

Über die Korrosion unter Schutzfilmen

4. Mitteilung über die Korrosion schutzfilmbedeckter Metalle¹⁾

Von Dipl.-Ing. J. K. WIRTH, Bad Doberan (Mecklenburg)

Seit der Beobachtung, daß in starke Salpetersäure getauchtes Eisen von der Säure anscheinend nicht angegriffen, also „passiv“ wird, begleitet der Begriff der Passivierung die gesamte Korrosionsforschung, ohne daß es bisher möglich war, eine eindeutige Definition dieses sehr verwickelten und vielfältigen Vorganges zu geben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll nun experimentell geprüft werden, ob und in welcher Weise eine Passivierung des Eisens durch Farbsysteme erfolgt, also durch künstlich aufgetragene Schutzfilme, die aus Pigmenten und Bindemitteln bestehen. Die widerspruchsvollen Angaben der Literatur führen dazu, daß einerseits selbst ernste Forscher die Bedeutung einer passivierenden Wirkung durch Farbfilme in Zweifel zu ziehen geneigt waren²⁾, andererseits aber die Reklame sich dieses Begriffes mit um so größerem Eifer bemächtigte, wodurch der Inhalt des an und für sich schon nicht scharf genug umrissenen Begriffes noch unbestimmter wurde.

Es ist klar, daß der Sitz der Wirkung, falls ein aufgetragener Farbfilm das darunterliegende Eisen tatsächlich passivieren sollte, nur in der Grenzfläche Eisen/Farbfilmm gesucht werden kann.

Auf Grund der letzten Arbeiten¹⁾ muß man sich den Korrosionsbeginn des Eisens unter einem intakten Farbfilmm, also bei noch intakter Grenzfläche, wie folgt, vorstellen. Das Eisen besteht bekanntlich aus unzähligen ineinander gewachsenen, teils elektrochemisch unedlen (Ferritkristalle), teils edlen (Graphit- und Eisencarbidkristalle) Gefügeteilchen. Sobald ein Elektrolyt, also Leitungswasser, Seewasser oder eine Tauschicht auf eine ungeschützte Eisenfläche einwirkt, entstehen ungezählte kurzgeschlossene Lokalelemente, deren Wirkung man schematisch nach Abb. 1 darzustellen pflegt. Die Pfeile deuten die Richtung der Wasserstoffionen an: die Ionen können also ungehindert von den edlen Gefügeteilchen hinüberwechseln. Wenn aber das Eisen von einem Farbfilmm mit intakter Grenzfläche bedeckt ist, müssen die wandernden Ionen die Grenzfläche, wie Abb. 2 andeutet, zweimal durchstoßen, bevor sie entladen werden. Hieraus folgt, daß das Zustandekommen des Stromflusses von der Überwindung, und seine Stärke von dem Ohmschen Widerstand der Grenzfläche abhängig ist. Zu berück-

sichtigen ist dabei noch, daß die Grenzfläche Eisen/Farbfilmm über den unedlen Gefügeteilchen nur oxydischer Natur sein kann, während über den edlen Gefügeteilchen die Anwesenheit einer Art von Wasserstoffhaut angenommen werden muß³⁾. Man sieht: Der Ohmsche Widerstand der Grenzfläche ist maßgebend an der Hemmung der korrodierenden Lokalströme des Eisens beteiligt und bildet einen der Maßstäbe für die Schutzwirkung, die ein Farbfilmm auf das Eisen ausübt. Wie die Grenzfläche experimentell erfaßt wird, wurde bereits früher gezeigt⁴⁾. Selbstverständlich ist außer der Grenzfläche auch die eigentliche Masse des Farbfilmms beim Schutzbereich keineswegs bedeutungslos, denn sie übernimmt die Aufgabe, die äußerst dünne und verletzliche Grenzfläche vor mechanischen Verletzungen zu bewahren. Völlig „wasserdicht“ ist der Farbfilmm niemals. Selbst die dichtesten natürlichen und künstlichen Filmbildner nehmen Wasser auf⁵⁾ und lassen den Elektrolyten in kurzer Zeit, meistens schon nach wenigen Stunden, bis zur Grenzfläche Eisen/Farbfilmm vordringen, wie durch elektrische Messungen leicht nachgewiesen werden konnte.

Wie die Ohmschen Widerstände der Grenzflächen einerseits und die der eigentlichen Farbfilmme andererseits gemessen werden, wurde bereits früher¹⁾ gezeigt. Nach den erhaltenen Zeitwiderstandskurven betragen die Grenzflächenwiderstände am ersten Korrosionstag regelmäßig viele, oft Hunderte von Mio. Ω , sinken aber schon nach wenigen Tagen nicht selten auf weniger als 1 Mio. Ω herab. Die Ohmschen Widerstände der Farbfilmme sind wiederum sehr verschieden, je nachdem, ob hydrophile Filmbildner, wie Leinöl, oder hydrophobe, wie Standöl, Chlorkautschuk, Polyvinylchlorid, Benzylcellulose oder dgl. als Träger der Pigmentfarben gewählt wurden. Stets aber sind sie langsamerem oder schnellerem Verfall unterworfen. Wenn die Ohmschen Widerstände der Farbfilmme sehr hoch sind, können sie meßtechnisch diejenigen der Grenzflächen dermaßen verdecken, daß letztere nicht mehr ohne weiteres erfaßt werden können. Aus diesem Grunde wurden die folgenden Versuche mit Leinölfirnis als Filmbildner durchgeführt, um das Verhalten der Grenzflächen möglichst deutlich beobachten zu können.

Bei den bisherigen Arbeiten wurden die Ohmschen Widerstände der Grenzflächen mit W_1 und diejenigen der Farbfilmme mit W_2 bezeichnet. Diese Bezeichnungsweise soll auch diesmal beibehalten werden. Die W_1 - bzw. W_2 -Kurven zeigen somit den zeitbedingten Verlauf der Ohmschen Widerstände, und ihr Ansteigen, Verharren oder Verfall bildet charakteristische Merkmale der verschiedenen Farbsysteme. Nachdem die bisherigen Versuche die maßgebliche Rolle der Grenzflächen beim Korrosionsschutz gezeigt haben, soll jetzt der Versuch unternommen werden, das Verhalten der Grenzflächen bei solchen Farben kennenzulernen, die man als „aktiv“ oder „passivierend“ zu bezeichnen pflegt. Für diesen Zweck wurden Farbüberzüge aus Leinölfirnis und Pigmentfarben, wie Zinkweiß (Rotsiegel), Zinkchromat und Bleimennige, hergestellt, ferner aus einem NPB-Präparat⁶⁾, das diesmal nicht, wie nach dem letzten Bericht, auf Titanoxyd gefällt⁷⁾, sondern mit Zinkweiß durch einfaches Verreiben kombiniert wurde. Auch eine aus dem Handel bezogene ammoniakbeladene Aktivkohle wurde untersucht. Als Verdünnungsmittel wurde Sangajol benutzt, da Terpentinöl die korrosionsschützende Wirkung herabsetzen pflegt. Wie bisher wurden auch diesmal den doppelten Ölzahlen entsprechende Mengen an Leinölfirnis angewandt, u. zw., um Vergleichswerte zu erhalten von derselben Leinölsorte wie früher. Es wurden jeweils drei Anstriche übereinander geschichtet, als Elektrolyt diente hiesiges Leitungswasser. Die edle Gegenelektrode war bei allen Versuchen blankes Silberblech.

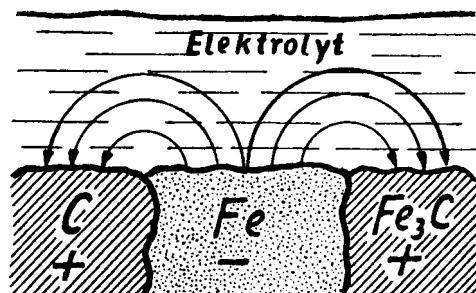


Abb. 1. Schematische Darstellung der Korrosion einer blanken Eisenfläche in Gegenwart von Feuchtigkeit.

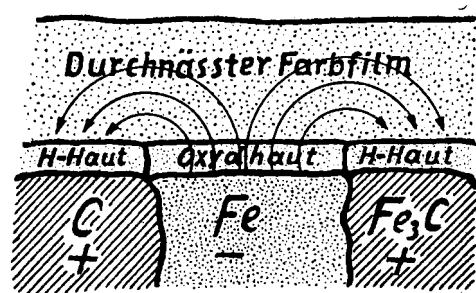


Abb. 2. Schematische Darstellung der Korrosion einer farbfilmbedeckten Eisenfläche in Gegenwart von Feuchtigkeit.

von der Überwindung, und seine Stärke von dem Ohmschen Widerstand der Grenzfläche abhängig ist. Zu berück-

¹⁾ Letzte Mitteilung: Wirth, Korros. u. Metallschutz 18, 331 [1940].
²⁾ Wagner, ebenda S. 329.

³⁾ Wirth, Korros. u. Metallschutz 18, 69 [1940].
⁴⁾ Schröder, Kunststoffe 29, 44 [1939].
⁵⁾ NPB = nitrophthalsäures Barium, vgl. DRP. 708835.

Um ein möglichst umfassendes Bild von den inneren Vorgängen zu gewinnen, wurden außer den W_1 - und W_2 -Werten auch die Stromdichten, also die J-Werte, ferner die Elektromotorischen Kräfte (EMK) beobachtet. Der besseren Übersicht halber wurden die J-Kurven jeweils in dieselben Kurventafeln eingetragen wie die zugehörigen W-Werte,

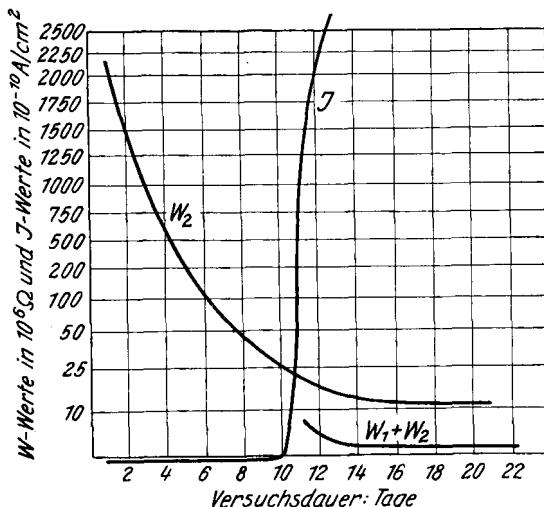


Abb. 3. Zinkweiß-Leinöl-Film.

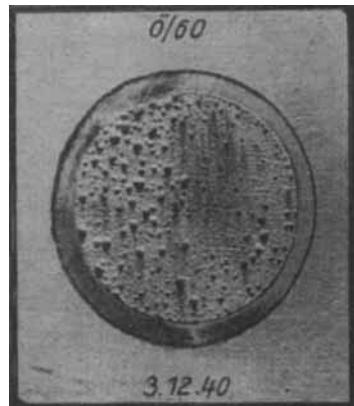


Abb. 4. Zinkweißfilm.

was nur dadurch möglich war, daß die Einteilung der Ordinatenachse sowohl die W-Werte in $10^6 \Omega$ als auch die J-Werte in $10^{-10} A/cm^2$ anzeigt. Der Vollständigkeit halber wurden auch Potentialmessungen in den arbeitenden Lokalelementmodellen durchgeführt, doch soll auf sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen werden, da die Potentiale im Gegensatz zu den W-, J- und EMK-Werten wenig charakteristisch waren. Bei günstigen W_1 -Kurven lagen sie stets hoch bis sehr hoch, beim Verfall dieser Kurven sanken sie mehr oder weniger nachhinkend, wie nicht anders zu erwarten war. Die feinen Differenzierungen, wie sie bei den drei anderen Werten zu beobachten waren, fehlten bei den Potentialen vollständig.

Von den geprüften Pigmenten gilt das Zinkweiß als eine verhältnismäßig wenig „aktive“ Farbe. Die gefundenen elektrischen Werte zeigen sehr starke und z. T. sogar widersinnig erscheinende Unregelmäßigkeiten (Abb. 3).

So verläuft die Ionendurchschlupf-⁽⁶⁾ bzw. Zeitstromdichtekurve J während der ersten 10 Tage unterhalb der Abscissenachse, was so viel bedeuten soll, daß während dieser Zeit der Strom im Lokalelementmodell in umgekehrter Richtung fließt, d. h. das filmbedeckte Eisen die Kathode und die Edelmetall-Gegenelektrode die Anode bildet. Demnach wäre das filmbedeckte Eisen edler als die Edelmetall-Gegenelektrode, eine Annahme, die offenbar widersinnig sein muß, da der Kurvenverlauf selbst bei Verwendung von Platin als Gegenelektrode ähnlich bleibt. Die einzige ungezwungene Deutung ist, daß der elektrochemische Lösungsdruck des Eisens während der ersten 10 Tage aus irgendeinem Grunde ausgeschaltet bleibt und der beobachtete geringfügige Strom aus andersartigen Quellen gespeist wird. An solchen Quellen fehlt es nicht: stets vorhandene Konzentrationsunterschiede des Sauerstoffs an den beiden Elektroden, ferner Oxydations-Reduktionsprozesse im Farbfilm, zumal die vorhandenen Trockenstoffe solche Oxydationsprozesse begünstigen, müssen stets mit Stromerzeugung einherlaufen. Es wird zu prüfen sein, wie diese Deutung mit den anderen beobachteten Merkmalen im Einklang steht. Zunächst soll noch der weitere Verlauf der J-Kurve verfolgt werden. Sie richtet sich gegen den

10. Tag plötzlich auf und erreicht sogleich danach ganz extreme Werte. Der bis dahin abgebremste Lösungsdruck des Eisens hat also plötzlich eingesetzt und gelangt nahezu ungehemmt zur Auswirkung. Nun entsteht die Frage, ob dieser plötzliche Umschlag der J-Kurve nur ein Zufallsergebnis oder eine charakteristische Eigenschaft der Zinkweiß-Leinöl-Anreibungen ist,

Zahlreiche Messungen mit den verschiedenen Zinkweiß- und Zinkoxydsorten zeigten, daß es sich hierbei um eine durchaus charakteristische Eigenschaft handelt; im Zeitpunkt der Aufrichtung können allerdings Unterschiede bestehen, bei manchen Zinkweiß- und namentlich Farbenzinkoxydsorten erfolgt sie schon am 2. oder 3. Tag, kann sich aber mehr oder weniger verzögern. Sie tritt aber stets mit der gleichen Plötzlichkeit und Gewalt ein.

Im Einklang mit der J-Kurve stehen die laufend mitgemessenen EMK-Werte. Neun Tage, also bis zur Stromumkehrung, wurde die niedrige und nahezu konstante EMK von 0,090 V beobachtet, wobei, wie erwähnt, das filmbedeckte Eisen die Kathode, das Edelmetall die Anode bildete. Etwa am 10. Tag überschritt die EMK den Nullwert, um auf den hohen Wert von 0,440 V emporzu-

schnellen, wobei das filmbedeckte Eisen nunmehr zur Anode und das Edelmetall zur Kathode wurde. Etwa in dieser Höhe verblieb jetzt die EMK, die Schwankungen waren geringfügig. Dieser Befund unterstützt die vorhin versuchte Erklärung, wonach der elektrochemische Lösungsdruck des Eisens in den ersten neun Tagen als ausgeschaltet betrachtet wurde. Dieses Niederhalten des Lösungsdruckes kann aber nur von einer anfänglich dichten und undurchlässigen Grenzfläche Eisen/Farbfilm herrühren. Erst wenn diese Grenzfläche den Beanspruchungen nicht mehr standhält und bricht, wird der Lösungsdruck des Eisens wieder frei und kann die Stromumkehrung, ferner der plötzliche Ansteigen der EMK- und J-Werte einsetzen.

Daß derart einschneidende Wirkungen am Probekörper schon äußerlich bemerkbar werden müssen, war von vornherein anzunehmen. Abb. 4 läßt deutlich erkennen, daß der Farbfilm seine Schutzfähigkeit tatsächlich völlig eingebüßt hatte. Die aus den zahlreichen aufgeplatzten Quellungsblasen herausgetretenen braunen Rostausflüsse zeigen einwandfrei, daß die vorher noch dichte Grenzfläche durch die Zerquellung des Farbfilmes selber der Zerstörung anheimfiel.

Nach diesen Ausführungen sind die auf Abb. 3 sichtbaren Unregelmäßigkeiten der W-Werte nicht mehr überraschend.

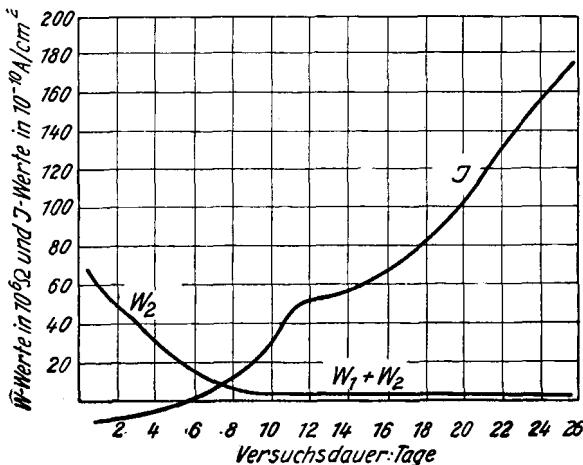


Abb. 5. Zinkchromatfilm.

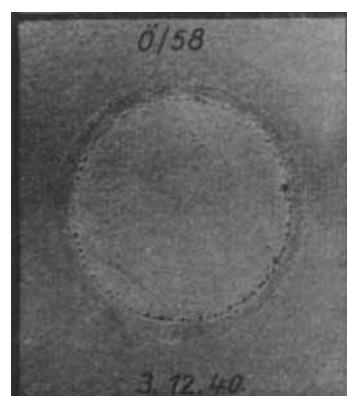


Abb. 6. Zinkchromatfilm.

Es liegt in der Natur der Sache, daß die W_1 - bzw. $W_1 + W_2$ -Werte erst von dem Augenblick an gemessen werden können, wo der Strom vom Lösungsdruck des Eisens herrührt, der Strom also die Grenzfläche durchdringen muß. Ebenso klar ist, daß die Messbarkeit dieser Werte im Augenblick aufhört, wo die Grenzfläche ihre Kontinuität verloren hat,

d. h. zerstört oder durchbrochen ist. Daher kommt der offenbar widersinnige Verlauf der $W_1 + W_2$ - bzw. W_2 -Kurve auf Abb. 3. Daß die $W_1 + W_2$ -Kurve, die den zusammengefaßten Widerstand der Grenzfläche und des Farbfilm wiedergibt, nicht tiefer liegen kann als die W_2 -Kurve, die nur den Widerstand des Farbfilm anzeigt, ist selbstverständlich. In Fällen also, in denen der Verlauf der J-Kurve und die Entwicklung der elektromotorischen Kräfte anzeigen, daß der Lösungsdruck des Eisens zunächst ausgeschaltet ist (d. h. das filmbedeckte Eisen edler als die Edelmetall-Gegenelektrode ist), der Farbfilm und die Grenzfläche aber sogleich nach der Stromumkehrung durchbrochen werden, muß man auf die Heranziehung der W-Werte verzichten und sich auf die Beobachtung und Auswertung der J-Kurve und der EMK-Entwicklung beschränken.

Diese beiden Wertegruppen besagen also im vorliegenden Fall, daß Zinkweiß und die Farbenzinkoxyde in Verbindung mit Leinöl von Haus aus sehr stark „aktive“ Pigmente sind, solange das Eisen nur gelegentlich und für kurze Zeit der Nässe ausgesetzt ist. Die „passivierende“, d. h. grenzflächenbildende und erhaltende Kraft dieser Farben bricht indes schnell zusammen, sobald die Feuchtigkeit dauernd einwirken kann. Der elektrochemische Befund stimmt so mit den praktischen Erfahrungen überein.

Dem **Zinkchromat** wird i. allg. eine wesentlich höhere „aktive“ Wirkung zugeschrieben als dem Zinkoxyd. Es soll nun geprüft werden, ob und inwiefern diese Annahme durch den elektrochemischen Befund gestützt wird. Die zugehörigen Kurven sind aus Abb. 5 ersichtlich.

Die J-Kurve beginnt ebenfalls unterhalb der Abscissenachse, nur wesentlich tiefer, verweilt aber kürzere Zeit in dieser Lage. Während sie bei Zinkweiß etwa 10 Tage lang etwa bei $1 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ verharrt, beginnt sie bei Zinkchromat etwa bei $6,5 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, um innerhalb von 6 Tagen dem Nullwert entgegenzusteuern. Das filmbedeckte Eisen erscheint also anfangs noch edler als zuvor und bildet etwa $5\frac{1}{2}$ Tage lang die Kathode. Nach der Stromumkehrung steigt die J-Kurve unaufhaltsam weiter, doch nicht so steil und plötzlich wie bei Zinkweiß, und bleibt in ihrer Höhe reichlich um eine Zehnerpotenz zurück.

Im Einklang hiermit betrug am Ende des ersten Versuchstages die EMK nur 0,060 V, sank langsam, bis am 6. Tag der Nullwert erreicht wurde, um nunmehr, nach erfolgter Strom-

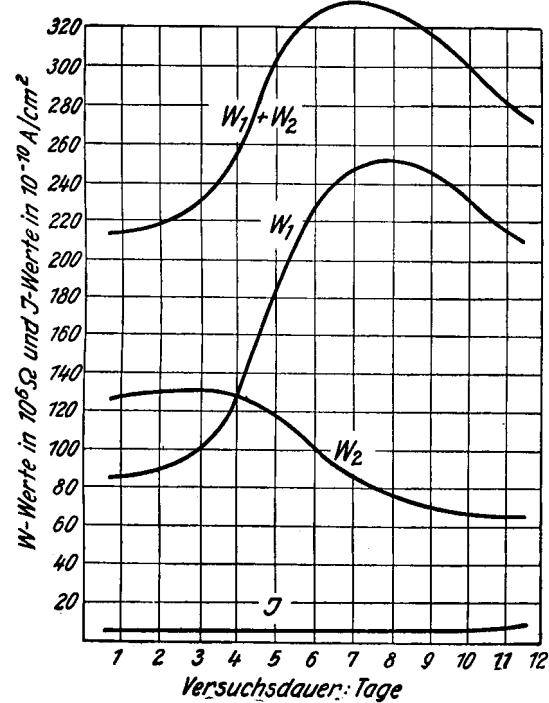


Abb. 7. Ammoniakbeladene Aktivkohle.

umkehrung, am 8. Tag 0,004 V, am 26. Tag 0,050 V zu erreichen.

Die W-Werte sind auch bei Zinkchromat sehr mäßig. Die W_2 -Kurve setzte am ersten Tag um mehr als eine Zehnerpotenz tiefer ein als bei Zinkweiß und beträgt am Ende des 26. Versuchstages nur noch etwa $3 \text{ M} \Omega$. Die $W_1 + W_2$ -

Kurve kann erst, wie bereits ausgeführt, nach der Stromumkehrung, also etwa vom 7. Tag an, ermittelt werden und fällt gleich von diesem Tage an, von kleinen Streuungen der Meßzahlen abgesehen, mit der W_2 -Kurve zusammen. Die rechnerisch erhaltenen W_1 -Werte betragen somit Null, d. h. es muß angenommen werden, daß die Grenzfläche an mehreren Stellen durchbrochen wurde. Wenn man die photographische Wiedergabe des Probekörpers (Abb. 6) betrachtet, findet man diese Annahme bestätigt. Der Farbfilm zeigt, insbes. rund um den inneren Dichtungsrand, Quellungsblasen und kleine Rostdurchbrüche, wenn auch bei weitem nicht in dem Maße wie beim Zinkweißfilm.

Das elektrochemische Gesamtbild besagt also, daß dem Zinkchromat unbedingt eine erhebliche „aktive“ Kraft innerwohnt; das vom Farbfilm bedeckte Eisen wird anfangs sehr stark, stärker als vom Zinkweißfilm, „veredelt“. Doch bricht diese „veredelnde“ Kraft nach Aussage der J-Kurve unter dem Dauereinfluß der Feuchtigkeit binnen wenigen Tagen zusammen, und der Grund dieses Zusammenbruchs muß, nach der tiefen Lage und dem schnellen Verfall der W_2 -Kurve zu urteilen, in der anfälligen Beschaffenheit des Farbfilm selber liegen. Der Film ist nicht robust genug, um die Grenzfläche vor Beschädigungen zu bewahren. Die selbst nach der Stromumkehrung auffallend kleinen EMK besagen indes, daß die „passivierende“ Wirkung des Pigmentes immerhin noch lange nachwirkt, und hierauf ist es zurückzuführen, daß die Rostdurchbrüche und die Steigung der J-Kurve weitaus mäßigster sind als beim Zinkweißfilm. Der Befund führt also auch in diesem Fall zu einer Prognose, die mit den praktischen Erfahrungen übereinstimmt.

Wesentlich anders ist das elektrochemische Bild der **ammoniakbeladenen Aktivkohle**. Wie Abb. 7 zeigt, setzt die J-Kurve nicht unterhalb, sondern oberhalb der Abscissenachse ein und verharrt sehr stabil in dieser Lage bei niedrigen Werten und geringer Steigungsneigung. Somit bildet das filmbedeckte Eisen von Anfang an die Anode, der Lösungsdruck des Eisens kann sich daher vom ersten Augenblick an auswirken. Im Einklang hiermit waren die gefundenen EMK wesentlich höher als bei den Zinkweiß- und Zinkchromatfilmen; sie betrugen am Ende des ersten Tages 0,140 V und am Ende des 11. Tages 0,280 V. Die geprüfte ammoniakbeladene Aktivkohle kann also nicht in dem Sinne wie Zinkweiß oder Zinkchromat als „aktiv“ bezeichnet werden, da sie ja nicht imstande war, den Lösungsdruck des Eisens tagelang abzubremsen, es vielmehr von Anfang an zuläßt, daß Eisenionen in Lösung gingen. Der Verlauf der J- und W-Kurven zeigt indes, daß es verfehlt wäre, hieraus den Schluß zu ziehen, die ammoniakbeladene Aktivkohle gäbe weniger günstige Schutzfilme als die beiden vorerwähnten Pigmente. Schon die nahezu konstante und sehr tiefe Lage der J-Kurve, die während der ersten 10 Tage etwa bei $6 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ blieb, um erst von da an ganz langsam, kaum merklich, anzusteigen, zeigt, daß zwar

Eisenionen in Lösung gingen, aber dieses Inlösungsgehen durch irgendeinen Einfluß sehr erheblich gebremst wurde. Wo der Sitz der Bremswirkung zu suchen ist, zeigt der Verlauf der W_1 -Kurve. Nach ihm steigt der Ohmsche Widerstand der Grenzfläche bis zum 6.—7. Tag auf den sehr stattlichen Wert von etwa 250 Mio. Ω , um von da an langsam wieder herabzusinken. Auch die W_2 -Kurve liegt weit günstiger als bei Zinkchromat oder Zinkweiß, woraus man auf eine dichte und widerstandsfähige Beschaffenheit des Farbfilm schließen muß. Leider war ein einwandfreier Vergleich dieses Farbfilm mit den vorerwähnten aus dem Grunde nicht möglich, weil das Pigment nicht mit Leinöl, sondern mit einem Spezialfarnis (nach Angabe der Herstellerin) angerieben war, so daß man nicht feststellen konnte,



Abb. 8.
Ammoniakbeladener
Aktivkohlefilm.

inwieweit die W_1 - und W_2 -Werte von der Beschaffenheit des Bindemittels beeinflußt waren. Beobachtungsgemäß lassen schon kleine Standöl- oder Alkydharz zusätze die W_2 -Kurven wesentlich, u. U. um eine Zehnerpotenz, höher verlaufen, wodurch selbstverständlich auch die Lage der W_1 -Kurven erheblich beeinflußt wird. Einwandfreie Ver-

gleichswerte wird man daher erst bei Wiederholung des Versuches mit Leinölfirnis erhalten können. Abb. 8 zeigt die der günstigen W_2 -Kurve entsprechende glatte und blasenfreie Beschaffenheit des Farbfilm.

Der großen Bedeutung wegen wurden mehrere vergleichende Versuche mit Bleimennige durchgeführt. Abb. 9,

Der Gegensatz verschwindet indes sogleich, wenn man den Verlauf der W -Kurven beobachtet. Bei Betrachtung der W_1 -Kurven stellt man fest, daß der Grenzflächenwiderstand bei frisch angesetzter Bleimennige-Schwerspat-Anreibung weit- aus höher liegt als bei spatzfreier Mischung, und auch die W_2 -Kurven stehen mit diesem Befund im Einklang. Diese drei

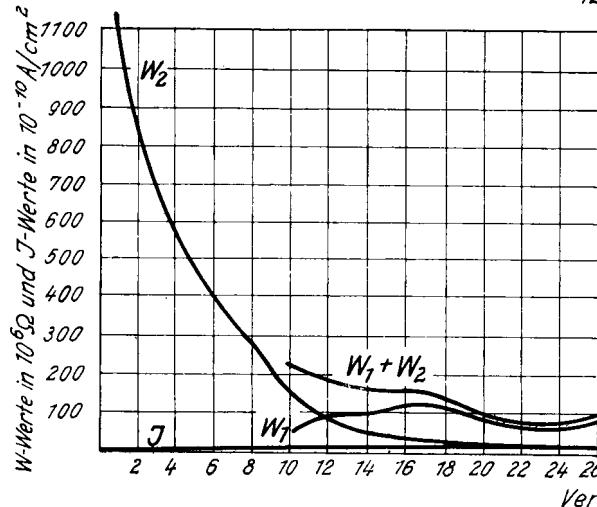


Abb. 9. Frisch zubereitete Leinöl-Bleimennige ohne Schwerspat.

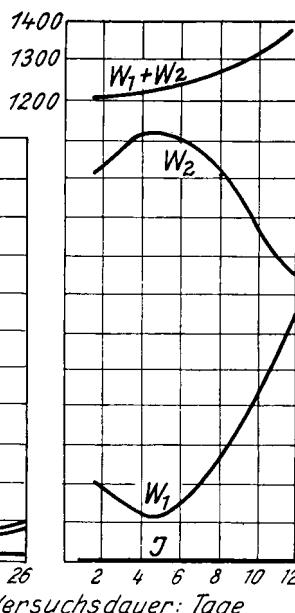


Abb. 10. Frisch zubereitete Leinöl-Bleimennige mit 40% Schwerspat.

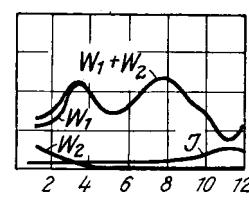


Abb. 11. Mehrere Monate alte Leinöl-Bleimennige mit 40% Schwerspat.

10 u. 11 zeigen die zugehörigen Kurven, u. zw. der besseren Übersicht halber im gleichen Maßstab. Abb. 9 zeigt die Kurve einer frisch zubereiteten Leinöl-Bleimennige-Anreibung ohne Schwerspatzusatz; Abb. 10 ebenfalls die einer frisch zubereiteten Anreibung mit Schwerspatzusatz; Abb. 11 endlich die einer mehrere Monate alten, schon eingedickten, mit Terpentinölzusatz wieder verdünnten Anreibung, ebenfalls mit 40% Schwerspatzusatz. Die letzte Abbildung wurde einer früheren Mitteilung¹⁾ entnommen und durch Eintragung der J -Kurve ergänzt.

Allen drei Proben gemein ist die tiefe Lage der J -Kurve. Unterschiede sind immerhin da, bei Abb. 9 steigen die J -Werte bis auf etwa $6 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, bei Abb. 10 sind sie gerade noch meßbar und betragen etwa $1 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, während bei Abb. 11 die Stromdichte am 11. Tag $49 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ erreicht, um nachher wieder etwas herabzusinken. Nach diesem Befund erscheint die Schwerspat enthaltende frische Anreibung als die günstigste und die gealterte Anreibung als die ungünstigste. Bemerkenswert bei den J -Kurven ist ferner die Tatsache, daß sie bei allen drei Proben oberhalb der Abszissenachse verlaufen, das filmbedeckte Eisen also stets die Anode, die Lösungselektrode bildet. Der Lösungsdruck des Eisens kann sich somit, wenn auch stark gebremst, auswirken, und die Grenzfläche muß dementsprechend als ionendurchlässig angesehen werden. Eine „Passivierung“ des Eisens in dem Sinne, wie dies bei Zinkweiß und Zinkchromat beobachtet wurde, wo das filmbedeckte Eisen tagelang kathodisch war, trat also nicht ein.

Die elektromotorischen Kräfte waren, im Gegensatz zu den J -Werten, bei der reinen, unvermischten Bleimennige-anreibung am schwächsten, wo sie schwankend zwischen 0,030 und 0,100 V lagen. Bei der frisch angesetzten Schwerspatmennige wurden mittlere Werte (sehr stetig zwischen 0,120 und 0,140 V), und bei der gealterten Schwerspatmennige hohe und sehr schwankende Werte (0,150 bis 0,450 V) beobachtet. Sowohl die J - als auch die EMK-Werte deuten somit darauf hin, daß das lange Lagern einer Leinöl-Bleimennige-Mischung für die Schutzfähigkeit ungünstig sein muß, während bezüglich der Frage, ob ein Spatzusatz günstig oder ungünstig einwirkt, die J - und EMK-Werte im Gegensatz zueinander stehen.

Vergleichsversuche sind nun ganz besonders lehrreich, weil sie das Zusammen- bzw. Gegeneinanderwirken der einzelnen elektrochemischen Ursachen beim Korrosions- und Schutzvorgang sehr deutlich zeigen. Sie lassen das elektrochemische Geschehen wie folgt rekonstruieren. Die tiefste Ursache der Korrosion, der Lösungsdruck des Eisens, also auch die EMK, ist bei der frischen Mennigeanreibung am geringsten. Wie jedoch die W_2 -Kurve zeigt, wird der spatzfreie Farbfilm unter der Dauerwirkung von Feuchtigkeit stark ionendurchlässig, sperrt die Grenzfläche verhältnismäßig unvollkommen ab, zwingt daher die Grenzfläche, sich „selbst zu beschützen“. Nun ist aber die grenzflächenbildende Kraft der Bleimennige offenbar nicht übermäßig groß, nicht so groß wie bei Zinkchromat und Zinkweiß, was man daraus entnehmen kann, daß die J -Kurve nicht unterhalb, sondern oberhalb der Abszissenlinie einsetzt. Daher kann sich die Grenzfläche beim spatzfreien Farbfilm nicht ungestört entwickeln, und die entsprechende W_1 -Kurve auf Abb. 9 bleibt in mäßiger Höhe bestehen. Ganz anders bei der frisch angesetzten spatzhaltigen Anreibung! Zwar setzt die W_1 -Kurve auch hier in mäßiger Höhe ein, sinkt sogar etwas am Anfang, aber die W_2 -Kurve liegt derart hoch, daß die Grenzfläche sich unter dem Schutz des äußerst ionendichten Farbfilm ungestört entwickeln kann. Der Schwerspatzusatz ist somit aus dem Grunde als günstig anzusehen, weil dadurch die W_2 -Kurve günstig beeinflußt wird. Bei der gealterten Mennige-Spatanreibung nach Abb. 11 liegt die W_2 -Kurve, jedenfalls zufolge oxydativen Abbaues der Ölbestandteile, sehr tief, wesentlich tiefer als bei den frisch angesetzten Anreibungen, und dementsprechend zeigt die W_1 -Kurve ebenso wie die EMK schwankende und verhältnismäßig ungünstige Werte. — Es sei noch bemerkt, daß bei Abb. 9 die W_1 und $W_1 + W_2$ -Kurven aus dem Grunde erst vom 10. Tag an eingetragen wurden, weil die bis dahin sehr niedrigen EMK- und J -Werte die Ablesung und Errechnung zu unsicher machten.

Als letztes Beispiel soll eine NPB-Zinkweiß-Kombination herangezogen werden. Wenn auch das Produkt für die allgemeine Verwendung noch nicht ganz reif ist, sind seine elektrochemischen Merkmale derart eigenartig und aufschlußreich, daß auf eine kurze Schilderung nicht verzichtet werden kann. Die Kombination wurde, wie bereits

angedeutet, nicht wie die im letzten Bericht beschriebene NPB-Titandioxydkombination durch Fällung des NPB auf den Träger, sondern durch einfaches Verreiben hergestellt (Abb. 12).

Die J-Kurve verläuft anfangs wie bei Zinkweiß unterhalb der Abscissenachse, das filmbedeckte Eisen bildet also während dieser Zeit, 17 Tage lang, die Kathode. Nach der Stromumkehrung aber richtet sich die Kurve nicht, wie bei Zinkweiß, auf, verharrt vielmehr in sehr tiefer Lage, zwischen 6 und $10 \cdot 10^{-10} \text{ A/cm}^2$, ohne die geringste Steigungstendenz zu zeigen. Mit Rücksicht auf dieses extreme Verhalten wurde der Versuch 130 Tage (!) fortgesetzt, die Lage der J-Kurve blieb stabil. [Ebenso merkwürdig waren die beobachteten EMK-Werte. Bei 0,120 V (filmbedecktes Eisen = Kathode)

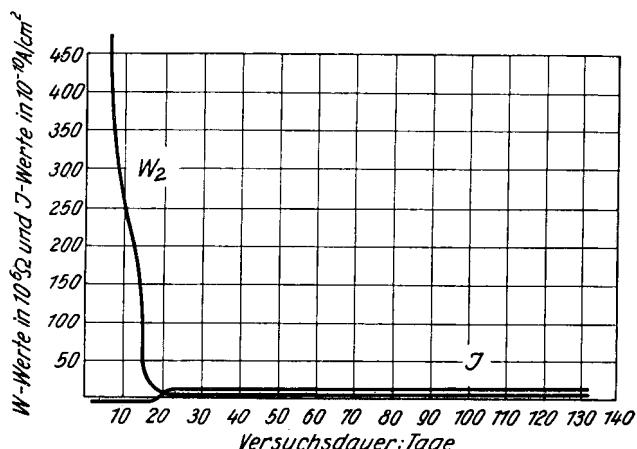


Abb. 12. NPB-Zinkweißfilm.

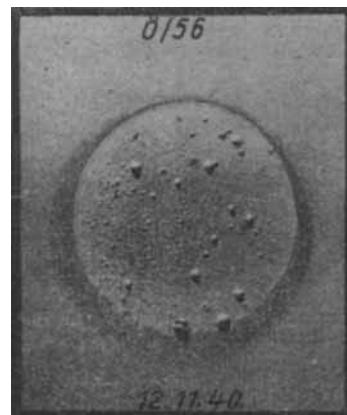


Abb. 13. NPB-Zinkweißfilm.

Tag	Filmbedecktes Eisen = Kathode				Filmbedecktes Eisen = Anode				
	1	5	15	18	20	34	62	105	130
Volt	0,120	0,050	0,006	0,000	0,002	0,010	0,006	0,008	0,008

beginnend, sinken sie bis zum 18. Tag auf 0,000 V, um nach der Stromumkehrung (filmbedecktes Eisen = Anode) mit ganz kleinen Schwankungen bei den äußerst niedrigen Werten um 0,010 V herum zu verharren.

Weniger günstig liegt die W_2 -Kurve. Am ersten Tag zeigt sie zwar 950, am fünften 500 und am zehnten rd. 250 $\text{M}\Omega$, sinkt dann aber, um zum Schluß zwischen 2 und 5 $\text{M}\Omega$ zu verweilen. Die $W_1 + W_2$ - und W_1 -Kurven wurden nicht eingetragen, weil die sehr niedrige Lage der EMK- und J-Werte ihre Errechnung zu unsicher machte. Die geschätzten W_1 -Werte aber haben nach dem 34. Tag niemals mehr als einige $\text{M}\Omega$ betragen. Wie lassen sich nun die extrem kleinen EMK und die konstant sehr niedrigen Stromdichten damit in Einklang bringen, daß sowohl der Farbfilm als auch die Grenzfläche nahezu vier Monate lang nur einen ganz geringen Ohmschen Widerstand anzeigen? Unter diesen Umständen hätte ja die J-Kurve ins Ungemessene steigen und die EMK sehr hohe Werte zeigen müssen! Und als Folgeerscheinung hätte die Korrosion das Eisen während der langen Einwirkungsdauer völlig zerfressen müssen! Doch Abb. 13 zeigt, daß der Farbfilm zwar, der langen Wassereinwirkung entsprechend, Quellungsblasen, aber keinen Rostdurchbruch aufweist und rein weiß geblieben ist. Nur bei ganz scharfer Beobachtung (Vergrößerungsglas) waren 3 oder 4 ganz kleine, schwach bräunlich getönte Rostdiffusionsstellen wahrzunehmen. Selbst aus den aufgeplatzten Quellungsblasen (auf der Abbildung gut sichtbar) ist keine Spur von Rost ausgetreten. Dieser Tatbestand führt zu der Erklärung, daß der Farbfilm während der ganzen Versuchsdauer, also nicht nur vor der Stromumkehrung, eine an und für sich völlig ionendichte Grenzfläche gebildet hat und der beobachtete Strom nach der Umkehrung nur aus den winzigen Diffusionsstellen gespeist wurde. Eine Vergrößerungsneigung zeigten diese Diffusionsstellen nicht, sie „verheilten“ nach dem Entstehen, wie die J-Kurve und die EMK zeigen, spontan, die Grenzfläche war also in diesem Fall so robust, daß sie trotz der etwas anfälligen Beschaffenheit des Farbfilm „sich selbst zu beschützen“ vermochte.

Bei zusammenfassender Betrachtung der Beispiele stellt man zunächst fest, daß es offenbar nicht möglich ist, sie auf irgendeinen gemeinsamen elektrochemischen Nenner zu bringen. Sämtliche verwendeten Farben waren zwar sog. „aktive“ oder „passivierende“ Pigmente, und trotzdem zeigen sie völlig verschiedene elektrochemische Merkmale. Bei einigen lagen die J-Kurven längere oder sogar recht lange Zeit unterhalb der Abscissenachse, das filmbedeckte Eisen war also anscheinend edler als die Edelmetall-Gegenelektrode; in diesen Fällen aber waren die W-Werte weniger günstig. Ein andermal setzten die J-Kurven schon am ersten Versuchstag oberhalb der Abscissenachse ein, das filmbedeckte Eisen bildete also von Anfang an die Lösungselektrode; in diesen Fällen aber lagen die W-Werte besonders günstig. Sehr starke Unterschiede zeigten auch die beobachteten elektromotorischen Kräfte, und es ist kaum eine Kombination dieser Wertegruppen denkbar, die nicht entweder bei der einen oder anderen sog. „aktiven“ Farbe hätte beobachtet werden können. Wie soll man also, elektrochemisch gesehen, den Begriff der „Aktivität“ oder den der „Passivierung“ definieren, und wie müßte die ideale Pigmentfarbe beschaffen sein?

Nachdem die unmittelbar erfassbaren elektrochemischen Merkmale des Korrosions- und Schutzvorganges, also die EMK, die Stromdichte und die Ohmschen Widerstände, für die Definition der Passivierung ausscheiden, bleibt nur übrig, die grenzflächenbildende Kraft für diesen Zweck heranzuziehen. Diejenige Pigmentfarbe wäre hiernach als „aktiv“ oder als „passivierend“ anzusehen, die eine erheblich ionendichte und widerstandsfähige Grenzfläche Eisen/Farbfilm zu bilden imstande ist. Der wunde Punkt dieser Definition ist das Wort „erheblich“; denn wann kann die grenzflächenbildende Kraft eines Pigmentes als genügend erheblich angesehen werden? Man kommt so wieder zum Ausgangspunkt zurück, indem man das elektrochemische Gesamtbild zu bewerten und abzuwegen versucht, das die EMK-, Stromdichte- und Widerstandsmessungen im Zusammenhang miteinander ergeben.

Durch die Gesamtbewertung kommt man aber, wie wir sahen, zu dem Ergebnis, daß die Grenze, die die „aktiven“ von den „nicht aktiven“ Farben trennt, völlig verwischt wird; man kommt zu einer stufenweise ansteigenden Reihe, die allmählich von den ungünstigsten bis zu den günstigsten Pigmentfarben hinführt.

Wie eingangs erwähnt, wurde auch durch laufende Potentialmessungen in den arbeitenden Lokalelementmodellen versucht, über die grenzflächenbildende Kraft der verschiedenen Farbpigmente Auskunft zu erhalten. Nachdem die Potentialbildung durch Gegenwirkung zweier Kräfte, des Lösungs- und osmotischen Drucks, zustande kommt, und diese wiederum von der Beschaffenheit der entstehenden Grenzfläche maßgebend beeinflußt werden, war zu erwarten, daß die gefundenen Potentiale eine Art Quintessenz aller Einflüsse, also auch der Ionendichte der Grenzfläche, geben müßten. Doch gerade die Vielzahl der Einflüsse läßt die Rolle der einzelnen nicht mehr erkennen, und in der Tat, die Potentialentwicklung etwa bei einem besonders guten Eisenoxydrot war nicht viel ungünstiger als bei einer ungünstigen, etwa zu lange gelagerten Bleimennigeanreitung. Nur durch Aufspaltung des ohnehin äußerst verwickelten Gesamtorgangs ließ sich ein Einblick in die inneren Zusammenhänge gewinnen.

Die „ideale Pigmentfarbe“ wird also, elektrochemisch gesehen, diejenige sein, die eine so dichte Grenzfläche bildet, daß der Lösungsdruck des Eisens völlig unterdrückt wird und in Verbindung mit dem Bindemittel robust genug ist, die verletzliche Grenzfläche gegen äußere Einflüsse, wie Stoß, Schlag, Quellung, witterungsbedingte Verrottungsvorgänge usw., zu bewahren.

Eingeg. 21. April 1941. [A. 38.]