

Grundbedingungen der Rostverhütung

Von Dr. A. V. BLOM, Locarno-Monti

Unter den Metallen nimmt heutzutage das Eisen einen dominierenden Platz ein, denn auf jeden Erdbewohner entfallen jährlich rund 100 kg, während kein anderes Metall eine Rate von 2 kg erreicht. Unser Zeitalter kann man daher mit mehr Recht «Eisenzeit» nennen als das erste Jahrtausend vor unserer Zeitrechnung.

Rückblick

Ein historischer Rückblick wird die gegenwärtige Situation ins klare Licht setzen und die Bedeutung des Rostschutzproblems erkennen lassen. Die Ägypter kannten bereits vor mehr als 5000 Jahren Eisen aus Meteorbruchstücken, nannten es «vom Himmel gefallene Kostbarkeit» und benützten es für Schmuck-

zwecke. Erst im zweiten Jahrtausend v. Chr. gelang die Herstellung von Eisen durch Verhütten von Erzen mit Holzkohle. Die älteste Nachricht darüber verdanken wir wohl HOMER. Er berichtet von einem sagenhaften Volk am Flusse Alybe in Kleinasien (vermutlich der heutige Kizil Irmak), das die fundamentale Erfindung, der wir die heutige Technik verdanken, gemacht habe. Ob das die Hethiter gewesen sind, konnte die Forschung noch nicht einwandfrei nachweisen.

Phönizier und Etrusker haben schmiedbares Eisen anderen Völkern zugeführt. Nördlich der Alpen ist es erstmals in der Hallstattkultur (1000 bis 800 v. Chr.) nachgewiesen. Die Herstellungsmethode selber blieb aber lange Zeit hindurch ein sorgfältig gehütetes Geheimnis der Erfinder. Einem Volk, das Eisenerze verhütten

konnte, verlichen eiserne Waffen die militärische Überlegenheit. Es ging also damals nicht anders als heute mit der H-Bombe.

MOSES versprach seinem Volk, er werde es in ein Land führen, «dessen Steine Eisen sind, da du Erz hauest aus den Bergen» (5. Mose 8: 9). Aber erst DAVID gelang es ums Jahr 990 das Eisenmonopol der Philister zu brechen, die kriegstechnische Überlegenheit zu sichern und sein Land zu befreien. Damals brauchte man Eisen nur zur Herstellung von Waffen, Pflugscharen, Nägeln und Werkzeugen aller Art. Diese Situation blieb bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts bestehen.

Mit Anbruch der technischen Epoche verdrängten Maschinen die Werkzeuge als Daseinsgrundlage der Menschheit immer mehr, und der Eisenverbrauch schwoll in rasendem Tempo an. Der Produktionsprozeß wurde durch Umstellung der Erzverhüttung von Holzkohlen auf Steinkohlenkoks schlagartig um das Fünffache beschleunigt. Kohle und Eisen manifestierten sich als Grundlage der industriellen Revolution und unserer gegenwärtigen Zivilisation. Die erste Eisenbrücke, 1779 bei Coalbrookdale errichtet, steht heute noch im Betrieb und zeugt von der zeitlichen Nähe der Umwälzung durch Verwendung von Baustahl. England, wo die Eisenproduktion zuerst einsetzte, wurde die führende Industriemacht im 19. Jahrhundert. Heute beträgt die Weltproduktion an Eisen rund 300 Millionen Tonnen pro Jahr, wovon 90% als Baustahl Verwendung finden. Daraus mag man ermessen, welche wirtschaftliche Bedeutung das Problem der Rostverhütung erlangt hat.

Der Korrosionsvorgang und seine Ursachen

Vier der wichtigsten Gründe für die Existenz des Rostproblems seien hervorgehoben:

1. Während reines Holzkohleneisen unter normalen atmosphärischen Bedingungen wenig Neigung zum Rosten aufweist, ist das mit Koks hergestellte recht korrosionsanfällig. Das hat seine Ursache in Verunreinigungen, die im Hochofen aus dem Koks ins Eisen gelangen und in seiner freien Oberfläche durch Ausbildung von Potentialdifferenzen wirksam werden.
2. Solange man nur Waffen, Werkzeuge und andere Gegenstände aus Eisen herstellte, die trocken aufbewahrt und sauber gehalten wurden, spielte die Rostbildung keine Rolle. Seitdem man aber die Hauptproduktion in Form von Baustahl verbraucht, dessen Festigkeitseigenschaften durch Korrosionen in bedrohlicher Weise herabgedrückt werden können, änderte sich die Situation grundlegend.
3. Eine weitere Ursache für das stärkere Auftreten von Korrosionen liegt in der Verseuchung der Luft durch zunehmende Industrialisierung; die Umweltbedingungen für Metalle haben sich gegenüber früheren Zeiten erheblich verschlechtert.

4. Die enorme Ausdehnung des Anwendungsgebietes von Eisenkonstruktionen hat die wirtschaftliche Bedeutung des Rostschutzes in den Vordergrund gedrängt. Jährlich verbraucht man etwa 270 Millionen Tonnen Baustahl, von denen ein großer Prozentsatz durch Korrosion vernichtet wird. Diese enormen materiellen Verluste lassen sich nur dann eindämmen, wenn man die Ursachen der Korrosion genau kennt und für jeden gegebenen Fall die beste Methode zum Schutz der Konstruktion in fachtechnisch richtiger Art und Weise anwendet.

Die Forschung beschäftigt sich intensiv mit den Rostvorgängen, und wir fassen ganz kurz die wesentlichsten Ergebnisse, soweit sie für die Praxis Bedeutung erlangt haben, zusammen. Da jede Korrosion an der Oberfläche einsetzt, müssen wir uns zunächst mit den dort herrschenden Verhältnissen befassen. An trockener Luft und bei Abwesenheit korrodierend wirkender Fremdstoffen bindet die Eisenoberfläche auftreffende Sauerstoffmoleküle zunächst chemisorptiv. In erster Stufe bildet sich eine unsichtbare monomolekulare Oxydhaut. Die Gitterkonstante wächst hierbei von 2,86 auf 8,30 Å, was eine Auflockerung der Textur anzeigt. Der Sauerstoff vermag weiter ins Metall hinein zu diffundieren, was als zweite Stufe bezeichnet sei. Die Oxydschicht verdichtet sich dabei allmählich zu einer Oxydhaut, deren Struktur sich von innen nach der freien Oberfläche zu kontinuierlich ändert; die Elektronendiffraktographie hat Beweise dafür erbracht. Die Dicke dieser Oxydhaut beträgt, wenn sie sich bei gewöhnlicher Temperatur gebildet hat, 30 bis 50 Mikron. Bei höherer Temperatur entstehen dickere Oxydschichten, die als Zunder und Walzhaut bekannt sind. Die äußersten Atomlagen der Metalloberfläche befinden sich in einem eigenartigen physikalischen Zustande, vergleichbar demjenigen eines hochkomprimierten Gases. Der Begriff der kristallinen Ordnung verliert dort seinen Sinn, und das metallographisch erfaßbare Gefüge des Metalles existiert nicht mehr.

In Verbindung mit dem oberflächlichen Oxydationsprozeß erzeugen freigemachte Elektronen Raumladungsrandschichten. Deren Auswirkungen auf das elektrische Verhalten der Oberfläche sind im Buche von K. HAUFFE¹ ausführlich behandelt, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen wird. Mit der Bildung der Oxydhaut in zwei Stufen wäre ein stabiler Endzustand erreicht, wenn beim Eisen keine Volumzunahme erfolgte. Der Oxydationsprozeß geht weiter, wobei der Reaktionsablauf von den Umweltbedingungen diktiert wird. Aus der Theorie der Fehlernordnungen in festen Grenzflächen nach WAGNER-SCHOTTKY lassen sich ohne Berücksichtigung morphologischer Gesichtspunkte keine sicheren Schlüsse mehr ziehen.

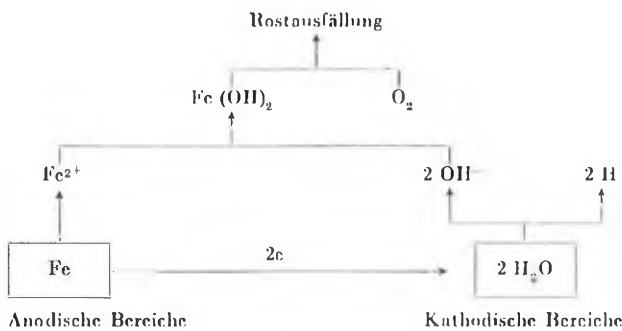
Das Rostproblem wird weiterhin dadurch kompliziert, daß in der Regel nicht nur Sauerstoff, sondern auch

¹ K. HAUFFE, *Reaktionen in festen Körpern*, Verlag Springer, 1955.

Wasser die Eisenoberfläche berührt. Da die Lücken in der Oxydhaut anodisch aufgeladen sind, treten bei Gegenwart von Feuchtigkeit sofort Lokalströme auf, die den Rostvorgang beschleunigen. Spontan entstehen Eisen(II)-Ionen, die schließlich als Rost ausfallen. In Tab. 1 ist das Ineinandergreifen der elektrolytischen Vorgänge schematisch dargestellt. In Wirklichkeit gesellt sich zu dieser Grundreaktion eine Reihe weiterer Faktoren, die den Reaktionsablauf komplizieren; zur Ableitung der Grundregeln für einen effektiven Rostschutz unter normalen atmosphärischen Verhältnissen reicht jedoch das abstrahierte Schema hin.

Im Standardwerk von ULICK R. EVANS² findet man wissenschaftliche Grundlagen und praktische Lösungen der Korrosionsprobleme eingehend behandelt. Ferner sei auf eine kürzlich erschienene Arbeit von P. BACHMANN³

Tab. 1. Grundreaktion der elektrolytischen Rostbildung



hingewiesen, in der die Korrosionen speziell diskutiert werden, die in der chemischen Industrie aufzutreten pflegen und großen Schaden verursachen.

Rostformen

Wir haben bereits angedeutet, daß ohne Berücksichtigung morphologischer Gesichtspunkte die an der Eisenoberfläche herrschenden Bildungsbedingungen von Korrosionsprodukten nicht zu verstehen sind. Aus den Erscheinungsformen des Rostes vermag man häufig auf die vorwiegend wirksame Korrosionsursache zu schließen. Die wichtigsten Rostformen sind:

- Flugrost* ist eine gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche mit pulverförmigen Eisenoxiden und -hydroxyden. Er stellt an sich, wenn keine Komplikationen eintreten, keine unmittelbare Gefahr für den Werkstoff dar. Durch Bürsten ist er leicht zu entfernen.
- Rostpusteln* und *-krusten* treten im weiteren Verlauf des Korrosionsprozesses auf, indem Lokalelemente den in Tab. 1 geschilderten Vorgang aufrechterhalten, solange Wassermoleküle mit der Eisenoberfläche in Kontakt stehen. Sobald der Rostvorgang unter

den Pusteln oder Krusten in die Tiefe fortschreitet, besteht die Gefahr einer Herabsetzung der Festigkeitseigenschaften des Werkstoffes. Von der Konstruktionsweise hängt es in diesem Falle ab, ob damit eine Bruchgefahr heraufbeschworen wird.

- Unterrostungen* von Walzhaut oder von Anstrichen bilden ähnliche Gefahrmomente wie unter b) erwähnt worden ist. Ihnen ist in der Praxis sorgfältig Rechnung zu tragen.
- Spaltkorrosionen* treten an fehlerhaft ausgeführten Konstruktionsteilen auf und wirken sich ähnlich aus wie Unterrostungen. Sie können durch richtige Planung vermieden werden.
- Interkristalline Korrosionen* sind eine Folge von ungeeignetem Metallgefüge und lassen sich durch Wärmebehandlung des Werkstoffes ausschalten. Sie sind gefährlich, weil sie nicht an die Oberfläche des Werkstoffes gebunden sind, sondern in die Tiefe vordringen.
- Durchrostungen* von Deckschichten, seien es natürlich gebildete oder künstlich erzeugte, treten dann auf, wenn diese Schichten Poren besitzen oder nach erfolgter Quellung Wasser durchdiffundieren lassen. Sie sind weniger gefährlich als Unterrostungen, weil sie nicht ins Metall vordringen. Häufig kommen sie aber mit Unterrostungen verbunden vor und sind dann entsprechend einzuschätzen.
- Bakterien* lösen manchmal Korrosionen aus, besonders an Rohren, die im Boden verlegt sind. Der Rostprozeß verläuft in diesem Falle anders als bei elektrolytischer Korrosion. Bakterien vermögen übrigens gelegentlich auch schützende Deckschichten auf Eisen auszubilden. Die in Chew Stoke (England) ausgegrabenen Eisengegenstände aus prähistorischer Zeit waren völlig rostfrei. Man vermutet, ein metabolisches Umwandlungsprodukt von *Actinomycetes* habe die schützende Deckschicht gebildet. Da viele Antibiotika von Bodenorganismen erzeugt werden, versucht man neuerdings, sie für Zwecke des Rostschutzes nutzbar zu machen.

Der auf elektrolytischen Vorgängen beruhende Rostprozeß ist in seiner Abhängigkeit von den Umweltbedingungen eingehend erforscht, so daß man Abwehrmaßnahmen auf sichere Erfahrungsergebnisse stützen kann. Hier sei nur nochmals auf die Bedeutung der

Tab. 2. Abrostungsgrad von Eisen als Funktion der Luftfeuchtigkeit

Standort	Abrostung pro Jahr in 10^{-1} mm
Wohnzimmer	0,1 bis 5
Wüstenklima	0,3 bis 6
Landschaft in Mitteleuropa . . .	4 bis 60
Stadtklima	10 bis 80
Industrieklima	30 bis 190
Meeresküste	60 bis 170

² ULICK R. EVANS, *Metallie Corrosion, Passivity and Protection*, London 1946.

³ P. BACHMANN, *La corrosion dans l'industrie chimique*, in *Chimia* 10 (1956) 189.

Feuchtigkeit für das Rosten besonders hingewiesen und als Beleg in Tab. 2 die Abrostung von Eisen in verschiedenen Klimaten vorgelegt. Je feuchter das Klima, um so höher der Abrostungsgrad und um so sorgfältiger sind die Schutzmaßnahmen durchzuführen.

Rostbekämpfung

besteht darin, die geschilderten elektrolytischen Vorgänge an der Eisenoberfläche auszuschalten oder wenigstens zu hemmen. Dieses Ziel erreicht man auf verschiedenen Wegen. Von praktischen Erwägungen und kalkulatorischen Überlegungen hängt es jeweils ab, welcher Weg einzuschlagen ist. Wir wollen hier Legierungen, Metallisieren, Emaillierung, Phosphatieren und kathodischen Schutz nur kurz streifen, die anstrichtechnischen Verfahren dagegen etwas eingehender behandeln.

Durch *Legierung* bewirkt man einen Ausgleich zwischen anodischen und kathodischen Bereichen, wodurch der Rostprozeß verlangsamt oder gar völlig ausgeschaltet wird. Gekupferte Stähle haben sich bewährt. Hochlegierte Spezialstähle nehmen manchmal selbst bei höheren Temperaturen kaum mehr Sauerstoff auf. Sie finden dort Verwendung, wo ihre speziellen Materialeigenschaften den hohen Preis rechtfertigen. Der Einfluß von Chrom und Nickel auf das Sauerstoff-Aufnahmevermögen sei durch Vergleich von zwei Stahlarten in Tab. 3 demonstriert.

Tab. 3. Verhalten legierter Stähle bei Gegenwart von Sauerstoff

Legierungsbestandteile	Sauerstoffaufnahme pro Tag bei 800°C in g je m ²
0,17 % C, 0,18 % Si, 0,67 % Mn . .	298
0,30 % C, 1,46 % Si, 0,58 % Mn, 7,0 % Ni, 17,7 % Cr, 4,23 % W . .	0,5

Das *Metallisieren* schützt vor Rost durch vollständiges Fernhalten des Wassers von der Eisenoberfläche. Die verhältnismäßig hohen Kosten des Verfahrens verhindern seine allgemeine Anwendung in der Praxis.

Die *Emaillierung* mit anorganischen, glasartigen Überzügen hat, wegen ihrer hohen Chemikalienbeständigkeit, besonders für die Innenauskleidung von Apparaturen Interesse.

Das *Phosphatieren* ist eine Weiterentwicklung des Reinigungsverfahrens mit Phosphorsäure. COSLETT und PARKER bildeten das Verfahren aus, indem sie primäre Phosphate von Zink, Mangan oder Eisen der wäßrigen Phosphorsäure zusetzten. Im Phosphatierungsprozeß wird das Lösungsgleichgewicht dieser Zusätze gestört, wodurch sie sich in topochemischer Reaktion als tertiäre Phosphate in Form einer festhaftenden, kristallinen und porösen Deckschicht auf dem Eisen ablagern. Die Reaktionsgeschwindigkeit verläuft proportional der wirksamen anodischen Bereiche in der Eisenoberfläche und ist daher zu Beginn des Prozesses am größten. Die Schichtdicke liegt zwischen 3 und 15 Mikron. Wegen

ihrer Porosität schützt diese Phosphatschicht nicht vor Korrosion, bildet jedoch eine ausgezeichnete Haftfläche für Anstriche.

Der *kathodische Rostschutz* besteht darin, der Eisenoberfläche ein elektrisches Feld aufzuzwingen, das die Entstehung von Lokalströmen durch Überkompensation der Potentialdifferenzen zwischen anodischen und kathodischen Bereichen unterbindet. Zwei Methoden haben sich in der Praxis bewährt; die eine arbeitet mit Fremdstrom, die andere mit Hilfsanoden aus Zink oder Magnesiumlegierungen. Im Boden verlegte Rohrleitungen, unterirdische Lagertanks und Betriebsanlagen, die mit wäßrigen Elektrolyten in Berührung stehen, schützt man auf diese Weise wirksam vor Rost.

Schutzanstriche

Gegenüber allen den erwähnten Verfahren besitzen Schutzanstriche den großen Vorteil vielseitigster Anwendbarkeit bei verhältnismäßig geringen Kosten. Diese Methode ist aber nur dann wirtschaftlich, sofern man alle Vorbedingungen zur Erzielung maximaler Dauerhaftigkeit des Anstrichsystems gewissenhaft erfüllt. Hierzu gehören sorgfältige Reinigung und Vorbereitung des Eisens, Wahl des richtigen Anstrichmittels für die gegebenen Umweltbedingungen und die zu erwartenden Beanspruchungen sowie korrekte Durchführung der Anstricharbeiten unter günstigen äußeren Verhältnissen.

Ohne gründliche Vorbereitung der Oberfläche darf ein Anstrich, der einige Jahre lang vor Rost schützen soll, nicht aufgetragen werden. Der Grund zu dieser kategorischen Forderung läßt sich unschwer aus dem Reaktionsmechanismus der Korrosion (siehe Tab. 1) ableiten. Jede Spur von Rost, Walzhaut oder Verunreinigungen auf dem Eisen verursacht Potentialdifferenzen, die Lokalelemente mit allen geschilderten Folgeerscheinungen erzeugen, sobald Feuchtigkeit hinzutritt. Eisenteile, die man in Bädern abbeizen und gründlich nachwaschen kann, dürfen erst nach sorgfältigem Trocknen mit einem Anstrich bedeckt werden. Bei größeren Eisenkonstruktionen bildet das Sandstrahlen die sicherste Vorbereitung. Sie liefert eine gleichmäßig aufgeraute Unterlage, auf der Anstriche gut haften. Die Reinigung durch Abflammen empfiehlt sich dort, wo eine Staubbildung vermieden werden muß.

Der Anstrichfilm sollte einen vollkommenen Abschluß gegen jede Spur von Feuchtigkeit gewährleisten, damit keine Lokalströme auftreten. Außerdem sollte er die Elektronenwanderung unterbinden, also elektrisch isolierend wirken. Sind diese Bedingungen erfüllt, so ist keinerlei Korrosion möglich. Hierzu wären völlig unquellbare und porenfreie Überzüge erforderlich, die schwierig zu realisieren sind.

Das *Quellvermögen* der Anstrichfilme, die als makromolekulare Gerüste aufzufassen sind, erweist sich als eine recht verwickelte Funktion mehrerer Variablen, von denen Gestalt und Ordnungsgrad der Strukturelemente,

Anwesenheit funktionaler Gruppen und Vernetzungsgrad erwähnt seien. Unter Gestalt verstehen wir die Verwirklichung verschiedener Baumöglichkeiten der Makromoleküle (fadenförmige Gebilde, verzweigte Ketten, räumlich vernetzte Strukturen). Der Ordnungsgrad ist einerseits von der Gestalt der Makromoleküle, andererseits von den Filmbildungsbedingungen abhängig. Kristalline Ordnungen treten dann auf, wenn starre Verbindungen zwischen den Bauelementen möglich sind und während der Filmbildung günstige Verhältnisse herrschen. Sie tragen kaum dazu bei, die Wasserdiffusion durch den Film zu fördern; ihre Packungsdichte verhindert das. Amorphe Phasen hingegen, die bei asymmetrischer oder unregelmäßig-statistischer Verteilung der Strukturelemente auftreten, bedingen in der Regel ein erhöhtes Quellungsvermögen. Sie sind aber unentbehrlich, weil sie die Festigkeitseigenschaften des Films, sowie Biegsamkeit, Zähigkeit und Schlagfestigkeit, günstig beeinflussen.

Quellungsfördernd wirken polare Gruppen, die Wassermoleküle in Form von Adsorptionshüllen locker zu binden vermögen. Sobald in einem Anstrichfilm ein Temperaturgradient gegen das Metall zu auftritt, beginnen diese Wassermoleküle zu wandern und werden in der Haftfläche wirksam. Unterrostungen sind die Folge davon. Außerdem sind solche Filme als typische Polyelektrolyte aufzufassen, in denen Lokalströme in der Eisenoberfläche Aufladungen erzeugen, durch die makromolekulare Konfigurationen derart verändert werden, daß das Haftvermögen abnimmt. Diese Möglichkeit des Abblätterns von Anstrichen ist bisher noch zu wenig in Betracht gezogen worden. Manchmal gelingt es, die Nachteile polarer Gruppen in bezug auf das Diffusionsvermögen durch sterische Blockierung im makromolekularen Gerüst auszuschalten oder wenigstens stark herabzudrücken. Die unerläßliche Erhaltung des Haftvermögens zwingt meist zu Kompromissen.

Wasser gelangt in Form von Dampf, Kondensotropfen oder als zusammenhängende flüssige Phase mit dem Anstrichfilm in Kontakt. Das Verhalten gegenüber makromolekularen Gerüsten mit einem gewissen Quellvermögen ist in jedem der genannten Fälle anders, weshalb sich keine allgemeingültigen Regeln aufstellen lassen. Zu viele Nebenumstände, wie Temperatur, Benetzungsvermögen, Eigenheiten der äußersten Atomlagen in der Unterlage, spielen dabei eine Rolle. Imbibitionswasser wandert nahezu ungehindert durch den Film, da es mit keinem Strukturelement eine Bindung eingeht. Man darf sich vielleicht vorstellen, es gleite längs den Zwischenräumen locker gepackter Makromoleküle hindurch, ähnlich wie das durch Poren eindringende Wasser. Damit ist seine besondere Gefährlichkeit für den Rostschutz gekennzeichnet. Mizellarwasser, sei es intra- oder inter-mizellarer Natur, dringt über einen Lösungszustand innerhalb amorpher Phasen durch die Filmsubstanz. Der Diffusionsmechanismus, durch die Diffusionskonstante gekennzeichnet und meßbar erfaßt, ist sehr verwickelt.

Temperaturerhöhung beschleunigt, wo die strukturellen Voraussetzungen gegeben sind, intra- und intermolekulare Vernetzungen, wodurch das Quellvermögen herabgesetzt und polare Gruppen blockiert werden. Anstrichtechnisch wird das auf verschiedene Arten ausgenützt. Das Flammgespritzverfahren gestattet, völlig apolare Filmbildner zu verarbeiten, die unquellbare Filme liefern. Durch Erhitzen lackierter Gegenstände in Öfen wandelt man lockere Raumgerüste in unquellbar vernetzte Strukturen um.

Auf synthetischem Wege läßt sich die Wasserdurchlässigkeit eines Filmbildners herabsetzen, ohne gleichzeitig das Haftvermögen erheblich herabzudrücken. Isocyanate reagieren bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Hydroxyl- und Aminogruppen unter additiver Polykondensation. Es entstehen unquellbare Polyurethane. Lacktechnische Verwendung finden Kombinationen von Diisocyanaten mit Polyestern vom Alkydtypus mit freien Hydroxylgruppen. Im Verlaufe der Polyadduktbildung spalten sich keine flüchtigen Stoffe ab, weshalb die Filme porenfrei ausfallen. Sie haften sehr fest auf der Unterlage und besitzen ein bemerkenswert geringes Diffusionsvermögen für Wasser, weil etwa vorhandene polare Gruppen infolge dichter Vernetzung völlig blockiert sind. Da endständige Epoxygruppen eine ähnliche Funktionalität wie die Isocyanatgruppe aufweisen, gestatten die Epoxyharze den Aufbau mannigfaltiger Raumnetze durch Polyaddition. Die Wasserbeständigkeit der Filme verbessert man durch eine Präkondensation des Epoxyharzes mit *m*-Phenylendiamin, wobei etwa die Hälfte der Epoxygruppen für die Vernetzung mit aliphatischen Diaminen freigelassen wird. Ausgehärtete Epoxyharze weisen eine so hervorragende Haftfestigkeit auf, daß man sie als hochwertigen Klebstoff benützt.

Quellbeständige Filme erhält man ferner durch Copolymerisation ungesättigter Polyester mit Styrol bei Gegenwart von Peroxydkatalysatoren und synergetischen Beglern. Derartige Lacküberzüge fallen außergewöhnlich dicht aus, weil kein flüchtiges Lösungsmittel nötig ist. Das Styrol erzeugt die erforderliche Fließbarkeit des Filmbildners und wird im Laufe der Copolymerisation im Filmgerüst verankert. Daher stehen wir hier im Grenzgebiet zwischen Anstrichmaterial und Kunststoffbeschichtung. Die Tendenz in der Entwicklung wasserundurchlässiger Schutzschichten geht zweifellos in der Richtung der Anwendung thermoplastischer, organischer Kunststoffe. Hochmolekulares Polyvinylchlorid fand zuerst Eingang in der Praxis. Polyäthylen setzt sich immer mehr durch. Bald wird ein Polyester der Terephthalsäure folgen. Immer neue Abkömmlinge des Kautschuks und anderer hochmolekularer Kohlenwasserstoffe kommen in den Handel. Wir können hier auf Einzelheiten nicht eingehen, sondern nur die vorherrschende Tendenz andeuten.

Bisher wurde nur die wasserabhaltende Funktion der Schutzfilme in Betracht gezogen. Da sie mit einfachen

Mitteln kaum zu verwirklichen ist, sei noch auf eine andere Möglichkeit hingewiesen. Man kann nämlich die Grundreaktion der Eisenkorrosion zur Ausbildung einer wirksamen Abwehr heranziehen, indem man die Eisen(II)-Ionen im Entstehungszustand unlöslich fixiert. Das Polyvinylbutyral ist zu dieser Reaktion befähigt. Um der sich bildenden Schutzschicht das erforderliche Haftvermögen zu erteilen, kombiniert man die Lackierung mit der bereits erwähnten Vorbereitung des Eisens mittels Phosphorsäure. Schließlich gibt man als Sicherheitsfaktor noch Zinkchromat hinzu, das durch Erhöhung des Oxydationspotentials an der Eisenoberfläche etwa entstehende korrosionsfördernde Redoxsysteme sofort zerstört. Derartige Kombinationen von Phosphorsäure mit zinkchromathaltigem Polyvinylbutyralack bewährten sich, wenn richtig angewendet, in der Praxis zum Schutz des Eisens vor Rost. Unter chemikalienbeständigen Lackierungen, die ein mäßiges Benetzungsvermögen aufweisen, bilden derartige Reaktionsgrundierungen eine günstige Haftfläche und verhindern Unterrostungen.

Hemmstoffe und Pigmente

Hält ein Anstrich nicht jede Spur von Feuchtigkeit von der Eisenoberfläche ab – und das ist bei billigeren Anstrichsystemen in der Regel der Fall –, so verbessert man seine Schutzwirkung erheblich, indem Hemmstoffe zugesetzt werden, die dem Wasser seine korrosionsauslösende Eigenschaft nehmen. Diese Substanzen haben also die Aufgabe, den elektrolytischen Korrosionsprozeß (siehe Tab. 1) an irgendeiner Stelle zu unterbrechen. Noch sicherer erreicht man die gewollte Wirkung mit Substanzen oder Gemischen, die an mehreren Stellen (anodisch und kathodisch) zu wirken vermögen. Man erteilt dadurch dem Anstrichsystem gewissermaßen selbstheilende Eigenschaften.

Eine *Hemmstoffwirkung* kann auf verschiedene Weise zustande kommen. Folgende hauptsächlichen Reaktionsmechanismen haben sich praktisch bewährt:

- a) *Adsorption an primäre Korrosionsprodukte.* Hierzu gehört die bereits erwähnte Blockierung von Eisen(II)-Ionen durch Polyvinylbutyral oder in Form komplexer Phosphate. Im zweiten Falle führt die Adsorption kontinuierlich über Chemosorption zu einer chemischen Reaktion.
- b) *Deckschichtbildung.* Ist die Hemmstoffmenge groß genug, um hinreichend Eisen(II)-Ionen in Form eines Gels auszufällen, dann können arteigene Deckschichten auf den anodischen Bereichen die Korrosion zum Stillstand bringen. Arsenate, Molybdate, Phosphate und Chromate sind hierzu befähigt. Aber auch Deckschichtbildner zur Verhinderung der Reduktion des Sauerstoffs in kathodischen Bereichen sind bekannt, wie Nitrite und gewisse Chromate. Sie wirken allerdings nur in neutraler Umgebung.
- c) *Isolierung* durch nichtleitende Filmbildner verhindert die Wanderung von Elektronen und die Bildung

von Wasserstoff bzw. Hydroxylionen. Dieser Effekt läßt sich durch Zusatz passivierend wirkender Hemmstoffe verstärken.

- d) In der *Gasphase* wirkende Hemmstoffe, wie Nitrothiophen und Dicyclohexyl-Ammoniumnitrit, deren Wirkung sich auf die Adsorption positiver Ionen an die Eisenoberfläche stützt, haben bisher in der Anstrichtechnik noch keine Verwendung gefunden; Entwicklungsarbeiten in dieser Richtung sind jedoch im Gang.

Kombiniert man Hemmstoffe verschiedener Kategorien, so erzielt man unter günstigen Umständen über die additive Wirkung hinaus einen ausgesprochenen Potenzierungseffekt. Der Korrosionsprozeß wird dann an verschiedenen empfindlichen Stellen gleichzeitig unterbrochen. Dabei ist allerdings dem pH-Wert des durch den Anstrich diffundierenden Wassers besondere Aufmerksamkeit zu schenken. In der Regel muß er zwischen 3 und 8 liegen. Durch Zusatz basischer oder saurer Pigmente stellt man ihn auf den für die Hemmstoffwirkung günstigsten Wert ein. Über die theoretischen Zusammenhänge dieser Vorgänge sei auf eine Arbeit von H. FISCHER⁴ hingewiesen.

Eine wichtige Methode zur Verringerung der Diffusion von Wasser durch den Anstrichfilm besteht in der richtig dosierten Beladung mit Pigment. Für jeden Filmbildner wie für jede Pigmentsorte besteht ein optimales Intervall der Packungsdichte, das innegehalten werden muß. Welche Effekte sich in der Praxis erreichen lassen, sei in Tab. 4 an zwei Beispielen dargetan. Verwendet man Pigmente, die an sich korrosionshemmende Wirkungen ausüben, wie Mennige, Bleicyanamid, basische Chromate, so erhält man besonders wertvolle Rostschutzgrundierungen. Man kann auch spezifische Hemmstoffe zunächst an inerte Pigmente anlagern und sie auf diese Weise in der Grenzfläche gegen das Eisen zur Wirkung kommen lassen (vgl. Engl. Pat. 459 149).

Tab. 4. Wasserdiffusion durch dreifache Anstriche bei 95 % relativer Feuchtigkeit (nach EDWARDS und WRAY)

Bindemittel	Diffusion in g/cm ² pro Jahr	
	unpigmentiert	pigmentiert
Alkydharzlack	1,100	0,266
Phenolharzlack	0,957	0,255

Schutz vor aggressiven Chemikalien

Bisher beschäftigten wir uns mit der Verhütung von Rost unter normalen atmosphärischen Verhältnissen. Das Problem wird noch schwieriger, sobald chemisch aggressive Substanzen in der Umwelt der Anstriche auftreten. Mit fortschreitender Industrialisierung werden Luft und Abwässer immer korrosiver. Der Innenschutz von Apparaturen und Rohrleitungen muß ständig wach-

⁴ H. FISCHER, *Inhibition und Inhibitoren*, in *Korrosion VIII*, Verlag Chemie, 1955, S. 46.

senden Ansprüchen genügen. Hauptsächlich folgende Gruppen von Chemikalien sind zu berücksichtigen:

- a) Alkalien, Säuren, Halogene,
- b) organische Lösungsmittel und Treibstoffe.

Die erstgenannte Gruppe verlangt die Abwesenheit verseifbarer oder sonst empfindlicher Gruppen und Brückenbindungen in Filmbildnern. Die zweite Gruppe bedingt eine weitgehende Vernetzung im Verlaufe des Filmbildungsprozesses. Damit sind allerdings nur ganz grobe Umrißlinien der Problematik gezeichnet.

Schon bei gewöhnlichen Schutzanstrichen spielt die Filmdicke eine wichtige Rolle, um die Porosität und die Diffusion auf ein erträgliches Maß herabzudrücken. Einen Anstrich zu dünn aufzutragen, um eine größere Ausgiebigkeit zu erzielen, bedeutet eine ganz falsche Sparsamkeit. Bei chemikalienfesten Anstrichen wird in der Regel die Filmdicke noch höher als gewöhnlich gewählt werden müssen. Soll er eine wirtschaftlich gerechtfertigte Lebensdauer erreichen, so muß man mit Dicken zwischen 150 und 250 Mikron rechnen. Von der Art des Filmbildners hängt es weitgehend ab, mit welcher Auftragstechnik die erforderliche Filmdicke zu erreichen ist. Aufspachteln, Flammsspritzen, Wirbelsintern und ähnliche Methoden treten oft an Stelle der üblichen Anstrichverfahren.

Für säure- und alkalifeste Lackierungen bewährten sich besonders Polyäthylen, Polyurethane und halogenierte Polykohlenwasserstoffe als Filmbildner. Thermisch

und chemisch widerstandsfähig sind Polychlortrifluoräthylen, Polytetrafluoräthylen und Organopolysiloxane. Treibstoffe, die außer aliphatischen noch zyklische Kohlenwasserstoffe und oft auch Alkohole enthalten, verlangen Einbrennemaillen, deren Vernetzung hoch genug getrieben worden ist. Chemikalienfeste Überzüge lassen sich folgendermaßen nach steigender Widerstandsfähigkeit klassifizieren:

1. *Lacke mit verdunstenden Anteilen, deren Filmbildner durch thermische Einwirkung oder durch katalytisch beschleunigte Polyaddition vernetzen.*
2. *Lacke ohne flüchtige Löser, die durch katalysierte Copolymerisation vernetzen.*
3. *Flammsspritzen oder Wirbelsintern pulverförmiger Kunststoffe.*
4. *Beschichtung mit Folien von Kunststoffen.*
5. *Einbrennen anorganischer, glasartiger Emailen.*

Alle derartigen Maßnahmen zur Verhütung der Korrosion erfordern sorgfältigste Reinigung und Vorbereitung des Eisens und eine den äußeren Umständen angepaßte Auftragstechnik. Eine wohl dokumentierte Zusammenstellung der wichtigsten Erfahrungstatsachen auf diesem Gebiete hat der amerikanische Steel Structures Painting Council veröffentlicht⁵. Fragen, die mit dem Materialschutz durch Anstrich zusammenhängen, sind nur durch verständnisvolle Zusammenarbeit von Chemiker und Ingenieur zu lösen.

⁵ *Steel Structures Painting Manual*, Pittsburgh 1954.