

Korrosion und Korrosionsschutz – historisch betrachtet

Dr. rer. nat. Wolfgang Hübner, Königsweg 58, 14163 Berlin
<wolhue@googlemail.com>

Mit Beginn des Metallgebrauchs in der Bronzezeit begann der Ärger mit dem Versagen metallischer Gegenstände im Gebrauch. Die drei wichtigsten Versagensmechanismen von Werkstoffen sind Bruch, Verschleiß und Korrosion. Mechanisches Versagen wurde sofort erkannt: Überlastung oder falsche Materialwahl bewirkten Zerstörung des Gegenstands. Dass eine flüssige Umgebung zur Schädigung eines Werkstoffes führen kann, konnte der Mensch mit der Zeit feststellen. Derartige Wechselwirkungen zwischen Metall und Umgebung machten sich auf verschiedene Arten und Weisen bemerkbar:

- Die Metalle verloren mit der Zeit ihren Glanz, verfärbten sich: sie rosten. Dieses Wort hat dieselbe Wurzel wie das Wort *rot*, die Beobachtung hatte man also beim Eisen gemacht.¹
- Lokal traten Materialverluste auf, die Oberfläche eines Metalls wirkte wie zernagt: Zernagen heißt lateinisch *corrodere*.
- Durch das „rostende“ Metall konnten Flüssigkeiten verdorben werden. Bei Getränken und Speisen, die in Metallgefäßen aufbewahrt waren, konnte das sogar zu Vergiftungen führen.

Heute wird Korrosion definiert als

Reaktion eines Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffs bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines Bauteils oder Systems führen kann.²

Der Definition wird häufig hinzugefügt, dass die Zerstörung des Metalls vor allem durch elektrochemische Reaktion verursacht wird. Für eine historische Betrachtung ist diese Definition jedoch ungeeignet, denn elektrochemische Vorgänge wurden erst zu Beginn des 19. Jahrhunderts entdeckt. In dieser Arbeit soll Korrosion daher, wie oben definiert, ganz allgemein als Reaktion eines Werkstoffs mit seiner Umgebung betrachtet werden, andere chemische Reaktionen sind ebenfalls einbezogen.³

Durch die Nutzung der Metalle über die Jahrhunderte, also seit der Bronzezeit, wurde umfangreiches Wissen angesammelt. Das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Metalle war ebenso bekannt wie viele Möglichkeiten, die Korrosion zu verhindern. Überdies hatte man festgestellt, dass einige Korrosionsprodukte zwar die Metalle schädigten, aber teilweise auch mit Nutzen verwendet werden konnten und deshalb gezielt hergestellt wurden.

Als Beispiele dieses Erkenntnisstandes seien einige Passagen aus der „Naturalis historia“ des Gaius Plinius Secundus (Plinius der Ältere, ca. 23–79 n. Chr.)⁴ zitiert. Im 33. Buch „Von den Metallen“ hebt der Autor die Eigenschaften des Goldes hervor, auf dem sich „weder Rost, noch Grünspan ... [bildet], das seiner Güte schadete ... Es widersteht der fressenden Kraft des Salzes und Essigs.“ Als Korrosionsschutz nennt der Autor eine Mischung aus Bleiweiß, Gips und Teer. Auch Verzinnung war bereits bekannt: kupfernes Geschirr wurde mit *stannum* überzogen. Dieser Schutz wurde vor allem deshalb genutzt, damit „die [in Kupfer] bereiteten Speisen besser schmecken und der giftige Grünspan nicht entsteht“.⁵

Plinius wusste, dass das Verhalten der Metalle Ähnlichkeiten aufweist, denn er stellte fest, dass Mennige, also Bleioxid, „eine Art Metallrost ist“. Für solche Korrosionsprodukte hatte man sogar bereits Verwendung gefunden, sie wurden als Pigmente genutzt: „Auch der Grünspan ist von großem Nutzen ... Man hängt durchlöcherter weißes Erz [hell glänzende, blanke Bronze] in Fässern über scharfem Essig auf“.⁵ Der Grünspan wurde von den Blechen abgeschabt und mit Mörsern zu feinem Pulver zerkleinert. Bleiweiß wurde auf ähnliche Weise hergestellt.

Welche Mechanismen die Zerstörung der Metalle verursachen, war zu dieser Zeit jedoch noch nicht zu erklären. Hin und wieder begegnet man Erklärungsversuchen, die ins Reich des Metaphysischen gehören.

Die gütige Natur widersetzt sich dieser Anwendung [als Waffe] des Eisens, zieht dasselbe dadurch seinen eigenen Rost zur Strafe, und macht das, was dem Menschen am gefährlichsten ist, auch am vergänglichsten.⁵

Ökonomische Erwägungen spielten bei der Materialwahl damals durchaus eine Rolle. Der 200 Jahre vor Plinius lebende Vitruv (Marcus Vitruvius Pollio, römischer Architekt, 1. Jh. v. Chr.) empfiehlt beispielsweise, für Wasserleitungen aus Kostengründen Tonröhren zu verwenden und auf Blei zu verzichten.⁶

Der Wissenszuwachs im Mittelalter kommt im Werk von Georgius Agricola (1494–1555) deutlich zum Ausdruck. Sein Buch „De natura fossilium“ (1546)⁷, der Beginn einer neuzeitlichen Wissenschaft von den Mineralien, beschreibt sy-

stematisch die Eigenschaften der Metalle. Der Vergleich der Eigenschaften erlaubt Hinweise für bestimmte Anwendungen. Agricola stellte fest, dass Gold „durch keinen Rost oder Grünspan angegriffen“ wird, Silber ändert sein Aussehen in „scharfen Säuren“, Kupfer erleidet prinzipiell einen „Befall“.⁸

Das Eisen wird von einer Schädigung angegriffen, die man Eisenrost oder Rost nennt. Den bekommt es vor allem aus der Berührung mit Feuchtigkeit ... und dagegen schützen es auch viele Mittel, die man darauf streicht, wie Mennige, Bleiweiß, Gips, Bitumen und Teer.⁸

Als Korrosionsschutz für Kupfer, Bronze und Eisen nennt Agricola auch metallische Überzüge aus Silber und Zinn:

Die Metalle, mit denen sie überzogen sind, halten den Giftstoff des Grünspanns und Rosts nieder, sodass dieses Verfahren des Überziehens mit Metall nicht nur einen Schmuck für die aus beiden Metallen hergestellten Stücke bildet, sondern auch von Vorteil ist, weil es den befall verhindert und den Geschmack der Flüssigkeiten, die man in die Gefäße gießt, verbessert.⁹

Das Werk Agricolas demonstriert durchaus, dass durch die Bemühungen der Berg- und Hüttenleute umfangreicheres Wissen gesammelt werden konnte – schließlich hatten sie mit den aggressiven Grubenwässern reichlich negative Erfahrungen –, aber die Ursachen der Metallschädigungen waren noch völlig unklar. Grünspan und Rost waren „Stoffe“, die von außen Metalle angriffen, die „wie Räude das Eisen befällt“.¹⁰

Erste Ansätze, Korrosionsvorgänge zu erklären, findet man im 17. Jahrhundert, als man die Atomistik in theoretische Überlegungen zu chemischen Prozessen einbezog. Diese atomistische Betrachtungsweise hing jedoch noch sehr an der Formtheorie, weshalb man sich auch Atome als winzige Korpuskeln vorstellte. Die Erfahrungen der Alchimisten, dass Stoffe aus ihren Verbindungen gewonnen werden können, spielten dabei eine Rolle. Ein derartiger „Rückgewinn“ war das Abscheiden von Metallen aus ihren Lösungen. Die so genannten Transmutationen, z. B. die Umwandlung von Eisen in Kupfer, wurden als Austausch von Eisenatomen mit den Kupferatomen der Lösung erkannt (Angelus Sala 1617¹¹). 1604 beschrieb Nicolas Guibert sogar, dass beim Abscheiden eines Metall aus einer Lösung das eingetauchte Metall „zernagt“ wird: „corroditur“.¹²

Nicolas Lemery (1645–1715) war einer der wichtigen Vertreter dieser Denkrichtung. Sein Buch „Cours de Chymie“, das 1675 in Paris erschien, war weit verbreitet und wurde in viele Sprachen übersetzt. Seine theoretischen Überlegungen gingen in die Arbeit vieler Zeitgenossen ein. In einer englischen Ausgabe findet man die Erklärung, dass die „scharfen Salzpartikel“, die in Flüssigkeiten vorhan-

den sind, Ursache für den medialen Angriff sind: "... the acidity of any liquor does consist in keen particles of salts, put in motion ...".¹³ Fehlten diese Partikel, war der Angriff geringer. Anfeuchten von Eisen mit reinem Wasser führte noch nicht zu schnellem Angriff, Zugabe von Salzen bewirkte schließlich heftige Korrosion, wird Lemery durch einen deutschen Anonymus zitiert:

Wenn man Eisen mit Wasser anfeuchtet, so wird es einen unvollkommenen Rost geben. Will man aber den vollkommenen Rost in der kürzesten Zeit machen, so hat nur nöthig zuvor ein wenig Salz in diesem Wasser zergehen zu lassen.¹⁴

Aus diesen Überlegungen ließ sich relativ leicht ein wirksamer Korrosionsschutz ableiten: „Die ganze Kunst, das Eisen wider den Rost zu schützen, besteht also darin, dass man die Salze ungeschickt mache, ihre Wirkung zu äußern“. ¹⁴ Die mechanistische Herangehensweise war also durchaus in der Lage, eine theoretische Basis für die Erklärung der Korrosion zu schaffen, der hierbei beschriebene passive Korrosionsschutz ist noch heute gültig.

Im 17. Jahrhundert nahm in England die Nutzung von Kohle zu Heizzwecken rasch zu, was bereits damals zu dem berüchtigten *smog* führte und auch bald die englischen Wissenschaftler beschäftigte. Kenelme Digby (1603–1665) war wahrscheinlich der erste, der sich mit den Auswirkungen der Luftverschmutzung sowohl auf die Gesundheit und Flora und Fauna als auch auf Materialien befasste.¹⁵ In seinem „Discourse“ von 1658 erläuterte er, die Verfärbung von „poliertem Silber“ würde durch die schwarzen Atome verursacht, die in der Luft enthalten sind:

We find that the most neat and polished silver plate, exposed to the aire, becomes in a short time livid and foul, which proceeds from no other case then from those black Atomes ... which stick into them and the more polisht and bright the metal is the more visible are they all [die Atome].¹⁶

Wenig später verglich John Evelyn (1620–1706) in seinem „Fumifugium“ von 1661¹⁷ die Londoner Luft mit den Verhältnissen auf dem Land. Er diskutierte ebenfalls die schädlichen Wirkungen und stellte auch fest, dass der Kohlenrauch zu extremer Beschleunigung von Korrosionsvorgängen und anderen Materialschädigungen führt:

... the weary Traveller, at many Miles distant, sooner smells, then sees the City to which he repairs. This is that pernicious Smoake which sullyes all her Glory, superinducing a sooty Crust or Fur upon all its lights, spoyling the moveables, tarnishing the Plate, gildings and furniture, and corroding the very Iron-bars and hardest stones with these piercing acromonious spirits which accompany its Sul-

phure; and executing more in one year, than exposed to the pure Aer of the Country it could effect in fome hundreds.

Auch Evelyn erklärt die korrosive Wirkung mit den „scharfen Atomen“, „these piercing acromonious spirits“.

Einen interessanten Beitrag zu diesem Thema leistete Robert Boyle (1627–1691). In seiner „General History of the Air“¹⁸ von 1692 beschreibt er, dass unterschiedliche Zusammensetzung der Luft zu unterschiedlichen Verfärbungen von Kupfer führt. Londoner Luft verursacht andere Anlauffarben als Seeluft. Boyle versuchte deshalb, polierte Kupfer-Platten als Eichproben zu nutzen. Diese Platten sollten definierten Lösungen ausgesetzt werden und so spezifische Färbungen erhalten. Durch Vergleich mit derartigen Eichproben hoffte Boyle, Luftanalysen an unterschiedlichen Orten vornehmen und Schlussfolgerungen auf die Zusammensetzung ziehen zu können.

Im Altertum kannte man die Eigenschaften der einzelnen Metalle, man konnte für bestimmte Zwecke wählen. Korrosionsschutz wurde meist durch Anstriche und Überzüge erreicht. Eine Qualitätsverbesserung stellte die Verzinnung dar.

Der Übergang zur Weißblechherstellung war ein gewaltiger Schritt, denn es war damit erstmals ein korrosionsgeschütztes Halbzeug auf dem Markt. Die Herstellung basierte auf der Erkenntnis, dass aus fein gehämmertem Eisenblech durch Verzinnung dauerhafte Erzeugnisse hergestellt werden können.¹⁹ Bereits im 14. Jahrhundert wird Verzinnung in der Oberpfalz praktiziert. Anfang des 16. Jahrhunderts breitete sich das Verfahren durch eine Lizenz von Kurfürst Johann Friedrich, dem Großmütigen, nach Sachsen aus, wo Andreas Blau 1536 die erste Blechhütte in Betrieb nahm. Die Weißblech-Werke im Erzgebirge hatten bis zum Beginn des Dreißigjährigen Krieges das Monopol in Europa.²⁰

Eine der wichtigsten Maßnahmen aktiven Korrosionsschutzes ist heute die Entwicklung korrosionsfester Legierungen. Bereits in der Frühzeit des Metallgebrauchs wurde mit der Bronze eine Legierung aus Kupfer und Zinn genutzt, ohne dass bekannt war, dass es sich dabei um Metallmischungen handelte, denn der Werkstoff wurde aus Erzen gewonnen, die beide Metalle enthielten. Von Legierungsentwicklung konnte man auch im Mittelalter noch nicht sprechen, man war nach wie vor aufs Probieren angewiesen. Beispielsweise in der Astronomie: Teleskope, wie sie Newton entwickelt hatte, benötigten Spiegel. Newton hatte sie aus Bronze hergestellt.²¹ Die Teleskope, die später Friedrich Wilhelm Herschel (1738–1822), auf Newton aufbauend, in England baute, stellten einen Höhepunkt dar. Sein 1789 gebautes 40-Fuß-Teleskop hatte einen Bronzespiegel von 122 cm

(48 Zoll) Durchmesser.²² Derartige Metallerzeugnisse bedeuteten damals die Grenze des Möglichen.

Herschel benötigte eine Legierung, die zwei Bedingungen in sich vereinigen musste: Sie musste eine möglichst helle Farbe haben, um eine gute Lichtausbeute zu garantieren, und sie sich gut polieren lassen, wofür eine gewisse Härte erforderlich war. Herschel verwendete nach Newtons Vorbild eine Legierung von Kupfer und Zinn im Verhältnis von 3 : 1. Diese Legierung ist fast weiß, sie lässt sich sehr gut polieren. Allerdings ist sie sehr hart und spröde und neigt bei unvorsichtiger Behandlung zu Spröbruch. Definierte Abkühlung ist daher erforderlich, damals kompliziert, heute kein Problem. Ursache dieser extremen Härte, die zu Zerstörung führen kann, ist, dass im Zweistoffsystem Kupfer-Zinn bei dieser Konzentration sogenannte intermetallische Phasen auftreten, die eine hohe Härte, aber kaum Verformbarkeit aufweisen.

Die ersten systematischen Untersuchungen an Legierungen führte Franz Karl Achard (1753–1821) in Berlin durch. Achard wird meist auf die Herstellung von Zucker aus Rüben reduziert. Seine „Recherches sur les propriétés alliages métalliques“ von 1788²³, seine Untersuchungen zu den Eigenschaften von Legierungen, waren aber eine grandiose Pioniertat, die leider unbeachtet blieb. Achard stellte 935 Metallgemische her, die er jeweils 13 Untersuchungen unterzog. Die Ergebnisse veröffentlichte er kommentarlos in tabellarischer Form, wodurch sie relativ schwer auszuwerten waren. Bemerkenswert und von großer praktischer Bedeutung waren seine Korrosionstests. Achard verglich das Verhalten von polierten Proben seiner Legierungen an trockener und feuchter Luft, über salzsaurer Lösung und einer schwefelwasserstoff-haltigen Atmosphäre. Liest man die mit der Legierung Kupfer-Zinn erzielten Ergebnisse, erkennt man, dass Achard die von Herschel gewählte Legierung durchaus hätte empfehlen können. Zitate dieses Buches findet man erst im 20. Jahrhundert, wahrscheinlich fehlten damals Anwender seiner Ergebnisse: Es gab noch keine systematische Legierungsentwicklung und keine Korrosionsforschung.

Die entscheidende Wende hin zu einer wissenschaftlichen Beschreibung der Korrosion brachte 1792 die Entdeckung der elektrischen Wechselwirkung von Metallen in wässriger Umgebung durch Alessandro Volta.²⁴ Seine Ergebnisse arbeiteten viele europäische Wissenschaftler nach, sehr bald konnte eine elektrochemische Spannungsreihe aufgestellt werden, die Elektrochemie hatte sich schnell etabliert. Schon 1798 stellte J. W. Ritter in Jena die Parallelität zwischen der Affinität zu Sauerstoff und der Stellung in der Spannungsreihe fest.²⁵ 1824 beschrieb Humphry Davy die Korrosion als elektrochemischen Vorgang und realisierte im Auftrag der Royal Navy elektrochemischen Korrosionsschutz an

Schiffen. Er schlug Zink- oder Gusseisen-Platten vor, um die Kupfer-Verhütungen von Schiffen zu schützen.²⁶ Das war der Beginn großtechnischen Einsatzes von elektrochemischem Korrosionsschutz.

Die Holzbeplankung der Schiffe war bereits im Altertum durch Metallbeschläge geschützt worden. Das wurde dringlicher, als Schiffe die warmen Gewässer der Tropen erreichten. Anfangs wurde dafür Blei verwendet.²⁷ Es existiert eine Beschreibung eines griechischen Schiffes von ca. 250 v. Chr. Als man später Kupfer statt Blei für diese Schiffsverhütungen verwendete, traten neue Korrosionsschäden auf. 1763 kehrte die Fregatte *Alarm* nach 20-monatiger Fahrt in den englischen Heimathafen zurück. Das Kupfer war kaum angegriffen, aber die eisernen Halterungen der Steuerruder waren stark zerstört, einige Eisenteile waren nicht mehr vorhanden, also offensichtlich abgefallen²⁸. Ohne etwas von galvanischen Vorgängen zu wissen, waren diese Erscheinungen nicht zu erklären. Davys Versuche waren erfolgreich, was die Korrosion betraf. Der Systemcharakter von Korrosionserscheinungen machte sich aber sofort bemerkbar: Der Bewuchs im Seewasser verstärkte sich, die giftige Wirkung der Kupfer-Ionen fehlte.²⁹

Ein Beispiel für die schnelle Verbreitung der „galvanischen Theorie“ sind die Versuche des sächsischen Bergrats und Maschinendirektors Christian Friedrich Brendel, „ob nicht gußeiserne Kolbenröhren in sauren Grubenwässern aufgrund der galvanischen Theorie ... mit Zink ... geschützt werden könnten“. In seinem Bericht „an die Königliche hohe Berghauptmannschaft allhier“ (in Freiberg)³⁰ vom 10. April 1839 beschreibt er seine Versuchsanordnungen und die positiven Ergebnisse. Problematisch war für ihn die Anbringung der Zink-Opferanode.³¹ Die erste technische Lösung dieses Problems stellt das Feuerverzinken dar, das Verzinken durch Tauchen in eine Zinkschmelze, das sich der Franzose Sorel 1836 patentieren ließ. Technologisch dem Weißblech ähnlich, war das ein wissenschaftlich fundierter Korrosionsschutz: Sorel kannte die Stellung des Zinks in der elektrochemischen Spannungsreihe und nannte sein Verfahren deshalb „galvanisation“.³²

Die Zeit, in der die Elektrochemie zu wissenschaftlicher Selbständigkeit reifte, war auch auf vielen anderen Gebieten eine Zeit rascher Entwicklung, die verbesserte Eigenschaften von Metallen und Legierungen erforderte. Insbesondere die Kessel der Dampfmaschinen und die Schienen der Eisenbahnen stellten hohe Anforderungen an die Metallurgen. Zunächst war hohe Festigkeit gefragt. Zu den ersten Wissenschaftlern, die nach Verbesserungen der vorhandenen Werkstoffe suchten, gehörte Michael Faraday. Er führte gemeinsam mit dem Schmied J. Stodart Experimente mit Stählen durch, „with a view to its improvement“. Ausge-

hend von der Zusammensetzung von Meteoreisen und den an diesem Material gefundenen Eigenschaften, untersuchten die Autoren Eisen-Nickel-Legierungen. Es blieb leider nur bei einer ersten Veröffentlichung.³³

Größere Fortschritte wurden erst möglich, als neben der Elektrochemie die Metallografie in die Aufklärung von Korrosionsmechanismen einbezogen wurde. 1863 hatte Sorby in England mikroskopische Untersuchungen an Gesteinen auf Metalle übertragen.³⁴ Martens in Berlin hatte die Metallmikroskopie unabhängig von Sorby zur Untersuchung von Schienenschäden eingeführt.³⁵ Sichtbarer Erfolg derartiger Bemühungen war die Entwicklung von korrosionsfesten Stählen. Nach einer Reihe von Arbeiten an chromhaltigen Eisenlegierungen von Hadfield in England, Guillet in Frankreich und Monnartz in Deutschland gelang Maurer und Strauss 1912 die Entwicklung der rost- und säurebeständigen Chrom-Nickel-Stähle, die unter der Bezeichnung V2A und V4A bekannt wurden.³⁶ Die bei Krupp patentierten Werkstoffe wurden eine Basis für viele weitere Entwicklungen im 20. Jahrhundert.

Metallografische Schadensanalyse war auch die Voraussetzung für die technische Realisierung der Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren. Hier galt wieder: Durch eine Reaktion zwischen Metall und Umgebung versagt das gesamte System: Die Stahl-Wände der Reaktoren wurden durch das Gasgemisch von Wasserstoff und Stickstoff zerstört. Ursache dessen war, dass Wasserstoff mit dem Kohlenstoff des Stahls zu Methan reagierte: $2\text{H}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CH}_4$. Diese Entkohlung bedeutete, dass der verwendete Stahl seine Festigkeit einbüßte. Außerdem erzeugte das gasförmige Reaktionsprodukt Methan im Werkstoffinnern hohe Drücke, was die Zerstörung beförderte.

Carl Bosch hatte bei seinem Hüttenkunde-Studium an der TH Charlottenburg die Metallografie kennen gelernt. Zur Analyse der aufgetretenen Schäden führte er diese Methode in der chemischen Industrie ein, die dort noch völlig unbekannt war. Er erkannte die Entkohlung und leitete daraus die Lösung ab:³⁷ Das Innere des Reaktors (Futterrohr) bestand aus kohlenstoffarmem Eisen, das den Wasserstoff ohne Schäden durchtreten lässt, ein äußerer hochfester Stahlmantel gibt die mechanische Festigkeit. Löcher in diesem Teil lassen den Wasserstoff ohne Schädigung austreten.

Die chemische Technik blieb auch weiterhin ein Motor der Entwicklung von Stählen, die extremen Umgebungsbedingungen standhalten konnten. Bei der Hochdrucksynthese, entwickelt 1924–1926 bei der BASF, wurde beispielsweise ein Stahl gebraucht, der nicht nur wasserstoffbeständig, sondern auch hochwarmfest war.³⁸ Krupp konnte den Bedarf der chemischen Industrie nicht abschätzen

und interessierte sich daher nicht für Entwicklungsarbeiten. Die Leuna-Werke mussten sich selbst helfen. In der Abteilung Materialprüfung wurde deshalb 1928 der Metallurge Wolfgang Kuntscher eingestellt, der in einer langen Reihe von Experimenten Stähle entwickelte, die derartig hohen Beanspruchungen entsprachen.³⁹ Diese Stähle mit unterschiedlichen Gehalten an Chrom, Molybdän, Vanadin und Wolfram wurden später bei Krupp hergestellt.

Im 20. Jahrhundert wurde eine Vielzahl neuer Legierungen entwickelt. Neben den Stählen waren vor allem die Aluminium-Legierungen von großer Bedeutung. Diese neuen Werkstoffe wiesen neue Korrosionsformen auf, insbesondere durch Wechselwirkungen von chemischem Angriff und mechanischer Belastung. Ähnliche Erscheinungen waren bereits früher bei Messing beobachtet, das so genannte „season cracking“. Diese komplexen Schadensfälle blieben weiterhin ungeklärt. Um diesen Phänomenen auf den Grund gehen zu können, war Wissen um die festkörperphysikalischen Vorgänge bei Verformung von Metallen erforderlich. Auch physikalisch-chemische Untersuchungen, die der neu entstehenden Metallkunde zugrunde lagen, lieferten dazu wesentliche Beiträge, wie die Ermittlung der Resistenzgrenzen von Mischkristallen.⁴⁰ Die Metallografie ist damit zum festen Bestandteil der Untersuchungen von Struktur- bzw. Eigenschafts-Beziehungen geworden.

Anfang des 20. Jh. nahm die Korrosionsforschung einen erneuten Aufschwung. Die Elektronenmikroskopie und die Röntgenfeinstruktur-Analyse ergänzten das Instrumentarium der Metallkunde. Damit war es möglich, Zusammenhänge zwischen Kristalldefekten und chemischen Oberflächenreaktion zu ermitteln und die neu beobachteten Korrosionsphänomene aufzuklären. Auch der Korrosionsschutz profitierte natürlich von diesen Erkenntnissen. Kathodischer Schutz wurde eingeführt und Inhibitoren entwickelt. Es hatte sich eine eigenständige Wissenschaft von der Korrosion formiert⁴¹, was durch das Erscheinen eigener Zeitschriften und Lehrbücher zum Ausdruck kommt.

Schlussbemerkung

Befasst man sich mit der Anwendung von Werkstoffen, von Materialien unter dem Gesichtspunkt des Versagens, stellt man schnell fest, dass diesem Thema kaum Aufmerksamkeit geschenkt wurde und wird. Materialien sind Forschungsgegenstand in der Wissenschaftsgeschichte, wenn sie als Entdeckungen zu gelten haben oder wenn sie die Werkstoffe neuer Instrumente und Maschinen sind, wobei dann letztere das eigentliche Thema sind (vgl. U. Klein⁴²). Hinweise zu Korrosion und Korrosionsschutz findet man überwiegend in Studien zu Metallurgie-

Geschichte; das Korrosionsverhalten wird zusammen mit den anderen Eigenschaften der Metalle beschrieben. Dass Korrosion ein chemischer Vorgang mit technisch außerordentlicher Relevanz ist, haben Chemiehistoriker kaum bemerkt. Bahnbrechende Arbeiten, wie der Korrosionsschutz mit Opferanoden, wie sie Davy für Schiffsbeschläge erprobte, sind selten eine Bemerkung wert. Zwei Beispiele sollen das erläutern:

- Das „Lexikon bedeutender Chemiker“⁴³ widmet Davys Beschreibung der Iodcyan-Synthese fünf Zeilen, für die o.g. Arbeiten zur Korrosion und zum Korrosionsschutz reichen zweieinhalb.
- Im „ABC Geschichte der Chemie“⁴⁴ fehlt das Stichwort Korrosion völlig, bei Davy liest man am Ende der Kolumne: „Arbeiten zur Korrosion“.

Wie beschrieben, hat das Versagen von Werkstoffen nicht nur erhebliche ökonomische, sondern auch gesundheitliche Konsequenzen. Das Thema hat also neben technischen auch soziale Aspekte. Dies ist noch nicht erforscht.

Summary: Corrosion and corrosion protection – a historical overview

Degradation of metals has been a technical problem since man started using them. At the beginning, some general interactions between materials and their environment were observed: the surface changed their appearance (rust), locally material loss occurred (corrosion), and it occasionally food and beverages stored in metal containers were affected by rust. Over time knowledge grew but there was no explanation as to the cause of the chemical attack. A theoretical base was developed by 17th century scientists; following the corpuscular theory of chemistry, corrosion was understood as an attack of “keen particles”. Particular interest is found in the English literature: Air pollution as a consequence of burning coal was not only harmful for human health but was also “tarnishing the plate, gildings and furniture and corroding the very iron-bars and hardest stones”.

Important progress was made through the results of the newly emerging electrochemistry at the beginning of the nineteenth century: Davy first reported on successful protection ship sheeting against seawater with zinc and iron bars. Subsequently, numerous European scientists proposed new applications of electrochemical protection. Alloys such as bronze have been used since the early times. Herschel successfully used Cu-Sn alloys for his famous telescopes. The development of newer alloys, however, did not begin before Achard’s “Propriétés des alliages métalliques” published 1788 in Berlin. Unfortunately, this important book was ignored. Sorby’s microscopical research of metals opened up new possibilities for metallurgists to develop corrosion resistant alloys. However,

new alloys exhibited new corrosion phenomena: In the 20th century the opportunities of physical metallurgy, electron microscopy and X-ray examination turned over a new leaf: corrosion science was established.

Erweiterte Fassung des Vortrages auf der Tagung „Geschichte der Materialforschung“ vom 24.–27. März 2009 in Göttingen.

- 1 „rost ist von dem Stamme abgeleitet, welcher in nhd rot ... vorliegt“, Stichwort „Rost“ in: Jakob Grimm, Wilhelm Grimm, Deutsches Wörterbuch, Bd. 8, Leipzig 1893.
- 2 DIN EN ISO 8044 (ehemals DIN 50900).
- 3 Selbstverständlich können Umgebungseinflüsse auch zu Beeinträchtigungen der Eigenschaften nichtmetallischer Werkstoffe führen.
- 4 G. C. Wittstein, Die Naturgeschichte des Cajus Plinius Secundus (Naturalis historia), Leipzig 1880, 33. Buch.
- 5 Ebenda, 34. Buch.
- 6 M. Vitruvius Pollio, Zehn Bücher über Architektur, Berlin 1964.
- 7 Georgius Agricola, De natura fossilium libri X, Berlin 1958.
- 8 Ebenda, Buch VIII, S. 212.
- 9 Ebenda, Buch IX, S. 231.
- 10 Ebenda, Buch III, S. 64.
- 11 W. Strube, Der historische Weg der Chemie, Leipzig ²1978, S. 153.
- 12 F. Rex, „Nicolas Guibert – eine Art chemischer Kopernikus“, Chemie in unserer Zeit 14 (1980), S. 191–196.
- 13 H. M. Leicester, H. S. Klickstein, A Source Book in Chemistry. 1400–1900, New York (u. a.) 1952, S. 53.
- 14 M. (anonym), „Nützliche Vorschläge, wie das Eisen wider den Rost zu verwahren sey,“ in: Gesellschaftliche Erzählungen..., Band II, um 1753, S. 92. Anmerkung: Bei Zitaten aus den Originalen wurde die Orthographie beibehalten.
- 15 P. Brimblecombe, „Interest in air pollution among early fellows of the Royal Society,“ Notes and Records of the Royal Society of London 32 (1978), S. 123–129.
- 16 K. Digby, A late Discourse on Sympathick Powder, London 1658.
- 17 J. Evelyn, Fumifugium or The Inconveniencie of the AER and SMOAK of LONDON dissipated together with some remedies, London 1661.
- 18 R. Boyle, A general History of the Air, London 1692.
- 19 W. E. Hoare, E. S. Hedges, B. T. K. Barry, The Technology of Tinsplate, London 1965.

- 20 O. Johannsen, Geschichte des Eisens, Düsseldorf³1953, S. 180.
- 21 R. Riekher, Fernrohre und ihre Meister, Berlin 1957.
- 22 C. A. Ronan, „William Herschel,“ *Endeavour, New Series* 12 (1988), S. 189–192.
- 23 F. C. Achard, *Recherches sur les propriétés des alliages métalliques*, Berlin 1788.
- 24 L. Dunsch, *Geschichte der Elektrochemie*, Leipzig 1985, S. 22.
- 25 Ebenda, S. 27.
- 26 H. Davy, „On the corrosion of copper sheeting by seawater and on methods of preventing this effect,“ *Phil. Trans.* 114 (1824), S. 151–158.
- 27 Ch. Singer, E. J. Holmyard, A. R. Hall (ed.), *A History of Technology*, Oxford 1956, Bd II, S. 569.
- 28 Ebenda, Bd IV, S. 579.
- 29 A. Treneer, *The Mercurial Chemist. A Life of Sir Humphry Davy*, London 1963.
- 30 Chr. F. Brendel, [Abschrift des Berichts über Versuche,] „in sauberen Grubenwassern liegendes Gusseisen durch Zinkarmierung gegen Oxydation zu schützen,“ *F. Reich, Privat-Acten des Akademieinspektors und Professors der Physik und Chemie F. R.*, Vol III (1840–1843), Bergakademie Freiberg, *Wiss. Altbestand der Bibliothek*, Sign. XVII 373c.
- 31 W. Hübner, „Eine frühe Anwendung kathodischen Korrosionsschutzes: Ch.F. Brendels Versuche an Rohren in sauren Grubenwässern,“ *Neue Bergbautechnik* 12 (1982), S. 479–481.
- 32 R. F. Tylecote, *A history of metallurgy*, London 1976.
- 33 J. Stodart, M. Faraday, „Experiments on the Alloys of Steel, made with a View to its Improvement,“ *quarterly J of Science* 9 (1820), S. 319–330.
- 34 D. Hardwick, W. M. Williams, „The birth of metallography – The work of Henry Clifton Sorby (1826–1908),“ *Bulletin of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, Vol 73 Nr 813 (1980), S. 143–144.
- 35 A. Martens, „Über die mikroskopische Untersuchung des Eisens“, *Z.VDI* 22 (1878), S. 11–18.
- 36 C. Carius, „Zur Entwicklung der passivierbaren rostbeständigen Chrom- und Chrom-Nickel-Stähle – ein geschichtlicher Rückblick,“ *Werkstoffe und Korrosion* 30 (1979), 638.
- 37 C. Bosch, „Über die Entwicklung der chemischen Hochdrucktechnik bei dem Aufbau der neuen Ammoniakindustrie,“ *Z.VDI* 77 (1933), S. 305–317.
- 38 H. J. Taschow, „Betriebsgeschichte der Materialprüfung der Leuna-Werke 1920–1945,“ *Zahlen und Fakten zur Betriebsgeschichte*, VEB Leuna-Werke, *Komm. Betriebsgeschichte* (Hg.), Leuna-Werke 1986, S. 17.
- 39 Ebenda, S. 82.
- 40 G. Tammann, *Lehrbuch der Metallkunde*, Leipzig⁴1932.
- 41 W. Hübner, „Korrosionswissenschaft und Korrosionsschutztechnik – die Entwicklung eines multidisziplinären Wissenschaftszweiges,“ *Studien zur Entstehungsgeschichte technikwissenschaftlicher Disziplinen*, Akademie der Wissenschaften der DDR, Institut für Theorie, Geschichte und Organisation der Wissenschaft, *Kolloquien H. 51*, Berlin 1985, S. 33–45.

- 42 U. Klein, Materialien und Stoffe in der klassischen Chemie, ca. 1720–1930. Vortrag auf der Tagung „Geschichte der Materialforschung“ vom 24.–27. März 2009, Göttingen.
- 43 W. R. Pötsch, A. Fischer, W. Müller, Lexikon bedeutender Chemiker, Leipzig 1988, S. 109.
- 44 S. Engels u. a. (Hg.), ABC Geschichte der Chemie, Leipzig 1989, S. 128.