

Korrosion und Metallschutz

unter Einbeziehung des allgemeinen Werkstoffschutzes

13. Jahrgang

Juni 1937

Heft Nr. 6

Korrosion von Messing in feuchter Ammoniak-Atmosphäre.

Von

Dir. Prof. Dr. h. c. J. Czocharlski und Dipl.-Ing. H. Schreiber.

(Mitteilung aus dem Institut für Metallurgie und Metallkunde an der Technischen Hochschule Warschau.)

Einleitung.

Die Erscheinung des Aufreißen von kaltverformten Messing-Gegenständen, die innere Spannungen besitzen, tritt meist spontan auf. Diese Erfahrungstatsache wird durch die Arbeiten von Rosenhain und Archbutt¹⁾, Masing²⁾, Moore³⁾ und anderer Autoren wissenschaftlich bestätigt. Von ihnen wurde festgestellt, daß neben den inneren Spannungen als direkte Ursache des Aufreißen noch ein indirekter Faktor einen Einfluß ausübt, nämlich die Anwesenheit von Ammoniakdämpfen, bzw. einer flüchtigen Ammoniak-Verbindung. Ähnlich wie Ammoniak, jedoch auf eine mehr oberflächliche und vornehmlich mechanische Weise wirken Quecksilber-Verbindungen ein; Ammoniak hingegen dringt tiefer in das Innere des Werkstoffes ein und zerstört dessen Struktur.

Bei den bisherigen Untersuchungen wurde der Hauptwert auf die Erfassung der Bedingungen, unter welchen das Aufreißen stattfindet und auf die Ermittlung des Einflusses der inneren Spannungen gelegt. Die vorliegende Arbeit hat dahingegen zur Aufgabe, den Grad der schädigenden Wirkung des Ammoniaks auf die Festigkeitseigenschaften von Messing mit verschiedenem Zinkgehalt festzustellen.

Vorbereitung der Proben.

Die Auswahl der Messingsorten erfolgte nach Maßgabe ihrer technischen Verwendbarkeit; es wurden daher nur Messinge mit einem Kupfergehalt über 55% untersucht.

Als Ausgangsmaterial dienten 1,5 mm dicke Bleche, aus denen Normalproben angefertigt wurden. Die chemische Analyse ergab einen Zinkgehalt von 40 bzw. 33% Zink in den Messing-, und von 20 bzw. 15% Zink in den Tombakproben. Das Versuchsmaterial enthielt überdies geringe Mengen Eisen, Mangan, Schwefel, Phosphor, sowie Spuren von Blei und Arsen in einer 0,1% nicht übersteigenden Gesamtmenge.

Die Proben wurden in zwei Serien eingeteilt. Ein Teil wurde parallel zur Walzrichtung aus der Blechtafel herausgeschnitten und mit dem

Zeichen II bezeichnet; der zweite Teil wurde senkrecht zur Walzrichtung herausgeschnitten und mit dem Zeichen I bezeichnet.

Versuchsbedingungen.

An den Proben wurden zuerst Härtemessungen mit dem Apparat von Vickers (Belastung 20 kg, Diamantkegel) vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Zahlentafel 1 angegeben.

Zahlentafel 1.

Härte der Proben im Anlieferungszustande.

Material	Härte Vickersgrade
Messing 60/40	154,5
Messing 67/33	149,0
Tombak 80/20	67,0
Tombak 85/15	71,4

Die Proben zur Feststellung des Einflusses von Ammoniak wurden an gläsernen Hähchen in geräumigen Exsikkatoren aufgehängt, in denen auf den Boden gestellte Schälchen mit konzentrierter wäßriger Ammoniak-Lösung Ammoniakdampf entwickelten. Da die Temperatur etwa 20° betrug, konnten die molaren Konzentrationen der atmosphärischen Bestandteile in den Exsikkatoren in Annäherung durch folgende Zahlen ausgedrückt werden: für Luft $m = 0,539$, für Ammoniak $m = 0,449$, für Wasserdampf $m = 0,012$.

Um ein Bersten der Einspannköpfe der Versuchsproben an den Stellen zu vermeiden, wo Bezeichnungen eingeschlagen wurden (Abb. 1, Tafel 1), wurden dieselben mit einer dicken Paraffinschicht bedeckt.

Die Festigkeitsversuche wurden mit Hilfe einer Amsler-Maschine mit einem Kraftbereich bis 1000 kg nach 0, 2, 4, 8, 12, 24stündigem, sowie nach 2, 4, 7 und 15tägigem Korrosionsversuch ausgeführt.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Zugfestigkeits- und Dehnungsmessungen, die an den untersuchten Messingproben erhalten wurden, sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

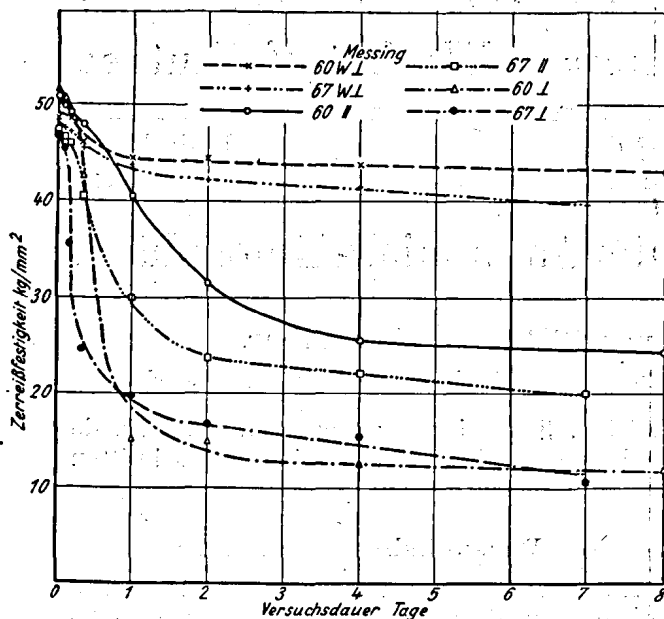


Abb. 1.

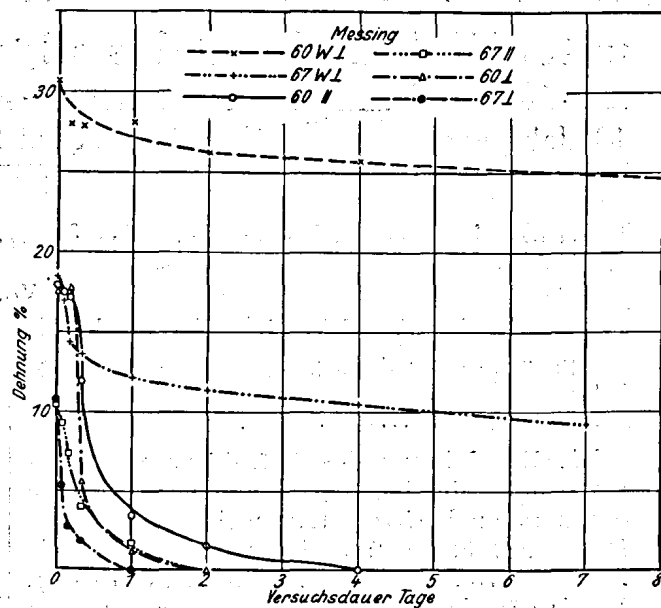


Abb. 2.

Zugfestigkeit und Dehnung von Messing 60/40 und Messing 67/33 in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit feuchter Ammoniak-Atmosphäre.

Bezeichnungen:

- 60 II Messing 60/40, parallel zur Walzrichtung ausgeschnittene Proben,
- 60 I Messing 60/40, senkrecht zur Walzrichtung ausgeschnittene Proben,
- 67 II Messing 67/33, parallel zur Walzrichtung ausgeschnittene Proben,
- 67 I Messing 67/33, senkrecht zur Walzrichtung ausgeschnittene Proben,
- 60 Iw Messing 60/40, senkrecht ausgeschnittene ausgeglühte Proben,
- 67 Iw Messing 67/33, senkrecht ausgeschnittene ausgeglühte Proben.

Wie aus diesen Abbildungen ersichtlich ist, sind anfänglich nach 1 bis 4stündigem Korrosionsversuch bei Messing mit 60 und 67% Cu die Ergebnisse für die Proben der Serie (II) und (I) annähernd die gleichen; später sinkt die Zugfestigkeit und Dehnung bei den senkrecht zur Walzrichtung ausgeschnittenen Proben (I) viel rascher, als bei den parallel ausgeschnittenen (II). Die Dehnung der Proben (I) sinkt nach 4tägiger Versuchsdauer auf Null, die Zugfestigkeit auf ein Viertel des ursprünglichen Wertes. Messing 67/33 zeigte, wahrscheinlich infolge eines höheren Walzgrades, geringere Widerstandsfähigkeit gegen den Ammoniakangriff als Messing 60/40.

Eine charakteristische Begleiterscheinung ist das Fehlen des Klages beim Anschlagen der korrodierten Proben (schon nach 4stündiger Einwirkungszeit). Auch das Aussehen des Bruches unterliegt wesentlichen Veränderungen; anfangs faserig und glänzend, nimmt er mit wachsender Einwirkungszeit ein kristallines, glanzloses, stellenweise gefärbtes Aussehen an.

Die Kurven 60 Iw und 67 Iw der Abbildungen 1 und 2 geben die Ergebnisse der Zugfestigkeits- und Dehnungsmessungen wieder; sie wurden an Proben erhalten, die während 25 Minuten bei einer Temperatur von 325° ausgeglüht waren. Infolge der hierdurch fast

vollständig beseitigten inneren Spannungen war der Abfall der Festigkeits- und Dehnungswerte geringer. Der Bruch der Proben wurde erst nach 2 Tagen und nur an den Rändern leicht kristallin.

Die hier nicht angeführten Ergebnisse der Festigkeitsuntersuchungen an ausgeglühten Proben 60/40 II ergaben keinen ausgeprägten Einfluß der Walzrichtung auf die Widerstandsfähigkeit.

Die Tombakproben 80/20 und 85/15 zeigten einen bedeutend mildereren Abfall der Zugfestigkeit und Dehnung (Abb. 3 und 4) als die Messingproben. Dieses konnte einerseits durch den geringeren Zinkgehalt und andererseits dadurch verursacht sein, daß die Tombakproben im weichen Zustande angeliefert wurden. Das Schwinden des Klages trat bei den Tombakproben nach 24 Stunden ein; der Bruch dagegen war während der ersten beiden Tage der Korrosionseinwirkung vollständig faserig und wies erst später in den äußeren Schichten kristalline Streifen auf. Tombak 80/20 zeigte geringere Widerstandsfähigkeit gegen Ammoniak als Tombak 85/15.

Gefügeuntersuchungen, an Schliff-Flächen senkrecht zur Längsachse der Proben, ermöglichten die Feststellung, daß sich die korrodierende Einwirkung des Ammoniaks bei

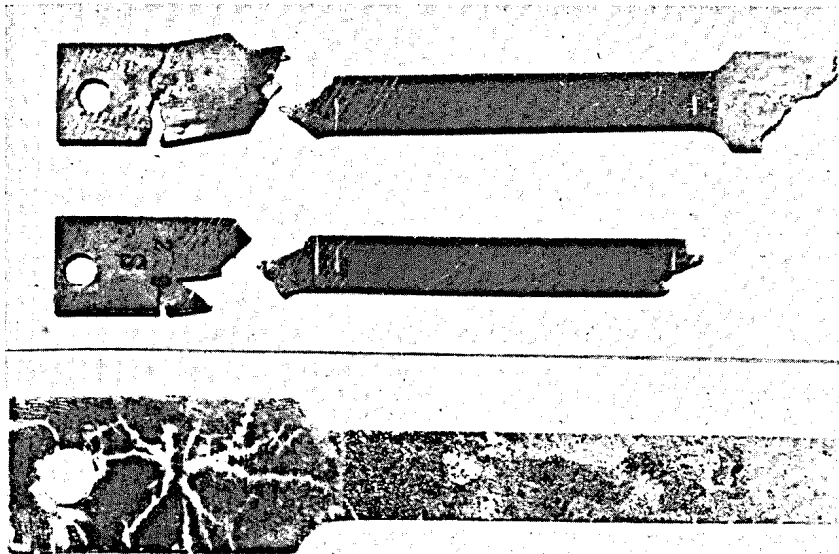


Abb. 1.

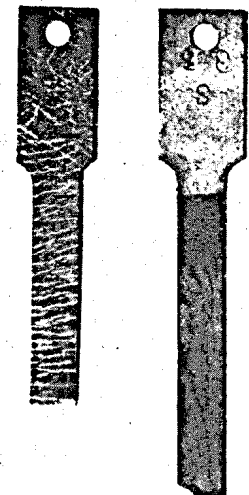


Abb. 2.

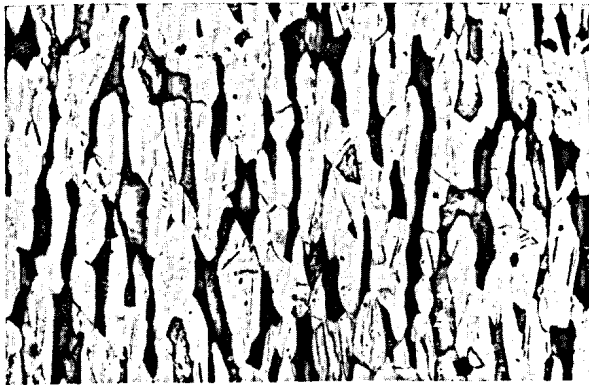


Abb. 3.

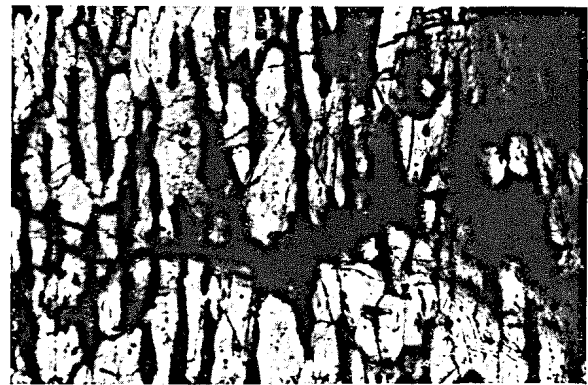


Abb. 4.



Abb. 5.

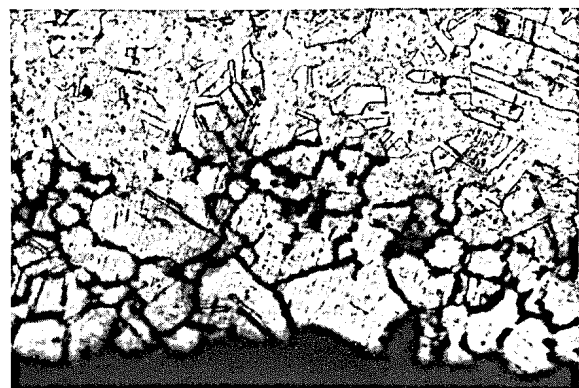


Abb. 6.

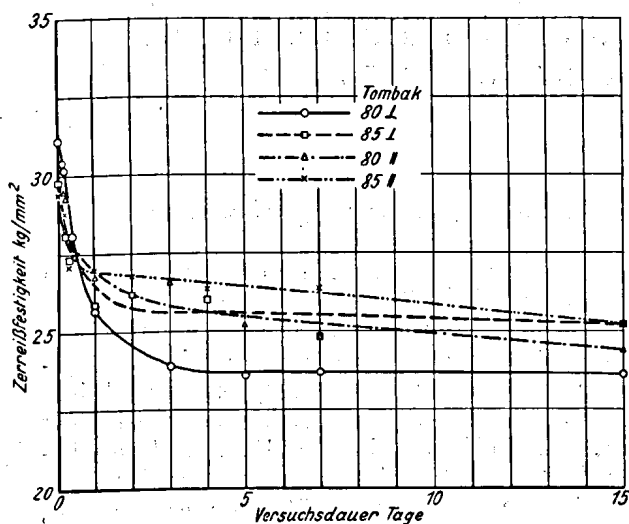


Abb. 3.

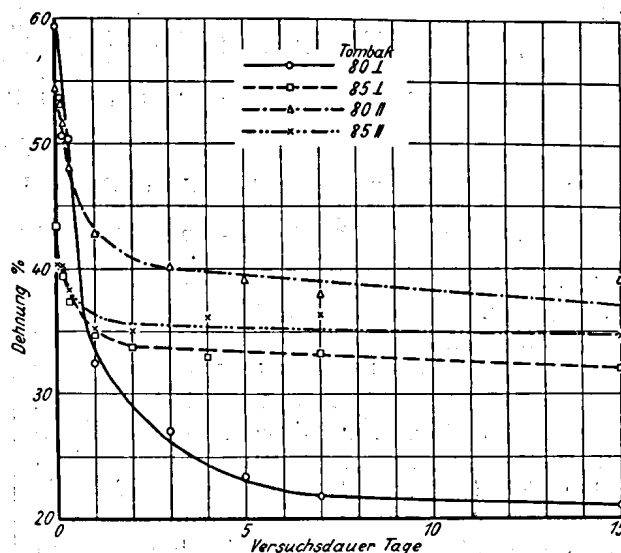


Abb. 4.

Zugfestigkeit und Dehnung von Tombak 80/20 und 85/15 in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit feuchter Ammoniak-Atmosphäre.

Bezeichnungen:

- 80 || Tombak 80/20, parallel zur Walzrichtung ausgeschnittene Proben,
- 80 ⊥ Tombak 80/20, senkrecht zur Walzrichtung ausgeschnittene Proben,
- 85 || Tombak 85/15, parallel zur Walzrichtung ausgeschnittene Proben,
- 85 ⊥ Tombak 85/15, senkrecht zur Walzrichtung ausgeschnittene Proben.

reinem α -Messing auf die Kristallgrenzen, bei Messing 60/40 vor allem auf den β -Bestandteil konzentriert. Abb. 3 (Tafel 1) zeigt das Gefüge der senkrecht zur Walzrichtung ausgeschnittenen Messingprobe 60/40 ⊥ im Anlieferungszustande.

Abb. 4 (Tafel 1) gibt das Gefüge desselben Messings nach 15 tägigem Korrosionsversuch wieder. Unter der Einwirkung des Ammoniaks wurden die β -Kristalle zunächst in ihrer Zusammensetzung verändert und schließlich herausgelöst. Hierbei bildeten sich Sprünge und Risse, die an den Proben mit bloßem Auge sichtbar waren (Abb. 2 a, Tafel 1). Die Risse entstanden bereits innerhalb der ersten 8 Stunden des Korrosionsversuchs und wurden allmählich deutlicher. Da diese hauptsächlich auf einer Seite der Proben auftraten, ist anzunehmen, daß die eine Seite des Bleches größere innere Spannungen besaß (vermutlich infolge Biegung während des Walzens).

Die parallel zur Walzrichtung ausgeschnittenen Proben (||) zeigten in der Längsrichtung verlaufende, weniger stark ausgeprägte Risse (Abb. 2 b, Tafel 1). An den ausgeglühten Proben 60 ⊥ w und 60 || w waren weder Längs- noch Querrisse sichtbar.

Bei Messing 67/33 waren die Risse nämlich auf einer Seite der Probe deutlicher ausgeprägt, wahrscheinlich infolge ungleichmäßiger Verteilung der inneren Spannungen. Wie aus dem Gefügebild (Abb. 5, Tafel 1) ersichtlich

ist, verliefen die Risse entlang der α -Kristallgrenzen. Ähnlich verhielt sich Tombak; Ammoniak übte jedoch auf Tombak eine viel schwächere Wirkung aus. Die interkristalline Korrosion beschränkte sich auf eine verhältnismäßig dünne Außenschicht (Abb. 6, Tafel 1).

Folgerungen.

Obige Mitteilung ist nur als erster Beitrag zu werten. Einige wichtige Faktoren (wie z. B. Walzgrad, Anwesenheit und Verteilung der inneren Spannungen) wurden bei der Durchführung der Versuche nicht hinlänglich in Betracht gezogen. Vom Einfluß obiger Faktoren abgesehen, beweisen die erhaltenen Versuchsergebnisse zur Genüge, welchen einschneidenden Einfluß feuchter Ammoniakdampf in Anwesenheit von Luft auf die Eigenschaften von Messing, das mit inneren Spannungen behaftet ist, ausübt. Nach einer Induktionsperiode, die bei Messing etwa 3 bis 4 Stunden und bei Tombak etwa 6 bis 8 Stunden beträgt, unterliegt der Werkstoff einer schnellen, völligen Zerstörung.

Schrifttum:

- ¹⁾ W. Rosenhain, L. Archbutt: Proc. Roy. Soc. London 96 (1919) A, 55.
- ²⁾ G. Masing: Z. Metallkunde 16 (1924) 257, 301.
- ³⁾ H. Moore, L. Beckinsale, C. E. Mallison: J. Inst. Metals 25 (1921) 5; H. Moore, L. Beckinsale: J. Inst. Metals 27 (1922) 149.