

Neuere Anschauungen über das Verhältnis der elektrochemischen zur chemischen Korrosion*

Von Dr. A. BUKOWIECKI

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich

I. Einleitung

Die Bildung von Korrosionselementen, nämlich kurzgeschlossener elektrochemischer Elemente auf der Oberfläche von Metallen, läßt sich in einzelnen Fällen, so beispielsweise bei in wässrige Elektrolytlösungen eingetauchten Metallkombinationen, mit aller Sicherheit experimentell nachweisen. Dabei wirken eindeutig defi-

nierte Stellen an den von der Lösung berührten Metallen als negative, andere Bereiche dagegen als positive Elektroden und ergibt sich zwischen diesen verschieden aufgeladenen Gebieten der Metalloberfläche ein meßbarer elektrischer Strom.

In anderen Fällen dagegen, wie etwa bei den Korrosionsangriffen an Gegenständen aus nur einer Metallsorte in Berührung mit Flüssigkeiten, ist eine solche Elementbildung zumeist nicht nachweisbar. Werden einheitliche Metallstücke in verdünnte wässrige Lösungen starker Elektrolyte getaucht, so darf zwar angenommen

* Erweiterte Wiedergabe eines im Rahmen des metallkundlichen Kolloquiums an der ETH in Zürich am 7. Dezember 1950 gehaltenen Vortrages.

werden, daß sich auf der Metalloberfläche so viele Elemente von mikroskopischer oder gar bloß submikroskopischer Ausdehnung bilden, daß sie die einzigen Träger der hier auftretenden Materialzerstörung sind. Andererseits läßt sich beim Eintauchen von Metallen in wenig leitende, nichtwässrige Flüssigkeiten oder gar in wässrige Lösungen schwacher Elektrolyte ohne weiteres vorstellen, daß hier die korrosiven Angriffe mindestens teilweise auf rein chemischen, von keiner Stromleitung begleiteten Wechselwirkungen der Metalloberfläche mit den nicht dissoziierten Molekülen des Angriffsmittels beruhen.

Auch heute bestehen noch recht verschiedene Anschauungen darüber, in welchen Fällen rein chemische Korrosionsreaktionen auftreten und welcher Teil einer Metallzerstörung auf sie zurückgeführt werden muß, ja es verneinen manche Autoren grundsätzlich die Möglichkeit rein chemischer Korrosionsangriffe und betrachten die Elementbildung als die eigentliche und einzige Ursache jeglicher Art von Korrosion. Gerade diese Divergenz in den grundlegenden Vorstellungen über die primären Korrosionsvorgänge ergibt für den, der sich nur gelegentlich mit Korrosionsproblemen beschäftigt, beträchtliche Schwierigkeiten beim Versuch, die ihn interessierenden Korrosionsfälle einwandfrei zu deuten.

In den folgenden Darlegungen, die eine kurze Einführung in das Studium der Korrosionserscheinungen bei gewöhnlicher Temperatur sein möchten, werden die wichtigsten Erkenntnisse über die Bildung von Korrosionselementen erläutert und dabei vor allem jene Elemente untersucht, deren Entstehung für die metallischen Werkstoffe eine besondere Gefahr bedeutet. Nach der Beschreibung der laboratoriumsmäßigen Elementmodelle sollen zunächst die direkter Beobachtung zugänglichen Makroelemente besprochen und anschließend die noch weitgehend hypothetischen Ansichten über die Bildung von Mikro- und Submikroelementen einer kritischen Betrachtung unterzogen werden.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich ausnahmslos auf den Angriff, den flüssige Stoffe bei Zimmertemperatur auf Metalle ausüben, und zwar sowohl wasserreiche Elektrolytlösungen wie auch wasserfreie Nicht-elektrolyte. Zunderbildung und andere Erscheinungen der Metallzerstörung bei höheren Temperaturen werden an dieser Stelle nicht behandelt.

II. Wirkungsweise typischer Korrosionselemente, erläutert anhand ihrer Laboratoriumsmodelle

1. Elementbildung zwischen zwei verschiedenen Metallen

a) In Abb. 1 ist ein Beispiel des Elementes von diesem Typus dargestellt. Wird der Stromkreis geschlossen, fließt in dem die beiden Metallstücke verbindenden Draht ein Elektronenstrom, und zwar im gewählten Beispiel vom Zink zum Eisen. Gleichzeitig setzen sich auch die in der Lösung enthaltenen Ionen in Bewegung.

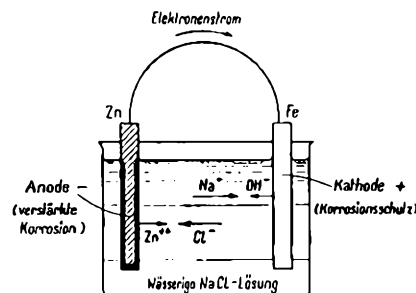
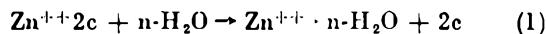


Abb. 1. Elementbildung zwischen zwei verschiedenen in eine wässrige Elektrolytlösung eingetauchten Metallen

Das beim Eintauchen in die wässrige Kochsalzlösung stärker zur Ionenbildung unter Elektronenabgabe neigende Zinkstück wird dabei zur negativen Elektrode, d. h. zur Anode des Elementes. Es korrodiert demzufolge in verstärktem Maße, also intensiver, als wenn es sich allein in der nämlichen Lösung befinden würde. Dieser elektrochemische Korrosionsangriff beruht nach der Theorie von W. NERNST¹ darauf, daß die Zinkionen an der Oberfläche der anodischen Metallplatte infolge ihrer beträchtlichen Lösungstendenz die Plätze im Metallgitter verlassen und in die Lösung übergehen, wo sie mit den Wassermolekülen hydratisierte Ionen bilden im Sinne der Gleichung:

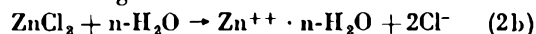


(e symbolisiert ein Elektron). Gleichzeitig nähern sich negative Chlorionen der Lösung den hydratisierten Zinkionen, womit der elektrischen Neutralität der Flüssigkeit ununterbrochen genügt wird. Bei der formelmäßigen Erfassung des anodischen Korrosionsvorganges nach Gleichung (1) bleibt die Natur der in der Lösung enthaltenen Anionen unberücksichtigt. Einige Autoren, so vor allem E. PIETSCH^{2,3,4} und G. WALPERT⁵ nehmen allerdings an, daß sich zufolge der Anionenadsorption an der Oberfläche der Anode zuerst ein wasserfreies Salz, hier ZnCl_2 , bildet, welches sich hernach im Wasser lösen soll, und zerlegen dementsprechend den Vorgang in zwei Stufen:

1. Stufe des Angriffs:



2. Stufe des Angriffs:



Auf dem Eisenstück spielt sich zur gleichen Zeit der kathodische Vorgang ab, bei welchem die von der Zinkplatte zuströmenden Elektronen neutralisiert werden, und zwar unter Verbrauch von in der Flüssigkeit gelöstem Luftsauerstoff und dementsprechender Bildung von Hydroxylionen:

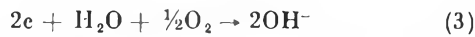
¹ W. NERNST, Z. physik. Chem. 4, 129 (1889).

² E. PIETSCH und E. JOSEPHY, Z. Elektrochem. 37, 823 (1931).

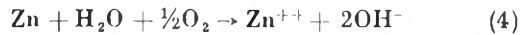
³ E. PIETSCH, B. GROSSE-EGGELBRECHT und W. ROMAN, Z. physik. Chem. 157, 363 (1931).

⁴ E. PIETSCH, Korros. u. Metallsch. 8, 57 (1932).

⁵ G. WALPERT, Z. physik. Chem. 151, 219 (1930).



Die Bedingung der elektrischen Neutralität der Lösung wird in der Nähe der Kathode infolge einer Zuwanderung von Natriumionen ständig aufrechterhalten (kathodische Natriumhydroxydbildung). Werden die beiden Teilreaktionen zu einem einzigen Vorgang zusammengefaßt, so lautet dessen Gleichung



Eisen selbst spielt beim kathodischen Vorgang nur die Rolle eines Reaktionsvermittlers, wird aber insofern seinerseits davon berührt, als seine Korrosionstendenz gänzlich unterbunden wird: es findet unter diesen Umständen keinerlei Rosten statt. Dieser hier vollkommene, in andern Fällen immerhin weitgehende kathodische Schutz soll zunächst darauf beruhen, daß die vom Zink ins Eisen gelangenden Elektronen die Elektronenkonzentration im letzten erhöhen, was eine stärkere Bindung der Eisenionen an ihre Gitterplätze im festen Metall bedingt. Dazu wirken aber auch die auf der Eisenoberfläche entstehenden Hydroxylionen korrosionshemmend, indem sie in Gegenwart des in der Lösung enthaltenen Luftsauerstoffs die Bildung oxydischer Deckschichten begünstigen⁶. Bei alkaliempfindlichen Metallen wie Aluminium oder Zink kann dagegen bei starker Alkalanreicherung an der Metalloberfläche der kathodische Schutz versagen, ja es kann sogar zu einem eigentlichen Angriff des kathodisch wirkenden Metalls kommen.

Neben den primären elektrochemischen Vorgängen an den Elektroden können sich in den Korrosionselementen noch sekundäre Reaktionen abspielen, so in unserem Beispiel aus NaOH und ZnCl₂ schwerlösliche Zinkverbindungen bilden, wie Hydroxyd, Oxyd und Hydroxychloride⁷.

Derartige sekundär entstehende Niederschläge lagern sich möglicherweise auf den Elektroden und stören damit den Ablauf der Korrosionsvorgänge, wie dies z. B. aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, die nach Untersuchungen von U. R. EVANS⁸ eine Bilanz der anodischen Korrosionsverstärkung und des kathodischen Schutzes im Element Zink/NaCl-Lösung/Eisen wiedergibt. Bei den einschlägigen Versuchen wurden 2,5 cm breite Metallplättchen 4 cm tief in eine wässrige 1/20-n-

Natriumchloridlösung eingetaucht und darin mit einem Abstand der Elektroden von 22 mm 39 Tage lang bei Zimmertemperatur belassen.

Zugleich enthalten diese Untersuchungen von EVANS interessante Feststellungen über die Wirkungsweise von Kathodenplatten aus verschiedenen Metallen. Wie aus Abb. 2 ersichtlich, wird z. B. der Korrosionsangriff an einer teilweise in wässrige Natriumchloridlösung eingetauchten Eisenprobe durch Blei nur wenig und durch Kupfer stärker als durch Nickel intensiviert. Bei den Versuchen mit Leitungswasser erwiesen sich auch die

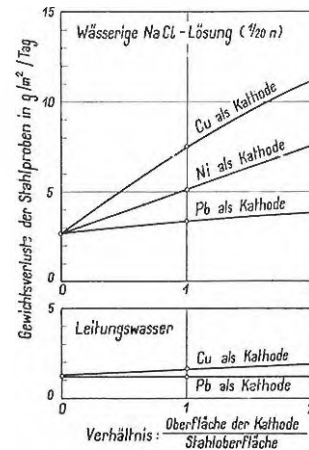


Abb. 2. Verstärkung der Stahlkorrosion durch Leitungswasser bzw. eine verdünnte wässrige Kochsalzlösung bei der Kombination von Stahl mit verschiedenen andern Metallen, nach Versuchen von U. R. EVANS⁸. Versuchsbedingungen: 2,5 cm breite Stahlplättchen und 2,5 bzw. 5 cm breite Plättchen aus Blei, Nickel oder Kupfer 4 cm tief eingetaucht. Abstand der Plättchen 2,2 cm. Versuchsdauer 14 Tage bei Zimmertemperatur

Kupferkathoden als nur sehr wenig wirksam, offenbar wegen eines zu hohen elektrischen Widerstandes der Lösung. Das unterschiedliche Verhalten diverser Kathodenmaterialien ist nach EVANS vor allem von ihrem Sauerstoffadsorptionsvermögen abhängig, weil nämlich im Falle von bloß teilweise eingetauchten Proben Sauerstoff in solchen Mengen in die Lösung eindringt, daß hiervon nur ein Teil kathodisch verbraucht wird.

In Sonderfällen, und zwar bei den Elementen mit vollständig eingetauchten Metallplatten, kann es allerdings vorkommen, daß die anodische Korrosionsbeschleunigung von der Natur des kathodischen Metalls praktisch ganz unabhängig wird. Dies ist der Fall, wenn die zur Kathode gelangende Sauerstoffmenge so gering ist, daß sie fortlaufend verbraucht wird.

b) Aus der Stellung der Metalle in der bekannten Spannungsreihe der Normalpotentiale (vgl. Tab. 1) lassen sich in der Regel noch keine endgültigen Schlüsse über das Verhalten von zu Elementen kombinierten Metallpaaren ziehen. Die aus thermodynamischen Daten berechneten, «normalen» Potentialwerte können sich nämlich infolge einer Bedeckung der Metalle mit natürlichen Oxydfilmen oder mit Reaktionsprodukten, welche erst bei der Korrosion selber entstehen, so stark

	Gewichtsänderungen in g/m ² /Tag
Zink allein	- 5,0
Eisen allein	- 5,0
Zink kombiniert mit Eisen	- 15,0
Eisen kombiniert mit Zink	+ 0,3*

* Gewichtszunahme infolge der Bedeckung der Eisenproben mit einem festhaftenden Belag von Zinkverbindungen.

⁶ H. H. UHLIG, Métaux & Corr. 22, 204 (1947).

⁷ W. FETTKNECHT, Métaux & Corr. 22, 192 (1947).

⁸ U. R. EVANS, J. Soc. Chem. Ind. 47, 73 T (1928).

Tab. 1. Normalpotentiale der wichtigsten Metalle bei 25°C, nach M. W. LATIMER⁹

Laufende Nummer	Metall und entsprechendes Metallion	Normalpotential in Volt (Wasserstoffskala)
1	Mg/Mg ⁺⁺	- 2,34
2	Al/Al ⁺⁺⁺	- 1,67
3	Zn/Zn ⁺⁺	- 0,76
4	Cr/Cr ⁺⁺⁺	- 0,71
5	Fe/Fe ⁺⁺	- 0,44
6	Cd/Cd ⁺⁺	- 0,40
7	Ni/Ni ⁺⁺	- 0,25
8	Sn/Sn ⁺⁺	- 0,14
9	Pb/Pb ⁺⁺	- 0,13
10	Cu/Cu ⁺⁺	+ 0,34
11	Ag/Ag ⁺	+ 0,80
12	Hg/Hg ⁺⁺	+ 0,85
13	Pt/Pt ⁺⁺	+ ca. 1,2
14	Au/Au ⁺	+ 1,42

Tab. 2. Potentiale der wichtigsten Metalle in 1% wässriger Kochsalzlösung, gemessen nach 120stündigem Eintauchen, nach O. BAUER und O. VOGEL¹⁰

Laufende Nummer	Metall	Potential in Volt (Wasserstoffskala)	Stellung in der Spannungsreihe der Normalpotentiale
1	Mg	- 1,31	1
2	Zn	- 0,75	3
3	Fe	- 0,47	5
4	Cd	- 0,46	6
5	Al	- 0,45	2
6	Pb	- 0,20	9
7	Sn	- 0,14	8
8	Cu	+ 0,06	10
9	Ni	+ 0,20	7
10	Ag	+ 0,28	11
11	Hg	+ 0,33	12
12	Cr	+ 0,43	4
13	Au	+ 0,50	14
14	Pt	+ 0,63	13

verändern, daß sich in der Reihenfolge der Potentiale beträchtliche Unterschiede ergeben. Über diese Verhältnisse orientieren u. a. die in Tab. 2 aufgeführten Potentialwerte, gemessen an Metallplättchen, die in 1% wässrige Natriumchloridlösung eingetaucht waren. Bei der Betrachtung dieser Zahlen fällt vor allem eine starke Verschiebung der relativen Lage von Chrom und Aluminium «in edler Richtung» auf, was mit der Eigenschaft dieser beiden Metalle zusammenhängt, sich bereits an der Luft mit sehr dichten Oxydhäuten zu überziehen, welche auch gegenüber einer lufthaltigen NaCl-Lösung beständig sind.

Die Potentialverhältnisse von Korrosionselementen hängen außerdem sehr stark von der Temperatur der

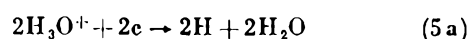
angreifenden Flüssigkeiten und kleinen Veränderungen ihrer Zusammensetzung ab. Bei unserem Beispiel, dem Metallpaar Zink/Eisen (vgl. Abb. 1), kann z. B. bei 60°C ein vollkommener Polumschlag auftreten, wie dies aus folgender Zusammenstellung einiger Versuchsergebnisse von R. B. HOXENG und F. C. PRUTTON¹¹ hervorgeht:

Zusammensetzung der Versuchslösung	Verhalten der Metalle bei 60°C
1. 130 mg/l HCO ₃ (als NaHCO ₃)	Zink hat praktisch gleiches Potential wie Eisen.
2. 130 mg/l HCO ₃ (als NaHCO ₃) + 5 mg/l NO ₃ (als NaNO ₃)	Zink wird schon nach einer Stunde kathodisch und Eisen erleidet einen verstärkten Korrosionsangriff.
3. 130 mg/l HCO ₃ (als NaHCO ₃) + 25 mg/l SO ₄ (als Na ₂ SO ₄)	Zink bleibt anodisch (wie beim Eintauchen in die wässrige NaCl-Lösung).

Diese Beispiele belegen eindeutig, daß sich das Verhalten einzelner Metallpaare in Korrosionselementen nur dann sicher beurteilen läßt, wenn im konkreten Fall eine Reihe sich über längere Zeit erstreckende Potentialmessungen vorgenommen werden. Auch die auf Grund von Potentialmessungen in bestimmten Angriffslösungen aufgestellten Spannungsreihen, z. B. die Reihe der Tab. 2, sind nämlich nur von beschränkter Gültigkeit, weil sie lediglich die Verhältnisse nach einer bestimmten Eintauchzeit erfassen und damit einer mit der Zeit eventuell eintretenden Potentialverschiebung, einem möglicherweise gar erfolgenden Polwechsel keine Rechnung tragen. So entspricht die kathodische Wirksamkeit einzelner Metalle im von EVANS studierten Beispiel (vgl. Abb. 2) nicht ihren Potentialwerten in 1% NaCl-Lösung nach 120 Stunden (siehe Tab. 2).

Endlich sei noch erwähnt, daß sich mit Halbleiterschichten bedeckte Metalle, beispielsweise verzundertes Eisen, gegenüber dem gleichen Metall in blankem Zustand beim Eintauchen in wässrige Salzlösungen kathodisch verhalten; bei der Elementschaltung erleidet das blanke Metall hier demzufolge einen verstärkten Korrosionsangriff.

c) Korrodiert ein Metall in einer gegebenen Flüssigkeit unter Wasserstoffentwicklung, so wird die Intensität des anodischen Angriffs am Metall um so größer ausfallen, je leichter sich die Wasserstoffblasen auf dem kathodischen Metallstück zu bilden vermögen; in diesem Fall finden nämlich auf der Kathode folgende Umsetzungen statt:



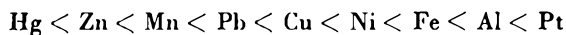
Die Eigenschaft von Metallen, die Wasserstoffblasenbildung zu begünstigen, läßt sich zahlenmäßig erfassen mit Hilfe der sogenannten Wasserstoffüberspannung,

⁹ H. H. UHLIG, *The Corrosion Handbook*, S. 1135 ff., New York 1948.

¹⁰ O. BAUER und O. VOGEL, Mitt. Königl. Materialprüfungsamt 36, 114 (1918).

¹¹ R. B. HOXENG und F. C. PRUTTON, *Corrosion* 5, 330 (1949).

nämlich jener zusätzlichen Spannung, welche bei der Elektrolyse neben der Zersetzungsspannung des Elektrolyten überwunden werden muß, um die kathodische Wasserstoffentwicklung einzuleiten. Diese Größe steht jedoch in keinerlei Zusammenhang mit den Potentialwerten der kathodischen Metalle; sie hängt vor allem von der Löslichkeit des Wasserstoffs im Metall und der katalytischen Wirksamkeit der Metalloberfläche auf die Reaktion (5b) ab. So erhöht sich beispielsweise bei dem unter Wasserstoffentwicklung verlaufenden Angriff an Magnesium durch 3% wässrige Kochsalzlösung die korrosionsfördernde Wirkung kathodischer Metalle nach der Reihe



diese Reihenfolge ihrerseits ohne jede Beziehung zur Spannungsreihe der Normalpotentiale¹².

2. Belüftungselemente

Ein solches Element, in Abb. 3 schematisch dargestellt, besteht aus zwei Platten aus dem gleichen Metall, beide in eine Elektrolytlösung getaucht, die letztere mit Hilfe einer für Anionen durchlässigen Wand in zwei Teile getrennt. Wird in die eine Hälfte der Lösung ein Luft- oder Sauerstoffstrom geleitet, so ergibt sich im äußeren Leiter ein elektrischer Strom, wobei die stärker «belüftete» Platte als Kathode des Elementes wirkt, die andere Platte dagegen (als Anode) einen verstärkten, nämlich anodischen Angriff erleidet.

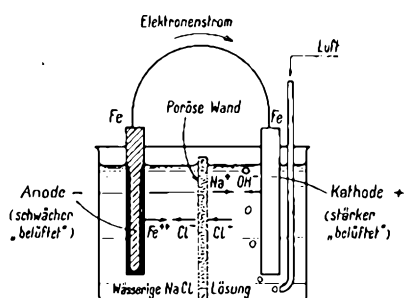


Abb. 3. Modell eines Belüftungselementes nach U. R. EVANS¹³

Das Zustandekommen des elektrischen Stromes in einem derartigen Element wird von seinem Entdecker U. R. EVANS¹³ auf eine Verstärkung der Oxydfilme auf der kathodischen Platte, welche deshalb edler wird, zurückgeführt. Die Oxydfilme werden ja durch die wässrigen Lösungen nichtoxydierender Stoffe ständig abgebaut und bilden sich unter Einwirkung von gelöstem Sauerstoff fortgesetzt wieder.

Die Verstärkung des anodischen Abtrags sowie die Hemmung des kathodischen Angriffs treten in den Belüftungselementen allerdings nur auf, wenn die in Frage kommende Elektrolytlösung genügend große Leitfähigkeit besitzt. Bei geringen Leitfähigkeitswerten werden

in Belüftungselementen nämlich bloß derart schwache Ströme fließen, daß sich die beiden Metallplatten so verhalten, wie wenn sie sich allein in der Lösung befänden: die stärker belüftete Platte wird unter diesen Umständen stärker korrodieren, obwohl sie als Kathode des Belüftungselementes wirkt.

III. Kurzgeschlossene Makroelemente

1. Korrosionen an Metallkombinationen

Für die Praxis besonders wichtige Korrosionselemente ergeben sich, wenn sich zwei verschiedene, einem Korrosionsangriff ausgesetzte Metalle unmittelbar berühren, wie dies oft bei Flansch-, Niet- und Lötverbindungen zutrifft. Im Falle kurzgeschlossener Elemente dieser Art sind die infolge der Stromleitung auftretenden Korrosionseffekte in unmittelbarer Nähe der Berührungsgrenze Metall 1/Metall 2 am stärksten. Wie aus Abb. 4

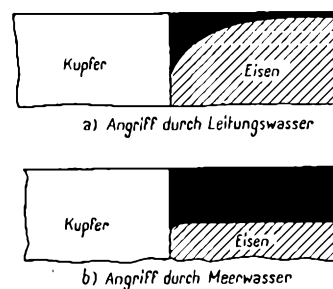


Abb. 4. Verlauf des Korrosionsangriffs an einem makroskopischen Kontaktelement; schematische Darstellung nach W. A. WESLEY und R. H. BROWN¹⁴

ersichtlich, kann es sogar bei der Einwirkung äußerst schwach leitender Flüssigkeiten, in diesem Falle Leitungswasser, zu einer deutlichen Verstärkung des anodischen Angriffs kommen. Obwohl auf die Einheit der Gesamtoberfläche des anodischen Metallstückes bezogene Korrosionsintensität beim Meerwasser größer ausfällt als beim Leitungswasser, wird die Festigkeit der Metallverbindung auch durch Leitungswasser merklich geschwächt, weil im letztern Fall ein tiefer Lokalangriff auftritt. Über die Ausmaße einer derartigen Lokalisierung

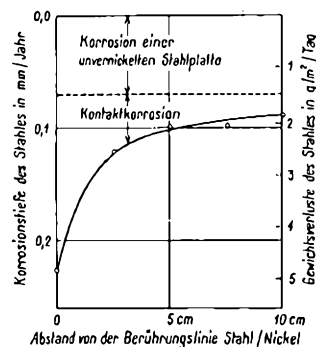


Abb. 5. Korrosion einer teilweise vernickelten Stahlplatte durch Leitungswasser (spezifische Leitfähigkeit $7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) nach H. R. CORSON¹⁵

¹² W. KROENIG und G. KOSTYLER, Z. Metallkde. 25, 144 (1933).

¹³ U. R. EVANS, Corrosion, Passivity and Protection, 2. Auflage, London 1946.

¹⁴ W. A. WESLEY und R. H. BROWN in H. H. UHLIG, The Corrosion Handbook, S. 481 ff.

rung der Angriffe orientiert die der Arbeit von H. R. CORSON¹⁵ entnommene Abb. 5.

Nach einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung von L. G. GINDIN¹⁶ können kurzgeschlossene Makroelemente sogar entstehen, wenn Metallkombinationen in säurehaltige unpolare Flüssigkeiten eingetaucht werden. Eine solche Elementbildung wurde z. B. an der Kombination Magnesium/Eisen, eingetaucht in 1,5-n-Lösung von Essigsäure in Isooctan beobachtet, obwohl die spezifische Leitfähigkeit dieser Versuchsflüssigkeit nur $3,3 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ betrug (die Leitfähigkeit von reinem Wasser beträgt bekanntlich bei Zimmertemperatur $4 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Bei diesen Versuchen korrodierte Magnesium am stärksten an der Kontaktstelle mit Eisen, während sich das letztere auf einer Entfernung von 0,2 mm vom Kontakt als vor dem Angriff vollkommen geschützt erwies.

Die Lokalisierung der Metallzerstörung ist bei Korrosionsangriffen unter Verbrauch von in der Flüssigkeit gelöstem Sauerstoff besonders stark ausgeprägt, falls die Oberfläche der Kathode ausgedehnt, jene der Anode dagegen relativ klein ist. Da hier die Kathode als zusätzliche Auffangfläche für den Sauerstoff wirkt, wird in einer gegebenen Zeit durch die Metallkombination als Ganzes weit mehr Sauerstoff aufgenommen als durch die kleine Anode allein, weshalb sich der dem kathodischen Sauerstoffverbrauch äquivalente anodische Korrosionsvorgang beträchtlich verstärkt. Ein sprechendes Beispiel hierfür zeigt Abb. 6, welche einige Versuchsergebnisse von G. SEELMEYER¹⁷ graphisch dargestellt wiedergibt.

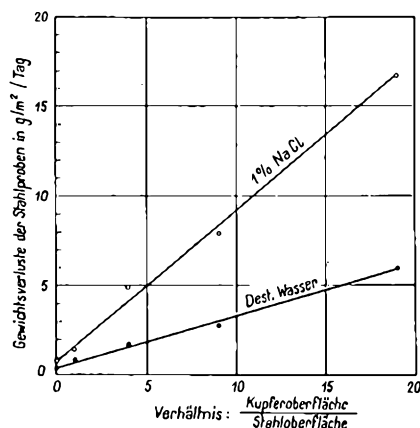


Abb. 6. Verstärkung der Stahlkorrosion durch destilliertes Wasser bzw. eine wässrige Kochsalzlösung bei Kombination des Stahls mit Kupfer, nach Versuchen von G. SEELMEYER¹⁷. Versuchsbedingungen: Kreisförmige Stahlproben von 3,5 cm Durchmesser mit eingepreßten Kupferkernen verschiedener Größe am Boden von Glaszylindern gelegt und 3 cm dick mit den Versuchsflüssigkeiten überschichtet. Lagerung unter Luftzutritt bei 20°C. Versuchsdauer 60 Tage

Dieser sehr wichtige Umstand des Verhältnisses der «Oberfläche der Kathode : Oberfläche der Anode» er-

klärt viele Fälle erheblicher Lokalkorrosion, so beispielsweise örtliche Angriffe auf Niete aus Metallen von anodischem Verhalten (vgl. Abb. 7), wie die Bildung tiefer

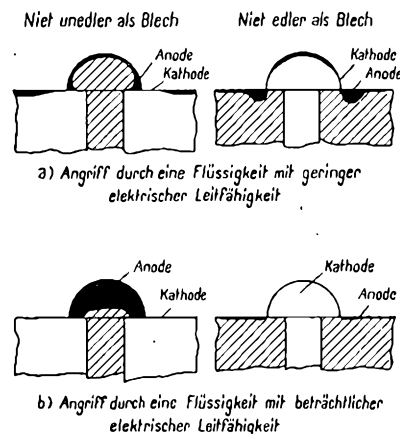


Abb. 7. Schematische Darstellung der Korrosion bei Nietverbindungen

Angriffslöcher bei rissigen Schutzüberzügen aus kathodisch wirkenden Metallen oder lückenhaften Zunderschichten (vgl. Abb. 8).

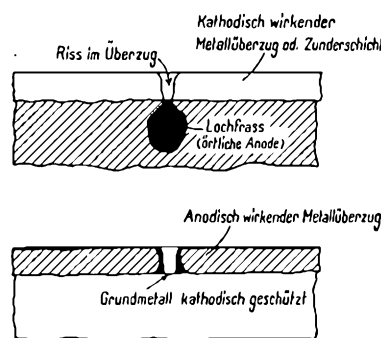


Abb. 8. Schematische Darstellung der Korrosion an Metallen, welche, mit leitenden Schutzschichten bedeckt, wässrigen Elektrolytlösungen ausgesetzt wurden

2. Lokalangriffe ungleichmäßig «belüfteter» Metalle

Die zwei wichtigen Fälle kurzgeschlossener Belüftungselemente, wie sie in Abb. 9 schematisch dargestellt werden, gehen auf die bekannten Untersuchungen von U. R. EVANS¹³ zurück.

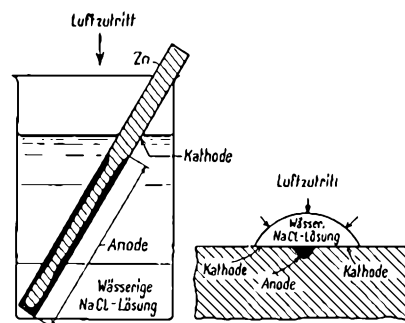


Abb. 9. Beispiele von typischen Makrobelüftungselementen nach U. R. EVANS¹³

¹⁵ H. R. CORSON, Trans. Electrochem. Soc. 84, 71 (1943).

¹⁶ L. H. GINDIN, Doklady Akad. Nauk. USSR 73, 515 (1950); Chem. Abstr. 45, 524 (1951).

¹⁷ G. SEELMEYER, Korros. u. Metallsch. 19, 38 (1943).

Im Falle eines in eine Elektrolytlösung nur teilweise eingetauchten Metallstreifens verhält sich die sich knapp unter dem Flüssigkeitsmeniskus befindende, am stärksten belüftete Partie der Metalloberfläche kathodisch, die restliche, eingetauchte Oberfläche dagegen anodisch. In Anbetracht der großen Anodenfläche und der kleinen Kathodenfläche bildet eine solche Elementbildung zwar keine besondere Gefahr für das Metallstück (keine örtlichen Anfressungen). Demgegenüber ist unter einem Tropfen das Verhältnis der Elektrodenoberflächen bereits weniger günstig, so daß an der schwächst belüfteten Metallstelle unter der Tropfenmitte mitunter deutliche Vertiefungen entstehen.

Gefährlich müssen sich Belüftungselemente vor allem in Rissen und Spalten des blanken Metalles auswirken. Da die Luft in solche Vertiefungen langsamer gelangt als auf die restliche Metalloberfläche, verhält sich der Grund einer Spalte anodisch und unterliegt daher verstärktem Angriff, wobei dieser zu sehr tiefen Anfressungen führen kann.

Auch durch Ablagerung von Fremdkörpern, welche den Sauerstoffzutritt behindern oder ganz unterbinden, können Teile der Metalloberfläche zu örtlichen Anoden werden und einen intensiveren Korrosionsangriff erleiden.

IV. Elementbildung und chemische Korrosionsreaktionen bei flächenmäßig erfolgenden Metallangriffen

Eine Elementbildung ist auch denkbar, wenn die in Frage kommenden Metallobjekte aus einer einzigen Metallsorte bestehen und die angreifende Flüssigkeit keinerlei wahrnehmbare Konzentrationsunterschiede an gelöstem Sauerstoff oder anderen aggressiven Agenzien aufweist. Da die Oberfläche von Metallen niemals vollkommen homogen ist und daher notwendig gewisse Potentialunterschiede aufweisen wird, liegt die Annahme nahe, daß die Metalloberfläche bei der Berührung mit einer leitenden Flüssigkeit zum Sitz von ungezählten, kleinsten, kurzgeschlossenen Elementen wird (diese üblicherweise als Lokalelemente bezeichnet).

Die Anfänge der Lokalelementtheorie gehen auf die bereits vor rund hundertzwanzig Jahren veröffentlichten Arbeiten des Genfer Physikers A. DE LA RIVE¹⁸ zurück. Er beobachtete, daß Zinkproben verschiedener Reinheit um so rascher in verdünnten wässrigen Schwefelsäurelösungen korrodieren, je mehr Fremdmetalle sie als Verunreinigungen enthalten, und deutete diese Versuchsergebnisse durch die Annahme einer den Korrosionsangriff einleitenden Elementbildung zwischen den zinkreichen Körnern einerseits und den Verunreinigungen an den Korngrenzen auf der andern Seite.

Diese Theorie, der zufolge sich die Metalle hervorragender Homogenität als besonders korrosionsbeständig erweisen sollten, wurde in den letzten Dezennien in vielen Laboratorien überprüft. Dabei hat es sich jedoch gezeigt, daß die Feststellungen von DE LA RIVE über die

entscheidende Rolle der Homogenität der Metalle bzw. ihrer Reinheit nur für bestimmte Metalle und Angriffsmedien gelten können, und zwar nur dann, wenn die Korrosion unter Wasserstoffentwicklung stattfindet. Die Verunreinigungen können nämlich bei jenen Metallen, auf welchen sich Wasserstoff nur träge entwickelt, als Stellen lokal geringer Wasserstoffüberspannung wirken, insofern sie selber nur geringe Wasserstoffüberspannung besitzen. Da technisch reines Zink der Wasserstoffentwicklung einen beträchtlichen Widerstand entgegengesetzt, eignet es sich sehr gut zur Vorführung des DE-LA-RIVE-Effektes; bei besonders sorgfältig gereinigten Zinksorten dagegen kann dieser Widerstand nach H. C. LANCASTER¹⁹ weitgehend wegfallen und kommt es in wässrigen Lösungen nichtoxydierender Säuren zu energischer Korrosion.

Die Theorie der Lokalelemente wurde in den letzten Jahrzehnten namentlich von W. J. MÜLLER²⁰ auf eine neue Basis gestellt, indem sie auf die Korrosionsangriffe unter Verbrauch von Luftsauerstoff oder andern Oxydationsmitteln ausgedehnt wurde. Darnach bilden sich auf der Metalloberfläche Elemente, bei denen die unsichtbaren Oxydfilme die Rolle von Kathoden spielen, währenddem das Metall bei den Poren der Oxydfilme anodisch in Lösung geht.

R. B. MEARS und H. B. BROWN²¹ veröffentlichten 1941 eine Liste der verschiedenen Ursachen, die Anlaß zur Bildung von Potentialunterschieden an Metalloberflächen und damit zur Lokalelementbildung geben können. Sie erwähnen u. a. Fremdphasen an den Korngrenzen, Spannungsunterschiede im Metall infolge einer ungleichmäßigen Kaltreckung oder Wärmebehandlung, unterschiedliche Belüftung verschiedener Stellen der Metalloberfläche infolge ihrer Rauheit oder örtlicher Kratzer, ungleichmäßige Erwärmung usw. C. WAGNER und W. TRAUD²² nehmen sogar an, daß Elementbildung selbst auf den ganz homogenen Oberflächen, etwa solchen flüssiger Metallamalgame, besteht, wobei «kathodische und anodische Teilvorgänge an der Grenzfläche Metall/Lösung in ständigem Wechsel mit statisch ungeordneter Verteilung von Ort und Zeitpunkt des Einzelvorganges aufeinanderfolgen».

Werden die bei der Besprechung von Makroelementen gewonnenen Erkenntnisse auf die Bildung von Mikro- und Submikroelementen übertragen, so wird gelten, daß solche Elemente auch bei der Berührung von Metallen mit sehr schwach leitenden Flüssigkeiten entstehen können, weil die anodischen und kathodischen Stellen sehr nahe beieinander liegen werden. So ist z. B. ohne weiteres denkbar, daß sich solche Elemente am Angriff von Magnesium oder Eisen durch in Isooctan gelöste Essigsäure beteiligen, wie es auch von GINDIN behauptet

¹⁸ H. C. LANCASTER, Trans. Faraday Soc. 19, 920 (1924).

²⁰ W. J. MÜLLER, Korros. u. Metallsch. 11, 25 (1935), 12, 132 (1936), 13, 144 (1937), 16, 365 (1940).

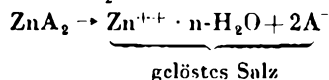
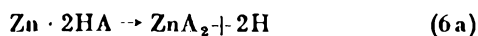
²¹ R. B. MEARS und H. B. BROWN, Ind. Eng. Chem. 33, 1001 (1941).

²² C. WAGNER und W. TRAUD, Z. Elektrochem. 44, 391 (1938).

¹⁸ A. DE LA RIVE, Ann. Chem. Phys. 43, 425 (1830).

wird (vgl. Abschnitt III, 1). Trotzdem bestehen noch keine eindeutigen Beweise für die Behauptung, daß die Lokalelemente den einzigen Mechanismus von Korrosionsangriffen darstellen. Es ist vielmehr auch heute noch die Annahme durchaus berechtigt, daß sich bei den Korrosionsvorgängen gleichzeitig mit elektrochemischen Erscheinungen an Lokalelementen auch rein chemische Reaktionen abspielen, bei denen sich die Moleküle des Angriffsmittels mit den Metallionen umsetzen.

Für eine derartige Deutung der Korrosionsvorgänge bildet die 1932 von E. PIETSCHE^{2,3,4} entwickelte Adsorptionstheorie, welche in jüngster Zeit von H. GRUBITSCH²³ in Erinnerung gerufen wurde, nach wie vor eine geeignete Grundlage. Nach PIETSCHE wird jeder Korrosionsvorgang durch die Adsorption von Ionen oder Molekülen des Angriffsmittels an den energetisch hierzu günstigsten Stellen der Metalloberfläche (wie Korngrenzen und Störstellen im Gitter) eingeleitet. Aus den Adsorptionsverbindungen bilden sich hernach echte chemische Verbindungen, welche sich entweder in der Flüssigkeit lösen oder aber auf der Metalloberfläche als Deckschichten verbleiben. Liegt das angreifende Agens in weitgehend ionisierter Form vor, so entstehen Lokalelemente, wie z. B. beim Angriff von Zink durch verdünnte wässrige Schwefelsäure: von den in diesem Fall entstehenden Adsorptionsverbindungen $\text{Zn} \cdot \text{SO}_4^{++} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ wird sich die erstere in ZnSO_4 umwandeln, wobei das freigewordene Elektron auf der Metalloberfläche zum adsorbierten Wasserstoffion wandert und unter Wasserstoffbildung verbraucht wird. Enthält eine Säurelösung auch undissoziierte Säuremoleküle, so werden ebenfalls diese auf der Metalloberfläche absorbiert, darnach Reaktionen stattfinden, die sich kaum in einen anodischen und kathodischen Teilprozeß zerlegen lassen wie die folgenden:



Dabei wird der Angriff auch hier an den energetisch bevorzugten Korngrenzen einsetzen und rein äußerlich an eine Elementbildung erinnern.

Die intensiven Korrosionsvorgänge, bei denen rein chemische Primärreaktionen wesentlich beteiligt sein dürften, sind zahlreicher, als üblicherweise angenommen wird. Vor allem gehören hierher die Angriffe durch die typischen Nichtelektrolyte, beispielsweise die von einer energischen Wasserstoffentwicklung begleitete Einwirkung von wasserfreiem Methanol auf Magnesium²⁴ oder Angriffe durch in Nichtelektrolyten gelöste Säuren wie Reaktionen zwischen Zink und alkoholischen oder äthe-

rischen HCl-Lösungen²⁵ oder zwischen Magnesium und alkoholischen Essigsäurelösungen²⁶. In einer wichtigen Arbeit aus diesem Gebiet stellen beispielsweise M. SCLAR und M. KILPATRICK²⁶ fest, daß sich an der Reaktion zwischen Magnesium und säurehaltigem Äthylalkohol ausschließlich undissoziierte Alkoholmoleküle beteiligen; aus der Berechnung der Zahl der Zusammenstöße zwischen Molekülen und Ionen einerseits und der Metalloberfläche andererseits geht nämlich hervor, daß alle auf die Metalloberfläche prallenden solvatisierten Wasserstoffionen nur rund 10⁻⁹ % (!) des gesamten Angriffs einleiten konnten.

Eine Anwendung der Berechnung von SCLAR und KILPATRICK auf den Fall der explosionsartigen Reaktion zwischen Wasser und Natrium ergibt, daß auch hier eine rein chemische Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und Metall bestehen muß.

Selbst bei Metallangriffen durch verschiedene, gut leitende wässrige Elektrolytlösungen ist wahrscheinlich, daß die primären Korrosionsvorgänge neben elektrochemischen auch rein chemische Reaktionen darstellen. Ein sehr instruktives Beispiel hierfür findet sich in der Arbeit von M. R. GIRARD²⁷ über den Angriff verschiedener wässriger Säurelösungen auf Stahl, aus der hervorgeht, daß die Angriffsintensität stärker vom Gesamtsäuregehalt abhängt als von den pH-Werten (Abb. 10).

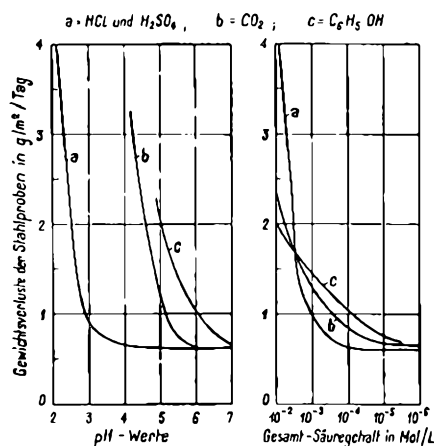


Abb. 10. Korrosionsangriffe an Stahlproben durch wässrige Lösungen verschiedener Säuren, nach M. R. GIRARD²⁷

Auch M. CENTNERSZWER²⁸ befürwortet die Möglichkeit einer rein chemischen Wirkung zwischen Säuremolekülen und Metalloberfläche; in einer seiner Arbeiten äußert er sogar die Ansicht, daß sich beim Angriff von Aluminium durch wässrige Salzsäurelösungen nicht die Wasserstoffionen, sondern die undissoziierten Säuremoleküle und Chlorionen mit dem Metall umsetzen. Analoge Gesichtspunkte ergeben sich auch aus den Veröffentlichun-

²³ H. GRUBITSCH, Arch. Metallkde. 3, 394 (1949).

²⁴ P. SCHLÄPFER und A. BUKOWIECKI, Schweiz. Arch. 43, 986 (1949); Métaux & Corr. 24, 267 (1948).

²⁵ F. ZECCHINI, Gazz. Chim. Ital. 37, 466 (1897).

²⁶ M. SCLAR und M. KILPATRICK, J. Amer. Chem. Soc. 59, 586 (1937).

²⁷ M. R. GIRARD, Rev. Métallurgie 23, Mém., 361 (1926).

²⁸ M. CENTNERSZWER, Z. physik. Chem. 141, 297 (1929).

gen von J. N. BRÖNSTEDT und N. L. KANE²⁹ sowie von M. KILPATRICK und J. H. RUSHTON³⁰. U. R. EVANS nimmt in seinem Werke über die Korrosionsprobleme¹³ an, daß auch die Rostbildung in reinem sauerstoffhaltigem Wasser vorwiegend auf einer chemischen Wechselwirkung zwischen Eisen, Wasser und Sauerstoff beruht. Dagegen rosten die nur teilweise in wässrige Salzlösungen eingetauchten Eisenproben nach EVANS praktisch ausschließlich unter Beteiligung von Lokalelementen³¹. H. GRUBITSCH und seine Mitarbeiter³² vertreten allerdings die Auffassung, daß die Rostbildung von in luft-haltige Salzlösungen eingetauchtem Eisen teilweise auf eine direkte Oxydation der Eisenoberfläche durch den gelösten Sauerstoff zurückgeht.

Diese Beispiele beweisen zur Genüge, daß sich an den primären Korrosionserscheinungen sowohl elektrochemische Ionenreaktionen wie auch rein chemische Reaktionen beteiligen können. Es ist daher unzweckmäßig, ja überhaupt unmöglich, eine Grenze zwischen «elektrochemischer» und «chemischer» Korrosion zu ziehen. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Korrosionsmechanismen ist bei den praktischen gleichmäßigen Angriffen (Flächenkorrosion) übrigens von einem nur theoretischen Interesse, weil hier die gefährlichste Wirkung von Korrosionselementen mit ihrer Lokalisierung der Metallerstörung nicht in Frage kommt.

Eine Sonderstellung des Wassers als besonders korrosionsförderndes Medium kann im Sinne der obigen Erwägungen nicht darauf zurückgeführt werden, daß es die angreifenden Stoffe ionisiert und dadurch die Bildung von Lokalelementen fördern würde. Eine Begünstigung von Korrosionsprozessen durch Wasser beruht wohl weit eher auf der guten Löslichkeit zahlreicher Korrosionsprodukte in Wasser und der Beteiligung von Wasser an chemischen Korrosionsvorgängen, wie z. B. der Überführung von Oxyden in porösere Hydroxyde, u. dgl. Die Eigenschaft von Wasser, die Korrosionsprodukte gut zu lösen oder zumindest zu peptisieren, hängt zusammen mit seinem ausgesprochen polaren Charakter, welches sich in einer hohen Dielektrizitätskonstante äußert. Näheres darüber siehe in den Veröffentlichungen von P. SCHLÄPFER und A. BUKOWIECKI^{24,33}.

Lösen sich die Korrosionsprodukte gleichfalls in einem nichtwässrigen Medium gut, so kommt es auch hier zu starken Angriffen, obschon ein äußerst geringer Teil des primären Korrosionsvorgangs auf Elementbildung beruhen kann. Als Beispiel hierfür sei nochmals die sehr intensive Reaktion zwischen dem wasserfreien Methanol und Magnesium erwähnt, die überraschenderweise gerade durch Wasserzusätze gehemmt wird, weil sich dann

an Stelle des methanollöslichen Alkoholates ein unlösliches Hydroxyd bildet²⁴. Dabei sei betont, daß beim Eintauchen von Metallen in wasserhaltige Nichtelektrolyte sich bereits sehr geringe Wassermengen als selbständige Phasen auf der Metalloberfläche abscheiden können, sobald ein kritischer, von der Wasseraufnahmegrenze der Flüssigkeit abhängiger Wassergehalt überschritten wird^{24,33}; in solchen Fällen verhält sich das Metall wie in einem feuchten Gas, indem es dem Angriff durch eine dünne, wasserreiche Schicht ausgesetzt ist.

V. Mechanismus der Bildung von Korrosionsrissen

Verschiedene Metallegierungen, seltener auch Reinelemente, werden namentlich in mechanisch verspanntem Zustand von bestimmten Agenzien derart angegriffen, daß sich an Stelle einer allgemeinen Oberflächenabtragung oder lokaler Anfressungen tief ins Innere der Werkstücke eindringende interkristalline oder quer durch die Kristalle verlaufende, intrakristalline Korrosionsrisse bilden. Diese Korrosionsart ist mit besonderen Werkstoffzuständen verknüpft, die durch die Herstellungsart, den Verformungsgrad und die Wärmebehandlung bedingt sind. Sie tritt z. B. in folgenden Fällen auf: an unlegierten Stählen in heißen konzentrierten wässrigen Lösungen von Alkalien oder Alkalinitraten (interkristalline Risse), an unlegierten Stählen in wässriger Blausäurelösung (intrakristalline Risse), an austenitischen Chromnickelstählen in sauren Kochsalzlösungen (intrakristalline, bei fehlerhafter Wärmebehandlung interkristalline Risse), an verschiedenen Messingsorten in ammoniakalischen Lösungen (interkristalline, seltener auch intrakristalline Risse), an Aluminiumlegierungen vom Typus Al-Cu oder Al-Mg in sauren Kochsalzlösungen (interkristalline Risse) usw. Sehr gute Literaturreferate über die Bildung von Korrosionsrissen stammen von E. BEERWALD³⁴, J. J. HARWOOD³⁵, U. R. EVANS³⁶ und G. WASSERMANN³⁷.

Die Entstehung der Korrosionsrisse wird heute durchweg auf eine Elementbildung zurückgeführt, so nach einer recht verbreiteten Deutung von DIX jr. (vgl. ³⁶), daß sich in Metallstücken, und zwar vorwiegend an den Korngrenzen, geringe Mengen Fremdphasen befinden, welche einem sehr starken Angriff unterliegen, falls sie sich bei der Berührung mit dem aggressiven Medium relativ zum Grundgefüge anodisch verhalten. Die erhebliche Angriffsintensität läßt sich dann nämlich auf das sehr geringe Verhältnis der Anodenfläche zur Kathodenfläche zurückführen. Befindet sich die Legierung in innerlich verspanntem Zustand oder ist sie äußerer mechanischer Beanspruchung unterworfen (Korrosionsermüdung), so werden die entstehenden Anfressungen

²⁹ J. N. BRÖNSTEDT und N. L. KANE, *J. Amer. Chem. Soc.* 53, 3624 (1931).

³⁰ M. KILPATRICK jr. und J. H. RUSHTON, *J. Physic. Chem.* 34, 2180 (1930).

³¹ U. R. EVANS, *Métaux & Corr.* 22, 184 (1947).

³² H. GRUBITSCH, E. VOUTILAINEN und H. VÄRYNEN, *Werkstoffe u. Korros.* 1, 477 (1950).

³³ P. SCHLÄPFER und A. BUKOWIECKI, *Monatsbull. Schweiz. Ver. Gas- & Wasserfachmänner* 20, 105, 129 (1948).

³⁴ E. BEERWALD, *Metallwirtschaft* 23, 174 (1944).

³⁵ J. J. HARWOOD, *Corrosion* 6, 249, 290 (1950).

³⁶ U. R. EVANS, *Corrosion* 7, 238 (1951).

³⁷ G. WASSERMANN, *Fiat Review* 31, 266 (1948).

mechanisch erweitert, wobei immer wieder neue, von Deckschichten freie Metallstellen zum Vorschein kommen, die besonders korrosionsanfällig sind.

Für eine derartige Deutung der Rißkorrosionen sprechen u. a. die durch exakte Meßmethoden nachweisbaren Potentialdifferenzen zwischen dem Innern der Metallkristalle und ihren Randzonen, welche von BROWN für den Fall einer Reihe von Aluminiumlegierungen gemessen wurden³⁶. Als weiteren Beweis für die elektrochemische Natur der Rißkorrosion wird auch die Feststellung betrachtet, daß die Rißbildung an kathodisch geschalteten Metallstücken vielfach ausbleibt.

Ohne die Möglichkeit einer Beteiligung von elektrochemischen Elementen an der Rißbildung bestreiten zu wollen, ließe sich auch hier, dem Gedankengang von PIETSCHE folgend, die Auffassung vertreten, daß bestimmte Stellen im Innern des Werkstückes ein besonders großes Adsorptionsvermögen aufweisen und daher einem selektiven Angriff anheimfallen, an welchem sich neben den Ionen auch die Moleküle des Angriffsmittels maßgebend beteiligen können.

Die auf einer Elementbildung beruhenden Deutungsversuche für die Rißkorrosionen wurden übrigens mehrfach scharf kritisiert, so beispielsweise von ALTHOF³⁸, welcher eine eigene Theorie entwickelt hat, der zufolge der primäre Akt eines rißartigen Werkstoffzerfalls auf einem sprunghaften, durch besondere Angriffssagenzien bedingten Verlust von Valenzelektronen an bestimmten Stellen des Metalles beruhen soll.

VI. Schlußfolgerungen

Aus den obigen Darlegungen geht hervor, daß sich elektrochemische Elemente auf einer Metalloberfläche bei jedem Korrosionsvorgang bilden können, also selbst dann, wenn Metalle von Flüssigkeiten berührt werden,

welche den elektrischen Strom nur sehr schwach leiten. Andererseits muß jedoch angenommen werden, daß sich außer elektrochemischen Vorgängen unter Elementbildung ebenso sehr rein chemische Reaktionen zwischen den Molekülen des Angriffsmittels und der Metalloberfläche an den primären Korrosionsvorgängen beteiligen. Solche chemische Reaktionen sind wohl für die Metallangriffe durch Nichtelektrolyte besonders typisch, können jedoch neben elektrochemischen Vorgängen auch dort auftreten, wo die angreifenden Flüssigkeiten (wässrige Elektrolytlösungen) eine recht beträchtliche Leitfähigkeit aufweisen.

Die bisher übliche Unterscheidung zwischen den elektrochemischen und chemischen Korrosionsangriffen ist daher in manchen Fällen recht unsicher, ganz abgesehen davon, daß diese Unterscheidung oft mehr eine Frage der formellen Beschreibung oder Gegenstand rein hypothetischer Erwägungen als eine experimentell gesicherte Tatsache darstellt, im übrigen sehr wohl auch vielfache Übergänge und Überlagerungen der beiderlei Erscheinungen möglich sind. Gegeben wäre es, zwischen Korrosionsangriffen unter vorwiegender Beteiligung von elektrochemischen Vorgängen und Korrosionsvorgängen unter vorwiegender Mitwirkung eigentlich chemischer Reaktionen zwischen Metall und undissoziierten Molekülen des Angriffsmittels zu unterscheiden.

Eine Elementbildung bedeutet, verglichen mit den rein chemischen Angriffen, an sich noch keine erhöhte Gefahr für die korrodierenden Metalle; auch chemische Reaktionen bedingen nämlich häufig starke Metallzerstörungen. Gefährlich sind die Korrosionselemente jedoch stets dann, wenn sie zu einer Lokalisierung des Angriffs führen, was sich besonders bei den Makroelementen mit kleiner Anode und großer Kathode sehr ausgesprochen geltend macht. Dabei ist zu betonen, daß derartige örtliche Angriffe allerdings auch auftreten können, wenn die angreifende Flüssigkeit nur geringe Leitfähigkeit aufweist.

³⁸ F. C. ALTHOF, Z. Metallkde. 36, 177 (1944); Metallforschung 2, 321 (1947).