

Von den Aufgaben und Methoden der Korrosionsforschung und -prüfung*

Von PD Dr. A. BUKOWIECKI

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich

1. Die Aufgaben der Korrosionswissenschaft

Die beiden *praktischen Ziele* der mit den Fragen einer Korrosionsgefährdung der Werkstoffe sich befassenden Wissenschaft lassen sich etwa wie folgt umschreiben:

Zunächst hat diese Wissenschaft zuverlässige Unterlagen darüber zu verschaffen, *wie* sich einzelne Werkstoffe unter gegebenen Bedingungen gegenüber bestimmten flüssigen, gasförmigen oder auch porös festen Angriffsmitteln verhalten. Kenntnis von Art, Ausmaß und Geschwindigkeit der zu erwartenden korrosiven Zersetzung soll eine vom Standpunkt der Werkstoffhaltung und der Betriebssicherheit aus rationelle *Materialwahl* ermöglichen, um im konkreten Einzelfall entweder weitgehend beständige Werkstoffe einsetzen zu können oder aber bewußt eine schwache Korrosion in Kauf zu nehmen und die ungefähre Frist in Rechnung zu stellen, nach der die angegriffenen Werkteile voraussichtlich ersetzt werden müssen. Falls dagegen aus irgendwelchen Gründen dennoch eigentlich korrosionsanfällige Werkstoffe verwendet werden sollen, hat die Korrosionswissenschaft – in Verfolgung ihres zweiten Zieles – abzuklären, welche *Korrosionsschutzmaßnahmen* unter den fraglichen Bedingungen ergriffen werden sollen und wie lange sich diese Vorkehrungen wahrscheinlich bewähren werden.

Die wichtigsten Korrosionsfragen stehen vornehmlich im Zusammenhang mit einer chemischen und elektrochemischen Gefährdung *metallischer Bau- und Werkstoffe* und den zu deren Schutz gebotenen Maßnahmen, neigen doch Metalle infolge ihrer Instabilität allgemein wesentlich mehr zu chemischen Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung als nichtmetallische Werkstoffe, weshalb eben die letzteren so häufig als Schutzüberzüge für Metalle verwendet werden. Nicht von ungefähr bilden

* Antrittsvorlesung, gehalten am 12. Dezember 1959 an der ETH, Zürich.

daher gerade die Probleme der *Metallkorrosion* ein in sich geschlossenes, heute bereits weit ausgebautes Gebiet der Korrosionslehre, das sich sowohl mit der Energetik und Kinetik der Korrosionsvorgänge an den ungeschützten Metallen als auch mit sämtlichen, ihrem Korrosionsschutz dienenden Maßnahmen beschäftigt.

Von den theoretischen Leitgedanken dieser Lehre seien hier nur die folgenden in Erinnerung gerufen:

- die Existenz sehr dünner, visuell kaum wahrnehmbarer, aber durch Spezialmethoden dennoch sicher nachweisbarer *Oxydfilme* auf den Metalloberflächen und der entscheidende Einfluß dieser Filme auf das *aktive bzw. passive Verhalten* von Metallen gegenüber verschiedenen Medien;
- die Bildung makroskopischer, mikroskopischer oder auch nur submikroskopischer, *kurzgeschlossener galvanischer Elemente* auf der Oberfläche der Metalle, insofern diese in elektrisch leitende Flüssigkeiten tauchen, und alle damit unmittelbar zusammenhängenden Fragen, wie z. B. das Auftreten lochartiger Anfrassungen oder die besondere Gefährdung der anodischen Teile irgendwelcher Metallkombinationen;
- die Rolle der Potentialunterschiede zwischen einzelnen metallischen Phasen für die Entstehung inter- oder intrakristalliner *Korrosionsrisse*;
- die Bedeutung des Gasgehalts flüssiger Korrosionsmittel (so vorab ihres Gehalts an Luftsauerstoff) für den Verlauf der Korrosionsreaktionen und
- endlich die festen Korrosionsprodukten oft eigene, innere *Fehlordnung* – ein besonders wichtiges Kriterium für das Korrosionsverhalten der Metalle bei hohen Temperaturen, so insbesondere für ihre Resistenz gegenüber heißen Gasen.

Zu den Maßnahmen eines *Korrosionsschutzes*, welche die Korrosionslehre gleichermaßen zu studieren hat, gehören nicht nur das Aufbringen sorgfältig ausgewählter, me-

tallischer oder nichtmetallischer, ein- oder mehrschichtiger *Schutzüberzüge*, sondern auch eine zweckmäßige chemische oder auch bloß physikalische *Behandlung der angreifenden Medien* selber zwecks Behebung oder doch weitgehender Verminderung ihrer Aggressivität (so etwa durch eine Neutralisierung oder Entgasung von Flüssigkeiten, durch Trocknung von Gasen und Verwendung korrosionshemmender Inhibitoren für flüssige Betriebsmittel verschiedener Art), dazu aber auch *elektrochemische Schutzmethoden*, zumeist in Form einer kathodischen Polarisierung angewendet – diese indes untauglich, falls die zu schützenden Objekte durch die kathodisch entstehenden Alkalien angegriffen werden.

Basierend auf diesen Kenntnissen wie auf dem heute bereits recht umfangreichen Erfahrungsmaterial, lassen sich kleinere Korrosionsprobleme allein schon auf Grund relativ einfacher Prüfungen, manchmal sogar ohne besondere Vorversuche, lösen.

Aus dem Bestreben nach weiterer Verlängerung der Lebensdauer aus Metallen gefertigter Werkstücke und Bauwerke – das aber heißt notwendig Vervollkommnung der heute gebräuchlichen Korrosionsschutzmaßnahmen –, dazu aber auch, weil der dauernde Fortschritt der Technik immer neue Korrosionsprobleme aufwirft, ergeben sich ständig kräftige Impulse zu einer vertieften Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Metallkorrosion.

Die durch das technische Tempo unserer Tage naturgemäß weniger stark beeinflusste reine *Grundlagenforschung* arbeitet vor allem an der Erweiterung und Vertiefung der zuvor erwähnten und weitern, theoretischen Grundlagen der Korrosionsprozesse an Metallen. So wird auch heute noch der Bildung und den Eigenschaften *passivierender Filme* wie auch dickerer Korrosionsschichten auf Metalloberflächen das besondere Interesse mancher Forscher zuteil, oder es bildet die Abhängigkeit zwischen dem *Potentialverlauf* in Korrosionselementen und der Intensität der durch Korrosionsprozesse gelieferten oder aufgezwungenen *Ströme* ein beliebtes Thema wissenschaftlicher Korrosionsstudien. Völlig neue Effekte, wie z. B. die Beeinflussung der Korrosionsvorgänge durch *Neutronenbestrahlung*, wurden bisher theoretisch noch wenig erfaßt.

Dagegen ist der auch hier der Technik unmittelbar dienenden *angewandten Forschung* eine rasch zunehmende Ausweitung ihres Gegenstandes eigentümlich. So werden derzeit nicht nur im Zusammenhang mit allgemein geläufigen Problemen, wie den durch *Industrie-luft*, durch *Trinkwasser*, *Meerwasser* und *feuchten Erdboden* verursachten Korrosionen, umfangreiche Untersuchungen ausgeführt, sondern dienen solche ebenso sehr der Abklärung «neuerer» Korrosionsgefahren.

An solchen neueren Korrosionsproblemen, wo noch immer nach wirksamen Abwehrmaßnahmen gesucht wird, seien beispielhaft nur erwähnt:

– die ernsthafte Korrosionsgefährdung wichtiger metallischer Bauteile von *Automobilen* und *Flugzeugen*

durch die als Betriebsmittel verwendeten Frostschutzmittel/Wassergemische, durch Schmieröle verschiedener Art, durch Bremsflüssigkeiten wie durch Verbrennungsgase moderner Treibstoffe und nicht zuletzt auch durch die als Streumittel zur Reinhaltung von Straßen und Flugpisten verwendeten Salze;

- die intensiven Korrosionsangriffe auf der *Rauchgasseite* mit Schwerölen beheizter *Kesselanlagen*, einerseits verursacht durch die in bestimmten Heizöltypen enthaltenen, zur Bildung leichtschmelzender Schlacken führenden Vanadiumverbindungen, andererseits die Folge konzentrierter Schwefelsäurelösungen, welche sich als Kondensat aus den Verbrennungsgasen der üblicherweise recht schwefelreichen Öle abscheiden;
- sodann das gelegentliche Auftreten durch Korrosion verursachter *Brüche* der *Stahldrähte vorgespannter Betonbauten* und im Zusammenhang hiemit die allgemeine Frage nach den chemischen und elektrochemischen Wechselwirkungen zwischen modernen *Baustoffen* und den im Bauwesen verwendeten Metallen;
- endlich die wohl modernsten Korrosionsprobleme bei den *Kernreaktoren*, wobei es einerseits das Korrosionsverhalten bisher wenig erprobter metallischer Werkstoffe, wie Uran, Zirkon, Beryllium und Niob nebst jenen ihrer Legierungen, zu erforschen gilt, andererseits aber auch der Einfluß neuartiger Betriebsstoffe und Angriffsbedingungen, sowie endlich der Reaktorstrahlung selber auf die Korrosionsvorgänge berücksichtigt werden muß.

Korrosionsfragen besonders komplexer Natur ergeben sich noch immer in den *Chemiebetrieben* mit der Aufgabe der Erhaltung den verschiedensten chemischen Einflüssen ausgesetzter Apparateile unter Anwendung neuer Legierungen und auch seltener Metalle (so z. B. Titan, Tantal, Molybdän und Indium).

2. Methoden der Korrosionsforschung

Die Methodik von Korrosionsuntersuchungen ist, je nachdem, ob sie einer Erforschung von Grundgesetzen oder der Lösung praktisch wichtiger Einzelprobleme dienen, eine recht verschiedene:

Wer auf dem Gebiet der Korrosion *Grundlagenforschungen* betreiben will, arbeitet zumeist mit *stark idealisierten*, bewußt denkbar einfach gewählten Systemen, um über sämtliche bei den interessierenden Korrosionsvorgängen eine Rolle spielenden Faktoren bestmöglich orientiert zu sein. Er verwendet daher vor allem Reinelemente oder aus Reinelementen hergestellte Legierungen, wobei ihre Oberfläche sehr sorgfältig gereinigt und zumeist weitgehend poliert wird. Auch die Angriffsmittel wählt er in der Regel aus den reinsten Ausgangsstoffen; flüssige Medien werden entgast oder mit Gasen von bekannter chemischer Zusammensetzung behandelt. Dieser Einfachheit der Reaktionspartner steht dann allerdings oft eine Vielfalt von Kontrollmethoden gegenüber. So

wird der zeitliche Ablauf der Korrosionsreaktionen nicht bloß gravimetrisch oder gasvolumetrisch verfolgt, sondern z. B. auch durch elektrische Strommessungen oder durch exakte chemische Analysen. Zum Nachweis eines Stoffaustausches zwischen Metall und Angriffsmittel dienen radioaktive Isotope, zur Untersuchung der angegriffenen Oberfläche und der festen Korrosionsprodukte auch das Elektronenmikroskop, usw.

Die Ergebnisse derart angelegter Forschungsarbeiten tragen zweifellos wesentliches zum Verständnis der Natur der Korrosionsvorgänge bei. Ihre Übertragung auf die praktischen Verhältnisse ist allerdings sehr oft schwierig, und zwar deshalb, weil in der Praxis komplex aufgebaute Werkstoffe und Angriffsmittel vorherrschen und zumeist ein Zusammenspiel nur schwer erfassbarer, zeitlich oft wechselnder Faktoren besteht. Infolgedessen muß sich die *angewandte Forschung* und, ihr folgend, auch die praktische Korrosionsprüfung so häufig grundsätzlich anderer Methoden bedienen.

Als erstes Gebot gilt hierbei, die Versuchsbedingungen derart zu wählen, daß sie möglichst weitgehend der besonderen chemischen und elektrochemischen Beanspruchung der Werkstücke unter den *realen Bedingungen der Praxis* Rechnung tragen, wobei man vor allem jene Faktoren zu erfassen sucht, welche das praktische Verhalten der Werkstoffe am stärksten beeinflussen.

Um die Auswirkung allfälliger, technisch stets möglicher Heterogenitäten der Metalloberfläche tunlichst zu beheben, werden bei solchen Untersuchungen überdies meist relativ große Probekörper verwendet. Diese werden für die Versuche entweder in dem für das betreffende Fabrikat charakteristischen Oberflächenzustand oder geeignet vorbehandelt – bald aufgeraut, bald poliert – eingesetzt, manchmal sogar absichtlich verschmutzt. Ist die Gefahr einer Spannungsrißkorrosion abzuklären, so werden die Probekörper mechanisch verspannt oder einer passenden Wärmebehandlung unterzogen. Sehr oft müssen bei diesen Versuchen verschiedene Metalle miteinander kombiniert werden. Die angreifenden Medien, häufig technische Flüssigkeiten und Gase von nur teilweise kontrollierbarer chemischer Zusammensetzung, müssen in Anpassung an die praktischen Verhältnisse bei verschiedenen Temperaturen und Drucken, manchmal auch unter Bestrahlung mit den metallischen Probekörpern in Kontakt gebracht werden; die letzteren sind überdies nicht selten in einen bestimmten Bewegungszustand zu versetzen.

Was sich auf Grund systematischer Studien über die für den Verlauf von Korrosionsvorgängen *maßgebenden Faktoren* aussagen läßt, sei mit einigen typischen Beispielen aus dem Bereich eigener Arbeiten belegt:

So ergaben beispielsweise in der letzten Zeit durchgeführte Studien über eine metallangreifende Wirkung *organischer Säuren*, daß diese, energetisch betrachtet, sehr korrosiven Körper in technisch reinem Zustand (d. h. als übliche Verunreinigung noch immer geringe Wassermengen enthaltend) an keinem technisch bedeut-

samen Metalle zu merklichen Korrosionen führen, weil sich auf der Metalloberfläche durchwegs wirksame Deckschichten aus den betreffenden Metallsalzen bilden. Nach einer sehr *weitgehenden Trocknung* führen dagegen solche Säuren in siedendem Zustand an Aluminium und seinen Legierungen zu *intensiver Korrosion*, indem sich dann die entstehenden, praktisch wasserfreien Aluminiumsalze in der angreifenden Flüssigkeit lösen. In diesem Fall bedeuten daher geringfügige Änderungen des Wassergehaltes des angreifenden Mediums ein wichtiges Kriterium für das Auftreten höchst unerwünschter Korrosionserscheinungen.

Oder es ließ sich durch systematische Forschungen etwa auch das folgende Korrosionsproblem klären: Die allgemein als sehr korrosiv geltenden, konzentrierten *Salzsolen* führen an eisernen Rohrleitungen von Kälteanlagen zu einer an und für sich nur recht schwachen Korrosion, weil sich der für eine Rostbildung notwendige Luftsauerstoff in solchen reichlich viskosen Flüssigkeiten bloß spärlich und dazu nur sehr langsam löst. Wird jedoch die Sole abgelassen, so ergeben Salzreste auf den Rohrwandungen eine sehr intensive Korrosion, da die Hygroskopizität des Salzes das Austrocknen des flüssigen Filmes verhindert, der Sauerstoff in diesem Fall nur mehr einen sehr kurzen Weg von der Atmosphäre zur Metalloberfläche zurückzulegen hat. Bei solchen Systemen besteht somit eine eigentliche Korrosionsgefahr erst bei einer guten «*Belüftung*» der Metalloberfläche.

Für den Fall eines *atmosphärischen Angriffs* an unter Dach gelagerten Metallgegenständen wurde nachgewiesen, daß hierbei die Luftfeuchtigkeit und die sauren Verunreinigungen der Luft eine maßgebende Rolle spielen. Die flüchtigen Säuren führen nämlich zur Bildung hygroskopischer Salzfilme auf der Metalloberfläche, wobei diese Filme oberhalb einer bestimmten Luftfeuchtigkeit den Wasserdampf aus der Luft anziehen und zur Verflüssigung bringen, wodurch die für die Korrosion erforderliche flüssige Phase gebildet wird. Bei annähernd konstanter Temperatur gelagerte saubere Metallteile können daher bloß dann merklich korrodieren, wenn die Luft mit Säuredämpfen bzw. aggressiven Stäuben verunreinigt ist und gleichzeitig eine bestimmte «*kritische Feuchtigkeit*» überschritten wird. Mit hygroskopischen Betriebsstoffen, so etwa mit Resten bestimmter LötmitteI beschmutzte Metallgegenstände, können naturgemäß auch in völlig säurefreier Luft stark korrodieren. Bei erheblich wechselnder Temperatur können auf der Metalloberfläche aber durch rein physikalische *Kondensation* flüssige Filme entstehen, und es spielen dann aggressive Luftverunreinigungen und Verschmutzungen keine Rolle mehr. Andererseits können geringe Variationen in der *chemischen Zusammensetzung* metallischer Werkstoffe auch bei atmosphärischen Korrosionen wesentlich ins Gewicht fallen, wird doch beispielsweise die Korrosionsanfälligkeit von in feuchter Luft rostenden unlegierten Stählen bereits durch einen Zusatz von 0,1 bis 0,2% Kupfer wesentlich herabgesetzt.

3. Korrosionsprüfung

Sobald sich bestimmte Korrosionserscheinungen in ausreichendem Maße theoretisch überblicken lassen, ist es möglich, gestützt hierauf sinnvolle Korrosionsprüfmethoden zum allgemeinen Gebrauch vorzuschlagen, welche, ihrerseits unmittelbar praktischen Zwecken dienend, vor allem folgende Fragen beantworten sollen:

1. Welche der in Betracht kommenden *Werkstoffe* oder *Schutzüberzüge* eignen sich *am besten* für eine bestimmte chemische oder elektrochemische Beanspruchung?
2. Läßt sich die Aggressivität eines *gegebenen Mediums* im Rahmen des technisch noch Zulässigen durch den Zusatz von *Inhibitoren* oder durch andere Maßnahmen derart beeinflussen, daß die Korrosionsgefährdung der interessierenden Werkstoffsorten wesentlich vermindert wird?

Um hierzu innert möglichst kurzer Zeit eindeutige Aussagen machen zu können, besteht bei allen derartigen, stets als *Vergleichsversuche* gedachten Testen die Tendenz, immer den *technisch ungünstigsten Fall* vorauszusetzen. Infolgedessen werden die metallischen Prüfkörper bewußt in den Zustand größter Korrosionsanfälligkeit versetzt und auch alle chemischen Einflüsse derart gewählt, daß sie mit größtmöglicher Wirkung zur Geltung kommen, so beispielsweise die Metalle mit Vorliebe stark aufgeraut, die Schutzüberzüge möglichst dünn aufgetragen, um die Wirkung allfälliger größerer Poren zu erfassen, usw.

Schwierigkeiten bereitet oft auch die Wahl der für den konkreten Einzelfall *wesentlichen Beanspruchung*: Wenn es sich etwa lediglich darum handelt, das mutmaßliche Korrosionsverhalten eines von einer aggressiven Flüssigkeit *ständig benetzten* Metallteiles zu beurteilen, so werden Versuche genügen, bei denen der Probekörper in das flüssige Angriffsmittel eingetaucht und ununterbrochen darin belassen wird. Soll dagegen das Korrosionsverhalten eines nur *temporär benetzten* Teiles studiert werden, so ist ein einmaliger oder mehrmaliger *Wechsel des Angriffsmittels* (im Sinne: Flüssigkeit – feuchte Luft – Flüssigkeit usw.) erforderlich, indem hier damit gerechnet werden muß, daß die nach Entleeren der Apparate auf der Metalloberfläche verbleibenden Flüssigkeitsreste zu erheblichen Korrosionen führen können. Bei der Beurteilung der Korrosionsverhältnisse von mit einer Flüssigkeit *unvollständig gefüllten* Apparaten oder Behältern ist durch Kontrollversuche mit nur teilweise eingetauchten Metallproben auch eine allenfalls beachtliche Aggressivität der *Dampfphase* zu erfassen.

Bei bestimmten weitverbreiteten Prüfungen sind *standardisierte Angriffsmittel und Beanspruchungsarten* gebräuchlich. So dient beispielsweise der Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit von Metallen und Schutzüberzügen gegen atmosphärische Einflüsse vielfach eine Prüfung im sogenannten «*Salzsprühbad*». Dabei wird in

Anlehnung an die in der Nähe von Meeresküsten bestehenden Bedingungen in regelmäßigen Zeitabständen eine fein zerstäubte wässrige Natriumchloridlösung in die mit den Metallproben besetzte Prüfkammer geleitet. Die Resultate einer solchen Prüfung dürfen aber nicht ohne Vorbehalt auf jedes andere Milieu übertragen werden. So kann sich zeigen, daß vom feuchten Salznebel angegriffene Werkstoffe bestimmten atmosphärischen Bedingungen des Binnenlandes sehr lange standhalten, während umgekehrt eine Salzlösung auf der Metalloberfläche dank galvanischen Korrosionseffekten einen Angriff an porösen Stellen metallischer Überzüge gar verhindern kann. Daraus geht aber hervor, daß nur schon für den Fall der atmosphärischen Korrosion eine einzige Prüfmethode nicht ausreicht, um zu bindenden Voraussagen über das praktische Korrosionsverhalten der Metalle zu gelangen. Man ist aus diesem Grund gezwungen, in diesem und in andern Fällen gleichzeitig Prüfungen nach *mehreren Methoden* vorzunehmen. So werden zum Studium einer atmosphärischen Korrosionsbeanspruchung auch Versuche in stark SO₂-haltiger Luft geführt, dazu solche in reinem Wasserdampf und – vorab im Falle organischer Schutzüberzüge – auch kompliziertere Versuchszyklen, bei welchen die Prüflinge in bestimmtem Rhythmus einer Besprühung, Bestrahlung und Erwärmung ausgesetzt werden. Aber selbst dann ist daneben stets eine längere *praktische Erprobung* der sich im Laboratorium günstig verhaltenden Schutzüberzüge unerlässlich, indem in der Praxis immer wieder Verhältnisse auftreten können, welche durch alle genormten Prüfungsversuche nicht erfaßt werden.

Abschließend noch einige Bemerkungen zur Frage der *Versuchsdauer*: Trotz des begrifflichen Wunsches der Praxis, die Versuchsergebnisse rasch zu erhalten, darf die Prüfdauer ernsthafter Korrosionsuntersuchungen *nicht zu kurz* gewählt werden, weil bei Korrosionsvorgängen gerade die Anfangsphase oft mit wesentlichen Anomalien behaftet sein kann. Als besonders aktuelles Beispiel hierfür mag erwähnt werden, daß verschiedene für Kernreaktoren wichtige Zirkonlegierungen zehn Stunden und noch mehr einer oxydierenden Wirkung heißer Luft ziemlich gut standhalten können, zufolge langsamer Änderungen der Kristallstruktur der Korrosionsprodukte dagegen nach Ablauf dieser Zeit rasch angegriffen werden.

Andererseits muß aber auch berücksichtigt werden, daß es bei längeren Versuchen zur *Erschöpfung* wichtiger Angriffsmittel und zu *Aterungsprozessen* im angreifenden Medium, ja sogar in bestimmten Schutzüberzügen kommen kann. In bestimmten Fällen ist man daher gezwungen, das Angriffsmittel *sehr häufig zu ersetzen*, so etwa bei Versuchen zur Beurteilung der metallangreifenden Wirkung moderner Waschmittel, weil die darin enthaltene geringe Menge an Natriumperborat sich bei den Temperaturen des Waschprozesses bereits innert einer Stunde vollständig zersetzt, wodurch sich die Korrosionseigenschaften der Lösung grundsätzlich ändern.

So entspringen denn auch, wie aus diesen Ausführungen hervorgeht, die beachtlichen Fortschritte der modernen Korrosionswissenschaft einer *dreifachen* Quelle:

den Resultaten exakter Forschung, den Ergebnissen relativ einfacher Korrosionsversuche und nicht zuletzt noch immer der Erfahrung selber.