A–frisch gegeben.

Durch diesen Vergleich wird zum Schluss gelangt, dass diese höheren Stromdichten an V83305 mit erhöhtem Werkstoffumsatz, in Folge einer erhöhten Eindringtiefe des Angriffes, einhergehen.

In den Abbildungen 41 und 42 sind die Details der Angriffsbilder an F1371–frisch und V83305 zu sehen.

An der frisch geschliffenen Probe des Typs F1371 ist die bereits aus Abbildung 6 bekannte selektive Phasenkorrosion entlang des α - κ_{III} -Eutektoids zu

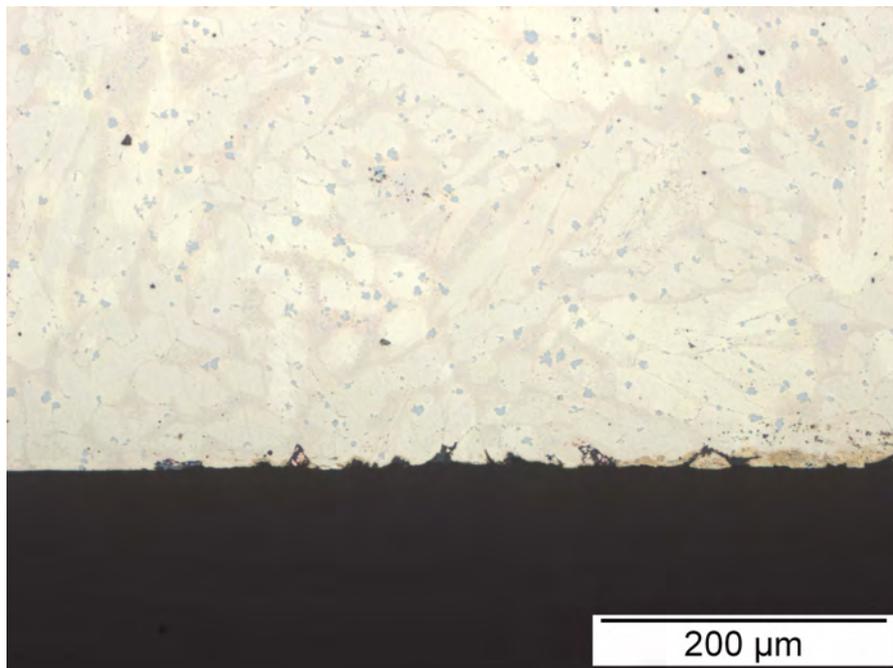


Abbildung 39: Angriffsbild an F1371A-frisch bei 156 mV

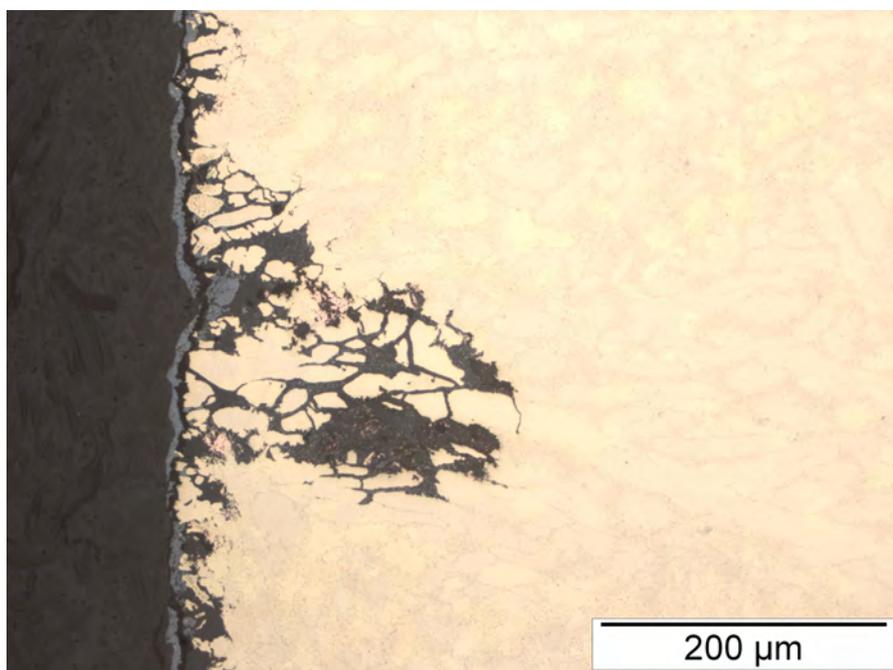


Abbildung 40: Angriffsbild an V83305 bei 156 mV

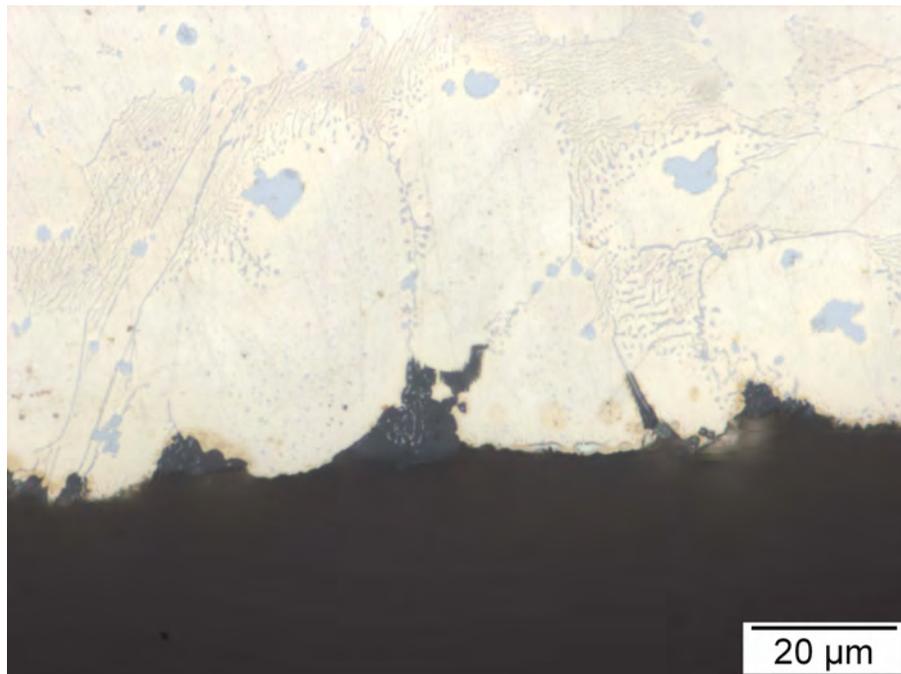


Abbildung 41: Bei 156 mV vollzieht sich der Angriff an F1371A entlang des eutektoiden Bereichs

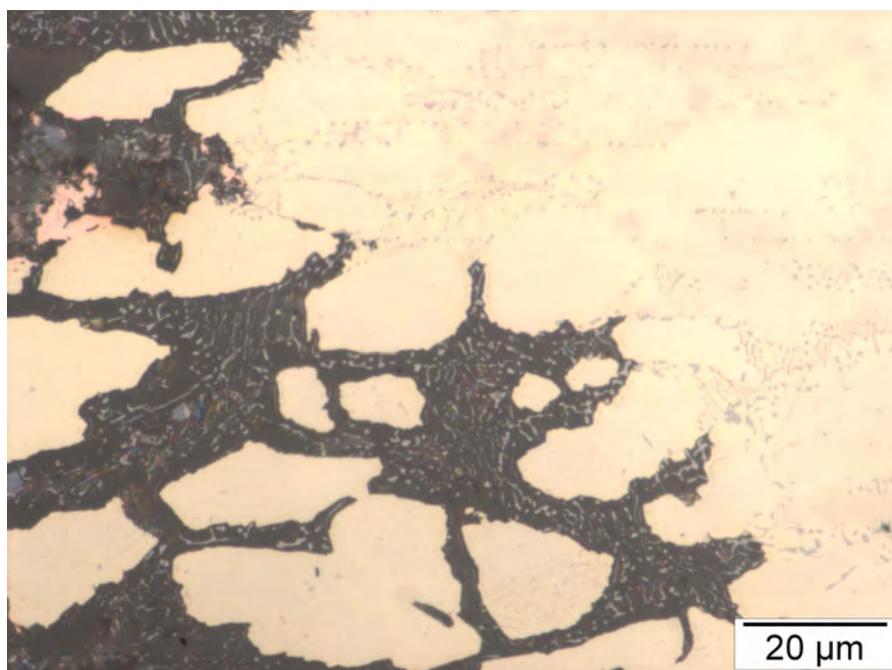


Abbildung 42: Auch an Probe V83305 passiert bei 156 mV ein selektiver Angriff

erkennen. In Abbildung 42 ist das Angriffsbild an der frisch geschliffen eingesetzten Probe V83305 zu sehen. Es scheint hier ebenfalls ein phasenselektiver Angriff vorzuliegen.

Die Proben des Types V83305 zeigten also trotz der in der Literatur erwähnten Vorteile einer Wärmebehandlung^[11] einen sehr viel stärkeren Angriff als jene des Types F1371A-frisch. Da allerdings die Wärmebehandlung der Bronze V83305 wie erwähnt nicht bekannt ist, war dieser starke Angriff vor Allem aufgrund des, durch das gute Passivierungsverhalten in den Ruhepotentialmessungen, vermuteten guten Korrosionswiderstandes in Kapitel 4.2., Abbildung 28, verwunderlich.

Ein Erklärungsvorschlag dieses Sachverhaltes mag die Art des Versuchs und dadurch sein Aufbau sein:

Während bei der Messung des freien Korrosionspotentials aus Kapitel 4.2, die Kathode sich am Werkstoff befand, nämlich in Form der κ_{III} -Phase, befand sich diese in den Versuchen durch das potentiostatische Verfahren an anderer Stelle, nämlich an der Gegenelektrode. Dadurch war gegenüber der, durch ihr im Verhältnis zu den andern Phasen tieferes Korrosionspotential, leichter angreifbaren, aluminiumreichen α -Phase im eutektoiden Bereich die Kathode nicht die κ_{III} -Phase sondern die Gegenelektrode des Potentiostaten. Dadurch löste sich im Werkstoff das Material entlang und um κ_{III} auf. Vermutungsweise kam es bei der Bronze V83305 teilweise zu der in [10] (Kapitel 1.3.) erwähnten Umformung der lamellaren zur globulären κ_{III} -Phase. Dadurch entstand um diese κ_{III} -Phasen eine breit verteilte Front an aluminiumreicher α -Phase.

In der Korrosionsreaktion der Ruhepotentialmessung erfolgt dagegen ein Angriff der aluminiumreichen α -Phase um die globulären κ -Körner herum und diese brechen aus. In der Folge ist es aufgrund des Abbruchs der leitenden Verbindung zur Bronze nicht mehr als Kathode geeignet. Durch die Verschiebung der Kathode von der κ_{III} -Phase an der Bronze zur Gegenelektrode, wurde das gesamte Kontinuum der eutektoiden α -Phase aufgelöst, da der Ausbruch der globulären κ_{III} -Phase irrelevant für die Korrosionsreaktion wurde. Diese Erklärung stellt allerdings nur einen vorweiligen Versuch dar. Ob diese Vermutung sich bewahrheitet, gehörte genauer untersucht.

In Abbildung 43 wird versucht, einen Überblick zu den Korrosionsbildern der passivierten Proben bei geringer mikroskopischer Vergrößerung zu geben. Sowohl an der in Wasser passivierten Probe (206 mV) (a) als auch an der gebeizten Probe (106 mV) (b) scheint die Oberfläche durch den Passivierungsprozess gleichmäßig angegriffen worden zu sein. Es sind hier keine Anzeichen phasenselektiver Korrosion zu bemerken.

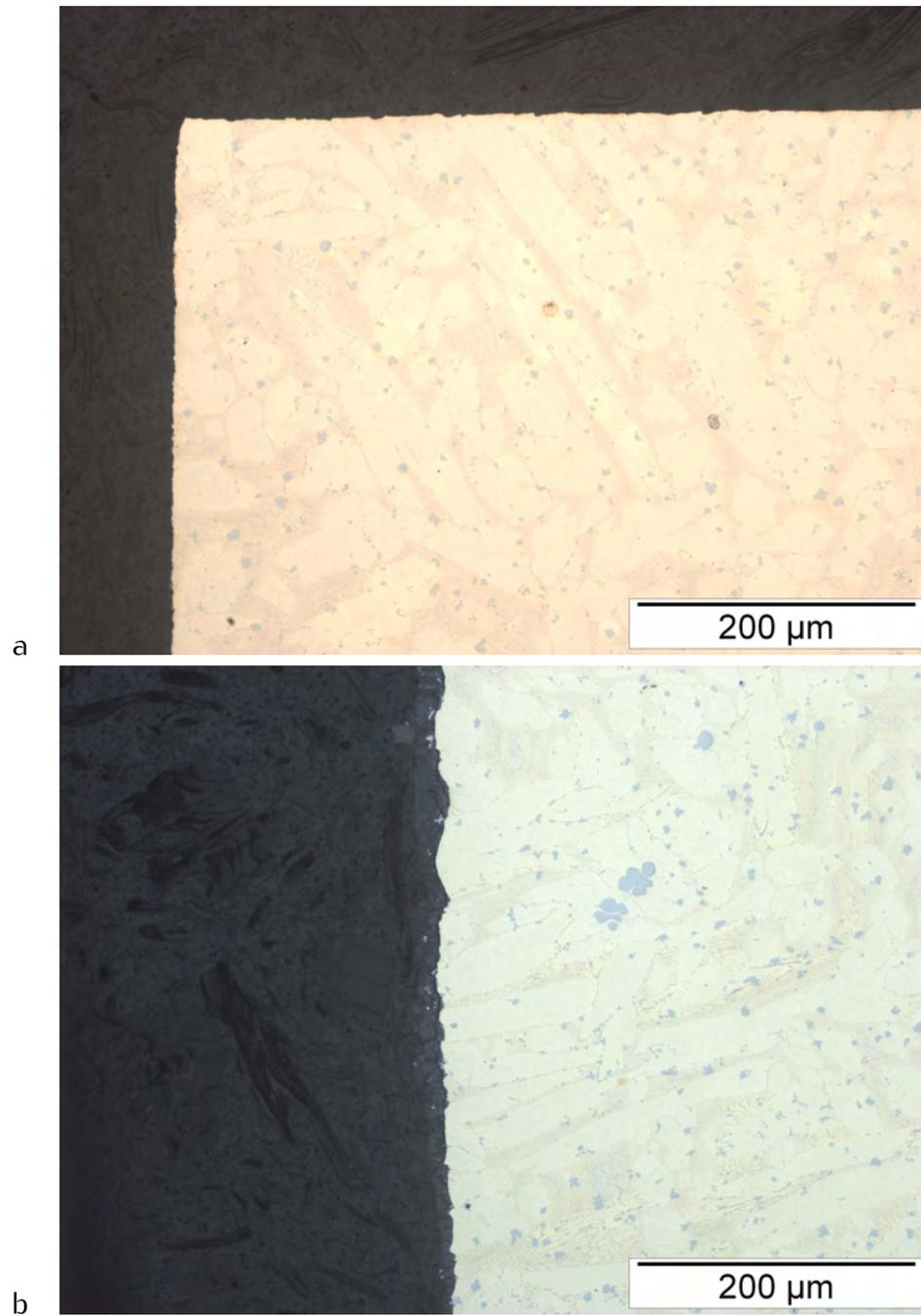


Abbildung 43: Angriffsmuster der Probe F1371A (a) in Wasser passiviert, (b) geätzt

Die Angriffsbilder der beiden durch verschiedene Passivierungsvorgänge präparierten Proben waren im Makroskopischen sehr ähnlich, was sich bei höherer Vergrößerung (Abbildungen 44, 45) fortsetzt.

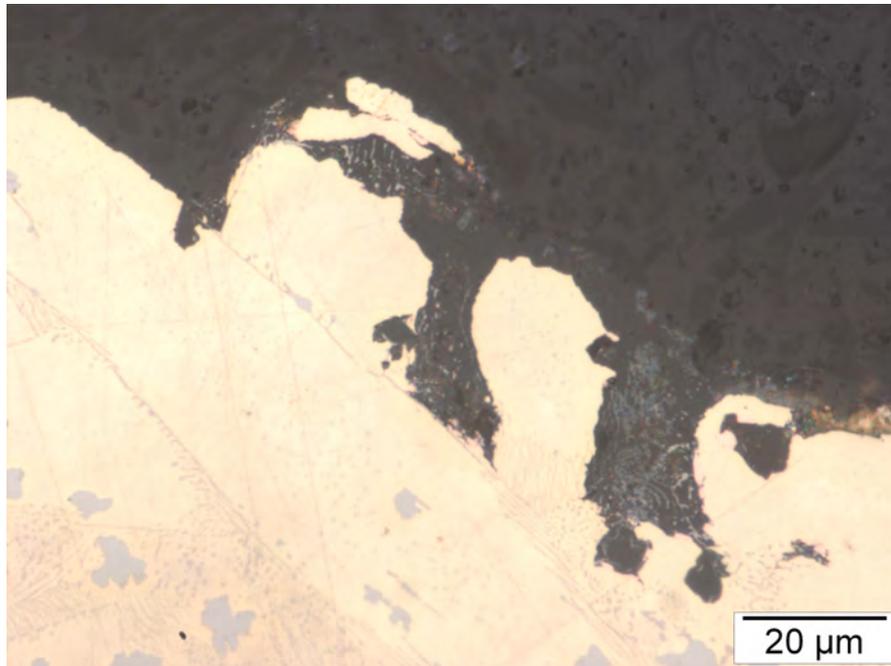


Abbildung 44: F1371A in Wasser passiviert, bei 206 mV polarisiert

Auf makroskopischer Ebene war es schwierig eine Gegenüberstellung des Angriffsausmaßes zum nicht passivierten Material zu geben. Es fällt weiters schwer zu unterscheiden, welcher selektive Phasenangriff durch das Passivierungsverfahren und welcher erst nachträglich durch Korrosion entstand.

Um eine Abschätzung über das Korrosionsausmaß treffen zu können, müssen die Stromdichtekurven aus den Abbildungen 35 und 36 zu Rate gezogen werden. Aus diesen ist ersichtlich, dass die Korrosionsreaktion an den passivierten Proben anfangs gehemmt ist. Mit der Zeit steigen die Stromdichten stark an und kommen auf Niveaus im Bereich des frisch geschliffenen Materials. Dies kann in Einklang mit dem bereits erwähnten Verlauf der Stromdichten beim Vorliegen von Lokalkorrosion gebracht werden. Mit dem Wachstum des Korrosionsloches passiert eine Vergrößerung der Oberfläche im Loch und pro Zeiteinheit kann mehr Metall aufgelöst werden. Dabei bleibt zu beachten, dass bis zur Beendigung der Messungen pro Polarisierungsstufe an F1371A–frisch vergleichsweise natürlich insgesamt mehr Material korrodiert wurde, da der Verlauf dessen Stromdichten sich nach der Anfangsphase durchgehend auf dem jeweiligen Maximalwert hielt.

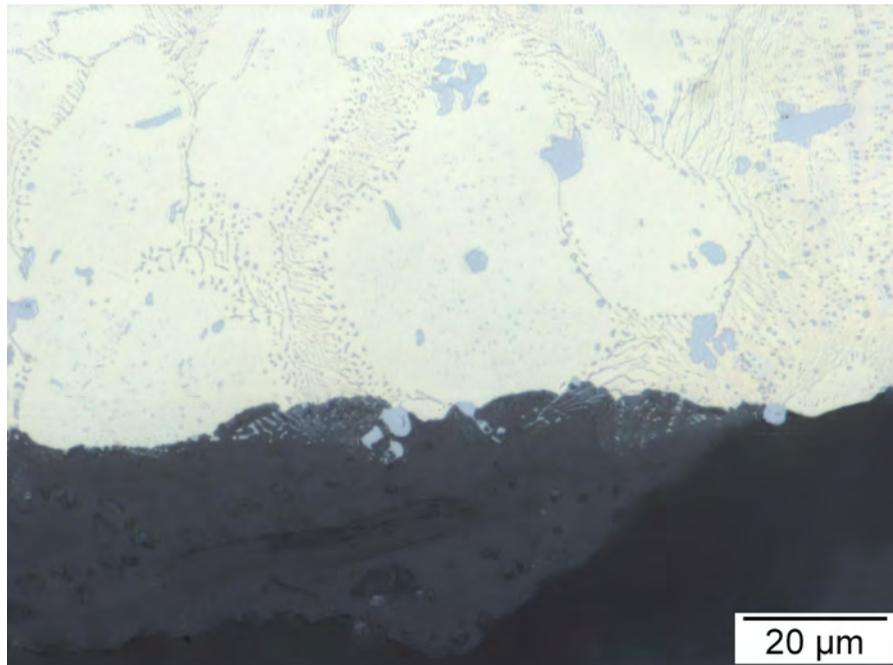


Abbildung 45: F1371A-gebeizt, bei 106 mV polarisiert

Das Anwachsen der Korrosionsströme resultiert aus einzelnen, in die Tiefe fortschreitenden Angriffen. Weiters lassen die Bilder aus der metallographischen Präparation und die Betrachtung der Stromdichten den Anschein gewinnen, dass der gebeizten Probe ein aggressiverer Korrosionsangriff widerfuhr.

Den bisherigen Messungen zufolge konnte durch den Einsatz der Passivierungsverfahren der Korrosionsfortschritt verlangsamt und flächenmäßig reduziert werden. Das für den Korrosionsbeginn kritische Potential konnte sowohl bei der in Leitungswasser als auch der beiz/passivierten Probe zu höheren Werten verschoben werden, wobei hinsichtlich dieses Punktes bei der gebeizten Probe hier eine stärkere Verbesserung erzielt werden konnte.

Der abflachende Kurvenverlauf in den Abbildungen 34, 35 und 37 wird durch die Bildung einer Schicht aus Korrosionsprodukten erklärt. Durch eine Deckschichtbildung wird der Stofftransport von und zu der Oberfläche behindert.

4.3.4 Messungen in gerührtem künstlichen Flusswasser

Gemäß einer Meldung des Anlagenpersonals, dass ein Ausheilen der Korrosionsstellen an einer betriebenen Turbine zu beobachten war, folgten Labormessungen in gerührtem künstlichen Flusswasser. Abbildung 46 zeigt die Stromdichten in stetig gerührtem Elektrolyten bei einer Strömungsgeschwindigkeit $4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

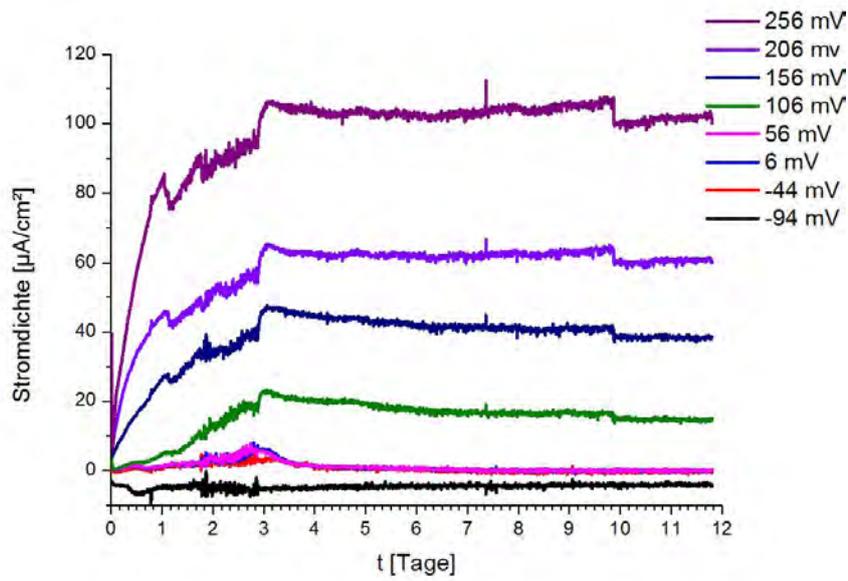


Abbildung 46: Stromdichteverläufe frisch geschliffener Proben in durchmischem Elektrolyten

Im Versuch zur Beurteilung des Einflusses eines strömenden Elektrolyten zeigte sich nur, dass eine Strömungsgeschwindigkeit von $4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ nicht ausreichend hoch ist, um die Korrosionsreaktion zu stoppen und eine Repassivierung zu ermöglichen. Mit den im Labor zu Verfügung stehenden technischen Mitteln war keine Untersuchung bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten möglich. In einer Turbine herrschen Strömungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von einigen $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ vor. Bei dieser niedrigen Geschwindigkeit steigen die Korrosionsströme offenbar viel stärker an als bei nicht gerührtem Elektrolyt (siehe 34), da ein Aufwachsen des mechanisch recht instabilen Korrosionsproduktes (Deckschicht) nicht gut möglich ist, aber trotzdem in dem durch Korrosion zerklüfteten Werkstoff eine lokale Versauerung stattfinden kann.

4.3.5 Einflüsse des Elektrolyten

Die Reihe von Laborversuchen abschließend wurde in weiterer Folge der Einfluss bestimmter Ionen auf die Korrosionsform untersucht. Hierbei wurde Augenmerk auf Ionen relevanter Konzentration im Flusswasser gelegt. Das waren nur Sulfat und Hydrogenkarbonat, ergänzend wurde auch eine Messung mit, mit 4 ppm im Flusswasser sehr niedrig konzentriertem, Chlorid durchgeführt.

In Tabelle 10 sind die Konzentrationen der eingesetzten Salze für jeden Versuch festgehalten.

Tabelle 10: Einwaagen der Versuche zum Ioneneinfluss

	Salz	Einwaage in [mg.l ⁻¹]	Bemerkungen
V1	Natriumsulfat (zur Analyse)	74	50 mg.l ⁻¹ Sulfat, entspr. 0,532 mmol.l ⁻¹
V2	Natriumchlorid (zur Analyse)	30,4	0,532 mmol.l ⁻¹ Chlorid
V3	Natriumhydrogenkarbonat (zur Analyse)	206,6	pH 7,7; gemäß Wasseranalyse W-0927/12 vom 16.10.2012
V4	Natriumhydrogenkarbonat und Natriumsulfat (beides zur Analyse)	206,6 und 49,4	Menge aus Wasseranalyse W-0927/12 vom 16.10.2012

In den Abbildungen 47 bis 50 sind die Verläufe der Stromdichten der Parallelversuche über die Zeit dargestellt.

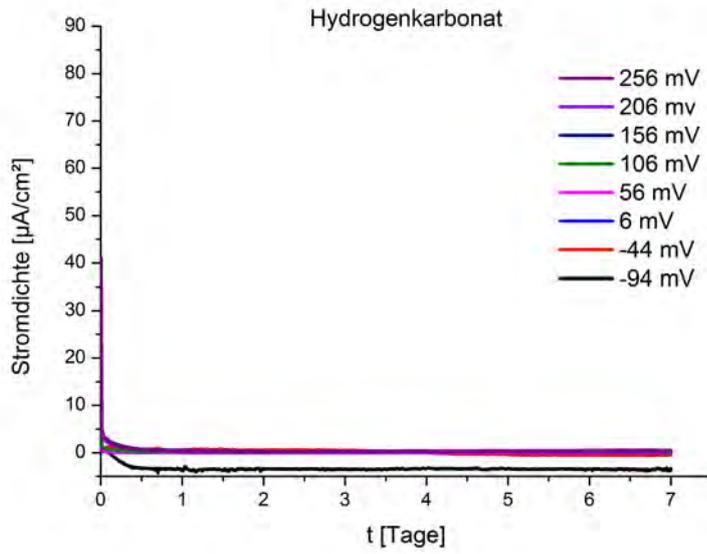


Abbildung 47: Verlauf der Stromdichten in Natriumhydrogenkarbonat-Lösung

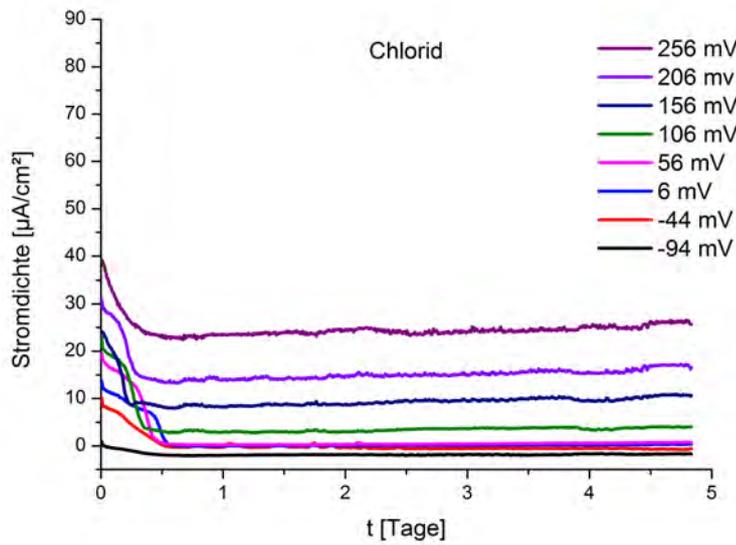


Abbildung 48: Verlauf der Stromdichten in Natriumchlorid-Lösung

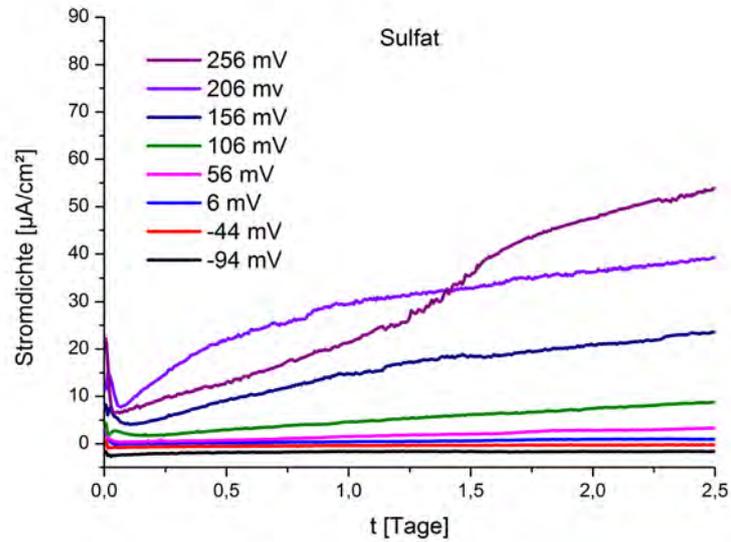


Abbildung 49: Verlauf der Stromdichten in Natriumsulfat-Lösung

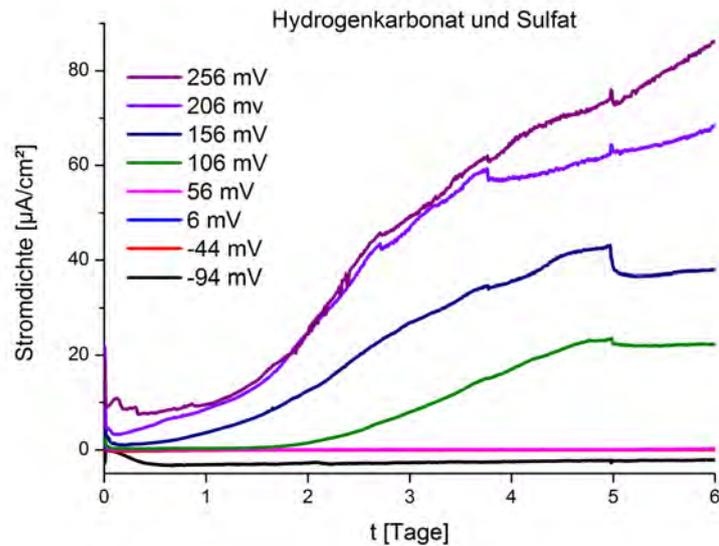


Abbildung 50: Verlauf der Stromdichten in einer Lösung von Natriumhydrogenkarbonat und Natriumsulfat

In der Abbildung 51 wird ein Vergleich der Stromdichten der Parallelversuche nach 4,5 Tagen gegeben

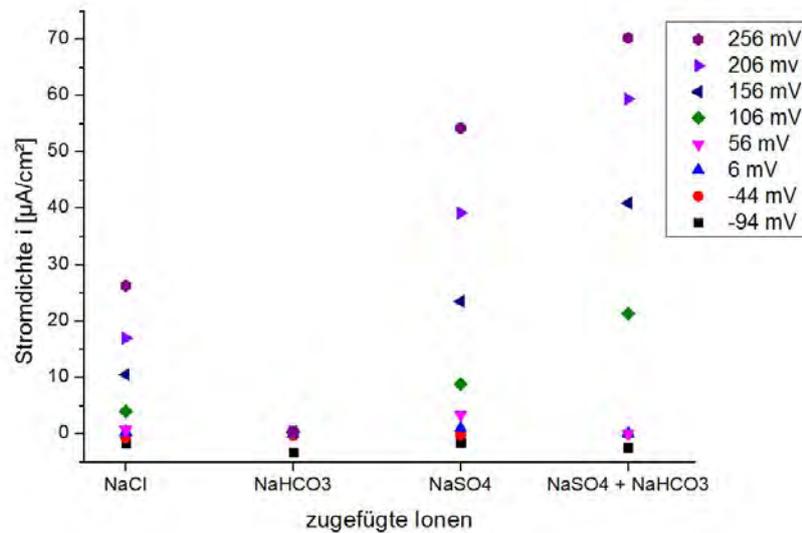


Abbildung 51: Vergleich der Stromdichten der Versuche zu den Ioneneinflüsse nach 4,5 Tagen

Zur Präparation exemplarischer, metallographischer Schiffe wurden jeweils die Proben Nr 5 der Versuche in chloridischer bzw sulfatischer Lösung und Probe Nr. 7 des Versuches in Natriumhydrogenkarbonat-Sulfat-Lösung herangezogen.

In reiner Natriumhydrogenkarbonat-Lösung dunkelten die Proben leicht ab und es entstand eine trübe Schicht an der Oberfläche. Nur am Ort der Auflageflächen der Klammern waren leichte Korrosionsspuren mit dem typisch grünen Korrosionsprodukt auszumachen. Unter diesen war die Oberfläche dunkelbraun verfärbt. Die Stromdichten (Abbildung 47) hielten sich gering.

Die Proben im Versuch in Natriumchlorid-Lösung zeigen ein flächiges Angriffsmuster auf und sie verfärbten sich rötlich. Das kann auf die Bildung von Kupferoxid oder Rost, da Eisen ja Legierungselement ist, zurückgehen. Wie in Abbildung 52 gezeigt ist kein phasenselektiver Angriff in den Kern des Werkstoffes hinein gegeben. Der konstante, nicht steigende Verlauf der Stromdichten in Abbildung 48 unterstützt diesen Befund.

Die in der Natriumsulfat-Lösung ausgelagerten Proben dunkelten bei tiefen Potentialen flächig ab und wurden bei höheren Potentialen lokal angegriffen (korreliert mit Anstieg der Kurven in Abbildung 49) und es entstanden schwarze Angriffsstellen, die teils punkt-, teils flächenförmig waren. Wie in Abbildung 53 zu sehen ist, erfolgte der Korrosionsangriff hier nicht sehr selektiv sondern an allen Phasen weitgehend gleich. Der Ausgangspunkt scheint im metallographischen

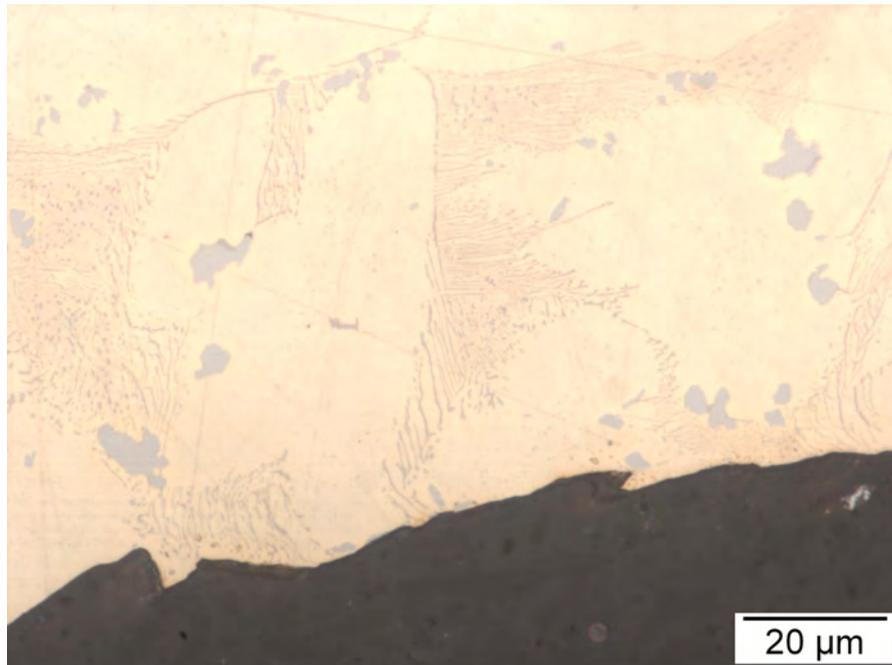


Abbildung 52: Die Probe bei 106 mV des Experiments in chloridischer-Lösung zeigt kaum selektiven Angriff

Schliff allerdings trotzdem im Bereich des α - κ_{III} -Eutektoids zu liegen. Das passt im Prinzip auch zu dem zeitlichen Verlauf der Stromdichten, wo ein Anstieg selbiger ein Indiz für lokalisierten Angriff sein kann. Das hat damit zu tun, dass bei dieser Form des Angriffes, die Auflösungsrate mit fortschreitendem Angriff steigt, was mit wachsenden Strömen korreliert.

Im Versuch in Natriumsulfat-/Hydrogenkarbonat-Lösung hingegen trat ein lokalisierter Angriff auf, der in die Tiefe des Materials vordrang, wie aus der metallographischen Präparation in Abbildung 54 ersichtlich ist. Dieser Befund des örtlich selektiven Angriffes passt zum Verlauf der Stromdichten in Abbildung 50, welcher in stetigem Anstieg begriffen ist. Durch den langsamen Stoffaustausch mit dem umgebenden Medium passiert im Laufe des Korrosionsvorganges eine Versauerung im Korrosionsloch, wodurch keine Passivierung erfolgen kann. Mit dem Wachstum des Korrosionsloches geht eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche im Loch einher und pro Zeiteinheit kann mehr Metall aufgelöst werden. Der im Experiment gezeigte, lokalisierte Angriff lässt darauf schließen, dass eine für phasenselektive Korrosion relevante Kombination von Ionen zumindest die von Sulfat und Hydrogenkarbonat sein dürfte.

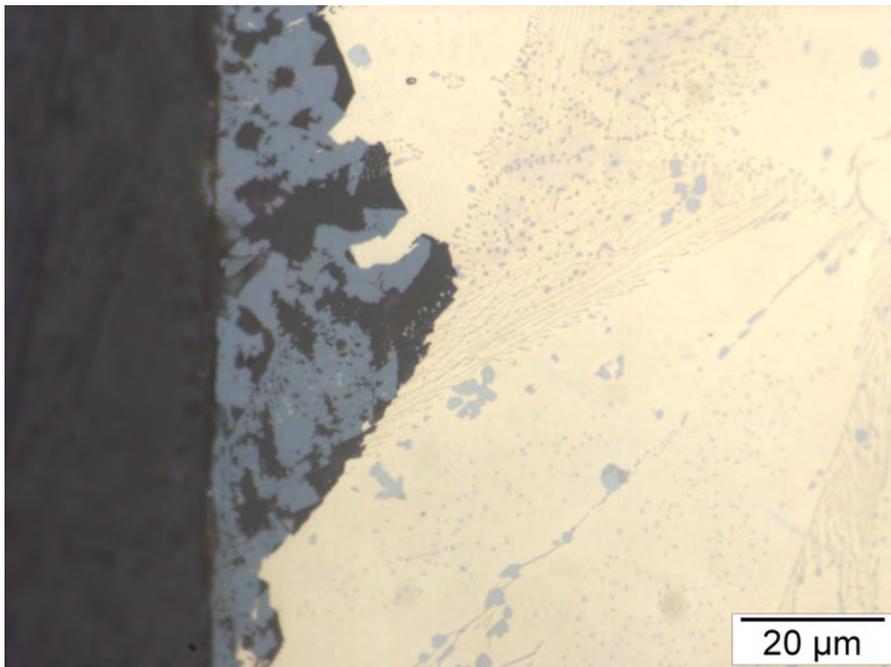


Abbildung 53: Die Probe bei 106 mV des Experiments in sulfatischer Lösung zeigt kaum selektiven Angriff

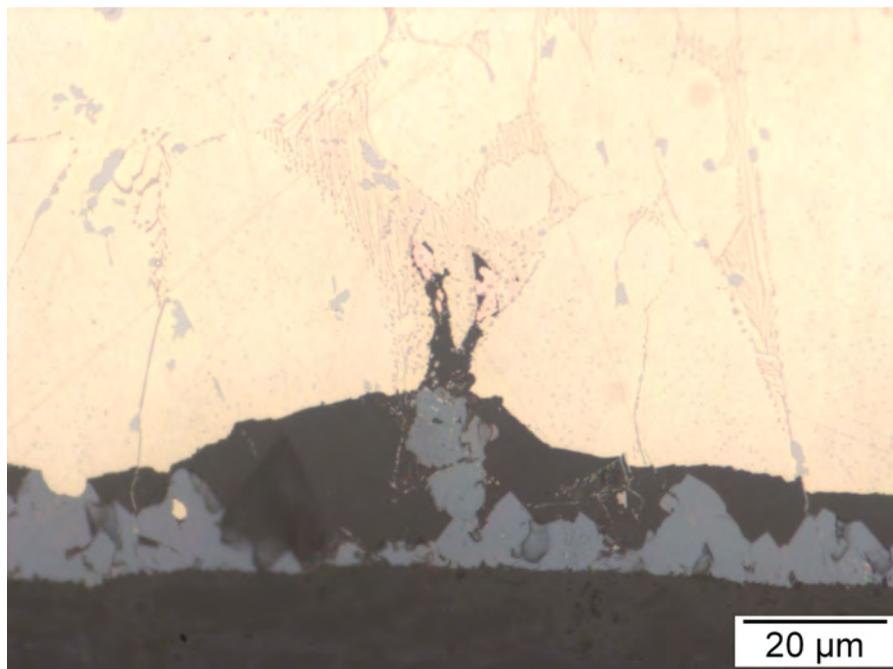


Abbildung 54: Bei 206 mV tritt in einer gemeinsamen Lösung von Sulfat und Hydrogenkarbonat ein, dem am Turbinenwerkstoff festgestellten sehr ähnliches, Angriffsmuster zutage

4.4 Zusammenfassung und Diskussion der Laborergebnisse

Die aus dem Kraftwerk bekannten Korrosionserscheinungen aus dem Korrosionsfall an der Bronze des Typs CuAl10Fe5Ni5-C, traten auch in Laborversuchen bei einer Polarisierung auf +250 mV/SCE im originalen Flusswasser auf. Das wurde im potentiostatischen Einzelversuch gezeigt, weiters verhielt es sich im künstlichen Flusswasser gleich (Kapitel 3.3.1.).

In den achtfach potentiostatischen Halteversuchen mit dem „Octopoti“ wurde gezeigt, dass das für den Korrosionsbeginn „kritische Potential“ bei frisch geschliffenen Proben des Typs F1371A im Gusszustand (Ruhepotential za 75 mV) im Potentialintervall von 56 bis 106 mV/SCE liegt (Kapitel 3.3.3.).

Es wurde herausgearbeitet, dass an der untersuchten Ni-Al-Bronze das charakteristische Angriffsbild, das in der Anlage beobachtet wurde (Abbildung 6), nur in einem Elektrolyten, in dem Sulfat- und Hydrogenkarbonat-Ionen gemeinsam anwesend sind auftritt, sofern der Werkstoff ausreichend hoch anodisch polarisiert wird (Kapitel 3.3.5, Abbildung 54).

In reiner Natriumhydrogenkarbonat-Lösung traten keine derartigen Korrosionserscheinungen an der Oberfläche auf, konsequenterweise waren die Korrosionsströme sehr klein (Abbildung 47). Hydrogenkarbonat wird ein schützendes und passivierendes Verhalten zugeschrieben, was damit zusammenhängt, dass das Hydrogenkarbonat-Ion aufgrund seiner puffernden Wirkung kein durch Anodenreaktionen hervorgehendes Absinken des pH Wertes im oberflächennahen Bereich zulässt.

Sulfat- oder auch Chlorid-Ionen alleine erzeugen ein flächiges Angriffsbild. Da NAB in chloridhaltigen Wässern erfahrungsgemäß generell ein gut geeigneter Werkstoff ist und Chlorid aufgrund der geringen Chlorid-Konzentrationen im Flusswasser im vorliegenden Schadensfall nicht von Interesse war, wurden keine weiteren Untersuchungen hierzu angestellt. In Natriumsulfat-Lösung steigen die Stromdichten an, was für Korrosion in einem wachsenden Loch spricht (Abbildung 49).

Sollte es in einem sulfat- und hydrogenkarbonat-hältigen Süßwasser der Oberfläche im Bereich einer Fehlstelle des α - κ_{III} -Eutektoids zu einem Angriff des Sulfats kommen können, kann es zur Initiierung eines Auflösungsprozesses und dem folgend zum Auftreten phasenselektiver Korrosion in die Tiefe des Materials kommen. Wie bereits erwähnt, indizieren die gemessenen Stromdichten ein Vermögen des Sulfats, Korrosion hervorzurufen. Es bildet zunächst mit dem Kupfer(II) eine gut lösliche Verbindung. In einer nächsten Stufe kann, durch entsprechende Umsetzung mit dem Hydrogenkarbonat in der wässrigen Lösung, das in Wasser schwer lösliche Korrosionsprodukt Malachit, gebildet

werden. Der Fortschritt der Versauerung ist im Loch aufgrund des behinderten Stoffaustausches mit der Umgebung stark begünstigt. Die Diffusion von Hydrogenkarbonat in die Korrosionsstelle ist nicht ausreichend und die Korrosion kann entlang des eutektoiden Bereichs in die Tiefe schreiten. Die Anreicherung mit Sulfat im Loch führt hierin zu weiterer Versauerung. Das hat zwei Gründe: Wird die aluminiumreiche α -Phase aufgelöst bildet sich Aluminiumsulfat. Durch dessen Bildung im wässrigen Milieu im Loch fallen im Zuge der Hydrolyse Aluminiumhydroxide aus und es bleibt schwefelsaure Lösung zurück, wodurch der pH-Wert sinkt. Außerdem sind die Salze des Sulfats im vorliegenden Fall zu gut löslich um auszufallen und die Versauerung kann auch auf diesem Weg nicht zurückgedrängt werden. Somit ist die Bildung einer korrosionsschützenden Passivschicht aus Oxiden verhindert (Kapitel 4.3.5.).

Zur Probe V83305 mit durch Wärmebehandlung verändertem Gefügestand ist zu sagen, dass trotz der Erwartungen guter Korrosionsresistenz aufgrund der Ruhepotentialmessungen, ein relevanter und tief gehender Angriff erfolgte (Abbildung 40). In weitergehenden Tests müsste eine definierte Wärmebehandlung wie in der Literatur^[11] beschrieben erfolgen. Die im Vergleich zum Turbinenmaterial F1371A noch höhere Korrosionsanfälligkeit von V83305 wird auf die Verschiebung der Kathode von der κ_{III} -Phase auf einen anderen Bereich der elektrochemischen Zelle durch die potentiostatische Versuchsdurchführung erklärt (Kapitel 4.3.3.).

Eine künstlich aufgetragene Passivschicht durch Beizen oder einen natürlichen Passivierungsvorgang in Wasser ist effektiv in der zeitlichen Verzögerung der Initiation von Korrosion. Die Beurteilung von Korrosionsströmen und der mikroskopisch festgestellten Angriffstiefe lassen auf ein herabgesetztes Korrosionsausmaß schließen. Weiters konnte das für die Auslösung der lokalen selektiven Korrosion kritische Potential sowohl bei der in Leitungswasser als auch der beiz passivierten Probe zu höheren Werten verschoben werden, wobei bei der chemisch gebeizten Probe eine stärkere Verbesserung erzielt werden konnte. Eine Repassivierung setzte aufgrund der lokalen Versauerung unter dem Korrosionsprodukt nicht ein (Kapitel 4.3.3.).

In gerührtem Elektrolyten (Strömungsgeschwindigkeit $z. B. 4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) wurde ein Anstieg der Korrosionsströme beobachtet. Das wird auf einen verbesserten Stofftransport im Elektrolyten zurückgeführt. Praxisrelevante Strömungsgeschwindigkeiten konnten im Labor im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert werden. Es ist aber ein Ausbleiben der Korrosionserscheinungen zu erwarten, was die Beobachtungen an den betriebenen Turbinen aus dem Kraftwerk erklären kann (Kapitel 4.3.4.).

Kapitel 5

Auslagerungsversuche im Kraftwerk

Im Rahmen dieser Arbeit konnte an Versuchen teilgenommen werden, die vor Ort im Kraftwerk durchgeführt wurden. Im Folgenden werden die Versuche und Ergebnisse kurz präsentiert und im Hinblick auf die Labborversuche diskutiert. Die Umstände dieser Versuche und Daten wurden [21] entnommen.

5.1 Durchführung und Ergebnisse

Auslagerungsversuch zur Auswirkung der Bildung eines galvanischen Elements: In diesem Versuch wurden Bauteile wie in Abbildung 56 über einen Zeitraum von rund 5 Wochen ab Anfang Dezember des Jahres 2012 vor Ort im Wasser im Kraftwerk ausgelagert. Dabei handelte es sich um die Bronze Mettec die wie der Turbinenwerkstoff vom Typ CuAl10Fe5Ni5 C war. Ein Teil wurde an einer nichtleitenden Schnur ins Wasser gehängt, das zweite unter Wasser mit Draht an einer Turbinenschaufel (Abbildung 55) befestigt.

Es wurde ein, von der Turbineninstallation bis zum bekannten Korrosionsauftritt, vergleichbarer Zeitraum (etwa 5 Wochen) als Auslagerdauer gewählt. Lediglich an einer sehr rauen Seite des an der Turbine befestigten Teils bildeten sich sehr kleine Pusteln, wie in den Abbildungen 57 und 58 dargestellt.

Es war also zu sehen, dass keine Korrosion an den frei ausgelagerten Bauteilen auftrat. Nur an der leitend mit der Turbine verbundenen Probe traten Korrosionserscheinungen in der schon an den Turbinen selbst beobachteten Ausprägung auf. Die Turbinen wiederum standen, wie in Kapitel 3.1. bereits erwähnt, in leitendem Kontakt mit dem Laufradring aus nicht rostendem Stahl. Dem wird in weiterer Folge nachgegangen.



Abbildung 55: Leitend am Laufrad befestigtes Auslagerungsteil^[1]

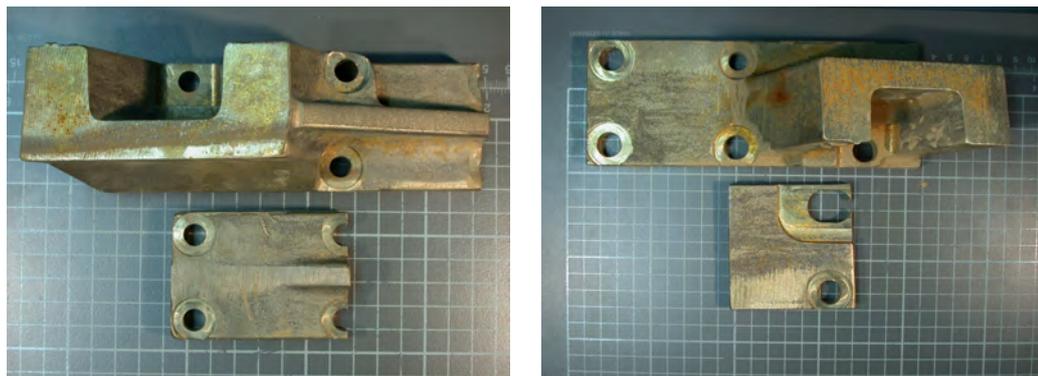


Abbildung 56: Photos von ausgelagerten Teilen

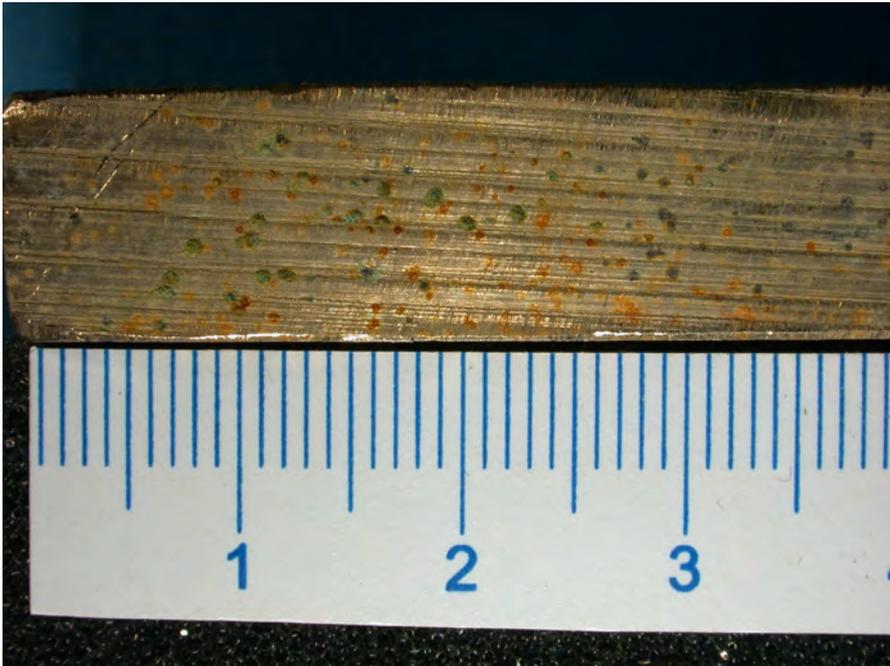


Abbildung 57: vereinzelte, kleine Pusteln an einer rauen Seite



Abbildung 58: perspektivische Ansicht der Pusteln

Instrumentierter Auslagerungsversuch: Ein Schlüsselversuch war der folgende, der vor Ort durchgeführt wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dafür die Proben gemäß Tabelle 11 vorbereitet, welche dann über mehrere Wochen auf einem Testrack montiert im Kraftwerk ausgelagert wurden. In Tabelle 11 sind die gemessenen Materialtypen, Bezeichnungen und Größen der Teile, die zur Ermittlung diverser Daten herangezogen wurden, festgehalten. Der hieraus gewonnene Datensatz wurde zur Versuchsinterpretation weiterverwendet, wobei nur die, im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit, relevanten Daten diskutiert werden.

Tabelle 11: Daten zur Probenvorbereitung des Auslagerungsversuches

Name	Typ	Maße	Geschliffen mit Körnung
NAB1	F1371A	50 x 50 mm	beidseitig 60
NAB2	F1371A	50 x 50 mm	beidseitig 60
NAB3	F1371A	50 x 50 mm	beidseitig 60
NAB4	F1371A	40 x 40 mm	beidseitig 60
NAB5	V83305	30 x 50 mm	beidseitig 60
NIRO1	Stahl 1.4301	50 x 50 mm	beidseitig 60
NIRO2	Stahl 1.4301	50 x 50 mm	beidseitig 60
NIRO3	Stahl 1.4301	50 x 50 mm	beidseitig 60
NIRO4	Stahl 1.4301	100 x 320 mm	beidseitig 60

In den Abbildungen 59 und 60 sind das mit den Proben bestückte Testrack, mit Kalibrierung zweier Referenzelektroden gegen eine SCE-Elektrode, und dessen Platzierung im Kraftwerk zu sehen.

Aus betrieblichen Gründen wurde das Rack seriell in verschiedenen Turbineschächten platziert. Diese Zeitpunkte sind in den Diagrammen 61 bis 63 durch senkrechte, gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Die Graphik in Abbildung 61 zeigt, dass nach rund 15 Tagen ein starker Anstieg des am Stahl gemessenen Potentials eintrat. Das wird als Ennoblement bezeichnet. In der, in der graphischen Auftragung durch gestrichelte Linien gekennzeichneten, Zeitspanne gab es einen Stromausfall für die Messdatenerfassung und daher fehlen Daten. Die mittlere Temperatur stieg im Versuchszeitraum stetig von 8,5 auf ca. 12 °C an.

Es ist zu erkennen dass von den Tagen 0 bis 7 die Potentiale einen annähernd konstanten Verlauf haben und keine wesentliche Potentialdifferenz zwischen den Werkstoffproben aus NAB und NIRO besteht. Nach dem Ausfall der Messdatenerfassung kam es nach dem Tag 15 zu einem rasanten Anstieg der Potentiale beider NIRO-Proben. Diesem dürfte ein mikrobielles Ennoblement zugrunde liegen, wie später noch diskutiert wird. Der Potentialanstieg der NAB-Proben

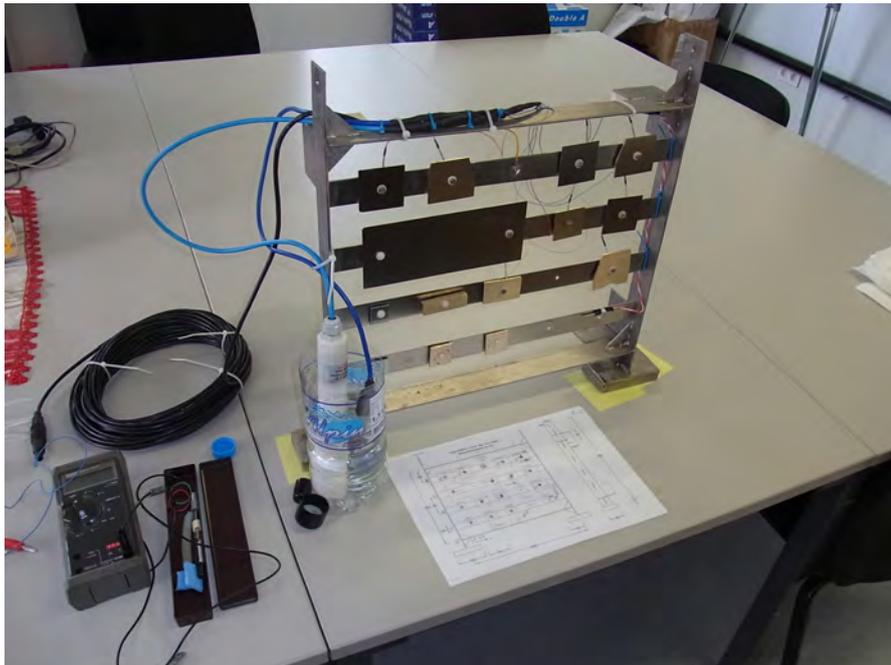


Abbildung 59: Mit Proben bestücktes Rack – Bezugs Elektroden werden gegen eine SCE-Referenzelektrode kalibriert^[2]



Abbildung 60: Absenken des Racks in einen der Turbinenschächte und Box mit Messelektronik^[2]

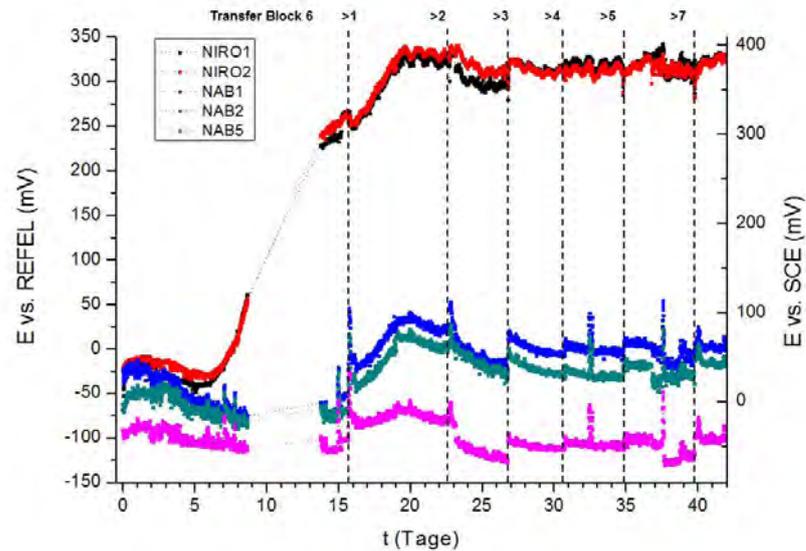


Abbildung 61: Zeitverhalten der Ruhepotentiale^[21]

ist vernachlässigbar klein im Vergleich zur Vergrößerung der Potentialdifferenz zwischen NAB und NIRO. Das bedeutet, dass bei Kopplung der Werkstoffe ein wirksames galvanisches Element entstände.

In weiteren Messungen (Abbildungen 62 und 63) wurden die Kopplungsströme (Korrosionsströme) zwischen leitend verbundenen Probenpaaren gemessen. Dabei wurden die Kopplungsströme der Probenpaare NAB3-NIRO3 und NAB4-NIRO4 aufgezeichnet. Dabei bestand in jedem Probenpaar ein unterschiedliches Oberflächenverhältnis.

In Abbildung 62 ist zu sehen, dass im Versuchsverlauf die Mischpotentiale beider verbundenen NAB-NIRO-Paare jeweils mit Werten >200 mV deutlich gegenüber den Potentialen der nicht kontaktierten Bronzen (um 70 mV, Abbildung 61) anstiegen. Das bestätigt die Vorhersage der Ausbildung eines wirksamen galvanischen Elements bei Kopplung der Werkstoffe.

In Abbildung 63 ist zu sehen, dass in jedem Paar ein Korrosionsstrom auftritt. Beachtenswert ist dabei, dass die Korrosionsströme innerhalb beider Werkstoffpaare gleich groß waren.

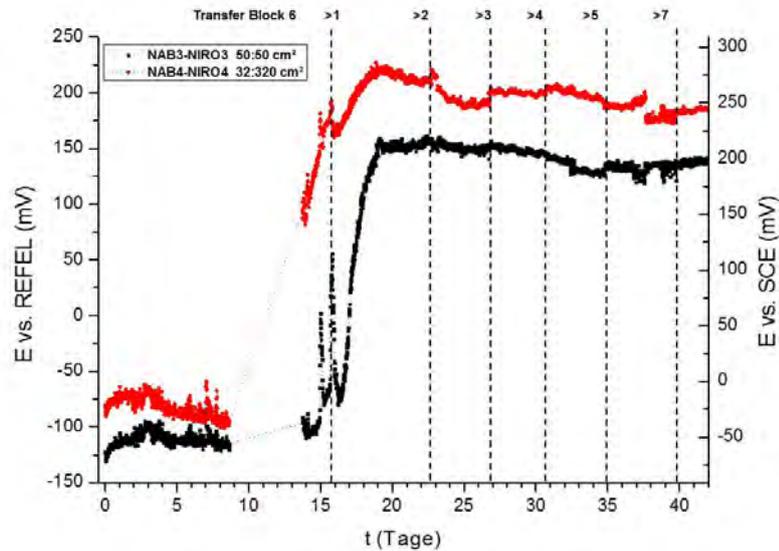


Abbildung 62: starker Anstieg der Mischpotentiale nach 15 Tagen^[21]

Zur korrekten Diskussion müssen die Stromdichten betrachtet werden:

Die Stromdichte an NAB3 beträgt bei 200 mV $3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Die Stromdichte an NAB4 beträgt bei 250 mV $4,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Die Stromdichte an NIRO3 beträgt bei 200 mV $3 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Die Stromdichte an NIRO4 beträgt bei 250 mV $0,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Obwohl im Paar NAB4-NIRO4 die Fläche der Kathode (NIRO) die 10-fache Größe der Anode (NAB) hatte, stieg die Korrosionsstromdichte nur um das rund 1,5-fache gegenüber dem Paar NAB3-NIRO3, in dem das Flächenverhältnis von Kathode zu Anode 1 betrug, an. Daraus lässt sich interpretieren, dass eine Annäherung an die maximale Auflösungsgeschwindigkeit der NAB erfolgte (Auflösungslimitierung).

Besonders in Hinblick auf den in Abbildung 63 beobachteten Anstieg der Kopplungsströme ist es bedauerlich, dass die Proben durch einen betrieblichen Zwischenfall verloren gingen und dadurch keine postversuchlichen Aufnahmen der Probenstücke mit eventuellem Korrosionsbild zur Verfügung stehen.

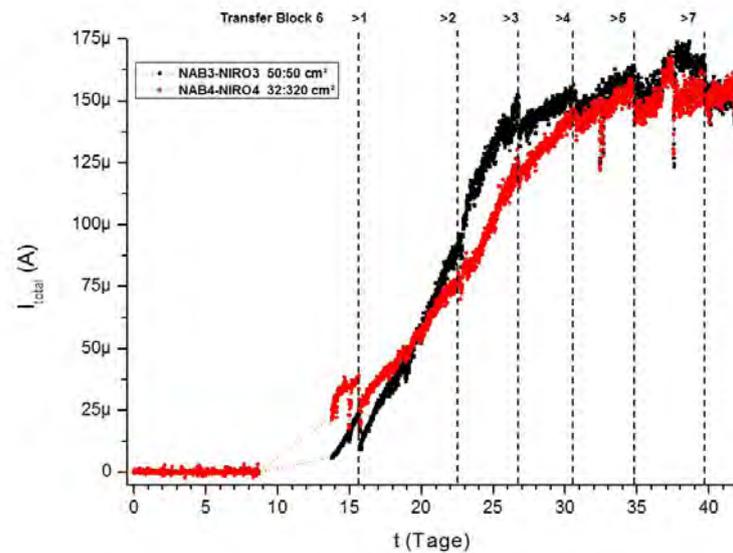


Abbildung 63: starker Anstieg der Kopplungsströme nach 15 Tagen^[21]

5.2 Interpretation der im Kraftwerk gewonnenen Daten

Es war zu sehen, dass Korrosionserscheinungen nur an elektrisch leitend kontaktiertem Material auftraten. Es wurde eine Potentialerhöhung des Stahls auf nahezu 400 mV/SCE und eine auffallende Erhöhung des Mischpotentials in den leitend verbundenen Probenpaaren gemessen. Weiters trat ein Kopplungsstrom zwischen den leitend verbundenen Paaren auf, was dafür spricht, dass diese Potentialerhöhung für die Verursachung Korrosion im Flusswasser ausreichend ist.

Kapitel 6

Zusammenführung der Resultate sowie interpretative Diskussion

Im Laufe dieser Arbeit war es möglich zu zeigen, dass für ein Auftreten der an den Turbinen aus NAB des Typs CuAl10Ce5Ni5-C beobachteten Korrosionserscheinungen - im passenden Elektrolyten - eine stärkere Polarisation (Kapitel 4.3.3.) des Materials notwendig ist, als es sich, wie durch die Messungen des freien Korrosionspotentials (Kapitel 4.2) gezeigt, im Gleichgewicht mit der Umgebung einstellt.

Ein passender Elektrolyt ist jedenfalls Wasser, in dem Sulfat und Hydrogenkarbonat gelöst sind. Die puffernde und passivierende Wirkung des Hydrogenkarbonats verhindert flächigen Angriff, wie in den Messungen der Stromdichten in Kapitel 4.3.5. beschrieben. Durch den Angriff des Sulfats bildet sich eine lokalisierte Angriffsstelle in der durch stagnierende Strömungsbedingungen eine Versauerung ermöglicht wird da die puffernde Wirkung des Elektrolyten hier nicht mehr ausreichend groß ist. Somit kann die phasenselektive Korrosion in die Tiefe der Bronze voranschreiten. (Bei einem Vergleich der zeitlichen Verläufe der Stromdichten in den Abbildungen 47 (Hydrogenkarbonat), 49 (Sulfat) und 50 (Wasser mit Sulfat und Hydrogenkarbonat), welche bei den sulfathältigen Wässern im Steigen begriffenen sind, lässt sich ein Indiz auf lokalisierten Angriff finden)

Durch die zusätzlichen Messungen im Kraftwerk war es möglich zu zeigen, dass nur eine galvanische Verbindung zu Niro (Kontaktelement) dafür nicht ausreichend ist. In Folge trat aber – ein so bezeichnetes – **Ennoblement** auf. (Werden die Werte der Tage 1 bis 7 in der Abbildung 61 zu den Potentialen und in den Abbildungen 62 und 63 zu den Mischpotentialen und Kopplungsströmen mit den Werten der Tage > 15 verglichen, ist dieser Trend in den Verläufen der Kurven gut sichtbar). Durch dieses Ennoblement tritt bei einer galvanischen Kopplung von Niro mit NAB eine Erhöhung des Mischpotentials auf, was eine

ansonsten unbeobachtete, viel stärkere anodische Polarisierung der Bronze zur Folge hat. Durch dieses Ennoblement wird die selektive Auflösung der Bronze stark vorangetrieben.

Im Zusammenhang mit dem Ennoblement von nicht-rostendem Stahl wurden in der Literatur Untersuchungen an der Seine beschrieben, denen zufolge eine Potentialerhöhung in der Folge von Biofilmbildung auftritt.^[22] Dabei werden zwei Arten von Mikroorganismen erwähnt: Mangan-oxidierende Organismen und solche die Peroxide freisetzen. Da in der Analyse des Flusswassers des Kraftwerks kein bemerkenswerter Mangangehalt festgestellt wurde, könnte dieses Ennoblement von anderen Mikroorganismen herrühren. Ein Kandidat dafür sind Kieselalgen, die Wasserstoffperoxid als Stoffwechselprodukt ausstoßen.^[4]

Im vorliegenden Fall konnten auch tatsächlich positive Nachweise für Peroxid am Niro erbracht werden und Kieselalgen im Biofilm identifiziert werden.^[21] Damit konnte schlussendlich der Schadensfall als eine spezielle Form mikrobiell beeinflusster Korrosion (microbially influenced corrosion, MIC) klassifiziert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] LINHARDT, Paul: Bericht PL 164074 vom 3. Dezember 2012 / TU Wien, CTA. 2012. – Forschungsbericht
- [2] INTERN: *Dokumentationsmaterial zum Schadensfall*. 2012
- [3] LINHARDT, P: Twenty years of experience with corrosion failures caused by manganese oxidizing microorganisms. In: *Materials and Corrosion* 61 (2010), Nr. 12, S. 1034–1039
- [4] LANDOULSI, J. ; COOKSEY, K.E. ; DUPRES, V.: Review - Interactions between diatoms and stainless steel: focus on biofouling and biocorrosion. In: *Biofouling* 27 (2011), Nov, Nr. 10, S. 1105–1124. <http://dx.doi.org/10.1080/08927014.2011.629043>. – DOI 10.1080/08927014.2011.629043
- [5] DIN, ENISO: *8044 (1999) Korrosion von Metallen und Legierungen–Grundbegriffe und Definitionen*. 1999
- [6] WENDLER-KALSCH, Elsbeth ; GRÄFEN, Hubert: *Grundlagen der Korrosion*. Springer-Verlag, 1998. – 10–46 S. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30431-6_2. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30431-6_2. – ISBN 978–3–662–22074–0
- [7] STREHBLow, H-H: Breakdown of passivity and localized corrosion: Theoretical concepts and fundamental experimental results. In: *Materials and Corrosion* 35 (1984), Nr. 10, S. 437–448
- [8] DIN, EN: *Kupfer und Kupferlegierungen, Blockmetalle und Gussstücke. Deutsche Fassung EN 1982: 2008*. 2008
- [9] *CuAlFe5Ni5-C - Werkstoff-Datenblätter des Deutschen Kupferinstituts*. 2005
- [10] CULPAN, E. A. ; ROSE, G: Microstructural characterization of cast nickel aluminium bronze. In: *Journal of Materials Science* 13 (1978), Nr. 8, S. 1647–1657

LITERATURVERZEICHNIS

- [11] CULPAN, E. A. ; ROSE, G.: Corrosion Behaviour of Cast Nickel Aluminium Bronze in Sea Water. In: *British Corrosion Journal* 14 (1979), Jan, Nr. 3, S. 160–166. <http://dx.doi.org/10.1179/000705979798275681>. – DOI 10.1179/000705979798275681
- [12] HASAN, F ; JAHANAFROOZ, A ; LORIMER, GW ; RIDLEY, N: The morphology, crystallography, and chemistry of phases in as-cast nickel-aluminum bronze. In: *Metallurgical Transactions A* 13 (1982), Nr. 8, S. 1337–1345
- [13] WHARTON, J.A. ; STOKES, K.R.: The influence of nickel-aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion. In: *Electrochimica Acta* 53 (2008), Jan, Nr. 5, S. 2463–2473. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.10.047>. – DOI 10.1016/j.electacta.2007.10.047
- [14] TIKANA, L ; DAGO, LG ; HESSING, C: Tribokorrosionsverhalten von mehrphasigen Bronzen. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 34 (2003), Nr. 5, S. 509–513
- [15] PETZOW, G: *Metallographisches Atzen (Materialkundlich-technische Reihe) (German Edition)*. Borntraeger, 1976. – ISBN 3443230016
- [16] BERGMANN, Ludwig ; SCHAEFER, Clemens: *Lehrbuch Der Experimentalphysik: Mechanik, Relativitat, Warne (German Edition)*. Walter De Gruyter Inc, 1998. – ISBN 3110128705
- [17] HAMANN, Carl H. ; VIELSTICH, Wolf: *Elektrochemie I: Elektrolytische Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen (German Edition)*. Wiley-VCH, 1988. – ISBN 3527211004
- [18] HAMANN, Carl H. ; VIELSTICH, Wolf: *Elektrochemie II: Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie (German Edition)*. Wiley-VCH, 1981. – ISBN 3527210814
- [19] WEDLER, Gerd: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie (German Edition)*. Wiley-VCH, 2005. – ISBN 3527310665
- [20] NI, D.R. ; XUE, P. ; WANG, D. ; XIAO, B.L. ; MA, Z.Y.: Inhomogeneous microstructure and mechanical properties of friction stir processed NiAl bronze. In: *Materials Science and Engineering: A* 524 (2009), Oct, Nr. 1-2, S. 119–128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.06.013>. – DOI 10.1016/j.msea.2009.06.013
- [21] LINHARDT, Paul: Bericht PL 164079 vom Oktober 2013 (zum Zeitpunkt der Erstellung der Diplomarbeit in Arbeit) / TU Wien, CTA. 2013. – Forschungsbericht

LITERATURVERZEICHNIS

- [22] MARCONNET, Cyril ; DAGBERT, Catherine ; ROY, Marc ; FÉRON, Damien: Stainless steel ennoblement in freshwater: From exposure tests to mechanisms. In: *Corrosion Science* 50 (2008), Aug, Nr. 8, S. 2342–2352. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.05.007>. – DOI 10.1016/j.corsci.2008.05.007

Danksagung

Im Hinblick auf die Durchführung einer Diplomarbeit ist es üblich und scheint angebracht, zumindest in dieser Kürze, einige Personen in honorierender Art und Weise hervorzuheben.

Es wären da Allen voran der **Staat Österreich und seine Institutionen**, die mir ein fundiertes und qualitativ hochwertiges Studium ermöglichten.

Von den Einzelpersonen sind da **Paul Linhardt**, mein Betreuer, der alle notwendige Zeit in die wissenschaftliche Betreuung meiner Person gesteckt hat. Seine Betreuung wurde als sehr engagiert, gewissenhaft und sehr unterstützend wahrgenommen.

Weiters das zweite Mitglied der Arbeitsgruppe Korrosion, **Günther Ball**, der immer mit kreativen Vorschlägen und zu guten Gesprächen aufwarten konnte.

Ein Hilfe waren mir **Susanne Strobl**, die mir bei der Durchführung der Metallographien mit Rat und Tat zur Seite stand, sowie **Johannes Zbiral**, der die Untersuchung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bewerkstelligte.

Auch **Hermann Kronberger** und **Klaus Richter**, die im Rahmen dieser Arbeit zu meiner Ausbildung und zu meinem Wissenserwerb beigetragen haben, sollen erwähnt sein.