

## Potentialmessungen an nichtrostenden Stählen.

Von Dr. H. STÄGER und Dipl.-Ing. H. ZSCHOKKE.

Metallographisches Laboratorium der A.-G. Brown, Boveri &amp; Co., Baden.

(Eingeg. 12. September 1927.)

Die nichtrostenden Stähle scheiden sich je nach der Zusammensetzung und dem kristallinen Aufbau in martensitische und austenitische. Die für die Eigenschaft des Nichtrostens ausschlaggebenden Legierungsbestandteile sind Chrom und Nickel. Durch das Chrom soll der Stahl passive Eigenschaften erhalten, die durch einen Nickelzusatz noch verbessert werden können. Nickel allein kann aber keine Passivität erzeugen. Die Stähle, die ein martensitisches Gefüge zeigen, weisen bei geringen Nickelgehalten einen mittleren Chromgehalt von 13—15% auf. Die zur austenitischen Gruppe gehörenden Legierungen enthalten dagegen 18—25% Chrom und einen mittleren Nickelgehalt. Als Maschinenbaustoffe, vor allem für rostsichere Dampfturbinenschaufeln, werden hauptsächlich Vertreter der martensitischen Chromstähle verwendet.

Die Ursache der Passivität der nichtrostenden Stähle ist erst in letzter Zeit infolge der zunehmenden Wichtigkeit dieser Legierungen genauer untersucht worden. Tammann und Scotter<sup>1)</sup> haben in ihren Untersuchungen über das elektrochemische Verhalten der Legierungen des Eisens mit Chrom nachgewiesen, daß diese Legierungsreihe sich dadurch auszeichnet, daß die Stähle mit mehr als 15% Chrom von selbst passiv werden; die Grenze der spontanen Passivierung liegt innerhalb der eisenreichen Mischkristallreihe. Sie haben nachgewiesen, daß die Legierungen mit 0,1—15% Chrom sich von den chromreicheren dadurch unterscheiden, daß die ersteren, sowohl nach anodischer als nach kathodischer Polarisierung, bald ein ziemlich unedles Potential von ungefähr  $-0,2$  bis  $-0,3$  Volt annehmen. Die Legierungen mit 20—100% Chrom werden dagegen nach kathodischer Polarisierung schnell und sehr erheblich edler, während nach anodischer Polarisierung ihre Verunreinigung nicht bedeutend ist; die Potentiale streben sowohl nach kathodischer als anodischer Behandlung einem Grenzwerte zu. Die Legierungen mit 10 und 15% Chrom sollen sich also im wesentlichen verhalten wie reines Eisen, währenddem diejenigen mit 20% Chrom und mehr sich wie Chrom verhalten. Bei den erstgenannten stellt sich nach beiden Arten der Polarisierung das unedle Eisenpotential ein, bei den chromreicheren dasjenige des passiven Chloms.

Strauss und Maurer<sup>2)</sup> haben gezeigt, wie bestimmte Nickelzusätze die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Chromstähle zu verbessern vermögen. Bei Rostbeständigkeitsversuchen an chirurgischen Messern konnte Strauss feststellen, daß ein gehärtetes Messer aus einem 13,5% Chromstahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,2% sehr passiv war. Durch Einsatzhärtung der Schneide ging jedoch die Passivität verloren. Durch eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes ist es also möglich, die passivierende Wirkung des Chloms aufzuheben. Um die Ursache der

Passivität dieser Legierungen zu erkennen, stellte Strauss<sup>3)</sup> des weiteren ausgedehnte Untersuchungen über ihre Potentiale an und kam zu folgenden Ergebnissen:

Die Legierungen von Eisen, Chrom, Nickel und Kohlenstoff zeigen gegen normale Eisensulfatlösung zwei wesentlich verschiedene Potentialwerte, der eine liegt bei  $-0,6$  Volt, der andere bei  $+0,2$  Volt. Der erstere Wert ist auch dem gewöhnlichen Flußeisen zugehörig. Der edlere Potentialwert wird bei den nichtrostenden Stählen festgestellt und liegt zwischen dem normalen Potential des Kupfers und demjenigen des Silbers. Eine genaue Grenze des die Passivierung bewirkenden Chromgehaltes kann nicht angegeben werden, da die Wärmebehandlung und die Oberflächenbeschaffenheit das Potential beeinflussen; sie liegt etwa bei 14—15% Chrom. Durch steigenden Kohlenstoffgehalt wird die Grenze nach höheren Chromgehalten verschoben, so kann z. B. bei 15% Chrom schon 0,8% Kohlenstoff die dauernde Passivität aufheben. Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung kommt Strauss zur Auffassung, daß die Passivität der Metalle nicht durch eine Sauerstoffbeladung hervorgerufen werde.

Benedicks und Sundberg<sup>4)</sup> haben die elektrochemischen Potentiale von Kohlenstoff- und Chromstählen eingehend untersucht und sind dabei zu anderen Ergebnissen als Strauss gekommen; vor allem haben sie eine einwandfreie Methode für solche Messungen mit vollständig gasfreier Lösung entwickelt. Sie unterscheiden, je nach dem Gasgehalt der Lösung, zwischen einem Wasserstoff- und einem Sauerstoffpotential. Für die uns interessierenden Chromstähle machten sie folgende Feststellungen:

Bei ungehärteten Stählen steigt  $E_h$  (Potential gegen eine wasserstoffhaltige Lösung) bei 8% Chromgehalt beträchtlich an, so daß das Potential niedriger ist als dasjenige von Eisen und Stahl. Mit weiter steigendem Chromgehalt fällt  $E_h$  wieder, und zwar besonders stark bei einem Gehalt von 13—14% Chrom. Bei noch größeren Chromzusätzen nimmt  $E_h$  wieder zu. Bei konstantem Chromgehalt von 13% fällt  $E_h$  beträchtlich mit wachsendem Kohlenstoffgehalt. Bei gehärteten Proben steigt es mit steigendem Chromgehalt. Bei konstantem Chromgehalt von 13% fällt  $E_h$  mit wachsendem Kohlenstoffgehalt — bis  $-0,55$  Volt, beträchtlich. Bei ungehärteten Stählen weist  $E_o$  (Potential gemessen gegen eine sauerstoffhaltige Lösung) auffällig konstante Werte von  $+0,311$  Volt auf, welche durch Kohlenstoff- und Chromgehalt nicht beeinflußt werden. Bei gehärteten Proben ist der Wert für  $E_o$  bei Kohlenstoffgehalten von 0,44 und 0,08% und 8% Chrom  $-0,64$  Volt und für höhere Chromgehalte etwa  $+0,33$  Volt. Bei höheren Gehalten als 13% Chrom variiert  $E_o$  zwischen  $+0,275$  und  $0,308$  Volt.

<sup>1)</sup> Tammann und Scotter, Ztschr. anorgan. allg. Chem., **127**, 257, [1923].

<sup>2)</sup> Strauß und Maurer, Krupp. Monatsh., **2**, 129, [1920].

<sup>3)</sup> Strauß, Stahl u. Eisen **45**, 1198 [1925].

<sup>4)</sup> Benedicks und Sundberg, Iron and Steel Institute, Herbstsitzung 1926.

Für unsere Versuche haben wir eine Serie gebräuchlicher nichtrostender Stähle der martensitischen Gruppe verwendet, im Vergleiche mit Flußeisen, 5%igem Nickelstahl und zwei hochlegierten Spezialstählen. Tabelle 1 enthält ihre chemischen Analysen.

Tabelle 1.

Be- zeich- nung	Zusammensetzung der Stähle									
	$\frac{0}{0}$ C	$\frac{0}{0}$ Si	$\frac{0}{0}$ Mn	$\frac{0}{0}$ P	$\frac{0}{0}$ S	$\frac{0}{0}$ Cr	$\frac{0}{0}$ Ni	$\frac{0}{0}$ Mo	$\frac{0}{0}$ W	
A	0,09	0,02	0,87	0,10	0,038	—	—	—	—	
B	0,14	0,03	0,65	0,09	0,017	—	4,36	—	—	
C	0,14	0,16	0,41	0,09	0,01	14,61	Spuren	—	—	
D	0,47	0,16	0,39	0,05	0,011	16,36	0,06	—	—	
E	0,19	0,22	0,48	0,06	0,037	15,0	1,58	—	—	
F	0,20	0,51	0,54	0,07	0,038	14,62	0,56	—	—	
G	0,31	0,22	0,37	0,06	0,025	18,31	0,1	—	—	
K	0,20	0,28	0,48	0,05	0,025	12,66	0,16	—	—	
L	0,26	0,20	0,38	0,05	0,025	15,58	0,24	—	—	
N	0,34	0,79	0,38	0,04	0,01	14,42	0,14	—	—	
X	0,19	0,64	—	—	—	27,46	59,53	—	—	
Y	—	1,02	0,18	0,08	0,039	17,84	60,56	7,57	0,46	

Um einen Vergleich über die thermischen Behandlung zu ermöglichen, wurde eine Eigenschaft solcher Chromstähle ausgenützt, die unter der Bezeichnung Lufthärtung bekannt ist. Infolge ihrer Zusammensetzung können diese Stähle bereits durch wenig beschleunigte Abkühlung an der Luft gehärtet werden. Wir sind in der Beziehung so vorgegangen, daß wir die einzelnen Probestähle von 825° an, bei welcher Temperatur die Lufthärtung bemerkbar wird, von 25 zu 25° eine bestimmte für alle Proben gleichbleibende Zeit erhitzt haben und sie dann an der Luft erkalten ließen. Die Behandlung wurde durchgeführt bis zu einer Temperatur von 1100°. Dabei haben sich einige sehr interessante Erscheinungen gezeigt. Wenn man die Festigkeitswerte in Funktion der Härtetemperatur aufzeichnet, so kann man feststellen, daß die Dehnungswerte bei steigender Streckgrenze und Bruchfestigkeit in der Gegend von 850 bis 950° ein ausgesprochenes Minimum aufweisen. Bei höheren Temperaturen, über 1000°, tritt noch einmal eine Abnahme der Dehnung ein. Abb. 1a und 1b zeigen solche Kurven. Die strukturellen Änderungen, die durch diese Behandlung auftreten, sind nicht derartig tiefgreifend, daß ein direkter Zusammenhang konstruiert werden könnte. Abb. 2 (S. 1269) zeigt z. B. den Stahl E, der bei 850° und bei 1000° luftgehärtet worden ist. In beiden Fällen ist ein feinkörniges, troostit-sorbit-ähnliches Gefüge festzustellen. In Abb. 3 (S. 1269) sind die Aufnahmen des Stailes G wiedergegeben. Es ist dies ein Stahl mit etwas höherem Chromgehalt (18%). Aus dem Zustandsdiagramm für Chromstähle von Guillet ergibt sich, daß man sich bei dieser Zusammensetzung bereits im Gebiete der sogenannten Doppelkarbidstähle befindet. Die beiden Aufnahmen sind gemacht worden nach Härtung bei 975 und 1100°. Es zeigt sich bei der erstgenannten Härtungstemperatur eine ganz eigenartige Gefügeausbildung, bei der Martensitnadeln in einer austenitähnlichen Grundmasse auftreten. Das Gefüge bei der höheren Härtungstemperatur ist ähnlich demjenigen, das wir oben bei Stahl G bereits festgestellt haben. In Abb. 4 (S. 1269) sind zwei Gefügeaufnahmen des Stailes K wiedergegeben, und zwar nach Härtung bei 900° beim Dehnungsminimum (2%) und bei 1025°, nachdem die Dehnung bereits wieder auf einen höheren Wert angestiegen ist (9,6%). Im ersten Falle haben wir eine typische Martensitausbildung und im zweiten das wie oben schon erwähnte troosto-sorbitische Gefüge.

Die so behandelten Stähle wurden auch zu den Potentialmessungen verwendet. Diese wurden in einer Eisensulfatlösung gegen eine Normalelektrode ausgeführt. Um die Lösung vor Sauerstoffaufnahme während der Messung zu schützen, wurden die Probestäbe in ein Meßgefäß eingeführt, das durch einen eingeschliffenen Stopfen, durch den das Klemmenende des zu messenden Stabes durchgeführt war, verschlossen war. Die Lösung wurde für jede Messung neu hergestellt. Zum Vergleich wurde eine normale Kalomелеktrode verwendet. Der Potentialwert derselben wurde von Zeit zu Zeit durch Messung des Kupferpotentials kontrolliert; die Eisenlösung durch Vergleich mit einem genau bestimmten Flußeisen. Die Untersuchungen von Tammann und Scottier haben gezeigt, daß diese Potentiale eine zeitliche Änderung aufweisen; wir haben daher unsere Messungen bis zum Konstantwerden der Werte durchgeführt und in den nachfolgenden Kurven dementsprechend immer Anfangs- und Endpotential auf  $\epsilon_h$  bezogen aufgezeichnet. Die Werte sind in Funktion der Härtungstemperatur aufgetragen. Im Anschluß an die erwähnten Arbeiten von Tammann und von Benedicks wurden die Messungen in der Art und Weise ausgeführt, daß wir die luftgehärteten Probestäbe fein geschmiegelt haben. In einer ersten Serie von Versuchen, und zwar an je drei Probestäben, sind wir so vorgegangen, daß die Potentiale der angelieferten mit den luftgehärteten Proben verglichen wurden. Das Material war ursprünglich in vergütetem Zustande vorhanden. Nachdem die Proben ein halbes Jahr im Exsikkator aufbewahrt waren, erfolgte eine zweite Messung. Die Stäbe wurden dann im weiteren einer anodischen und kathodischen Polarisation unterworfen im Sinne der Tammannschen Untersuchung. Einige charakteristische Beispiele mögen im folgenden die Ergebnisse erläutern.

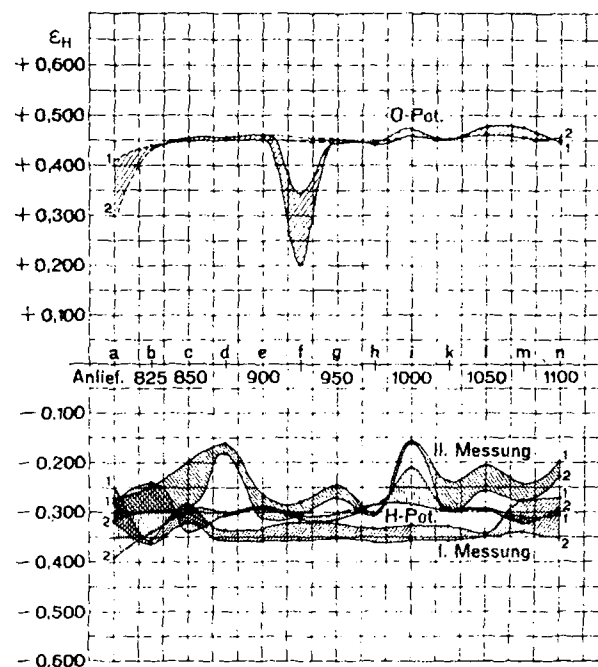


Abb. 5.

In Abb. 5 sind für den Stahl C die gefundenen Werte aufgetragen. Die ersten Werte beziehen sich immer auf den Anlieferungszustand der Stähle, also auf bestimmte Festigkeitswerte vergütet. Bei allen Härtetemperaturen sind die Werte ausgesprochen negativ und haben im Verlaufe der Zeit eher die

Tendenz unedler zu werden, wie aus den Linienzügen für das Anfangs- und Endpotential, die mit 1 und 2 bezeichnet sind, zu ersehen ist. Eine zweite Messung nach halbjährigem Lagern ergab durchweg edlere Werte, die aber auch wieder die Tendenz zum Unedlerwerden zeigen. Des

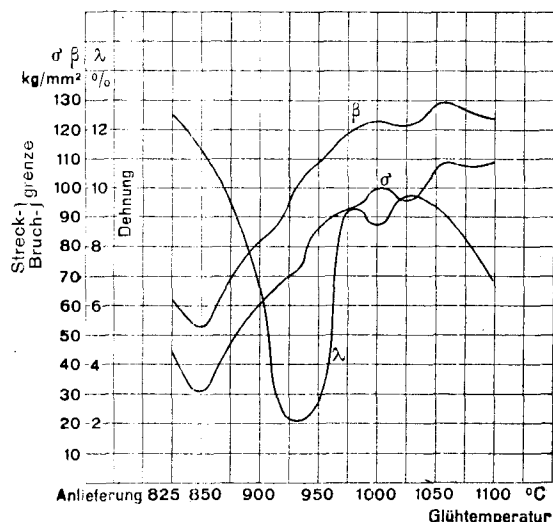


Abb. 1 a.

weiteren ist festzustellen, daß die Potentiale nicht mehr gleichmäßig sind, wie bei der ersten Messung. Durch eine Wasserstoffpolarisation tritt eine Verunedlung ein, und es werden beinahe die ursprünglichen Werte erreicht. Bei der Sauerstoffpolarisation dagegen werden ausgesprochen edle Potentiale erhalten, auch ist keine starke Abhängigkeit von der Zeit festzustellen. Sehr bemerkenswert ist jedoch die Unstabilität des Sauerstoffpotentials bei demjenigen Probestab, der bei 925° luftgehärtet worden ist. Dieser Punkt entspricht genau

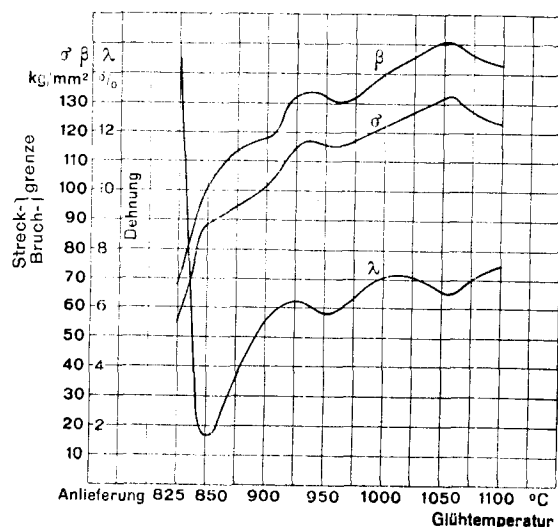


Abb. 1 b.

dem Dehnungsminimum in der Kurve der mechanischen Werte, wie aus dem Vergleich mit Abb. 1a zu ersehen ist.

Das Verhalten des Stahles D, der mehr Kohlenstoff und etwas mehr Chrom enthält, ist in Abb. 6 dargestellt. Die Lufthärtung dieses Stahles ist außerordentlich stark, daher sind auch die Dehnungswerte, die erhalten wurden, sehr unstabil. Die zuerst gemessenen Potentiale sind wiederum ziemlich gleichmäßig, aus-

gesprochen unedel mit einer zeitlichen Tendenz zur weiteren Verunedlung. Nach halbjährigem Lagern der Proben sind die Potentiale der bei höheren Temperaturen gehärteten Stähle wesentlich edler geworden, aber auch außerordentlich unstabil, sogar eine Wasserstoffpolarisation läßt sich kaum mehr durchführen. Auch hier sind wieder starke Schwankungen zu beobachten. Vor allem ist aber bemerkenswert, daß durch diese Behandlung eine Verunedlung des Potentials kaum mehr eintritt. Die Sauerstoffpotentiale ergeben ebenfalls ein sehr unbeständiges Bild. An der gleichen Stelle, wo in der Dehnungskurve ein erstes Minimum auftritt, ist es auch hier wieder anzutreffen. Die Anfangspotentiale sind alle ausgesprochen edel und verhältnismäßig konstant, werden aber mit der Zeit sehr unbeständig und schlagen stellenweise sogar nach negativ über. Bei dem höheren Kohlenstoffgehalt tritt eine sehr starke Lufthärtung ein, die aber scheinbar außerordentlich unstabil ist und

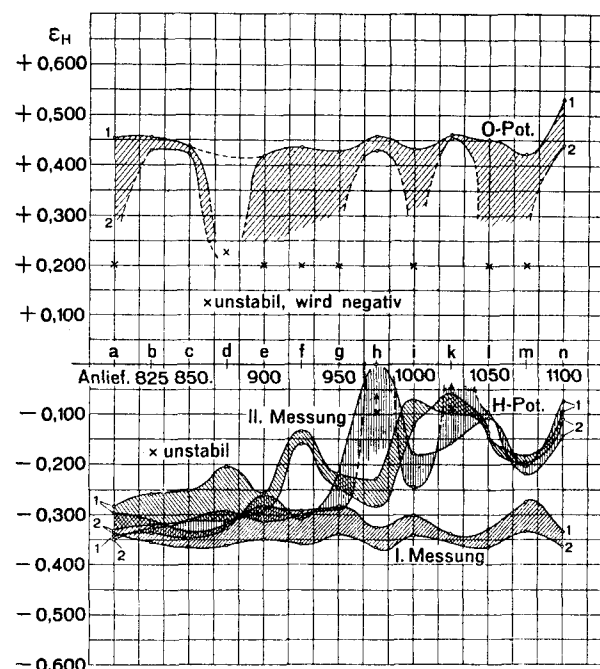


Abb. 6.

offenbar Veränderungen zur Folge hat, die die Sauerstoffpolarisation sehr unbeständig machen. Um den Einfluß des Nickelgehaltes zu verfolgen, können die Ergebnisse der Messungen an den Stählen E und F wiedergegeben werden, wobei der erstere ungefähr den dreifachen Nickelgehalt von F aufweist. In Abb. 7 sind die Resultate der Messungen von E aufgezeichnet. Die ursprünglich gemessenen Potentiale sind wiederum ausgesprochen negativ. Nach einer halbjährigen Lagerung ist eine auch in anderen Fällen beobachtete Veredlung eingetreten, die aber im Laufe der Zeit teilweise zurückgeht. Durch Wasserstoffpolarisation können die Werte der ersten Messung wieder erhalten werden. Die Verunedlung geht also nicht weiter als bis zu den erstmals gemessenen Potentialen. Die Sauerstoffpotentiale sind sehr unbeständig. Auch hier decken sich die Schwankungen wieder mit den unstabilen Teilen der Festigkeitskurven. Durch den Nickelzusatz hat der Stahl sehr stabile Eigenschaften bekommen. Demgegenüber beobachtet man bei niederem Nickelgehalt, wie bei Stahl F, ein sehr unstabiles Verhalten in jeder Beziehung. Die zweite Messung nach einem halben Jahr ergab eine

wesentliche Veredlung. Die Wasserstoffpolarisation ergibt sehr unbeständige Werte. Die Verunreinigung ist jedoch auch in diesem Falle wiederum nicht größer als die Werte der ersten Messung. Die Sauerstoffpotentialkurve hat wiederum bei 850° einen ausgesprochenen Knick, d. h. für die Anfangspotentiale

obachten. — Im Laufe der Zeit tritt sogar bei den bei höheren Temperaturen gehärteten Proben eine weitere Veredlung ein. Durch Wasserstoffpolarisation lassen sich die früheren Werte wieder erhalten, wobei allerdings bei höheren Härtetemperaturen eine starke

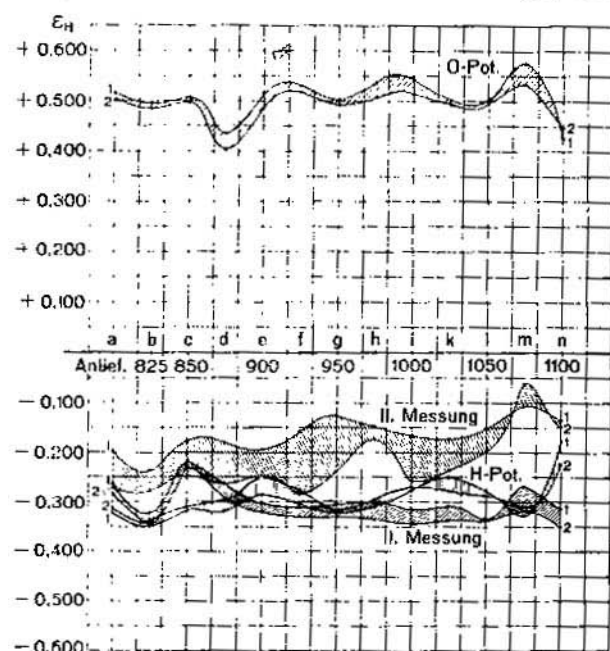


Abb. 7.

eine starke Tendenz zur Verunreinigung, was sich bei den bei höheren Temperaturen gehärteten Proben wiederholt (s. Abb. 8).

Ein weiteres Beispiel soll noch angeführt werden durch Mitteilung der Werte für die Stähle G und K. Wir haben oben schon gesehen, daß bei G infolge seines höheren Chromgehaltes eine interessante Gefügeausbildung zu

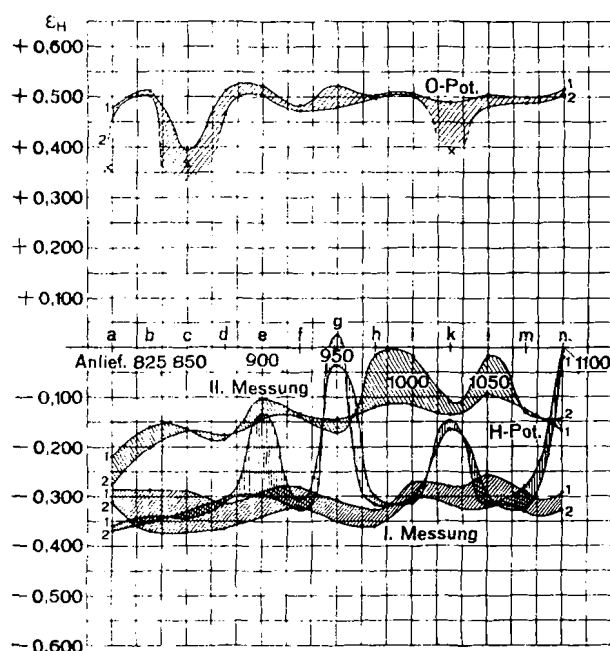


Abb. 8.

beobachten ist. Die Potentiale sind in Abb. 9 zusammengestellt. Die erstgemessenen Werte sind auch hier wieder ausgesprochen negativ. Bei der zweiten Messung ist bei gewissen Proben ein starkes Edlerwerden zu be-

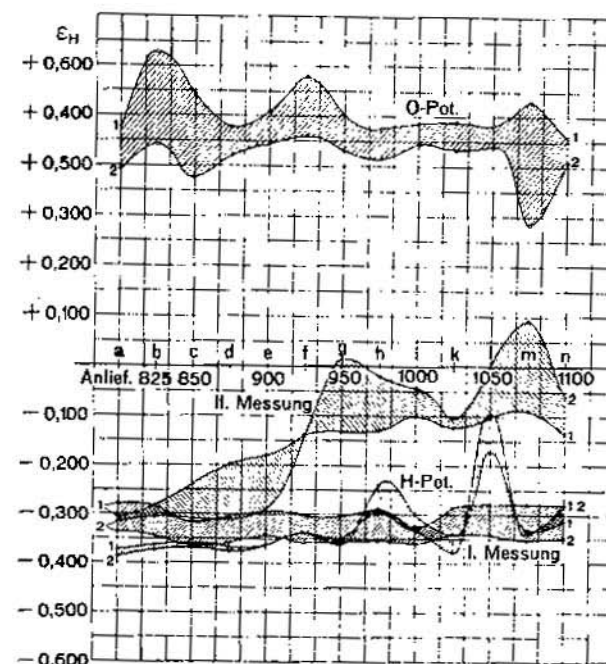


Abb. 9.

Tendenz zum Edlerwerden zu beobachten ist. Die Sauerstoffpotentiale sind sehr stabil. Auch bei diesem höheren Chromgehalt ist also ohne Polarisation noch kein edles Potential festzustellen, dagegen ist eine starke Tendenz zur Veredlung vorhanden und eine außerordentlich stabile Sauerstoffpolarisation festzustellen. Bei

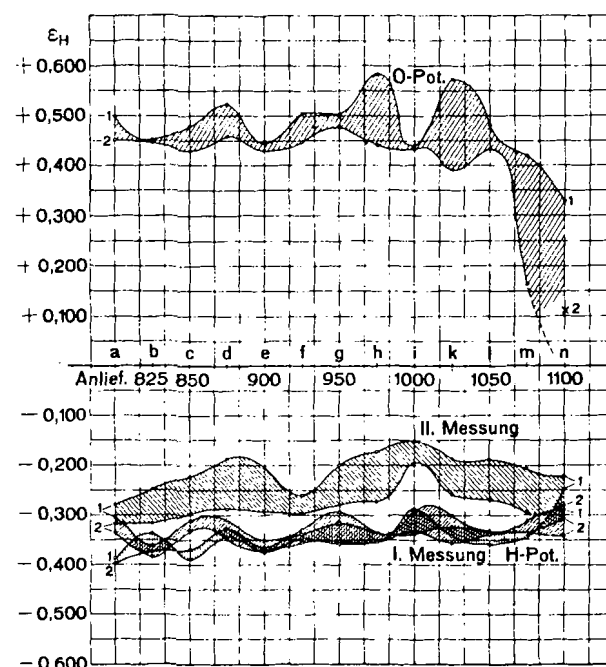


Abb. 10.

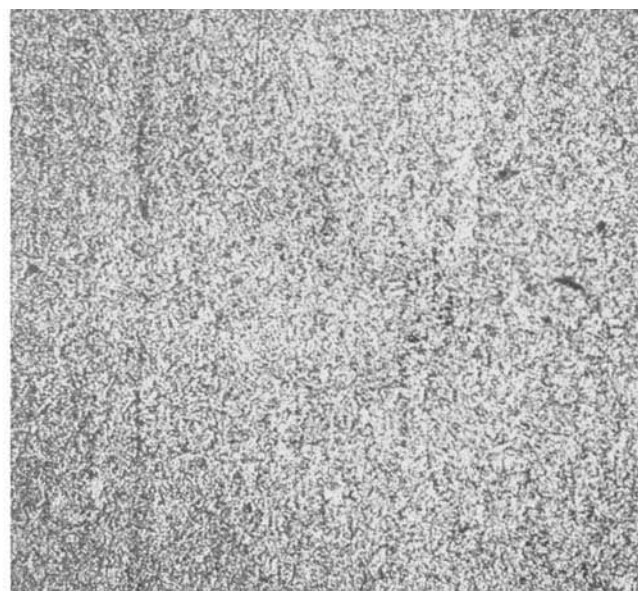
Stahl K mit dem niedrigen Chromgehalt ist die Tendenz, auf edle Werte zu kommen, wesentlich geringer, wie aus Abb. 10 zu ersehen ist. Die Sauerstoffpotentiale der höheren Härtungstemperaturen sind sehr unstabil und neigen zur Verunreinigung.



Abbildung 2.

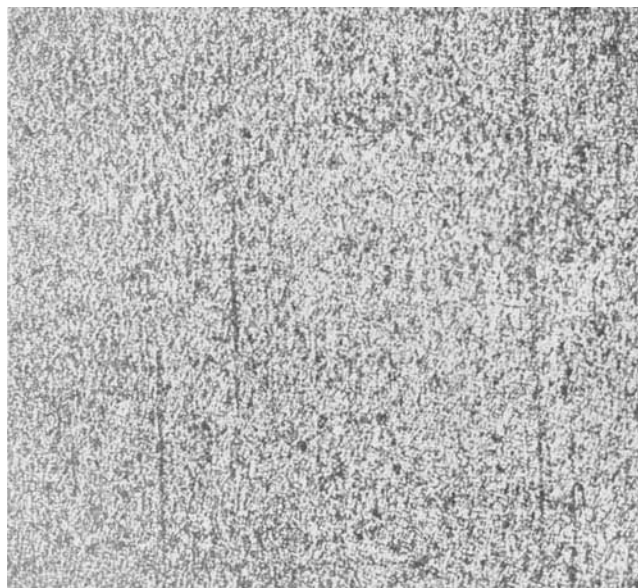


Stahl E, bei 875° gehärtet.



Stahl E, bei 1000° gehärtet.

Abbildung 3.



Stahl G, bei 975° gehärtet.

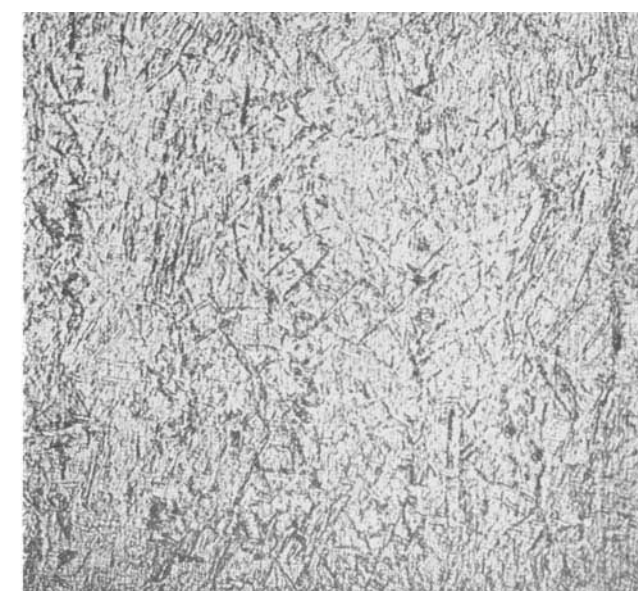


Stahl G, bei 1100° gehärtet.

Abbildung 4.



Stahl K, bei 900° gehärtet.



Stahl K, bei 1025° gehärtet.

Die gleichzeitig untersuchten Proben von Flußeisen, 5%igem Nickelstahl und höher legierten Chromstählen haben bekannte Erscheinungen bestätigt. Sowohl das Flußeisen als der Nickelstahl haben immer ausgesprochen negative Werte, sogar nach Sauerstoffpolarisation, währenddem die höher legierten Chromstähle immer edle Potentiale aufweisen.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich im Gegensatz zur Tammannschen Arbeit folgender neue Gesichtspunkt:

Die Chromstähle mit Chromgehalten von 13–18% haben nach bestimmter Vergütung und nachträglicher Lufthärtung immer ausgesprochen negative Potentiale, lassen sich aber sowohl anodisch als kathodisch polarisieren. Bei Sauerstoffpolarisation werden alle diese Stähle leicht positiv. In gewissen Fällen ist das Sauerstoffpotential nicht mehr beständig, sondern weist noch eine gewisse Tendenz zur Verunedlung auf. Die Behauptung, daß die Chrom-Eisenlegierung bis 20% Chromgehalt immer unedel seien und auch bei Sauerstoffpolarisation ihr unedles Potential beibehalten, kann nicht aufrechterhalten werden.

Strauss hat seinerzeit festgestellt, daß die nicht rostenden Eigenschaften der Chromstähle ihre Ursache in dem durch Chromgehalt bewirkten positiven Potentiale haben. Im Gegensatz dazu müssen wir feststellen, daß diese Legierungen, wie sie in der Technik gebraucht werden, sowohl in vergütetem als in speziell luftgehärtetem Zustande ausgesprochen negative Potentiale aufweisen. Erst durch Sauerstoffpolarisation tritt eine Veredlung ein, die zu positiven Potentialwerten führt. Diese Feststellung ist seinerzeit auch von Benedicks und Sundberg gemacht worden, so daß man annehmen muß, daß Strauss bei seiner Untersuchung Sauerstoffpotentiale gemessen hat, da auch bei unseren Untersuchungen die ursprünglich gemessenen Potentiale derartig unedel sind, daß sogar eine Wasserstoffpolarisation keine weitere Verunedlung mehr bewirkt.

Auf Grund seiner Untersuchung kam Strauss zu der Auffassung, daß für die Passivität der Metalle keine Oxydhautbildung angenommen werden müsse, sondern daß z. B. im Falle der rostfreien Stähle das passive Verhalten durch das edle Potential der Chromlegierung verursacht werden. Demgegenüber konnten wir, wie bereits mitgeteilt, feststellen, daß die Chromstähle mit martensitischer Struktur immer ausgesprochen negative Potentiale besitzen, die allerdings in gewissen instabilen Härtungszuständen eine Tendenz haben, edlere Werte zu erreichen, bei Sauerstoffpolarisation aber ausgesprochen positiv werden. Für die Auffassung über die Passivität dieser Legierung ergibt sich daraus, daß diese gerade durch einen Oxydfilm, der sich bei der Sauerstoffpolarisation bildet, verursacht wird. Der Chromzusatz in den rostfreien Stählen erhöht die Fähigkeit zur Bildung solcher Oxydfilme, deren Beständigkeit durch einen bestimmten Nickelgehalt erhöht werden kann. Nach der Lufthärtung befinden sich die Stähle wahrscheinlich in gewissen Fällen in einem instabilen Zustande, da die Potentiale sehr unbeständig werden können und auch in den Festigkeitswerten Schwankungen zu beobachten sind. Ein höherer Kohlenstoffgehalt erzeugt eine sehr starke Lufthärtung (190 kg/mm<sup>2</sup>). In diesem Falle ist auch das Sauerstoffpotential sehr unbeständig, und es ist eine starke Tendenz zur Verunedlung festzustellen. Eine Wasserstoffpolarisation läßt sich bei den bei höheren Temperaturen gehärteten Proben kaum mehr durchführen. Ein erhöhter Chrom-

gehalt wirkt auch im Sinne der Stabilisierung des Oxydfilmes. Auf Grund der vorliegenden Untersuchung besteht vielleicht die Möglichkeit, gewisse unbeständige Zustände im Gefüge, die mikroskopisch nicht mehr zu erfassen sind, an den stark schwankenden Potentialwerten zu erkennen. Während wir im Anlieferungszustand in allen Fällen übereinstimmende Werte gefunden haben und auch nach längerem Lagern der Proben keine praktisch wichtigen Änderungen festgestellt werden konnten, sind die Schwankungen der Potentiale der bei höheren Temperaturen luftgehärteten Proben zum Teil sehr beträchtlich. Auch muß hier in diesem Zusammenhange der Parallelismus erwähnt werden zwischen dem Dehnungsminimum und dem Minimum in der Sauerstoffpotentialkurve. Diese Zusammenhänge bedürfen noch einer weiteren eingehenden Untersuchung.

Wir müssen unsere Auffassung also folgendermaßen formulieren: der Chromzusatz bewirkt die Passivierung dadurch, daß die Bildung der Oxydhaut außerordentlich erleichtert wird. Damit hängen die mehr oder weniger rostsicheren Eigenschaften der martensitischen Chromstähle zusammen. Die neuesten Untersuchungen von Evans<sup>5)</sup> haben einwandfrei den Beweis erbracht, daß die Passivität ihre Ursache in einer Oxydfilmbildung hat. Es ist ihm auf zwei verschiedenen Wegen gelungen, die Oxydschicht nachzuweisen, nämlich durch anodisches Ablösen der Unterlage sowie durch die von ihm entwickelte Jodidmethode. Bei gewöhnlichem Eisen konnte Evans feststellen, daß bei der Oxydation durch Erwärmen die entstehende Oxydhaut mit der durch Passivieren erhaltenen vollständig identisch ist. Grube<sup>6)</sup> hat neuerdings darauf hingewiesen, daß die Passivität der Metalle bei anodischer Polarisation durch eine Oxydhaut verursacht wird. Auch bei Chrom in alkalischer Lösung ist ein Oxydfilm die Ursache der Passivität. Die Verhältnisse sind jedoch von einer anderen Größenordnung, da die Passivierung viel rascher eintritt. In saurer Lösung handelt es sich bei Chrom nicht um eine Deckschichtenbildung, sondern die Passivität ist in diesem Falle bedingt durch eine chemische Reaktionsträgheit. Schon früher haben Kohlschütter und Stäger<sup>7)</sup> Mitteilungen gemacht über das Verhalten von Eisenanoden in Natronlauge und über das Verhalten von chemisch passiviertem Eisen im Zusammenhang mit kontraktometrischen Messungen. Auch bei diesen Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß sich Oxydfilme auf der Metalloberfläche ausbilden, die eine verschiedene Kontraktionsfähigkeit aufweisen. An chemisch passiviertem Eisen wurde beobachtet, daß es sich bei der Passivierung offenbar um zwei Vorgänge von entgegengesetzter Wirkung handeln müsse, da sowohl Kontraktionen als auch Dilatationen in chemisch passivierten Eisenschichten zu beobachten waren. Die Versuche sind leider nicht mehr weiter fortgeführt worden, so daß eine endgültige Schlußfolgerung nicht gezogen werden kann.

Inwieweit die oben erwähnte Oxydfilmbildung, die die Passivierung der Chromstähle verursacht, abhängig ist vom Gefügebau der Legierung im Sinne der topochemischen Reaktionen, muß erst im weiteren untersucht werden. Gewisse Anhaltspunkte sind in vorliegender Untersuchung gegeben worden. [A. 116.]

<sup>5)</sup> Evans, Journ. chem. Soc. London, 1020, [1927].

<sup>6)</sup> Grube, Vortrag Bunsengesellschaft 1927, Referat Ztschr. angew. Chem., 40, 790, [1927].

<sup>7)</sup> Kohlschütter und Stäger, Helv. Chim. Acta, 4, 821, [1921].