

ENCYCLOPAEDIA CINEMATOGRAPHICA

Editor: G. WOLF

E 1149/1967

Rostbildung auf Reineisen Anfangsstadien

Mit 2 Abbildungen

GÖTTINGEN 1973

INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM

Film E 1149

Rostbildung auf Reineisen Anfangsstadien

B. ILSCHNER, Erlangen

Allgemeine Vorbemerkungen¹

Die Aufgabenstellung dieses Films geht von einer Alltagsbeobachtung aus:

Gegenstände aus Eisen (bzw. unlegierten Stählen) sind an normaler Zimmerluft einem Rostprozeß unterworfen, dessen Geschwindigkeit allerdings sehr langsam ist. Der Rostangriff ist, wie man auch bei schwacher optischer Vergrößerung erkennen kann, nicht gleichmäßig, sondern „punktuell“. Auffällig ist, daß glattpolierte oder vergütete (d. h. wärmebehandelte) Oberflächen weit weniger zum Rostansatz neigen als stark kaltverformte. Läßt man z. B. eine frisch abgedrehte oder abgefräste Stahlprobe einige Wochen an Zimmerluft liegen, so bemerkt man den Rostansatz zuerst an den verformten Flächen, und dort wieder so, daß die Dreh- bzw. Fräsrichtung an der Struktur der Rostteilchen deutlich erkennbar ist.

Eine weitere Alltagsbeobachtung ist, daß der erwähnte selektive Rostangriff in Atmosphären mit Gehalten an aggressiven Dämpfen gegenüber „neutraler“ (z. B. Büro-) Atmosphäre erheblich beschleunigt wird; man denke z. B. an den extrem starken Rostbefall von Eisengegenständen, die zusammen mit Chemikalien (HCl-Dämpfe!) aufbewahrt werden.

¹ Angaben zum Film und kurzgefaßter Filminhalt (deutsch, englisch, französisch) s. S. 11.

Aus diesen Beobachtungen ergab sich folgende Fragestellung:

Wie wirkt Kaltverformung von Eisen sich auf den Rostvorgang aus? Es erscheint auf den ersten Blick nicht schwierig, einen allgemeinen Zusammenhang plausibel zu machen. Kaltverformung eines Metalls ist ein Vorgang, der viel mechanische Energie verbraucht. Zwar weiß man, daß der größte Teil hiervon (über 90%) in Wärme umgesetzt wird, so daß das bearbeitete Werkstück sich stark erwärmt. Bekanntlich erfolgte die historisch erste Messung des mechanischen Wärmeäquivalentes durch Graf RUMFORD (1753—1814) unter der Annahme, alle beim Bohren eines Geschützrohres verbrauchte Arbeit würde sich in Wärme umsetzen. Dies trifft nun allerdings nicht zu, vielmehr verbleiben (max.) einige Prozent der Verformungsarbeit in Form von Punktfehlstellen und lokalisierten Gitterverzerrungen im Material. Diese als Fehlordnung gespeicherte Energie läßt sich durch empfindliche kalorimetrische Versuche nachweisen. Man könnte also schließen: Verformtes Metall hat einen höheren Energieinhalt als unverformtes, es ist daher „unedler“ und korrodiert leichter.

Dies trifft im Prinzip zu, kann jedoch die beobachteten Effekte nicht erklären. Auch ein stark kaltverformtes Metallgitter ist immer noch so weitgehend „intakt“, daß die Veränderung einer Gleichgewichtsgröße wie z.B. des Anodenpotentials sehr klein, wenn nicht unmeßbar ist (die geringe Energie der Verformungsfehlordnung muß mit der relativ sehr großen Energie der chemischen Bindung des Metallgitters verglichen werden).

Gleichwohl sind die Beobachtungen, die sich auf die korrosionsfördernde Wirkung von Kaltverformung beziehen, unbezweifelbar. Als weitere Beispiele seien genannt:

1. Der Demonstrationsversuch zur Bildung eines galvanischen Elementes an einem eisernen Nagel (stark kaltverformter Kopf und Spitze = Anode, Schaft = Kathode); vgl. den Lehrfilm der Internat. Nickel Corp. „Corrosion in Action“.
2. Das Verfahren der Fry'schen Ätzung in der Metallographie, welches den Nachweis von Spannungskonzentrationen bzw. dadurch ausgelösten lokalen Deformationen in Werkstücken gestattet.
3. Alle Verfahren der selektiven Anätzung von Versetzungen (etch-pit-Methode), welche die Grundlagenforschung über die Plastizität der Metalle in den letzten 15 Jahren entscheidend gefördert haben.

Das dritte Beispiel zeigt bereits den Weg zur Klärung der oben dargestellten Diskrepanz und gibt gleichzeitig Hinweise zur weiteren Erforschung des Rostphänomens an kaltverformten Oberflächen: Wesentlich ist nicht eine Veränderung der mittleren Energielage des korrodierenden Metalls, d. h. seines anodischen Elektrodenpotentials. Wesentlich ist vielmehr die lokalisierte Konzentration von Verzerrungsenergie

an der Oberfläche überall dort, wo sie von einzelnen Versetzungen durchstoßen wird — noch mehr dort, wo sie von gebündelten Versetzungsanordnungen (Gleitbändern, Zellgrenzen) geschnitten wird. Die korrosionsfördernde Wirkung von Kaltverformung ist also nicht als „thermodynamischer“, sondern als vorwiegend „kinetischer“ Effekt zu verstehen: Die Keimbildung für Rostpartikel wird erleichtert, die Dimensionen von Lokalelementen werden geringer, dadurch werden Diffusionswege herabgesetzt, usw.

Der vorliegende Film wurde an Reineisen aufgenommen. Das Material wurde als Blech 33% kaltgewalzt; nachträglich wurde klar, daß dieser Verformungsgrad an der unteren Grenze lag, die eine deutliche Korrosionsbeschleunigung gegenüber unverformtem Material erkennen läßt. Die früher zitierten Beispiele (Nagelkopf, Drehspan, Frässpur) entsprechen durchweg mehreren 100% mehrachsiger Verformung!

Der Vorgang des Rostens einer solchen Eisenfläche wird in Lehrbüchern und Monographien meist als Korrosion in einer angenähert neutralen wäßrigen Lösung ($6 \leq \text{pH} \leq 8$) behandelt, die mit Sauerstoff gesättigt oder angereichert ist. Für die Filmaufnahmen wurden Bedingungen hergestellt, die etwa 75% relativer Luftfeuchtigkeit entsprachen, so daß sich kein Flüssigkeitsfilm auf den Blechproben auskondensieren konnte. Gelten also die erwähnten Vorstellungen über den Mechanismus des Rostens überhaupt? Der Rostangriff auf Stahloberflächen in Luft unterhalb des Taupunktes wird oft dadurch erklärt, daß hygroskopische Bestandteile des in der Luft enthaltenen Staubes sich auf der Oberfläche absetzen, dort zerfließen und so einen Tropfen bilden. Dies kann für den vorliegenden Fall im wesentlichen ausgeschlossen werden, da die im Film sichtbaren Rostkeime weit dichter liegen, als er durch hygroskopische Staubkörnchen innerhalb des abgeschlossenen Volumens der zur Aufnahme verwendeten Kammer erklärbar wäre.

Es ist hinzuzufügen, daß Vorversuche an chemisch neutraler, feuchter Luft tatsächlich einen extrem langsamen Rostbefall ergaben, der sich für die Filmaufnahmen nicht eignete. Infolgedessen wurde dazu übergegangen, die Atmosphäre durch Zugabe von 1% HCl zu der gesättigten NaCl-Lösung, die als „Luftbefeuchter“ diente, aggressiver zu machen. Dadurch wurde eine für die Versuchszwecke brauchbare Angriffsrate erreicht.

Die Filmaufnahmen lassen deutlich erkennen, daß es sich um eine Korrosionsform handelt, die der „Filigrankorrosion“ oder „Fadenkorrosion“ ähnlich ist. Die unter diesem Namen bekannte Korrosionsform (KAESCHE u. HUMMEL [2]) tritt vorzugsweise unter Lackschichten auf, und die Korrosionsfäden sind durchschnittlich etwa 200 μm breit. Bei der hier vorliegenden Modifikation (vgl. HUMMEL [1]) sind die fadenförmigen Korrosionsprodukte wesentlich kleiner (die Breite liegt bei etwa 3 μm), die fadenförmige Gestalt besteht nur in den Anfangs-

stadien und Bildungsmechanismus und chemischer Reaktionsablauf erfolgen etwas anders als unter einer Lackschicht. Die „Fäden“ sind anfangs offensichtlich flüssiger Natur. Ihre Bildung in einem Raum mit 75% rel. Luftfeuchtigkeit dürften sie weitgehend der Gegenwart von HCl-Dämpfen verdanken; diese helfen nicht nur die oxidische Passivschicht auf der vorher an Luft gelagerten Probe zu perforieren. Sie führen darüber hinaus zur Bildung von stark hygroskopischen Eisenchloriden, welche auch als konzentrierte wäßrige Lösung einen sehr niedrigen H₂O-Partialdruck einstellen und dadurch neue Wasserdampfmoleküle aus der Atmosphäre herausziehen. Diese primären Kondensat-Tröpfchen sind jedoch außerdem mit Sauerstoff entsprechend dem Partialdruck der Luft im Aufnahmeraum gesättigt, so daß der bekannte Reaktionszyklus des Rostens abläuft. Fe geht als Fe²⁺ in Lösung und wird an der Tropfenoberfläche von Luftsauerstoff zu Fe³⁺ aufoxidiert. Vorzugsweise an der Dreiphasengrenze Fe-Elektrolyt-Luft wird Luftsauerstoff und Wasser zu OH-Ionen reduziert, welche das 3wertige Eisen über die Zwischenstufe Fe(OH)₃ schließlich als Fe OOH (poriger Niederschlag) ausfallen. Die Ablagerung dieses Rostes ist im Film deutlich zu erkennen.

Gleichzeitig nehmen die primären Tropfen aus dem geschilderten Grund (niedriger Partialdampfdruck) laufend neues H₂O aus der Atmosphäre auf, ohne kontinuierlich wachsen zu können, da die Tropfenränder durch den inzwischen ausgefallenen Rost fixiert werden und die Oberflächenspannung der Ausdehnung entgegenwirkt. Je mehr der Kondensat-Tropfen wächst, desto instabiler wird er jedoch (Verhältnis Oberfläche: Volumen!), so daß er schließlich „platzt“ und an einer schwachen Stelle weiterwächst. Es besteht eine gewisse Tendenz, diese Richtung beizubehalten und gerade Fäden zu bilden, da die Seitenwände stets am meisten Zeit haben, sich durch Rostablagerung zu fixieren. Diese Tendenz ist jedoch u. U. nur schwach, so daß es zu Zickzack-Wachstum der Fäden kommt.

Welche Rolle spielt nun die Verformung? Die Antwort ist: sie unterstützt die primäre Keimbildung und steuert in gewissem Umfang das Wachstum der Fäden. Diese Einwirkung ist im Film deutlich an dem in Polierichtung orientierten Fadenwachstum und, insbesondere in der 6. Einstellung, am Korrosionsbeginn an einem nicht wegpolierten Kratzer zu erkennen. Sie ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei starken Versetzungskonzentrationen in der Oberfläche auch die oxidische Passivschicht, mit der die Proben eingesetzt werden, über diesen Zellwänden etc. gestört ist, während sie über unverformten Probenbereichen weitgehend epitaktisch aufwachsen dürfte. Infolgedessen ist an diesen Stellen der Angriff von Chlorionen und die nachfolgende Kondensatbildung erleichtert. Diese Wirkung wird offenbar nicht von einzelnen Versetzungen ausgeübt (deren mittlerer Abstand nach 33%

Kaltverformung wesentlich enger ist als der der Rostfäden im Film), sondern nur von „Massierungen“, wie sie bei stark lokalisierter Verformung (Schleifen, Kratzen, spanabhebende Bearbeitung) entstehen. Auch die Korngrenzen des unterliegenden Metalls sind nicht ausreichend stark, um sich als Rostspuren abzuzeichnen!

Präparation der Versuchsproben

Für die Untersuchungen wurden Proben aus Reineisen durch Kaltwalzen um 33% verformt. Die Proben wurden danach in der üblichen Weise geschliffen und poliert, wobei die Feinpolitur unter Verwendung von Tonerde durchgeführt wurde. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser und Alkohol gespült und mit dem Fön getrocknet.

Zur Entstehung des Films

Die Aufnahmen wurden in einem auf $25 \pm 0,3^\circ \text{C}$ temperierten Raum vorgenommen, wobei die Proben in einer geschlossenen Versuchskammer untergebracht waren. Diese Versuchskammer wurde auf dem Objektisch des Mikroskops befestigt. Sie war so gebaut, daß die Probe darin in etwa 20 mm Höhe über dem Boden waagrecht ausgerichtet werden konnte. Unter der Probe befanden sich wechselbare Einschübe in Form kleiner Schalen; über der Probe eine in der Höhe verstellbare Ringverschraubung mit einem Deckglas.

In die Einschübe wurde eine gesättigte NaCl-Lösung mit einem Gehalt von ca. 1% HCl gegeben. Beim Schließen der Kammer bildete sich eine relative Luftfeuchtigkeit von etwa 75% aus, die mit HCl-Dämpfen angereichert war. Auf diese Weise konnte die normale Korrosionszeit wesentlich verkürzt werden, ohne daß es zu einer Veränderung des Korrosionsgeschehens kam. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75% wird die Bildung von Kondenswasser auf den Proben verhindert, andererseits ist jedoch ausreichend Wasserdampf für den Korrosionsprozeß vorhanden.

Das Deckglas über der Probe bestand aus einer 1,8 mm dicken Quarzscheibe. Als Optik wurden die Leitz-Objektive $10 \times / 0,18$ und $H 32 \times / 0,60$, zusammen mit einem vierfachen Photookular, benutzt. Für alle Aufnahmen wurde 35-mm-Schwarzweiß-Film, Perkin 17, verwendet. Die Probe wurde durch das Mikroobjektiv nach der Auflicht-Hellfeld-Methode beleuchtet. Die polierte Metallfläche erscheint dabei hell, die Korrosionsprodukte mehr oder weniger dunkel. Der starke Wärmeanteil der Lichtquelle wurde durch einen Wärmeschutzfilter vermindert. Um Veränderungen der Korrosionsvorgänge durch die noch verbliebene Wärmestrahlung soweit als möglich zu verhindern, wurden die Aufnahmen, in Abhängigkeit von der Aufnahmefrequenz, mit intermit-

tierender Beleuchtung durchgeführt. Zwischen den Aufnahmen der einzelnen Bilder wird die Lampe dabei auf eine geringere Belastung geschaltet.

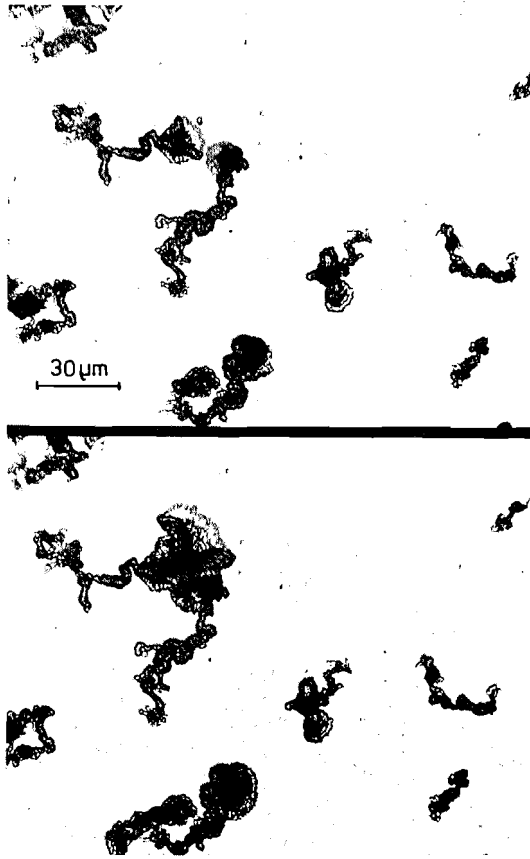


Abb. 1. Vereinigung von zwei Korrosionsfäden.
Oben: Kurz vor der Vereinigung; unten: Nach
der Vereinigung
(Einzelbilder aus Einstellung 8)

Die Aufnahme­frequenz lag zwischen 30 B/min und 3 B/min. Das entspricht einem Zeitraffungsmaßstab von 1 : 48 bis 1 : 480. Für die Aufnahmen wurde eine Normalfilmkamera Askania-Z mit Spezialantrieb verwendet.

Filmbeschreibung¹

Reineisen durch Kaltwalzen verformt (33%)
Mechanisch polierte Oberfläche in HCl-haltiger Luft
Relative Luftfeuchtigkeit etwa 75%
Temperatur 25° C
Bildfeldbreite 680 μm
15 B/min und 30 B/min

1. Auf einer zunächst glatt polierten Oberfläche treten die ersten Korrosionsangriffe punktförmig auf. Daraus entwickeln sich fadenförmige Gebilde.
2. Auf der Metallfläche ist die Polierrichtung schwach zu erkennen. Die Korrosionsfäden entwickeln sich vorzugsweise in dieser Richtung.
3. Die Korrosion verläuft ähnlich wie bei der vorstehenden Aufnahme. Feine Kratzer zeigen eine verstärkte Korrosionsaffinität.

Bildfeldbreite etwa 200 μm
30 B/min

4. Aus den ersten Korrosionspunkten entsteht ein unorientiertes fadenförmiges Wachstum. Infolge der stärkeren Vergrößerung sind die Strukturen deutlicher zu erkennen.
5. Die Korrosionsfäden entwickeln sich wieder vorzugsweise in der Polierrichtung orientiert.

6 B/min und 3 B/min

6. Die Korrosion beginnt hier bevorzugt an einem Kratzer. Das Fadenwachstum erfolgt in Intervallen und führt im weiteren Verlauf zu Korrosionszentren.
7. Zwei schwache, sich kreuzende Kratzer zeigen hier keine besondere Korrosionsaffinität. Im Verlauf der Korrosion kommt es zu einer starken Verdickung der anfangs fadenförmigen Korrosionsgebilde.
8. Zwei sehr dicke Fäden wachsen ineinander. Dabei kommt es zu einer V-förmigen Membranausbildung, ähnlich wie bei der „Fadenförmigen Korrosion“ (vgl. KAESCHE u. HUMMEL [2]). Dazu: Abb. 1.
9. Stark orientiertes, fadenförmiges Wachstum in der Polierrichtung. Bildung von Korrosionszentren mit folgendem Flächenwachstum. Dazu: Abb. 2.

¹ Die *Kursiv*-Überschriften entsprechen den Zwischentiteln im Film.

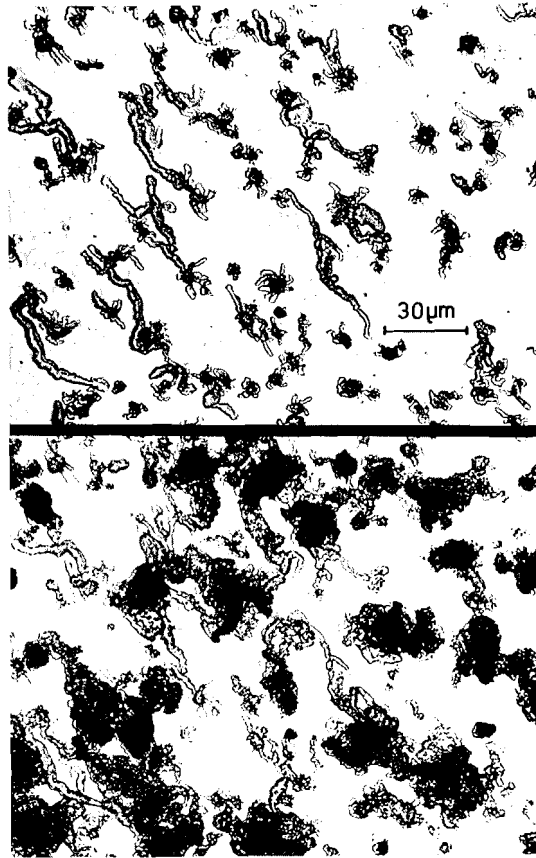


Abb. 2. Eisenfläche mit Korrosionsprodukten. Oben: Orientiertes Wachstum bei Beginn; unten: Beginn der Flächen-Korrosion aus den fadenförmigen Korrosionsgebilden. (Gleiche Objektstelle wie im oberen Bild.)

(Einzelbilder aus Einstellung 9)

Literatur

- [1] HUMMEL, G.: Mikrokineatographische Aufnahmen von Korrosionsvorgängen. Researchfilm 7, H. 2 (1967), 167—175.
- [2] KAESCHE, H., und G. HUMMEL: Fadenförmige Korrosion — Unlegierter Stahl in feuchter Luft. Film E 835 des Inst. Wiss. Film, Göttingen 1965.

Angaben zum Film

Das Filmdokument wurde 1967 zur Auswertung in Forschung und Hochschulunterricht veröffentlicht. Stummfilm, 16 mm, schwarzweiß, 87 m, 8 min (Vorführgeschw. 24 B/s).

Die Filmaufnahmen entstanden in den Jahren 1965/66. Veröffentlichung aus dem Institut für Werkstoffwissenschaften I der Universität Erlangen-Nürnberg, Prof. Dr. B. ILSCHNER, und dem Institut für den Wissenschaftlichen Film, Göttingen, Dipl.-Ing K. W. BOSAK; Aufnahme und Schnitt: Ing. G. HUMMEL.

Inhalt des Films

Der Film zeigt die Anfangsstadien der Rostbildung auf einer polierten Reineisenfläche bei mikroskopischen Vergrößerungen. Die Versuche fanden bei 75% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Atmosphäre statt, die durch den Zusatz geringer Mengen von HCl einen rascheren Korrosionsverlauf bewirkt.

Mit Hilfe von Zeitraffer-Aufnahmen ist es möglich, die einzelnen Stadien der Rostbildung zu beobachten: Zunächst bilden sich kleine Korrosionspunkte. Im Verlauf des weiteren Wachstums entstehen daraus fadenartige Gebilde, die die Eisenfläche überziehen.

Vereinzelt kann die Abhängigkeit der Fadenwachstums-Richtung von der Polierrichtung beobachtet werden. Teilweise zeigen Kratzer auf der Metallfläche eine größere Korrosionsaffinität.

Summary of the Film

The film shows the initial stages of rust formation on a polished surface of pure iron at microscopic magnifications. The experiments were made in an atmosphere of 75 per cent relative humidity with small additions of hydrochloric acid acting to accelerate corrosion.

Using the fast motion technique it is possible to observe the individual stages of rust formation: First, corrosion points occur which, as corrosion proceeds further, grow into filament-type shapes spreading all over the iron surface.

In some instances, the dependence of the direction of filament growth on the polishing direction can be observed. Also, scratches on the metal surface display a greater affinity to corrosion in some places.

Résumé du Film

Le film montre, grossis au microscope, les premiers stades de la formation de rouille sur la surface polie de fer pur. Les essais ont été effectués à une humidité relative de l'air de 75%, dans une atmosphère qui, par addition de faibles quantités de HCl, provoque une accélération du processus de corrosion.

Des prises de vues en accéléré permettent d'observer les différents stades de la formation de rouille: il se forme tout d'abord de petits points de corrosion qui constituent des figures filandreuses à mesure que le phénomène se poursuit, et recouvrent peu à peu tout le fer.

On peut observer dans certains cas que le sens de développement des filaments est fonction du sens de polissage. Des égratignures à la surface du métal présentent partiellement une plus grande disposition à la corrosion.