

ZEITSCHRIFT FÜR METALLKUNDE

Herausgegeben von der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde im Verein deutscher Ingenieure
Schriftleitung: Prof. Dr. W. Guertler u. Dipl.-Ing. H. Groeck. — V.D.I.-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Dorotheenstr. 40

20. Jahrgang

Januar 1928

Heft 1

Neue Wege der Korrosionsforschung

Von J. Czochralski und E. Schmid, Frankfurt a. M.

Vortrag auf der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, Berlin 1927, im Rahmen der Werkstofftagung. — In letzter Zeit sind wiederholt die Änderungen der Festigkeitseigenschaften korrodierender Werkstoffe als wertvolle Ergänzung der Korrosionsprüfung herangezogen worden. An einer Reihe von Beispielen wird das Ergebnis solcher Versuche, die sich allerdings hauptsächlich auf die viel raschere Auflösung von Metallen in chemischen Reagenzien beziehen, mitgeteilt. Es wird gezeigt, wie man durch mechanische Prüfung auf sehr einfache Weise zur Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit und zu einem Vergleich der Ungleichmäßigkeit des Angriffes verschiedener Lösungsmittel gelangen kann. Ein Vergleich mit den älteren Prüfverfahren lehrt, zu welchen Trugschlüssen über die mechanische Festigkeit korrodierter Proben man durch alleinige Bestimmung der Gewichts- oder Dickenänderung gelangt.

Einleitung

Die Schwierigkeiten einer experimentellen Verfolgung der Korrosion sind zur Genüge bekannt. Die Prüfverfahren, die wir heute verwenden, bestehen im wesentlichen in der Bestimmung des Gewichtsverlustes des Probekörpers, der Untersuchung der entstandenen Korrosionsprodukte oder der Bestimmung der Tiefe der stärkst korrodierten Stellen. Alle diese Bestimmungen geben jedoch nur ein unvollständiges Bild der Materialzerstörung durch korrodierende Einflüsse. Dies geht schon daraus hervor, daß es Fälle gibt, in denen die Materialzerstörung mit einer Gewichtsvermehrung verknüpft ist, und daß keines dieser Verfahren zur Beschreibung einer Zerstörung dienen kann, die unter Erhaltung von Form und Aussehen der Probe in einer inneren Auflockerung der Probe besteht (z. B. durch Diffusion des Angriffsmittels entlang der Korngrenzen und ihrer dadurch bedingten Schwächung). Eine Heranziehung mechanischer Prüfverfahren (Bestimmung der Festigkeitswerte), wie sie in der letzten Zeit auch mehrmals erfolgt ist¹⁾, stellt demnach in vielen Fällen eine wertvolle Ergänzung der Untersuchungsverfahren dar.

Auch in der vorliegenden Arbeit werden mechanische Prüfverfahren herangezogen; in der Hauptsache jedoch zur Verfolgung der viel rascheren Lösung von Metallen in chemischen Reagenzien. Die erhaltenen Ergebnisse dürften aber auch für Korrosionsuntersuchungen einige Bedeutung haben.

Beschreibung des Verfahrens

Die von uns in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten Metalle Aluminium, Kupfer und Messing wurden in Drahtform (1 mm bzw. 3 mm Dmr.) verwendet. Die Versuche wurden so durchgeführt, daß Bruchlast und Dehnung im Ausgangszustand

und nach verschieden langer Einwirkungsdauer des Lösungs- (bzw. Korrosions-)mittels bestimmt wurde.

Für den Fall der Lösung ohne Bildung eines Niederschlages auf dem Metall folgt aus der Annahme, daß die Menge der in gleichen Zeiten gelösten Substanz jeweils proportional der vorhandenen Oberfläche ist (merkliche Konzentrationsänderung im Lösungsmittel also nicht auftritt), daß der Halbmesser des kreiszylindrischen Probekörpers in erster Annäherung linear mit der Zeit abnimmt²⁾. Sei a diese Abnahmegeschwindigkeit und σ_B die Zugfestigkeit des Materials (je mm² Ausgangsquerschnitt), so ist die Bruchlast Q_t nach der Zeit t durch die Formel

$$Q_t = \sigma_B (r_0 - at)^2 \pi \dots \dots (1)$$

dargestellt. Durch Vergleich des beobachteten Verlaufes der Bruchlast nach verschiedener Dauer der Einwirkung des Lösungsmittels mit dem nach (1) für verschiedene a berechneten kann die Abnahmegeschwindigkeit des Halbmessers, die ein Maß für die Geschwindigkeit der Auflösung darstellt, bestimmt werden.

In ganz ähnlicher Weise kann auch für den Fall, daß die Zerstörung nicht durch Auflösung, sondern unter Erhaltung der äußeren Form durch Bildung einer korrodierten Rindschicht erfolgt, die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser letzteren bestimmt werden. Seien σ_0 die Festigkeit des Ausgangsmaterials und σ_1 die der korrodierten Außenschicht, so beträgt, wenn c die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Korrosionsschicht ist, die Zugfestigkeit σ_t nach

²⁾ r und h seien Halbmesser und Länge des kreiszylindrischen Versuchskörpers. Es ergibt sich dann für die in der Zeit dt gelöste Menge dM der Ausdruck $dM = 2r\pi h \cdot k dt$, worin k eine Proportionalitäts-Konstante bedeutet. * Dieselbe Menge ist anderseits auch durch den Ausdruck $dM = 2r h \pi s \cdot dr$ gegeben, worin s das spezifische Gewicht darstellt. Gleichsetzung beider Werte ergibt $\frac{dr}{dt} = \text{constans}$ und $r = r_0 - at$. (a = Abnahmegeschwindigkeit des Halbmessers, r_0 = Halbmesser des Drahtes im Ausgangszustand.)

¹⁾ E. H. Schulz, Metall u. Erz Bd. 14 (1917), S. 125; D. Basch u. M. F. Sayre, Mech. Engin. Bd. 46 (1924), S. 199; E. Blough, Proc. Amer. Soc. Test. Mat. Bd. 25 (1925), S. 156; Met. Ind. London Bd. 27, (1925) S. 76 und insbes. E. Rackwitz, Korrosion u. Metallschutz Bd. 3 (1927), S. 171.

der Zeit t (unter der Voraussetzung, daß das Zerreißen von Kernmaterial und korrodierter Außenschicht ohne gegenseitige Beeinflussung erfolgt)

$$\sigma_t = \frac{1}{r^2} [(r - ct)^2 \sigma_0 + ct (2r - ct) \sigma_1] \quad (2)^3$$

(r = Halbmesser des zylindrischen Stabes).

Vergleich des beobachteten Festigkeitsabfalles mit der Korrosionsdauer mit den für verschiedene c -Werte berechneten, liefert wie oben die Ausbreitungsgeschwindigkeit der korrodierten Rindenschicht.

Es sei hervorgehoben, daß die auf diese Weise ermittelte Auflösungs- bzw. Korrosionsgeschwindigkeit nicht einen mittleren, sondern den jeweils höchsten Wert darstellt, da ja die beobachtete Festigkeit durch die dünnste bzw. stärkst korrodierte Stelle bedingt ist.

Experimentelle Ergebnisse

Lösungsversuche an Aluminiumdraht

Der für Auflösungsversuche verwendete technische Aluminiumdraht enthielt als Verunreinigungen 1,11% Si und 0,53% Fe. Als Lösungsmittel verwendeten wir Natronlauge (30%), Salzsäure (7,5%) und Kupferchloridlösung (2,5%). Der Draht wurde sowohl in hartem ($\sigma_B = 26,5 \text{ kg/mm}^2$, $\delta \sim 1\%$) als auch in ausgeglühtem Zustand ($\sigma_B = 12,0 \text{ kg/mm}^2$, $\delta = 24,3\%$) geprüft. Dem Angriff des Lösungsmittels wurden die Versuchsdrähte in großen Bädern ausgesetzt, in die sie in wagrechter Lage eingebracht wurden⁴⁾. Die Temperatur der Bäder betrug 20° und wurde auf 1° konstant gehalten. Die Drähte wurden in einem Schopperschen Festigkeitsprüfer (Einspannlänge = 10 cm) zerrissen. Bei den geglühten Drähten wurde außer der Bruchlast auch die Dehnung ermittelt.

³⁾ Da das Zerreißen von Kernzone und Außenschicht nach derselben Dehnung erfolgt, ist Voraussetzung für die Brauchbarkeit der Formel (2), daß das Ausgangsmaterial und die korrodierte Schicht nicht sehr weitgehend voneinander abweichende Plastizität besitzen. Als Näherung wird diese Formel jedoch auch noch in Fällen verwendbar sein, bei denen die Plastizitäten beider Schichten nicht allzu erheblich voneinander abweichen.

⁴⁾ Bei senkrechter Lage der Drähte erfolgt der Angriff wegen der dem Draht entlang strömenden Schichten verbrauchten Lösungsmittels ungleichmäßig in verschiedener Höhe.

Zahlentafel 1. Experimentelle Ergebnisse bei der Lösung von Aluminiumdraht (geglüht und hart) in Na OH (30%)

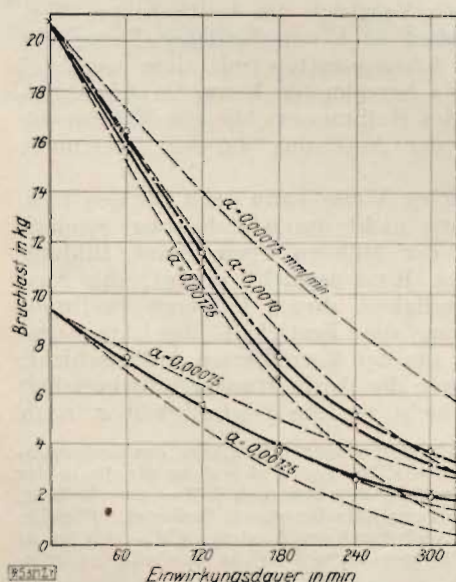
Geglühter Draht				Harter Draht		
Einwirkungs- dauer in min	Bruchlast kg	Deh- nung %	Bruchlast kg grav.	Einwirkungs- dauer in min	Bruchlast kg beob.	Bruchlast kg grav.
0	9,37	24,3	9,37	0	20,8	20,8
60	7,35	24,5	7,44	60	15,8	16,4
120	5,39	18,5	5,45	120	11,0	11,6
180	4,00	18,2	3,77	180	6,6	7,5
240	2,70	14,2	2,63	240	4,7	5,1
300	1,95	13,3	1,94	300	3,2	3,7

Zahlentafel 2. Experimentelle Ergebnisse bei der Lösung von Aluminiumdraht (geglüht und hart) in HCl (7,5%)

Geglühter Draht				Harter Draht		
Einwirkungs- dauer in min	Bruchlast kg	Deh- nung %	Bruchlast kg grav.	Einwirkungs- dauer in min	Bruchlast kg beob.	Bruchlast kg grav.
0	9,37	24,3	9,37	0	20,8	20,8
10	8,46	19,3	8,94	10	17,3	19,8
20	6,44	15,7	7,13	15	13,1	15,8
40	3,41	10,5	3,72	20	8,52	12,3
60	0,95	5,7	1,26	30	1,88	3,48

Zahlentafel 3. Experimentelle Ergebnisse bei der Lösung von Aluminiumdraht (geglüht und hart) in Cu Cl₂ (2,5%)

Geglühter Draht				Harter Draht		
Einwirkungs- dauer in min	Bruchlast kg	Deh- nung %	Bruchlast kg grav.	Einwirkungs- dauer in min	Bruchlast kg beob.	Bruchlast kg grav.
0	9,37	24,3	9,37	0	20,8	20,8
15	6,45	14,8	7,29	10	15,4	17,4
30	4,69	9,3	5,52	20	9,27	13,3
45	3,41	6,0	4,10	30	5,0	9,65
60	1,92	3,6	2,86	40	1,55	5,2
75	0,73	2,5	1,15	—	—	—



In den Zahlentafeln 1 bis 3 sind für je eine Reihe von Lösungsversuchen die beobachteten Festigkeitswerte enthalten⁵⁾. Außer der unmittelbar beobachteten Bruchlast ist auch jene eingetragen, die sich auf Grund von Wägung des Drahtes vor und nach der Einwirkung des Lösungsmittels und der Annahme gleichmäßiger Abtragung des Materials ergibt. Abb. 1 bis 3 stellen die erhaltenen Ergebnisse im Schaubild dar. In diese Abbildungen sind auch noch Kurven eingetragen, die den für mehrere, konstante Abnahmegeschwindigkeiten des Drahthalbmessers berechneten Abfall der Bruchlast darstellen. Man erkennt, daß der beobachtete Verlauf dem berechneten weitgehend angenähert ist. Lediglich bei den Versuchen in Salzsäure tritt anfangs eine sehr deutliche Verzögerung der Auflösung ein, die wohl mit der Ablösung der schützenden Oxydhaut zusammenhängen dürfte.

Für die Lösungsgeschwindigkeiten (gemessen als Abnahmegeschwindigkeiten des Halbmessers) ergeben sich aus den Abbildungen die in der Zahlentafel 4 wiedergegebenen Werte. Man erkennt, daß in allen Fällen der harte Draht eine größere Lösungsgeschwindigkeit hat als der weiche. Der größte Unterschied ergab sich in Salzsäure, worin sich der harte Draht mehr als doppelt so rasch auflöst wie der geglähte.

Zahlentafel 4. Lösungsgeschwindigkeit von Aluminiumdraht

Lösungsmittel	Abnahmegeschwindigkeit (a) des Halbmessers in mm/min.	
	gegläht	hart
Na OH (30%)	$a \sim 0,001$	$0,001 < a < 0,00125$
H Cl (7,5)	$0,010 < a < 0,005$	$a \sim 0,020$
Cu Cl ₂ (2,5)	$a \sim 0,005$	$a \sim 0,010$

Der gravimetrisch errechnete Abfall der Bruchlast bleibt mit Ausnahme der Lösung geglähten Drahtes in Natronlauge⁶⁾ stets hinter dem beobach-

⁵⁾ Die Zahlen stellen jeweils Mittelwerte aus mindestens 5 Einzelbestimmungen dar.

⁶⁾ Hier fallen die Kurven für den beobachteten, den gravimetrisch und den für die Auflösungsgeschwindigkeit von 0,001 mm/min berechneten Abfall der Bruchlast völlig zusammen.

teten zurück. Die Stärke des Zurückbleibens stellt, da das gravimetrische Verfahren die mittlere, die Beobachtung die größte Auflösungsgeschwindigkeit gibt, ein Maß für die Ungleichmäßigkeit des Angriffes dar.

Um dieses Zurückbleiben der gravimetrischen Bestimmung noch deutlicher hervortreten zu lassen, sind in Abb. 4 und 5 die Fehler der gravimetrisch bestimmten Bruchlast (in % der beobachteten Werte) nochmals als Funktion der beobachteten dargestellt⁷⁾. Die für geglähte Drähte geltende Abb. 4 zeigt erneut, daß für die Lösung in Natronlauge noch bis zu Bruchlasten von 1,9 kg herunter ein Unterschied zwischen der beobachteten und der durch Wägung berechneten Bruchlast nicht besteht. Der Draht löst sich hier also völlig gleichmäßig entlang der ganzen Länge auf. Bei Salzsäure hingegen erreicht der Fehler der gravimetrischen Bestimmung bei einer Bruchlast von 1 kg bereits etwa 30%, und bei Kupferchlorid als Lösungsmittel steigt er bei derselben Bruchlast schon auf etwa 60%.

Noch erheblich größer sind die Unterschiede bei harten Drähten (Abb. 5). Die Reihenfolge steigender Ungleichmäßigkeit des Angriffes ist wieder Natronlauge, Salzsäure und Kupferchloridlösung. Bei letzterer weicht die gravimetrisch ermittelte Bruchlast bei einer beobachteten von 1 kg bis um etwa 300% von dieser ab. Für harte Aluminiumdrähte ist demnach nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch die Ungleichmäßigkeit der Auflösung in den untersuchten Lösungsmitteln eine weit größere als für geglähte.

Als weiteres Beispiel für die Verschiedenartigkeit der verwendeten Lösungsmittel hinsichtlich der Gleichmäßigkeit ihres Angriffes diene noch Abb. 6. Sie stellt die an geglähtem Draht nach verschieden weitgehender Auflösung beobachtete Dehnung als Funktion der Bruchlast dar⁸⁾. Die Abbildung zeigt deutlich den bei Auflösung in Kupferchlorid erheblich rascheren Abfall der Dehnung mit der Bruchlast gegenüber dem in Salzsäure und Natronlauge. Auch

⁷⁾ Außer den in den Zahlentafeln 1 bis 3 dargestellten Versuchsreihen sind hier noch die Ergebnisse je einer weiteren völlig gleichartigen Reihe mitverwertet.

⁸⁾ Auch hier sind außer den in Zahlentafel 1 bis 3 beschriebenen Versuchsreihen weitere gleichartige mitverwendet worden.

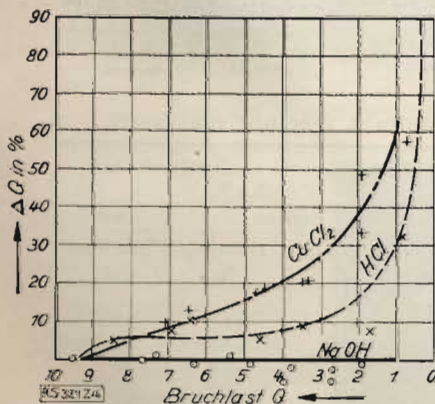


Abb. 4. Fehler der gravimetrischen Bestimmung der Bruchlast als Funktion der Bruchlast bei geglähtem Aluminiumdraht

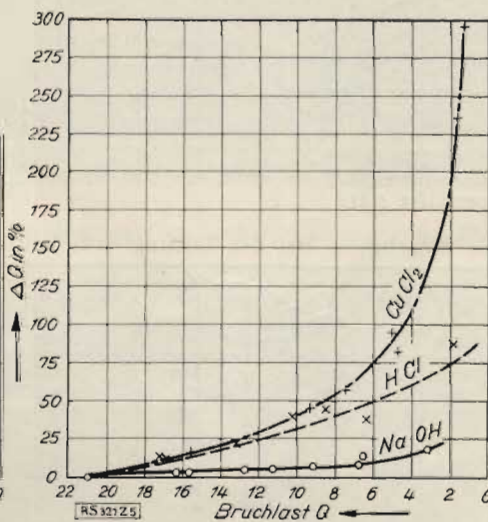


Abb. 5. Fehler der gravimetrischen Bestimmung der Bruchlast als Funktion der Bruchlast bei hartem Aluminiumdraht

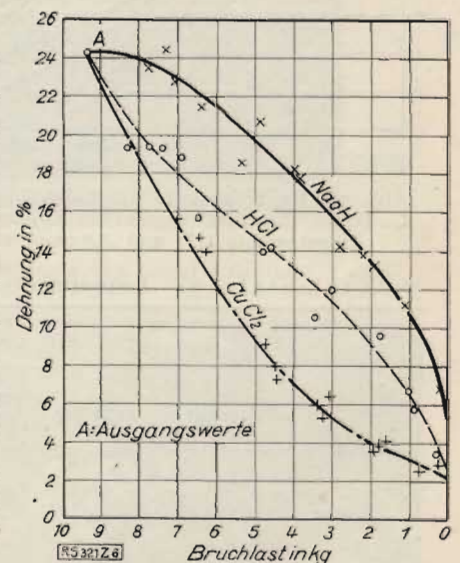


Abb. 6. Dehnung von geglähtem Aluminiumdraht als Funktion der nach verschieden langen Lösungsdauern beobachteten Bruchlast

aus dem Verhalten der Dehnung ist demnach zu schließen, daß die Ungleichmäßigkeit des Angriffes bei Kupferchlorid am größten, bei Natronlauge am kleinsten ist.

Lösungsversuche an Kupferdraht

Die Durchführung der Versuche an Kupfer (Leitungsmaterial) war völlig übereinstimmend derjenigen an Aluminium. Wieder wurde Draht von 1 mm Dmr. in hartem ($\sigma_B = 43,0 \text{ kg/mm}^2$, $\delta \sim 1\%$) und geglühtem ($\sigma_B = 24,2 \text{ kg/mm}^2$, $\delta = 33,7\%$) Zustand in großen Bädern den Lösungsmitteln ausgesetzt. Als solche wurden Salpetersäure (25%), ammoniakalisches Kupfer-Ammoniumchlorid (8,3%) und Ammoniumpersulfat (10%) verwendet. Zahlentafel 5 gibt die nach verschieden langer Einwirkung erhaltenen Festigkeitswerte wieder⁹⁾. In Abb. 7 ist der Abfall der Bruchlast mit der Einwirkungsdauer des Lösungsmittels zeichnerisch dargestellt. Die aus dieser Abbildung unter Einschaltung noch weiterer theoretischer Kurven ermittelten Abnahme-geschwindigkeiten des Drahtabmessers sind in Zahlentafel 6 zusammengestellt. Man erkennt, daß in keinem Fall die größte Auflösungsgeschwindigkeit des harten Drahtes größer

⁹⁾ Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte aus mindestens 9 Einzelbestimmungen dar.

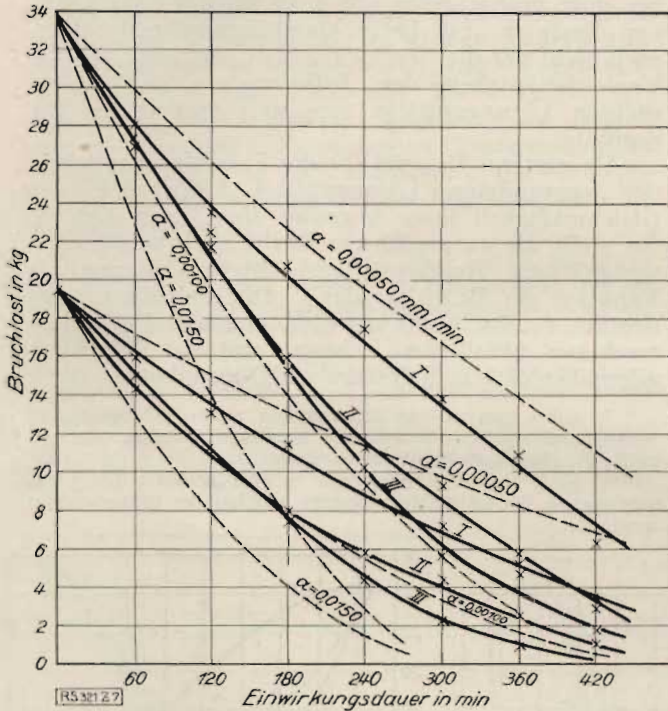


Abb. 7. Experimentelle Ergebnisse bei der Lösung von Cu-Draht (hart und geglüht) in Kupferammonchlorid (I), Salpetersäure (II) und Ammoniumpersulfat (III)

Zahlentafel 5. Experimentelle Ergebnisse bei der Lösung von Kupferdraht (geglüht und hart)

Einwirkungs- dauer in min	Lösungsmittel HNO_3 (25 %)			Lösungsmittel $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (10 %)			Lösungsmittel $\text{CuCl}_2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ (8,3 %)		
	geglüht		hart	geglüht		hart	geglüht		hart
	Bruchlast kg	Dehnung %	Bruchlast kg	Bruchlast kg	Dehnung %	Bruchlast kg	Bruchlast kg	Dehnung %	Bruchlast kg
0	19,5	44,3	33,7	19,5	44,3	33,7	19,5	44,3	33,7
60	14,3	42,6	27,4	15,0	42,1	28,2	15,2	41,7	27,0
120	11,2	36,8	22,5	11,2	35,1	21,8	13,1	41,4	23,6
180	7,7	34,8	15,3	7,4	26,0	16,0	11,3	38,0	20,7
240	5,8	31,7	11,2	4,1	15,7	10,2	9,2	32,8	17,4
300	4,3	28,0	9,2	2,2	5,4	5,6	7,1	28,9	13,8
360	2,5	15,3	5,8	1,0	—	4,6	5,1	25,6	10,7
420	1,0	6,5	2,8	—	—	1,9	3,4	23,4	6,2

Zahlentafel 6. Lösungsgeschwindigkeit von Kupferdraht

Lösungsmittel	Abnahme-geschwindigkeit (a) des Halb- messers in mm/min.	
	geglüht	hart
$\text{CuCl}_2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ 8,3 %	$\sim 0,00075$	$0,00050 < a < 0,00075$
HNO_3 25 %	$\sim 0,0010$	$0,00075 < a < 0,0010$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 10 %	$\sim 0,0010$	$0,00075 < a < 0,0010$

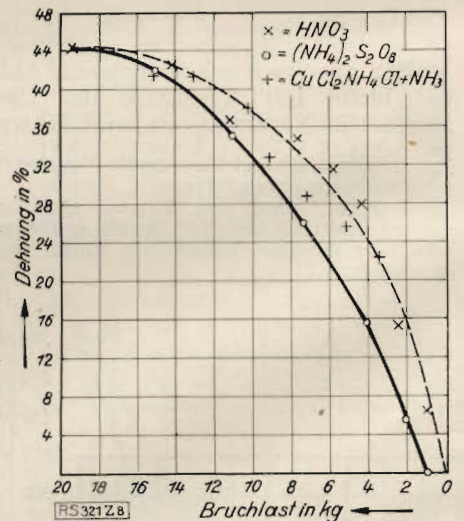
ist als die des geglühten, wie sich dies bei Aluminium ergeben hatte. In allen untersuchten Lösungsmitteln löst sich im Gegenteil der harte Kupferdraht mit merklich geringerer Geschwindigkeit als der geglühte. Gleichartiges Verhalten — größere Löslichkeit des hart gezogenen Materials — hat auch schon E. Heyn¹⁰⁾ bei Lösungsversuchen von Kupfer in Kaliumcyanid beobachtet, während T. A. Eastick¹¹⁾ in 50%iger Kochsalzlösung ungefähr gleich starke Löslichkeit in hartem und geglühtem Zustand gefunden hat.

In Abb. 8 ist schließlich entsprechend der Abb. 6 das Verhalten der Dehnung der geglühten Drähte als Funktion der Bruchlast dargestellt. Man erkennt, daß die Dehnung mit fallender Bruchlast bei Lösung in Ammoniumpersulfat am raschesten abfällt. Bei Salpetersäure und Kupferammonchlorid-Lösung geht der Dehnungsabfall langsamer und in ungefähr gleicher Weise vor sich. Von den untersuchten Lö-

¹⁰⁾ Martens-Heyn, Materialkunde II A, Berlin 1912, S. 303.

¹¹⁾ T. A. Eastick, Met. Ind. Bd. 6 (1924), S. 22.

Abb. 8. Dehnung von geglühtem Kupferdraht als Funktion der nach verschieden langen Lösungsdauern in Kupferammonchlorid, Salpetersäure und Ammoniumpersulfat beobachteten Bruchlast



sungsmitteln scheint demnach Ammoniumpersulfat durch den ausgeprägten punktförmigen Angriff gekennzeichnet zu sein.

Entzinkung von ($\alpha\beta$)-Messing in heißer Salzsäure

Der Fall, daß die Werkstoffzerstörung nicht durch Auflösung, sondern durch Veränderung der Außenschichten vor sich geht, wurde an der Entzinkung von Messing untersucht.

Die Zusammensetzung des Messings war 57,9% Cu, 40,4% Zn und 1,7% Pb; das Gefüge ist in Abb. 9b dargestellt; es läßt deutlich die beiden Bestandteile α und β erkennen.

Zur Durchführung der Versuche wurde das Messing in Drahtform (3 mm Dmr.) in großen Bädern wagrecht liegend der Einwirkung von 17%iger Salzsäure ausgesetzt. Die Temperatur der Bäder wurde unverändert auf 50° gehalten. Zuzufolge großen Überschusses an Säure und jeweiliger Erneuerung der Bäder nach 8stündigem Gebrauch konnte die Konzentration der Säure als unveränderlich angesehen werden.

Nach verschiedenen langen Einwirkungsdauern wurden Dicke und Gewicht und die mechanischen Eigenschaften — Zugfestigkeit und Dehnung — der

Drähte bestimmt. Außerdem wurde das Fortschreiten der Entzinkung an der Bruchstelle und im Längsschliff verfolgt. Abb. 10 zeigt eine Reihe von Bruchstellen. Man erkennt deutlich die Verbreiterung der entzinkten Zone mit zunehmender Einwirkungsdauer. Der Übergang zum unversehrten Metall erfolgt schroff und unstetig, wie dies ja stets beobachtet worden ist. Nach 208stündiger Einwirkung ist die Entzinkung durch den ganzen Querschnitt des Drahtes hindurch fortgeschritten. In Abb. 11 ist das Fortschreiten der Entzinkung auch noch im Schliffbild dargestellt (Längsschliffe, ungeätzt). Deutlich sieht man, daß es in der Hauptsache der eine Bestandteil (das β -Messing) ist, der von der Entzinkung betroffen wird. Dies geht noch besonders klar aus Abb. 9c hervor, die den Schliff einer 208 st lang der Einwirkung der Salzsäure ausgesetzten Probe in stärkerer Vergrößerung wiedergibt. Die auffallende Ähnlichkeit dieses Bildes mit Abb. 9b, die den Ausgangszustand darstellt, ist ohne weiteres deutlich. Der β -Bestandteil ist durch wieder ausgeschiedenes, poröses Kupfer ersetzt.

Die chemische Analyse des entzinkten Messings ergab 72,0% Cu, 27,9% Zn und 0,05% Pb. Sie zeigt, daß das Blei fast quantitativ in Lösung gegangen ist.

Das Ergebnis der Festigkeitsversuche an verschiedenen lange der Salzsäure ausgesetzten Drähten ist in Zahlentafel 7 wiedergegeben¹²⁾. Eine zeichnerische Darstellung gibt Abb. 12. Die vollgezeichneten Kurven zeigen den Verlauf der Zugfestigkeit und Dehnung mit der Einwirkungsdauer der Salzsäure. Während die Zugfestigkeit bereits vom Anfang an steil abfällt, zeigt die Dehnung einen deutlich merkbaren Anstieg bei kurzer Einwirkung der Säure. Erst nach 30stündiger Lösungsdauer wurde im Mittel wieder eine Dehnung beobachtet, die kleiner als die des Ausgangszustandes ist. Bei weiterer Erstreckung der Einwirkungsdauer sinkt die Dehnung dann sehr rasch ab.

Zur Abschätzung der Fortschritts- und Geschwindigkeit der Entzinkung sind in der Abbildung gestrichelt zwei Kurven eingezeichnet, die unter Abnahme des

¹²⁾ Die in der Zahlentafel enthaltenen Werte stellen jeweils Mittelwerte aus mehreren Einzelversuchen dar.

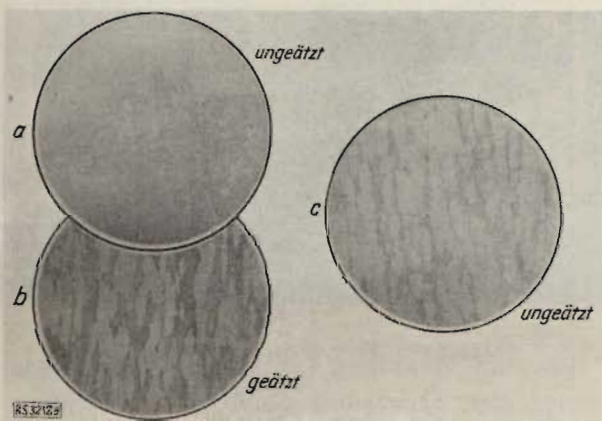


Abb. 9a bis c. Entzinkung im Schliffbild



Abb. 10. Bruchaussehen von Messingproben nach verschieden langer Einwirkung von heißer Salzsäure

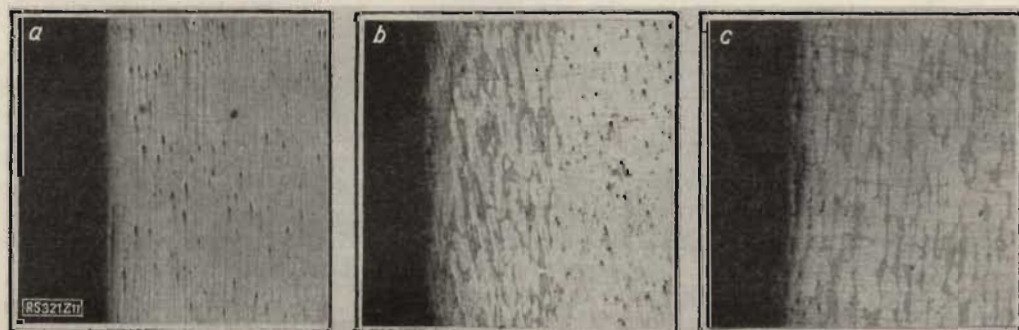


Abb. 11.

Fortschreiten der Entzinkung, beobachtet im Längsschliff

a = 0 } ständige Ein-
b = 80 } wirkung von
c = 208 } heißer Salzsäure

Wertes von 20 kg/mm² für die Zugfestigkeit des entzinkten Messings (vgl. Zahlentafel 7) und verschiedener Ausbreitungsgeschwindigkeiten nach (2) berechnet sind. Der Vergleich mit der vollgezeichneten, den beobachteten Verlauf der Zugfestigkeit darstellenden Kurve zeigt, daß nach einer anfänglichen geringen Verzögerung die Entzinkung bei den verwendeten Versuchsbedingungen ungefähr mit einer Geschwindigkeit von 0,01 mm/st fortgeschritten ist.

Zahlentafel 7. Änderung der mechanischen Eigenschaften von ($\alpha + \beta$)-Messing bei der Entzinkung (in 17% HCl bei 50° C)

Zeit in Stunden	Draht-Dmr. mm	Zugfestigkeit kg/mm ²	Dehnung %	Gewichtabnahme %
0	3,01	61,3	10,0	—
8	3,01	59,9	12,6	0,35
16	3,01	58,7	10,8	1,02
24	3,00	56,3	10,7	1,85
32	3,00	53,6	9,4	3,18
48	2,99	48,6	9,3	5,34
64	2,97	45,6	1,9	10,1
80	2,95	38,5	1,4	13,5
96	2,92	38,3	1,5	16,1
112	2,91	35,0	1,1	18,7
128	2,85	28,6	0,9	22,0
144	2,78	22,4	0,8	29,3
160	2,73	24,3	0,9	31,7
176	2,64	21,0	0,5	38,2
192	2,58	20,0	0,3	40,1
208	2,57	20,0	0,3	41,3

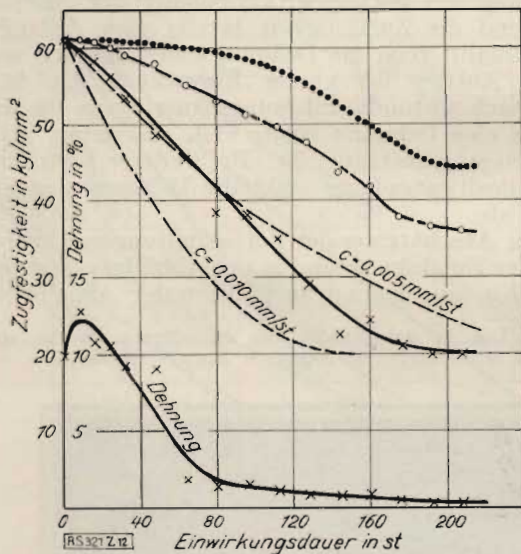


Abb. 12. Verlauf der Entzinkung von ($\alpha + \beta$)-Messing in Salzsäure (17%) bei 50°, beobachtet an Hand der Zugfestigkeit

Abb. 12 enthält außerdem noch den unter Annahme unveränderlicher Materialfestigkeit aus der Verfolgung des Drahtdurchmessers und -gewichtes errechenbaren Verlauf der Zugfestigkeit mit der Einwirkungsdauer der Säure. Man erkennt deutlich die außerordentlich starke (100% erreichende) Abweichung der auf diese Weise erhaltenen Festigkeitswerte von den wirklich beobachteten. Die Notwendigkeit mechanischer Prüfverfahren wird durch diese Versuche wohl auf das Eindringlichste dargetan.

Nutzanwendungen

Im vorangegangenen wurde ein Verfahren zur Verfolgung der Lösung bzw. Korrosion von Metallen beschrieben, das im wesentlichen in der Prüfung der mechanischen Eigenschaften der Proben besteht.

Hierzu wurden die Proben nach verschieden langer Einwirkungsdauer der chemischen Angriffsmittel einem Zerreiversuch in einer gewöhnlichen Zerreimaschine unterworfen. Als Anwendungsbeispiel für die Praxis zeigt Abb. 13 eine Kammer, die zur Unter-



Abb. 13. Korrosions-Sprühkammer

suchung der Seewasserbeständigkeit verschiedener Legierungen dient. Diese werden in Form von Zerreistreifen oder -stäben der Einwirkung zerstäubter Kochsalzlösung ausgesetzt¹³⁾. Abb. 14 zeigt das äußere Aussehen einer Reihe von Proben nach 150tägiger Korrosionsdauer, aus dem jedoch ein sicherer Schluß auf die Größe der Schwächung keineswegs möglich ist.

In Abb. 15 sind schließlich rein schematisch noch Anordnungen wiedergegeben, die die Proben im belasteten Zustand (sei es durch unmittelbare Gewichtsbelastung, Abb. 15a, oder mittels einer Federwage, Abb. 15b u. c) dem Lösungsmittel aussetzen. Es wird hier nicht Zugfestigkeit und Dehnung nach bestimmter Einwirkungszeit, sondern die Zeit bis zum Zerreien bei bestimmter Belastung ermittelt. Der auf diese Weise bestimmte Abfall der Bruchlast mit der Einwirkungsdauer ist, wie ausgedehnte Versuche bewiesen haben, in guter Übereinstimmung mit dem in der Festigkeitsmaschine ermittelten. Es beweist dies, daß eine elastische Spannung der Probe während der Auflösung keine nennenswerte Änderung der Lösungsgeschwindigkeit bedingt. Den Abfall der Dehnung mit zunehmender Einwirkungsdauer des Lösungsmittels kann man allerdings mit den in Abb. 15 dargestellten, einfachen Anordnungen nicht ohne weiteres bestimmen.

¹³⁾ Vgl. hierzu auch A. Petersen „Die Naturwissenschaften“ Bd. 14 (1926) S. 1049.

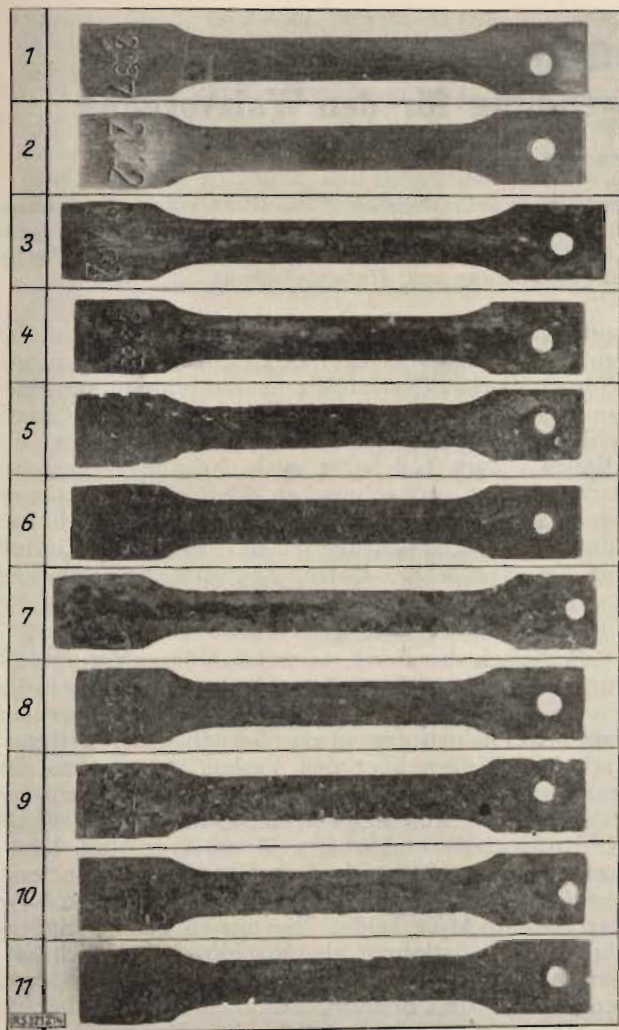


Abb. 14. Verschiedene Aluminiumlegierungen nach 150-tägiger Einwirkung von 3%iger Na-Cl-Lösung (Salzbelag entfernt)

Zusammenfassung

1. Die Anwendung von Festigkeitsuntersuchungen zur Bestimmung der Auflösungs- bzw. Korrosionsgeschwindigkeit von Metallen in chemischen Reagenzien wird beschrieben.

2. Die Lösungsgeschwindigkeit technischen Aluminiumdrahtes in Natronlauge (30%), Salzsäure (7,5%) und Kupferchloridlösung (2,5%) wird für Zimmertemperatur bestimmt. Durchweg ergibt sich die Lösungsgeschwindigkeit des harten Drahtes größer als die des geglähten.

Die Ungleichmäßigkeit des Angriffs ist bei Natronlauge am geringsten, bei Kupferchloridlösung am stärksten. Für alle untersuchten Lösungsmittel

Molybdän

A. G. Worthing hat an Molybdän (Phys. Rev. Bd. 28 [1926] S. 190), sowohl den spezifischen Widerstand bis zum Schmelzpunkt (2895° abs.) als auch die thermische Ausdehnung gemessen. Er verwendete sehr reines Metall. Die Beobachtungsergebnisse sind für einige Temperaturen in der Zahlentafel 1 zusammengestellt.

Für die thermische Ausdehnung ergibt sich die Interpolationsformel:

$$L/L_{200} = 5,00 \times 10^{-6} (T-300^\circ) + 10,5 \times 10^{-10} (T-300^\circ)^2,$$

[RS 1051b] A. Sch.

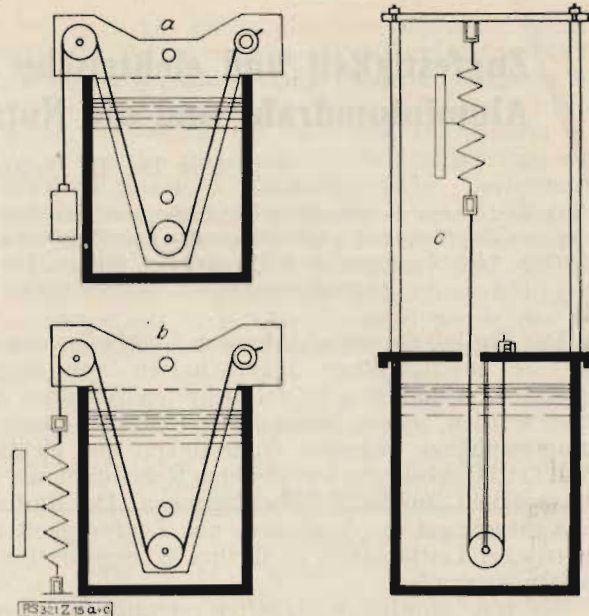


Abb. 15a bis c. Schematische Anordnung für Korrosionsversuche bei Belastung der Proben

scheint sie ferner bei hartem Material stärker zu sein als bei geglähtem.

3. Die Lösungsgeschwindigkeit von Kupfer-(Leitungs)draht wird in ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid (8,3%), Salpetersäure (25%) und Ammoniumpersulfat (10%) bestimmt. Zum Unterschied von dem Befund an Aluminium ergibt sich hier die Lösungsgeschwindigkeit des harten Drahtes in allen Fällen kleiner als die des geglähten. Die Ungleichmäßigkeit des Angriffs scheint bei Ammoniumpersulfat am stärksten zu sein.

4. Die Entzinkung von $(\alpha + \beta)$ -Messing in heißer Salzsäure (17%ig, 50° C) wird verfolgt. Sie bleibt bei den verwendeten Versuchsbedingungen im wesentlichen auf den β -Bestandteil beschränkt. Während die Zugfestigkeit schon vom Beginn der Einwirkung ab einen scharfen Abfall zeigt, weist die Dehnung nach kurzer Einwirkung einen deutlichen Anstieg auf. Erst bei über 30stündigen Einwirkungszeiten sinkt auch sie sehr steil zu sehr kleinen Werten ab.

Die Fortschrittseschwindigkeit der Entzinkung wird durch Vergleich des beobachteten Festigkeitsabfalles mit für verschiedene Geschwindigkeiten berechneten zu etwa 0,01 mm/st bestimmt.

5. Die in dieser Arbeit gebrachten Beispiele zeigen auf das Deutlichste, daß die alleinige Verfolgung der Querschnitts- und Gewichtsänderungen der Proben bei Lösungs- und Korrosionsversuchen in sehr vielen Fällen ein völlig falsches Bild von der Änderung der mechanischen Eigenschaften gibt, eine mechanische Verfolgung der Korrosion demnach dringend erforderlich erscheint. [RS 321]

Eingegangen 24. November 1927.

Zahlentafel 1. Spezifischer Widerstand und thermische Ausdehnung von Molybdän

T° abs.	$\sigma \times 10^6$ Ohm \times cm	$\frac{L}{L_0}$
273	5,14	—
300	5,78	1,0000
400	8,15	—
1000	23,9	1,0041
2000	53,1	1,0115
2400	65,5	1,0151
2895 (Schmelzpunkt)	81,4	—