



**W**er kennt sie nicht, die lustigen Geschichten vom Ritter Rost? Im echten Leben ist die Korrosion von Eisen und Stahl, wie Rosten wissenschaftlich präzise heißt, allerdings nicht lustig. Seit unsere Vorfahren vor über 3000 Jahren Eisen als Werkstoff entdeckt haben, hat unsere Technik sozusagen Karies bekommen. Ganze Flotten von Schiffen, Fahrzeugen, Unmengen von Schienen, Brücken und Stahlbetonbauten hat der Rostfraß schon zerbröseln lassen. Allein in Deutschland vernichtet diese Korrosion jedes Jahr

das an diesem Thema forscht. Denn was beim Rosten auf der Größenskala der Moleküle und Atome abläuft, hat die Wissenschaft keineswegs völlig enträtselt. Natürlich ist schon lange klar: Das zweithäufigste Element auf der Erde, der Sauerstoff, greift das häufigste Element, das Eisen, chemisch an. Einem Sauerstoffatom fehlen zwei Elektronen, um die Plätze in seiner äußeren Elektronenschale voll zu besetzen. Das macht Sauerstoff zu einem aggressiven Elektronenräuber, wenn er auf andere chemische Elemente trifft.

## Einfach durchgerostet – Forscher im Kampf gegen Korrosion

Technik und Infrastruktur im Wert von 75 Milliarden Euro. Das sind immerhin fast drei Prozent des Bruttoinlandsprodukts\*.

Aber was ist Rost eigentlich ganz genau? Und wie könnte man ihn wirksamer bekämpfen? Wer wissenschaftliche Antworten auf diese Fragen sucht, ist am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf genau richtig. Dort, in der Abteilung von Martin Stratmann, Direktor am Institut, leitet Frank Renner ein internationales Team,

Der Elektronendiebstahl heißt „Oxidieren“, nach dem vom Altgriechischen abgeleiteten Namen *Oxygenium* für Sauerstoff.

**Eisen** ist für Sauerstoff ein leichtes Opfer, das recht willig zwei oder drei Elektronen

abgibt. Unter trockenen Bedingungen überzieht sich Eisen mit einer dünnen Oxidschicht, die vor weiterer **Oxidation** schützt. Mit dem braunen, bröckeligen Rost hat diese Eisenoxidschicht allerdings noch wenig gemein. Rost entsteht erst, wenn Wasser ins Spiel kommt. Normalerweise ist Luft weder trocken noch perfekt sauber. In den meisten Regionen, in denen Menschen leben, gibt es Niederschlag. Und wenn es nicht regnet, enthält die Luft in der Regel viel Feuchtigkeit. Hinzu können aggressive Luftschadstoffe kommen, die die Korrosion



\* Stand 2012

→ von Metallen beschleunigen. Ist die Konzentration bestimmter Schadstoffe, etwa Schwefelverbindungen, sehr hoch, dann werden die Wassertropfen sogar zu einer Säure, die Eisen regelrecht an-ätzt. Diese „Säurekorrosion“ spielt allerdings in Deutschland keine wesentliche Rolle mehr, weil die Luft seit den 1980er-Jahren zum Glück viel sauberer geworden ist.

In der **Rostbildung** überwiegt ein Korrosionsprozess, bei dem im Wasser gelöster Luftsauerstoff die Hauptrolle spielt. In einem mehrstufigen Oxidationsprozess (siehe „Der Evansche Tropfenversuch“, S. 4) entsteht in dem Tropfen ein Gemisch aus Eisen(II)- und Eisen(III)-Oxiden. Die römischen Ziffern beschreiben, wie viele Elektronen die Eisenatome dem Sauerstoff geopfert haben. Hinzu kommt „Kristallwasser“, das diese Oxide in sich einschließen. Besonders dadurch „bläht“ sich Rost im Vergleich zum reinen Eisen auf: Bei gleicher Anzahl von Eisenatomen braucht Rost viel mehr Volumen. Der Rost passt mit seiner XXL-Größe nicht mehr auf das Eisen und platzt Stück für Stück ab. Darunter gibt er reines Eisen frei, das der Korrosion wehrlos ausgesetzt ist. So frisst sich der Rost immer tiefer ins Eisen hinein.

Bei **Stahl** läuft die Korrosion oft komplexer ab, wobei die Korrosionsanfälligkeit von der Stahlsorte abhängt. Aber was ist eigentlich Stahl? „Stahl besteht natürlich vor allem aus Eisen und etwas Kohlenstoff, aber es kommen

noch andere chemische Elemente hinzu“, erklärt die Doktorandin Julia Klemm: „Bei rostfreien Edelstählen sind es oft Chrom und Nickel.“ Schon seit Tausenden von Jahren wissen Schmiede: Eisen wird viel härter, wenn sie es beim Schmieden mit Kohle in Kontakt bringen. Erst das Beimischen von Kohlenstoff macht Eisen überhaupt zu Stahl. Chemisch gesehen ist Stahl eine „**Legierung**“, also ein metallischer Werkstoff aus mehreren chemischen Elementen. Der unterschiedliche Mix verschiedener Zutaten beeinflusst die Materialeigenschaften der Stahlsorten.

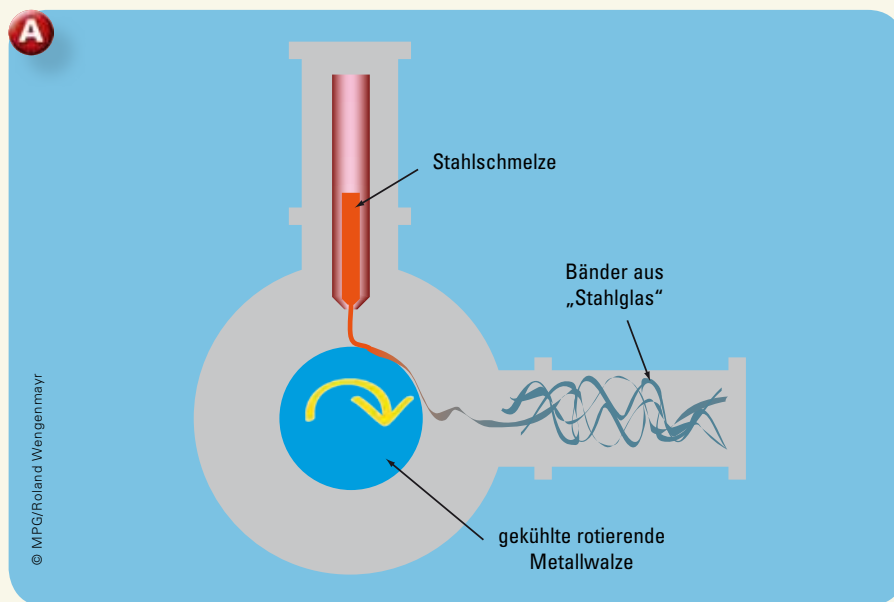
## SPURENSUCHE IM STAHL

Ein hoher Anteil von **Chrom** im Stahl verhindert Korrosion, weshalb die Düsseldorfer Max-Planck-Forscher diesem Element ihre besondere Aufmerksamkeit widmen. **Molybdän** wird Stahl gerne zugegeben, um ihn noch besser zu machen. Doch nicht allein die vielfältige Rezeptur der Stahllegierungen macht die Korrosionsforschung unübersichtlich. Auf mikroskopischer Größenskala zeigt sich, dass Stahl – wie jedes normale Metall – kein gleichmäßiges Material ist. Wie Eisen besteht Stahl aus vielen winzigen Kristallen, sogenannten **Kristalliten**, die wie ein Mikromüllriegel zusammengebacken sind. Im Unterschied zu reinem Eisen können sich diese Kristallite im Stahl chemisch stark unterscheiden. Die verschiedenen Kristallit-Sorten sind deshalb unterschiedlich korrosionsanfällig.

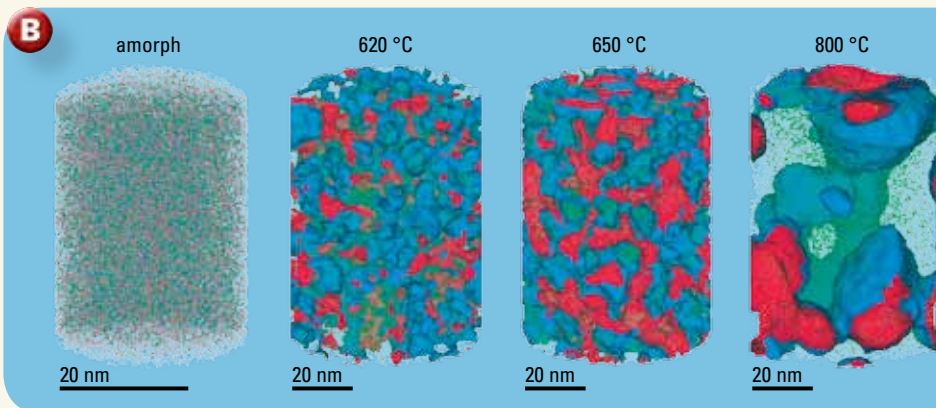
Forschung ist so etwas wie eine detektivistische Spurensuche. Und so hat sich Julia Klemm bei ihrer Arbeit auf die Suche nach den Spuren von Chrom und Molybdän im Stahl gegeben. Wie groß ist ihr jeweiliger Anteil und wie ist der Stahl mikroskopisch zusammengesetzt?, so lauteten die Fragen. „Normaler, kristalliner Stahl wird bei einem Anteil von etwa zwölf Prozent Chrom rostfrei“, sagt Klemm. Erstaunlicherweise genügen aber bereits vier bis fünf Prozent Chromanteil als **Korrosionsschutz** bei einer ganz besonderen Sorte Stahl. Dieser Stahl ist „**amorph**“. Das heißt, dass die Atome in ihm nicht zu einer gleichmäßigen, dreidimensionalen Kristallstruktur sortiert sind. Stattdessen bilden sie ein unregelmäßiges räumliches Netzwerk, wie es typisch ist für Gläser. Echte Gläser werden beim Erstarren der Schmelze so zähflüssig, dass die Atome auf dem Weg zum ordentlichen Kristallgitter schlicht stecken bleiben. Metallschmelzen sind dagegen so dünnflüssig, dass das normalerweise nicht passiert. Will man sie an der Kristallbildung hindern, muss man die Atome schockartig in ihrer Bewegung einfrieren.

Für die Herstellung metallischer Gläser gibt es am Düsseldorfer Institut eine spezielle Anlage (**Abb. A**). Die geschmolzene Stahlmischung befindet sich in einem Zylinder, der im Boden eine trichterförmige Öffnung hat. „Diese Schmelze ist ungefähr 1350 bis 1450 Grad Celsius heiß“, erklärt Jazmin Duarte, die ebenfalls in der Abteilung von Martin Stratmann promoviert. Unter dem Behälter rotiert sehr schnell eine große, gekühlte Metallwalze. Aus dem geöffneten Zylinder läuft ein dünner Strahl der Schmelze auf sie. Sobald er auf der Walze auftrifft, kühlt der flüssige Stahl schlagartig ab und erstarrt praktisch sofort. Als silbrige Bänder schießt er von der rotierenden Walze nach der Seite weg und landet in einen Auffangbehälter.

Diese Bänder schimmern wie ein normales Metall, sind aber „Stahlgläser“. Metallische Gläser sind sehr hart, aber teuer. Deshalb werden sie nur selten technisch eingesetzt, zum Beispiel für die Köpfe edler Golfschläger. Die Düsseldorfer sind aber an einer anderen Eigenschaft interessiert. Wie ein erstarrter Teig ist der amorphe Stahl eine ganz gleichförmige Masse ohne kleine kristalline Körner. Alle beigemischten chemischen Elemente sind schön verteilt, wie Linsen und andere Zutaten in einer erstarrten Suppe. Das gilt auch für die beiden hier besonders wichtigen Elemente, Chrom und Molybdän. Spezielle



▲ Eine Schmelzspinn-Anlage stellt Bänder aus „Stahlglas“ her. Die geschmolzene Stahlmischung läuft aus dem Behälter (rot) auf eine gekühlte Metalltrommel, die mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 40 Metern pro Sekunde (144 km/h) rotiert. Die Schmelze kühlt beim Auftreffen schlagartig ab und schießt als Bänder nach rechts in einen Sammelbehälter.



◀ **Atomsonden-Bilder der verschiedenen Stahlproben (nm: Nanometer, Milliardstel Meter).** Links ist die amorphe Probe (Glas), nach rechts hin werden die Proben durch zwischenzeitliches Erwärmen („Tempern“) immer kristalliner. Die Probe ganz rechts vertritt einen typischen Stahl. Die Chromreichen Gebiete sind blau, die Molybdänreichen rot gefärbt. Im „Stahlglas“ sind sie schön gleichmäßig durchmischt.

© MPI für Eisenforschung

Angriffspunkte für die Korrosion, etwa durch Ritzen zwischen Kristalliten, fehlen.

„Es ist also ein ideales Modellsystem“, erklärt Duarte. An dem Glas kann das Team untersuchen, wie die Korrosion in einer ganz gleichförmigen Stahlmasse ablaufen würde. Von dort haben sich die Forscherinnen mit abgeänderten Proben in drei weiteren Schritten an einen kristallinen Stahl herangetastet, der stellvertretend für den Normalfall ist. In jedem Schritt konnten sie beobachten, wie der immer stärker werdende kristalline Charakter die Korrosion beeinflusst. Sie erhitzen dazu einen Teil ihrer amorphen Proben eine Weile auf 620 Grad Celsius, weitere Proben auf 650 Grad Celsius und einige schließlich auf 800 Grad Celsius.

### KORROSION UNTER DEM „MIKROSKOP“

Beim Erhitzen werden die Atome wieder beweglich und sortieren sich um (Abb. B). In den 620-Grad-Proben entstand so eine Stahlmasse, die noch recht gleichmäßig war. Doch in ihr begannen sich schon kleine Kristallite zu bilden, die reich an Chrom waren. Und es formten sich auch kleine Bereiche, in denen sich Molybdän ansammelte. Bei den 650-Grad-Proben sind die jeweils Chrom- und Molybdän-reichen Regionen stärker ausgeprägt; in den 800-Grad-Proben haben sie sich schließlich in zwei Sorten großer Kristallite getrennt. Die eine Sorte ist reich an Chrom, die andere an Molybdän. „Diese zwei Phasen sind typisch für Stähle“, erklärt Klemm.

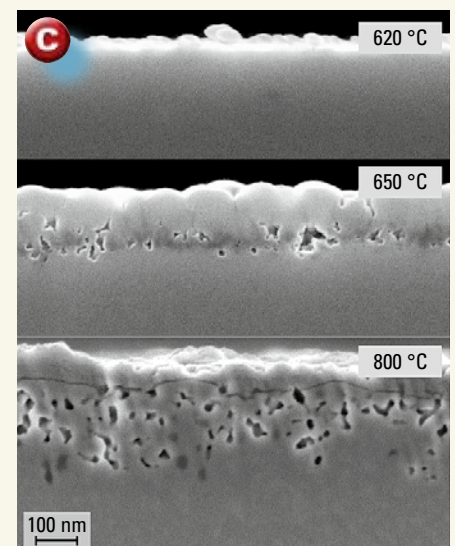
Um sich den Angriff der Korrosion Atom für Atom „ansehen“ zu können, musste das Düsseldorfer Team mehrere trickreiche Methoden einsetzen. Leider sind einzelne Atome winzig, sie haben nur wenige Zehntel Nanometer (Milliardstel Meter) Durchmesser. Elektronenmikroskope können sie zwar abbilden. Sie können aber nur schwer

anzeigen, um welche chemischen Elemente es sich handelt. Das ist aber wichtig, um die Korrosion als chemische Reaktion zu verstehen. Deshalb mussten die Forscher anders vorgehen, um den genauen chemischen Aufbau ihrer Proben dreidimensional sichtbar zu machen.

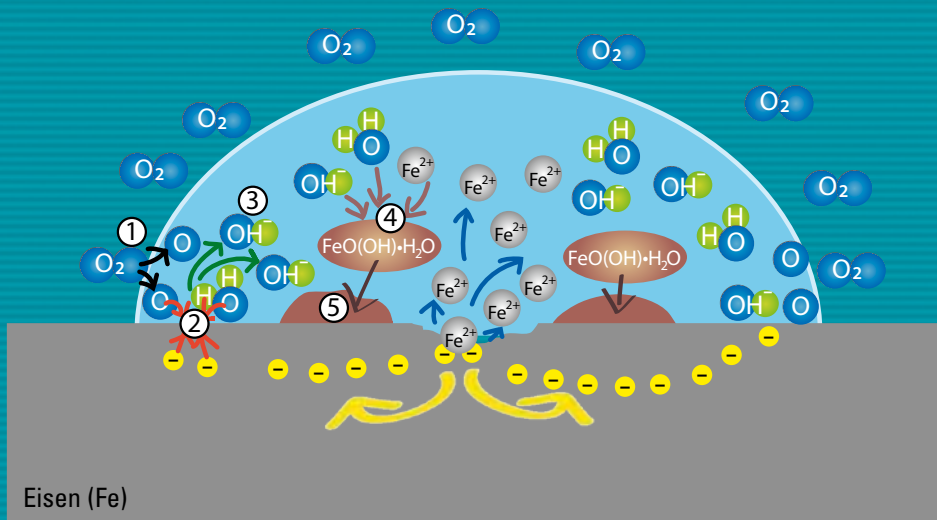
Jazmin Duarte setzt dafür modernste Technik ein. Die Funktion des „Mikroskops“ übernimmt eine sogenannte **Atomsonde**. Für diese Sonde müssen die Forscherinnen erst feine Stücke aus den Proben heraus „stanzen“. Diese winzigen Nadeln haben Durchmesser von nur zehn bis hundert Nanometern (Milliardstel Meter). Die Forscherinnen setzen sie mit sogenannten Mikromanipulatoren in die Atomsonde ein. Diese Sonde legt ein starkes elektrisches Feld an die Proben an. Dann lassen kräftige elektrische Pulse Schicht für Schicht Atome verdampfen. Die Atome verlieren dabei Elektronen und werden als elektrisch geladene Ionen zu einem Detektor hin beschleunigt. Dort erzeugen sie beim Auftreffen ein elektrisches Signal. Aus der Flugzeit zwischen dem elektrischen Puls und dem Detektorsignal kann der Computer die Masse jedes Ions errechnen. Sie besagt eindeutig, um welches chemische Element es sich handelt. Außerdem erfasst der Detektor die Richtung, aus der das Ion einschlägt. Damit kann der Computer präzise rekonstruieren, an welcher Stelle das Atom zuvor in der Probe saß. So können die Düsseldorfer den inneren Aufbau ihrer Proben mikroskopisch genau entschlüsseln.

Auch die Korrosion erfordert sehr präzise kontrollierte und wiederholbare Experimente. „Wir setzen dazu elektrochemische Mikrozellen ein“, erklärt Julia Klemm, „die unser Institut entwickelt hat“. Sie zeigt im Labor auf ein kleines, durchsichtiges Gerät. Es ist vereinfacht dargestellt eine V-förmig geknickte Röhre, die wie eine Pfeilspitze

auf die Probe aufgesetzt wird, wobei die Spitze eine Öffnung von einem Quadratmillimeter besitzt. Durch den einen Arm wird im Experiment eine Elektrolytlösung auf die Metalloberfläche geleitet – einfach gesagt, eine Salzlösung mit genau bekannter Rezeptur. Das Salz wirkt wie Luftschadstoffe im Wassertropfen: Seine im Wasser gelösten, elektrisch geladenen Ionen beschleunigen die Korrosion (siehe „Der Evanssche Tropfenversuch“). Durch den anderen Arm fließt die Lösung nach ihrer Korrosionsarbeit weiter in ein sogenanntes Massenspektrometer. Ein solches Gerät kann hochempfindlich messen, welche chemischen Elemente der Elektrolyt aus der korrodierenden Stahlprobe gelöst und mit sich fortgespült hat. Es sagt den Forscherinnen, welche Bestandteile aus den Stahlproben besonders leicht dem Angriff des Sauerstoffs zum Opfer fallen. →



▲ **Schnitt durch die korrodierten 620- bis 800-Grad-Proben.** Je kristalliner die Probe ist, desto tiefer kann sich die Korrosion in die Molybdänreichen Gebiete hinein fressen. Dabei entsteht vor allem in der 800-Grad-Probe, die normalen Stahl repräsentiert, eine schwammartige Struktur.



Dieses Experiment erdachte der britische Chemiker Ulick Richardson Evans. Es untersucht, wie ein Wassertropfen eine Eisenoberfläche rosten lässt. Eine Zugabe von Salzen beschleunigt die Korrosion. Aber auch ohne Salze wirkt der Wassertropfen wie ein galvanisches Element, eine kleine „Luftbatterie“. Der gelöste Sauerstoff kurbelt die elektrischen Ströme mit seinem Elektronenhunger an. Im Inneren des Tropfens löst sich an der Eisenoberfläche das Eisen (Fe) als zweifach positiv geladene Ionen (Fe<sup>2+</sup>) im Wasser. Es hinterlässt seine zwei Elektronen (e<sup>-</sup>) im Metall:



Die Elektronen fließen im Eisen dorthin, wo sich der meiste Sauerstoff sammelt. Das ist am Rand des Tropfens, denn dort gelangt er aus der Luft ins Wasser (1). Hier stillen auch die Sauerstoffatome gleich ihren Elektronenhunger. An der Metalloberfläche fließen ihnen die Elektronen zu, die durch die Oxidation des Eisens tiefer im Tropfeninneren frei wurden. Mit je zwei Elektronen von den Eisenatomen und mit dem Wasser (2) bildet der Sauerstoff Hydroxid-Ionen (OH<sup>-</sup>) (3):



Die geballte Konzentration der negativ geladenen Hydroxid-Ionen am Rand des Tropfens zieht die positiv geladenen Fe<sup>2+</sup>-Ionen durch das Wasser zu sich heran. Mit den OH<sup>-</sup>-Ionen bilden sie grünliches Eisen(II)-Hydroxid. Bei einem Teil dieser Ionen läuft die Oxidation des Eisens aber noch weiter: Es entsteht rostbraunes Eisen(III)-Hydroxid. Das gibt Wasser ab und verwandelt sich in schwer lösliches Eisen(III)-Oxid-Hydroxid (4). Dieses lagert sich als Rost auf der Eisenoberfläche ab (5). Wenn gelöste Salze das Wasser zum Elektrolyten machen, gelangen die Fe<sup>2+</sup>-Ionen schneller zum Tropfenrand. Das beschleunigt die Korrosion.

Der Tropfen wird zudem im Randbereich basisch durch die negativ geladenen Hydroxid-Ionen. In der Mitte ist er im Vergleich saurer. Die unterschiedlichen pH-Werte kann man im Evansschen Tropfenversuch sichtbar machen. Gibt man wenige Tropfen Phenolphthalein und Kaliumhexacyanoferrat bei, so färbt sich der Tropfen nach einigen Minuten im Zentrum blau, am Rand rosa. Beide Substanzen sind unkritisch, sollten aber natürlich nicht geschluckt werden. Allgemein gelten die für ein Schullabor üblichen Vorsichtsmaßnahmen.

→ Die zweite Information lässt sich aus der gemessenen elektrischen Spannung ableiten. Denn ein Wassertropfen wirkt auf einer korrodierenden Metalloberfläche wie eine kleine elektrische Batterie. Ursache sind schwache elektrische Ströme. Sie bestehen aus den Elektronen, die das Eisen bei der Oxidation hergibt, und den elektrisch geladenen Ionen, die durch das Wasser fließen. Die dadurch entstehende elektrische Spannung misst eine Elektrode in der Mikrozele. Die Metallprobe bildet dabei die Gelelektrode.

### WEGE ZU MEHR ROSTSCHUTZ

Aus all diesen Informationen konnten die Max-Planck-Forscher Puzzlestück für Puzzlestück ein genaues Bild der Korrosion zusammenbauen. „Das Chrom reichert sich an der Oberfläche an“, erklärt Klemm, „dadurch

entsteht eine stabile und schützende Oxidschicht“. Anfällig gegen Korrosionsfraß sind dagegen die an Molybdän reichen Phasen, denen es zugleich an schützendem Chrom fehlt. Bei den glasartigen Proben gibt es diese nicht, denn das Molybdän ist gleichmäßig verteilt. Deshalb brauchen sie auch relativ wenig Chrom, um durch eine zwar dünne, aber nahezu fehlerlose Schutzschicht „rostfrei“ zu sein. Ganz anders sieht es bei der 800-Grad-Probe aus, in der sich die zwei Sorten Kristallite voll ausgebildet haben: Die an Molybdän reichen, aber an Chrom armen Kristallite bilden viele Schwachstellen, in denen sich die Korrosion in die Tiefe fressen kann. Das konnten Julia Klemm, Jazmin Duarte und ihre Kollegen zum ersten Mal im Detail zeigen (Abb. C).

„Wir verstehen jetzt besser, warum manche Stahlsorten für Korrosion anfällig sind“, sagt

Klemm, „obwohl sie ganz ähnlich wie korrosionsbeständige Stähle zusammengesetzt sind“. Damit ist die Suche nach den Ursachen der Korrosion von Stahl einen wichtigen Schritt weitergekommen. Die neue Arbeit aus Düsseldorf ist zwar reine Grundlagenforschung. Sie kann der Industrie aber wertvolle Hinweise geben, wie sich weniger korrosionsanfällige Stahlsorten entwickeln lassen.

**Schlagwörter:** Oxidation, Eisen, Stahl, Chrom, Molybdän, Rostbildung, Legierung, Korrosionsschutz, amorph, Kristallite, Atomsonde

**Link-Tipps:** [http://www.mpg.de/6861617/W004\\_Material-Technik\\_064-070.pdf](http://www.mpg.de/6861617/W004_Material-Technik_064-070.pdf)

### WWW.MAXWISSEN.DE

– der Link zur Forschung für Schüler und Lehrer

Hier finden Sie Hintergrundinformationen und didaktisches Material zu den jeweils zweimal im Jahr erscheinenden Ausgaben von BIOMAX, GEOMAX und TECHMAX. Weitere Exemplare können Sie kostenlos bestellen bei:

