

Chloride in der Korrosion – wie das Salz in der Suppe?

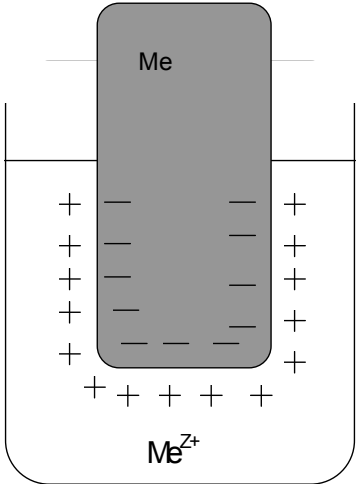
Dipl.-Ing. P. Loos, TÜV SÜD Industrie Service GmbH, Filderstadt

1. Einleitung

In der Korrosion werden den Chloriden im Allgemeinen negative Eigenschaften zugeschrieben.

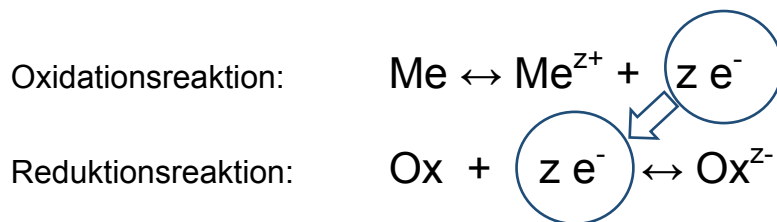
Um die Rolle der Chloride zu verstehen und ihre Bedeutung richtig einordnen zu können, ist es notwendig zunächst einmal den Mechanismus der elektrochemischen Korrosionsvorgänge zu betrachten.

Unter Korrosion versteht man die physikochemische Reaktion eines Metalls mit seiner Umgebung (DIN EN ISO 8044: Grundbegriffe der Korrosion). Dabei tritt immer ein Materialverlust am Bauteil ein, d.h. mit einfachen Worten, das Metall löst sich auf. Die Auflösung eines Metalls gelingt jedoch nur, wenn Metallatome, unter Zurücklassung von Elektronen, ihre Gitterplätze verlassen und als positiv geladenes Ion in Lösung gehen.

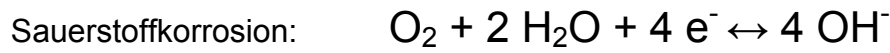
Als Formel: $\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{z+} + z e^{-}$	Im Bild  <p>Bild 1</p>
---	---

Dabei entsteht ein elektrisches Feld siehe Bild 1, welches eine fortlaufende Reaktion der Metallauflösung verhindert. Es entsteht ein Gleichgewicht, bei dem die Auflösung und die Abscheidung in der gleichen Geschwindigkeit abläuft (zum Ausdruck gebracht, durch den \leftrightarrow in obiger Formel).

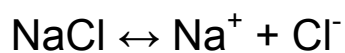
Nur durch ein Oxidationsmittel, das in der Lage ist die Elektronen aufzunehmen, wird die Reaktion in Richtung der Metallauflösung verschoben:



Zwei der wichtigsten Oxidationsmittel sind der in Wasser gelöste Sauerstoff und Säuren:



Betrachten wir jetzt das Chlorid. Chloridverbindungen sind die Salze der Salzsäure. Sie treten immer zusammen mit einem Kation auf. Die bekannteste und in der Natur häufig vorkommende Verbindung ist das Kochsalz.



Das Chlorid (Cl^-) ist bereits negativ geladen. Es kann keine weiteren Elektronen aufnehmen. Es ist deshalb kein Oxidationsmittel und somit nicht in der Lage ein Metall zu korrodieren!

Chloride sind also selbst nicht korrodierend, können aber erheblichen Einfluss auf die Korrosionsparameter nehmen, die wiederum die Korrosionsvorgänge beeinflussen.

Es seien an dieser Stelle nur einige Korrosionsparameter aufgezählt, ohne näher auf die Wirkungsweise und die Konsequenzen für die Korrosionsreaktionen einzugehen:

- Leitfähigkeit des Korrosionsmediums
- Gehalt an gelösten Gasen im Korrosionsmedium
- Bildung von mehr oder weniger löslichen Metallsalzen
- Störung von Passiv- oder Deckschichten
- Stabilisierung von Konzentrationselementen
- etc.

Bedenkt man des Weiteren, dass sich viele der Parameter gegenseitig beeinflussen und auf verschiedene Werkstoffe unterschiedliche Wirkung haben, so wird schnelle einsichtig, dass eine Beurteilung der Chloride hinsichtlich ihrer Korrosionswirkung sehr komplex und eine pauschale Bewertung unmöglich wird.

2. Der Einfluss der Chloride auf die Korrosion verschiedener Metalle

Die Beschreibung des Einflusses von Chloriden auf die Korrosionsvorgänge der Metalle füllt Bände von Fachbüchern. In den Dechema-Tabellen umfasst das Thema Kochsalz (NaCl) weit über hundert Seiten.

Wir werden uns deshalb auf die Wirkung des Kochsalzes auf unlegierte und nichtrostende Stähle beschränken.

2.1 Chloride und unlegierte Stähle

Unlegierte Stähle weisen keine Eigenschaften auf, die ihnen unter normalen Bedingungen eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit gewährleisten.

Sie können nur eingesetzt werden, wenn

- keine Korrosionsbeanspruchungen vorliegen (z.B. in trockenen Räumen verlegter Rohrleitungen),
- sie einen Korrosionsschutz erhalten (z.B. organische Überzüge oder metallische Beschichtungen)
- besondere Bedingungen vorliegen
 - in dampfführenden Systemen, in denen sich eine Magnetitschutzschicht bilden kann
 - in Beton, wo sich aufgrund der Alkalität des Betonwassers eine Passivschicht aufbaut

Abgesehen von den o.g. Ausnahmen korrodieren unlegierte Stähle unter Einwirkung von sauerstoffhaltigen Wasser oder Säuren.

Die Chloride haben in diesen Fällen lediglich einen gewissen Einfluss auf die Korrosionsabläufe und können sie, in Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur, Strömungsbedingungen etc., sowohl hemmen als auch beschleunigen.

Die Zusammenhänge sind dabei ausgesprochen komplex, weil die Parameter selbst zahlreich sind und sich gegenseitig zum Teil stark beeinflussen können.

Wenn man den Chloriden jedoch die wesentliche Verantwortung für die Korrosion zuweist, geht man schnell an der entscheidenden Frage nach den Ursachen vorbei.

Dies soll anhand eines Beispiels von korrodierten Heizungsrohren erläutert werden.

In einem neu gebauten Klinikum wurden Korrosionserscheinungen an Heizungsrohren aus unlegiertem Stahl entdeckt, die im Boden verlegt waren.



Bild 2: von außen korrodierte Heizungsrohre



Bild 3: Korrosion auf der Rohraußenseite

Vom Klinikum wurde der Installationsfirma vorgeworfen, verantwortlich für die Korrosionserscheinungen zu sein. Es wurden ein falscher oder schlechter Werkstoff, bzw. Mängel bei der Montage angenommen. Die Installationsfirma wiederum vermutete, dass beim Fertigen des Bodens Estrich in die Wärmedämmung der Rohre hineingelaufen sei, der aggressiv auf Stahl wirke, insbesondere, wenn er mit chloridhaltigem Wasser angemacht wurde.

Die visuelle Beurteilung zeigte deutlich die Merkmale von Sauerstoffkorrosion gegen die der unlegierte Stahl keine Beständigkeit aufweist.

Die vorrangige Frage war also, woher die Feuchtigkeit kam, die offensichtlich auf die Rohre gelangt war. Eine Dichtheitsprüfung und die visuelle Beurteilung von Rohrinnenoberflächen brachten den Nachweis, dass aus den Rohren kein Wasser ausgetreten sein konnte. Durch das Einschalten eines Bausachverständigen konnte festgestellt werden, dass die Abschlüsse zwischen Estrich und Rohren nicht so ausgeführt waren, wie dies eigentlich sein sollte. Dadurch konnte immer wieder Wasser zwischen die Wärmedämmung und die Rohre gelangen.

Die Heizungsrohre sind korrodiert, weil sie feucht wurden. Die bautechnische Ausführung des Bodens war nicht ordnungsgemäß. Dadurch konnte regelmäßig Wischwasser in die Wärmedämmung der Heizungsrohre eindringen.

Nach Beseitigung des Mangels ist eine weitere Korrosion, selbst an den vorgeschädigten Rohren, nicht zu erwarten.

2.2 Chloride und nichtrostende Stähle

Im Gegensatz zu den unlegierten Stählen, weisen die nichtrostenden Stähle in sauerstoffhaltigem Wasser eine gute Beständigkeit und widerstehen auch einer Vielzahl von Säuren

Ihre Beständigkeit verdanken sie dabei einer Passivschicht aus Chromoxid, die sich durch einen anfänglichen korrosiven Angriff bildet und die weitergehende Korrosion unterbindet, weil der Metallionendurchtritt nicht mehr möglich ist, siehe Bild 4.

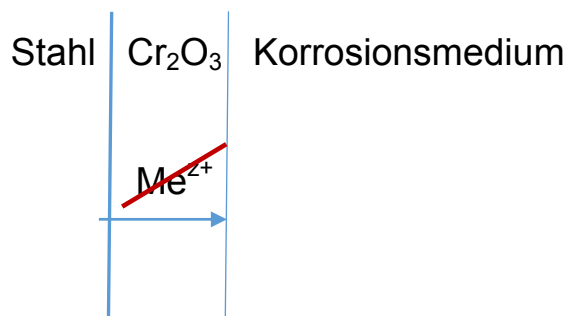


Bild 4: Passivschicht verhindert Metallionendurchtritt

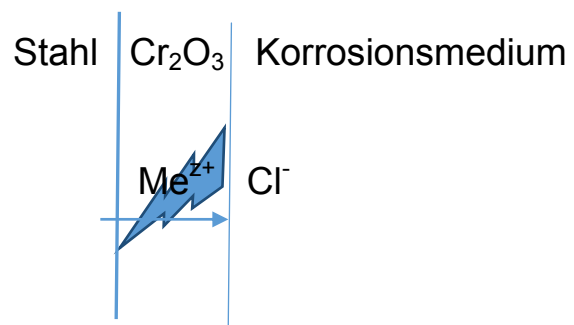


Bild 5: Chloride stören Passivschicht Metallionendurchtritt wieder möglich

Chloride können diese Passivschicht örtlich stören, wodurch der Metallionendurchtritt an dieser Stelle ermöglicht wird.

Es kommt zu örtlichen Korrosionsarten wie Loch- und Spannungsrisskorrosion.

Auch hierzu ein Beispiel.

Die Behälterwandungen von Schwefelkochern aus austenitischem nichtrostendem Stahl wiesen Mulden und rissförmige Angriffsstellen auf, siehe Bilder 6 und 7.

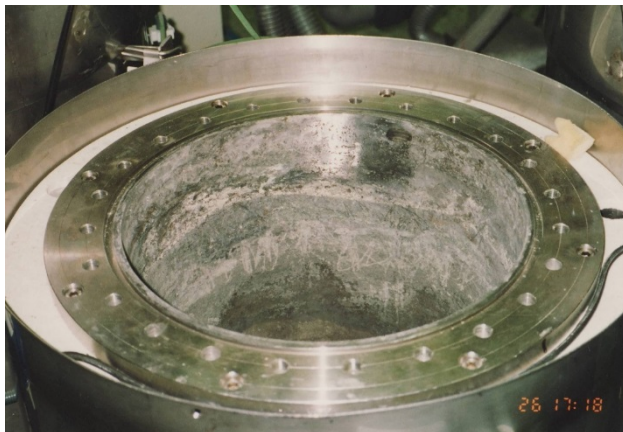


Bild 6: Schwefelkocher Metallionendurchtritt

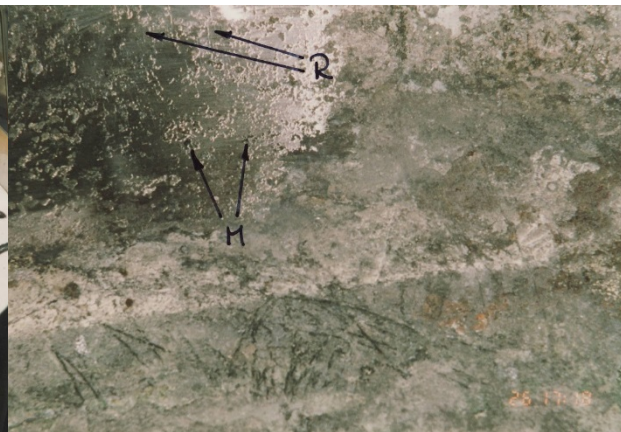


Bild 7: Chloride stören Passivschicht Metallionendurchtritt wieder möglich

Bei der metallografischen Untersuchung konnte eindeutig ein Lochkorrosionsangriff festgestellt werden, der mit zunehmender Tiefe in Spannungsrisskorrosion überging, siehe Bild 8.

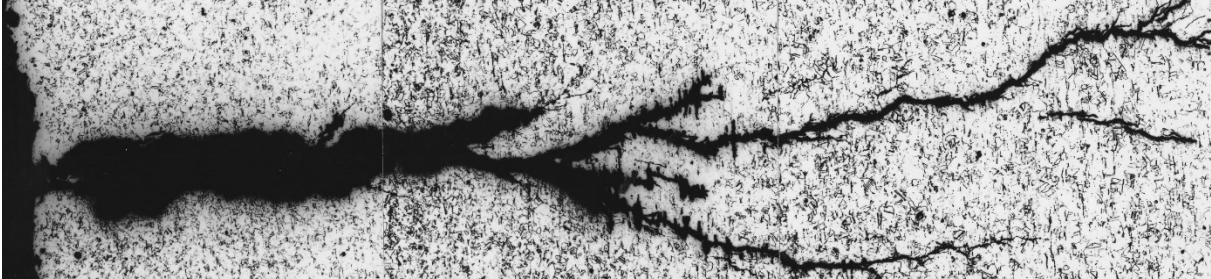


Bild 8: Lochkorrosion übergehend in Spannungsrisskorrosion

Da zum Druckaufbau Luft verwendet wurde, gelangte Feuchtigkeit in die Behälter. Gegen diese ist der nichtrostende Stahl jedoch beständig.

Wie bei den Nachforschungen im Werk in Erfahrung gebracht wurde, war diese mit Chloriden verunreinigt. Diese haben schließlich die Lochkorrosion ausgelöst.

Die Behälter versagten also nicht wegen der Feuchtigkeit, sondern wegen deren Verunreinigung mit Chloriden.

3. Zusammenfassung

Die Rolle der Chloride in der Korrosion ist sehr vielfältig.

Sie sind keine Oxidationsmittel und können deshalb alleine keine Metalle korrodieren.

Sie nehmen jedoch in vielfältiger Weise Einfluss auf die Korrosionsbedingungen und damit auf deren Ablauf.

Insbesondere in Abhängigkeit vom Werkstoff können sie Korrosionsreaktion beschleunigen oder auch erst ermöglichen.

Vereinfacht kann festgestellt werden, dass passive Metalle wie nichtrostende Stähle in der Gefahr stehen durch Chloride Loch- oder Spannungsrisskorrosion zu erleiden.

Bei Werkstoffen, die keine besonderen Korrosionseigenschaften besitzen, wie z.B. unlegierte Stähle, begünstigen sie oft die Korrosionsvorgänge, sind aber nicht deren Auslöser.