

Abwitterungsversuche an feuerverzinkten, elektrolytisch verzinkten und feuraluminierten Drähten verschiedener Durchmesser in Industrie-, Land- und Meeresluft

Von Gerhard Becker in Oberhausen (Rhld.), Werner Friehe in Mülheim (Ruhr)
und Bernd Meuthen in Wuppertal

[Bericht Nr. 1672 des Werkstoffausschusses und Nr. 151 des Ausschusses für Drahtverarbeitung des Vereins
Deutscher Eisenhüttenleute]

[Bericht Nr. 59 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V.]

Gewichtsabnahmen von feuerverzinkten, elektrolytisch verzinkten und feuraluminierten Drähten im Laufe einer rd. dreijährigen Auslage in Industrie-, Land- und Meeresluft. Einfluß der Durchmesser, der Verzinkungsart und der Auslageorte auf die Abwitterung der Überzüge. Auswirkung der Korrosionsprodukte auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Metallographische Untersuchungen über die Bedeutung des Gefügebauaufbaus der Schichten für den Mechanismus der Abtragung.

Weathering tests carried out on hot galvanized, electrolytically galvanized and hot aluminized wires of different diameters in industrial, rural and sea atmospheres. Loss of weight of hot galvanized, electrolytically galvanized and hot aluminized wires in the course of an exposure of about three years in industrial, rural and sea atmospheres. Effect of the diameter, of the process of galvanizing used and places of exposure on the loss of weight of the deposits by weathering. Effect of the corrosion products on the rate of corrosion. Metallographic examinations on the importance of the structure of the deposits for the mechanism of corrosion.

Essais de résistance de fils de divers diamètres, galvanisés au trempé, galvanisés électrolytiquement et aluminés au trempé en atmosphère industrielle, rurale ou marine. Perte de poids de fils galvanisés au trempé, galvanisés électrolytiquement et aluminés au trempé, après une exposition de trois ans en atmosphère industrielle, rurale ou marine. Influence du diamètre, du mode de galvanisation et du lieu d'exposition sur la détérioration des revêtements. Effets des produits de corrosion sur la vitesse de corrosion. Etude métallographique de l'importance de la structure des couches sur le mécanisme d'usure.

Im Gegensatz zum elektrolytischen Verzinken bildet beim Feuerverzinken das flüssige Zink auf der Stahloberfläche Eisen-Zink-Phasen, deren Eisengehalte von der Phasengrenze aus abnehmen. Erst die obere Schicht entspricht einer annähernd reinen Zinkschicht. Über die Abtragungsgeschwindigkeit dieser komplexen Zinkschichten bei

natürlicher Bewitterung und in flüssigen Angriffsmitteln sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden^{1) bis 11)}. An

*) Vorgetragen in einer Sitzung des Unterausschusses für Korrosion des Werkstoffausschusses am 17. Dezember 1969 und im Unterausschuß Oberflächenschutz von Drähten des Ausschusses für Drahtverarbeitung am 26. Mai 1970.

¹⁾ Schramm, J.: Z. Metallkde. 29 (1937) S. 222/24.

²⁾ Rädiker, W., u. W. Friehe: Stahl u. Eisen 84 (1964) S. 713/18.

³⁾ Friehe, W., B. Meuthen u. W. Schwenk: Stahl u. Eisen 88 (1968) S. 477/84.

⁴⁾ Schikorr, G.: Werkst. u. Korrosion 15 (1964) S. 537/43.

⁵⁾ Schikorr, G.: Korrosionsverhalten von Zink. Bd. 1: Verhalten von Zink an der Atmosphäre. Berlin-Grünwald 1962.

⁶⁾ Die Korrosionsbeständigkeit feuerverzinkten Stahles. 1. Aufl. Düsseldorf 1966. = Merkblätter der Beratungsstelle für Stahlverwendung Nr. 400. S. 5/6.

⁷⁾ Mears, R. B.: Bell Laboratories Record 1933, S. 141/44.

⁸⁾ Reinhart, F. M.: Twenty-Year atmospheric corrosion investigation of zinc-coated and uncoated wire and wire products. Philadelphia 1961. = ASTM Special Technical Publication Nr. 290.

⁹⁾ Bauer, O., u. G. Schikorr: Z. Metallkde. 26 (1934) S. 73/80.

¹⁰⁾ Feitknecht, W.: Chimia 6 (1952) S. 3/13.

¹¹⁾ Bartoň, K., u. E. Beránek: Werkst. u. Korrosion 10 (1959) S. 377/83; 11 (1960) S. 348/51.

verzinkten Stahlblechen wurden bei Naturrostversuchen auf Versuchsständen des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute³⁾ in Industrieluft ein Gewichtsverlust von rd. 31, in Landluft von 9 und in Meeresluft von 8 g/m² · a gemessen. Diese Werte liegen auch im Rahmen von anderen Untersuchungsergebnissen⁵⁾, bei denen in Industrieluft Abtragungen zwischen rd. 3 und 20 μm/a, in Landluft von 1 μm/a und in Meeresluft von 1 bis 7 μm/a beobachtet wurden.

jeweiligen Durchmesser in *Tafel 1* angegeben. Daraus geht hervor, daß die elektrolytisch verzinkten Drähte im Vergleich zu den feuerverzinkten Drähten als „stark verzinkt“ anzusprechen sind. Die *Tafel 1* beinhaltet außerdem Angaben über die chemische Zusammensetzung der Grundwerkstoffe, die jedoch insofern von untergeordneter Bedeutung war, da die Versuche lediglich dem Abwitterungsverhalten der Überzüge galten und abgebrochen wurden,

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der Grundwerkstoffe und Flächengewichte der Auflagen der feuerverzinkten, elektrolytisch verzinkten und feueraluminierten Proben

Proben-Nr.	Lieferwerk	Beschichtungsart	Drahtdurchmesser mm	Chemische Zusammensetzung des Grundwerkstoffes							Flächengewicht der Auflage g/m ²
				% C	% Si	% Mn	% P	% S	% N	% Cu	
1	Werk A	handelsüblich verzinkt	2,0	0,06	0,01	0,51	0,047	0,039	0,004	0,03	77
2		handelsüblich verzinkt	3,0	0,06	0,01	0,45	0,035	0,017	0,004	0,03	124
3		handelsüblich verzinkt	3,75	0,04	0,01	0,39	0,062	0,039	—	0,03	187
4		stark verzinkt	0,85	0,03	0,01	0,34	0,063	0,026	0,010	0,18	166
5		stark verzinkt	2,0	0,05	0,01	0,46	0,040	0,028	0,014	0,03	261
6		stark verzinkt	3,0	0,04	0,01	0,43	0,056	0,027	0,010	0,02	299
7		stark verzinkt	4,0	0,04	0,01	0,36	0,053	0,031	0,006	0,04	323
8		stark verzinkt	8,0	0,04	0,01	0,37	0,024	0,032	0,004	0,19	n. b.
9		verzinkt gezogen	2,0	0,86	0,20	0,60	0,019	0,016	0,005	0,07	181
10		verzinkt gezogen	3,0	0,89	0,16	0,59	0,024	0,021	0,005	0,07	230
11	Werk B	handelsüblich verzinkt	2,0	0,045	0,18	0,44	0,040	0,022	0,009	0,02	98
12		handelsüblich verzinkt	3,0	0,045	0,01	0,33	0,032	0,025	0,007	0,02	89
13		stark verzinkt	1,0	0,06	0,11	0,46	0,046	0,029	0,006	0,02	255
14		stark verzinkt	2,0	0,05	0,17	0,42	0,044	0,022	0,009	0,02	203
15		stark verzinkt	3,0	0,05	0,18	0,42	0,040	0,021	0,009	0,02	240
16		verzinkt gezogen	2,0	0,05	0,14	0,46	0,053	0,025	0,010	0,04	84
17		verzinkt gezogen	3,0	0,06	0,01	0,35	0,042	0,021	0,008	0,02	76
18		verzinkt gezogen	4,0	0,045	0,01	0,32	0,036	0,021	0,005	0,02	103
19	Werk C	elektrolytisch verzinkt	1,0	0,52	0,24	0,71	0,017	0,032	0,006	0,17	227
20		elektrolytisch verzinkt	2,0	0,72	0,18	0,64	0,026	0,035	0,007	0,17	231
21		elektrolytisch verzinkt	3,0	0,71	0,24	0,68	0,016	0,030	0,008	0,12	237
22		elektrolytisch verzinkt	4,0	0,88	0,20	0,58	0,017	0,025	0,009	0,14	226
23	Werk D	feueraluminiert	1,8	0,035	0,01	0,24	0,014	0,028	0,006	0,02	99
24		feueraluminiert	3,0	0,020	0,01	0,23	0,015	0,036	0,005	0,02	123
25		feueraluminiert	4,0	0,035	0,01	0,25	0,023	0,033	0,007	0,02	99

Über den Einfluß der geometrischen Gestalt von verzinkten Teilen auf die Korrosion liegen nur wenige Untersuchungen vor. R. B. Mears⁷⁾ stellte bei Bewitterungsversuchen an verzinkten Stahlstrahlen eine verstärkte Korrosion bei dünneren gegenüber dickeren Drähten in New Yorker Luft fest. Diese Beobachtung wurde grundsätzlich auch bei Versuchen der American Society for Testing and Materials bestätigt⁸⁾, bei denen eine stärkere Abtragung bei Drähten als bei Blechen beobachtet wurde. G. Schikorr⁵⁾ konnte bei Versuchen mit Drähten allerdings den Einfluß unterschiedlicher Durchmesser auf die Abwitterung nicht bestätigen; er hält jedoch eine stärkere Abwitterung bei dünneren Drähten für möglich, da der Luftaustausch und damit die Schwefeldioxidzuführung bei dünneren Drähten stärker ist.

Die nachfolgend beschriebene Gemeinschaftsuntersuchung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute sollte deshalb feststellen, welche Unterschiede in der Abwitterungsgeschwindigkeit zwischen feuerverzinkten und elektrolytisch verzinkten sowie auch feueraluminierten Drähten bestehen und welchen Einfluß dabei Drahtdurchmesser, Schichtaufbau und Witterungsbedingungen ausüben.

Versuchsdurchführung

Für die Versuche an feuerverzinkten Drähten wurden von zwei Drahtherstellern (Werk A und B) Drähte von rd. 0,8 bis 8 mm Dmr. zur Verfügung gestellt, die gemäß DIN 1548 — Zinküberzüge auf runden Stahlstrahlen — handelsüblich verzinkt und stark verzinkt waren sowie in der Ausführung „verzinkt gezogen“ vorlagen. Die mittleren Flächengewichte der Zinkauflagen für die feuerverzinkten Drähte und für die von einem Werk C angelieferten elektrolytisch verzinkten Drähte sind gemeinsam mit den Flächengewichten für die Aluminiumauflage der von einem Werk D angelieferten feueraluminierten Drähte für die

Tafel 2. Chemische Zusammensetzung der Zinkschichten der feuerverzinkten Drähte

Proben-Nr.	Chemische Zusammensetzung der Zinkschicht							
	% Sn	% Pb	% Cu	% Cd	% Bi	% Fe	% Al	% Zn
Werk A								
1	0,0	0,02	0,05	0,0	0,0	9,60	0,05	90,28
2	0,0	0,16	0,06	0,0	0,0	5,60	0,02	94,16
3	0,0	0,25	0,03	0,0	0,0	4,70	0,01	95,01
4	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
5	0,0	0,70	0,06	0,0	0,0	2,82	0,01	96,41
6	0,0	0,78	0,05	0,0	0,0	2,84	Spur	96,33
7	0,0	0,64	0,05	0,0	0,0	3,50	Spur	95,81
8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
9	0,0	0,02	0,05	0,0	0,0	5,64	Spur	94,29
10	0,0	Spur	0,02	0,0	0,0	6,55	0,02	93,41
Werk B								
11	Spur	0,54	0,06	0,0	0,0	4,54	0,01	94,85
12	Spur	0,25	0,05	0,0	0,0	6,49	0,04	93,17
13	Spur	1,00	0,05	0,0	0,0	2,08	0,01	96,86
14	Spur	Spur	0,03	0,0	0,0	3,88	0,01	96,08
15	Spur	Spur	0,07	0,0	0,0	3,84	0,02	96,07
16	Spur	0,40	0,05	0,0	0,0	4,69	0,05	94,81
17	Spur	0,17	0,05	0,0	0,0	6,40	0,07	93,33
18	Spur	0,18	0,11	0,0	0,0	6,05	0,05	93,61

sobald es zu Durchrostungen gekommen war. Die chemische Zusammensetzung der Zinkschichten der feuerverzinkten Drähte ist in *Tafel 2* zusammengefaßt.

Die Auslage der 400 mm langen Drahtproben erfolgte in Blechrahmen, in denen sie stehend von je zwei, rd. 4 mm dicken Leisten aus Polyvinylchlorid gehalten wurden. Die Rahmen waren nach Süden ausgerichtet, die Neigung betrug dabei rd. 45° (*Bild 1*). Zur Absicherung der Versuchsergebnisse wurden in jeder Gruppe drei Einzeldrähte ausgelegt.

Die Auslage der feuerverzinkten Drähte erfolgte im Herbst 1962, diejenige der elektrolytisch verzinkten und feueraluminierten Drähte im Herbst 1965. Vorgesehen war eine dreijährige Versuchsdauer. In halbjährlichem Abstand wurde je ein Probenrahmen abgenommen und untersucht.

Vor jeder Wägung wurde die Oberfläche der Proben unter fließendem Trinkwasser mit einem weichen Borstenpinsel vorsichtig gereinigt, um losen Schmutz zu entfernen. Die

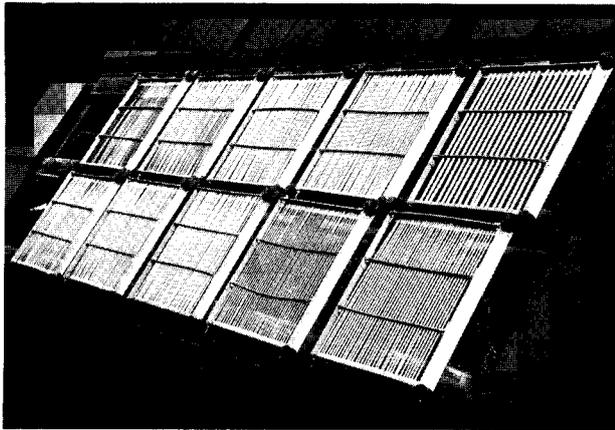


Bild 1. Gerüst und Anordnung für die Auslage der Naturrostproben

Wägung erfolgte bei den einzelnen Prüfstellen mit einer Wägenauigkeit von $\pm 10^{-3}$ g. Die Rostbildung an den ungeschützten Schnittkanten wurde überprüft; sie war vernachlässigbar klein und beeinflusste daher nicht die Ergebnisse. Die Korrosionsprodukte auf den Zinkschichten wurden in Anlehnung an das Schrifttum⁸⁾ mittels einer kalten, wäßrigen Chromsäurelösung (200 g CrO_3/l) in einer Badbehandlung von rd. 2 min Dauer entfernt, wobei die metallische Zinkschicht nicht angegriffen wurde. Die Flächen-

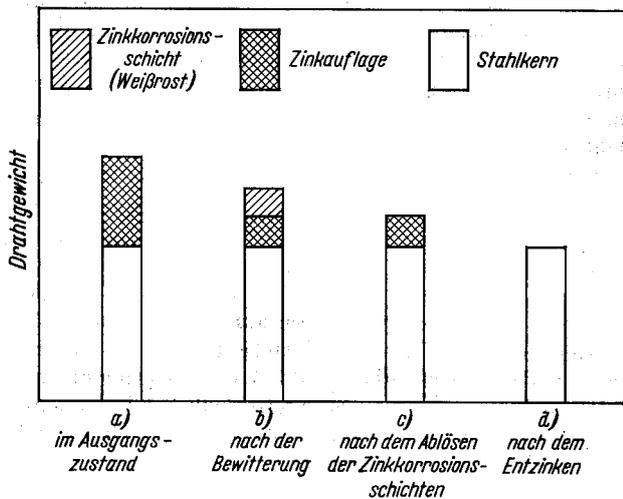


Bild 2. Zustände der Versuchsproben nach der Auslage und nach den einzelnen Auswertungsschritten (Schema)

gewichte der Auflagen wurden bei Zink gemäß Vornorm DIN 51213 – Prüfung metallischer Überzüge auf Drähten – und DIN 50952 – Prüfung metallischer Überzüge; Bestimmung des Flächengewichtes von Zinküberzügen auf Stahl durch chemisches Ablösen des Überzuges, gravimetrisches Verfahren – oder in Anlehnung daran ermittelt, bei Aluminium gemäß ASTM A 525 mit Natronlauge und Salzsäure.

Um bei den weiteren Beschreibungen der Abwitterungsvorgänge in bezug auf die gewichtsmäßigen Veränderungen der Proben über eindeutige und übersichtliche Begriffsbestimmungen zu verfügen, sind in dem Schema des Bildes 2 die einzelnen Möglichkeiten zusammengestellt. Mit den für die Auswertungsschritte a bis d gegebenen Definitionen bedeutet demnach der Unterschied zwischen den Zuständen a und b den während der Bewitterung aufgetretenen Gewichtsverlust, zwischen den Zuständen b und c

die Menge an Korrosionsverbindungen, zwischen den Zuständen a und c den Abtrag an metallischer Auflage, zwischen den Zuständen c und d die restliche Metallaufgabe und zwischen den Zuständen a und d die ursprüngliche Metallaufgabe.

Tafel 3. Beschreibung der Auslageorte

Prüfstelle	Art der Luft	Nähere Kennzeichnung der Prüfstelle
Mülheim (Ruhr)	Industrieluft	Gebäudedach in rd. 15 m Höhe inmitten eines gemischten Schwerindustriebetriebes mit Stahl- und Walzwerken.
Oberhausen . . .	Industrieluft	Hüttengelände zwischen Hochöfen (Entfernung 500 m) und einem SM-Stahlwerk (Entfernung 100 m) auf dem Hof einer Versuchsanstalt mit chemischem Laboratorium.
Olpe	Landluft	Wiesengelände in Hanglage, rd. 350 m ü. N. N.; der obere Teil des Hanges ist bewaldet. Etwa 500 m entfernt liegt im Tal ein kleines Hammerwerk.
Cuxhaven . . .	Meeresluft	In Deichnähe, 150 m von der Wattenmeerküste entfernt.

In der Tafel 3 finden sich die zur Kennzeichnung der einzelnen Prüfstellen notwendigen Angaben.

Versuchsergebnisse

Eine Übersicht über das Verhalten der verzinkten Drähte bei der Abwitterung auf den verschiedenen Prüfständen ist in den Bildern 3 und 4 wiedergegeben. Die Er-

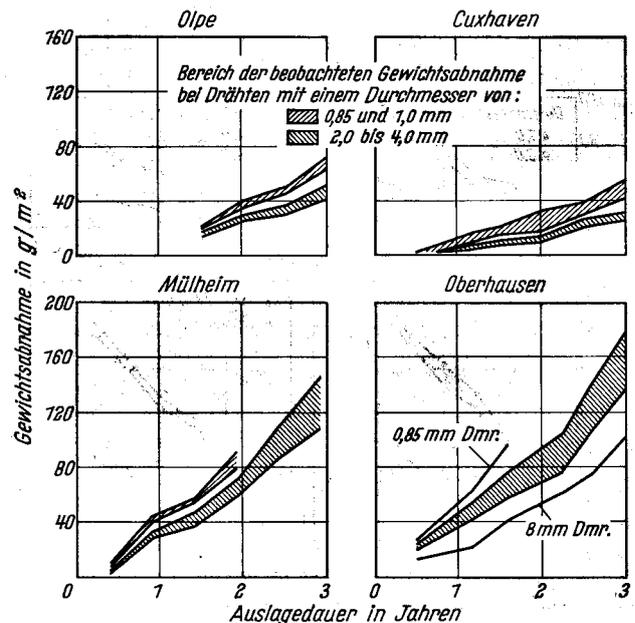


Bild 3. Abwitterungsverluste von feuerverzinkten, stark verzinkten Drähten an verschiedenen Prüforten

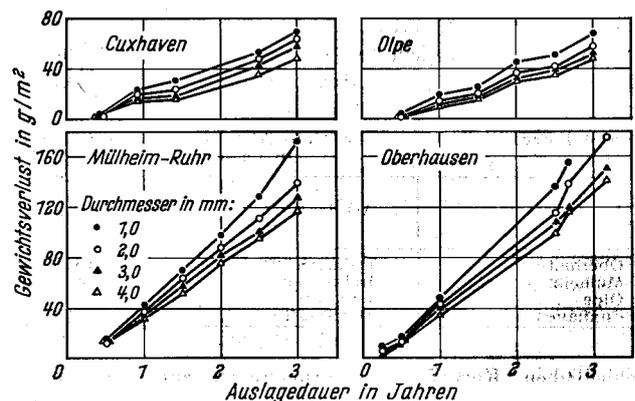


Bild 4. Abwitterungsverluste elektrolytisch verzinkter Drähte an verschiedenen Prüforten

gebnisse, die in der Darstellung des Bildes 3 nur eine Versuchsdauer von 1½ und 2 Jahren erfassen, beziehen sich auf dünne, feuerverzinkte Drähte, die nach dieser Dauer bereits einen Angriff des Grundwerkstoffes aufwiesen, so daß sie für eine weitere Untersuchung der Zinkabtragung nicht mehr

lytisch verzinkten Drähte in bezug auf die Abwitterung keine ausgeprägten Unterschiede bestehen.

Über den Abbau der metallischen Zinkschichten und über die Zunahme des Gewichtes der durch die Korrosionsprodukte gebildeten Deckschicht in Land- und Industrieluft geben für die feuerverzinkten und elektrolytisch verzinkten Drähte die Bilder 5 und 6 einen Überblick. Zur besseren Übersicht wurden in diesen Bildern jeweils zwei benachbarte Durchmesser zu Durchmesserbereichen zusammengefaßt. Auch diese Bilder lassen nur geringe Unterschiede zwischen der Abwitterung feuerverzinkter und elektrolytisch verzinkter Drähte erkennen. Die Zunahme der Zinkabtragung ist in Landluft, wie zu erwarten, erheblich geringer als in Industrieluft. Nicht ohne weiteres zu erwarten ist jedoch der auffallend stärkere Abwitterungsverlust der dünneren Drähte gegenüber den dickeren. Um vor allem dem Praktiker einen Überblick zu geben, mit welchen Verlusten an metallischem Zink er durchschnittlich rechnen muß, sind diese Werte für die einzelnen Auslageorte in Tafel 4 für die feuerverzinkten und elektrolytisch verzinkten Drähte zusammengefaßt worden.

Die sich auf der Oberfläche der Zinkschicht bildenden Deckschichten aus den Korrosionsprodukten Zinkoxid und basischem Zinkkarbonat lassen nach der Darstellung der Bilder 5 und 6 nur eine geringe Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser selbst erkennen. Die Deckschichten nehmen annähernd linear mit der Zeit zu und sind, wie die Streuung der Meßpunkte im Sommer und Winter erkennen läßt, von den jeweiligen Witterungsverhältnissen abhängig.

Ein Zusammenhang zwischen der Dicke der Deckschicht aus den Korrosionsprodukten und der Zinkabtragung selbst ist nach der Darstellung der Bilder 5 und 6 in der Weise gegeben, daß die Menge der Korrosionsprodukte der Zinkabtragung annähernd gleichläuft. Eine Schutzwirkung der aus den Korrosionsprodukten gebildeten Deckschichten ist nicht festzustellen.

Neben der Untersuchung der Frage des unterschiedlichen Verhaltens zwischen feuerverzinkten und elektrolytisch verzinkten Drähten war es auch von Interesse, nachzuprüfen, ob ein unterschiedliches Abwitterungsverhalten der handelsüblich verzinkten, stark verzinkten und verzinkt gezogenen Drähte zu beobachten war. Dazu sind in Bild 7 die Ergebnisse der Naturrostversuche an Drähten mit rd. 3 mm Dmr. der Lieferwerke A und B in Gruppen aufgetragen. Die Parameter entsprechen der unterschiedlichen Korrosionsbeanspruchung der vier Prüforte. Nach der Darstellung sind die Einflüsse der Verzinkungsart in Oberhausen und in Mülheim bei Drähten des Werkes A nur gering. In Olpe sind etwas größere Streubreiten nach dreijähriger Auslage zu beobachten. In Cuxhaven kann ebenfalls nicht von einem nennenswerten Einfluß der Verzinkungsart gesprochen werden.

Bei den Drähten des Werkes B sind insbesondere in Mülheim jedoch größere Einflüsse von der Art der Zinkauftra-

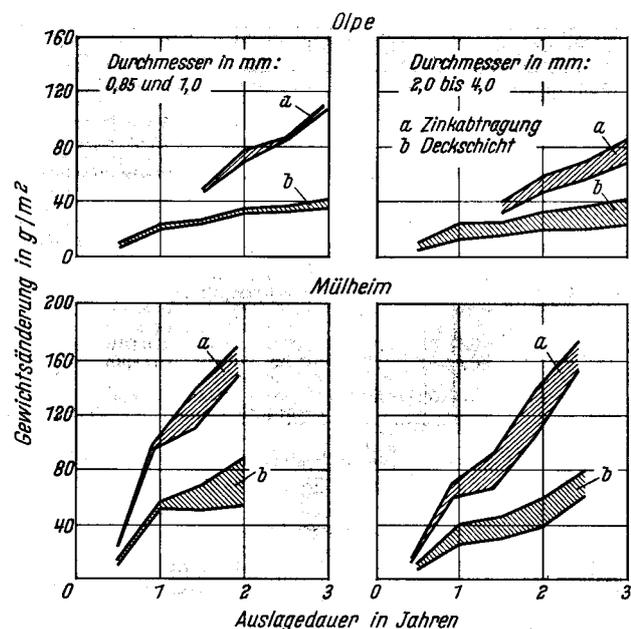


Bild 5. Abtrag an metallischem Zink und Zunahme der Korrosionsprodukte in Abhängigkeit von der Ausagedauer bei feuerverzinkten Drähten

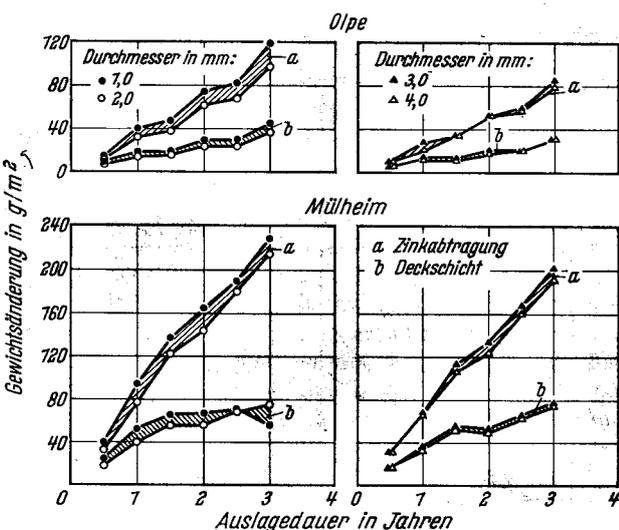


Bild 6. Abtrag an metallischem Zink und Zunahme der Korrosionsprodukte in Abhängigkeit von der Ausagedauer bei elektrolytisch verzinkten Drähten

verwendet werden konnten. Der Verlauf der für die einzelnen Durchmesser aufgedgliederten Kurven ist annähernd linear. Gewisse Abweichungen sind auf die jahreszeitlich unter-

Tafel 4. Durchschnittliche jährliche Abtragung an metallischem Zink feuerverzinkter und elektrolytisch verzinkter Drähte mit Durchmessern im Bereich von rd. 0,8 bis 8 mm

Auslageort	Art der Luft	Abtragung			
		feuerverzinkt	elektrolytisch verzinkt	feuerverzinkt	elektrolytisch verzinkt
		g/m ²		µm	
Oberhausen	Industrieluft	68,4 bis 91,0	53,8 bis 85,7	9,1 bis 22,2	7,5 bis 12,0
Mülheim (Ruhr)	Industrieluft	58,4 bis 85,1	63,3 bis 75,7	8,2 bis 11,9	8,9 bis 10,6
Olpe	Landluft	24 bis 38	27 bis 39	3,4 bis 5,3	3,8 bis 5,6
Cuxhaven	Meeresluft	22,2 bis 38	25,7 bis 37,4	3,1 bis 5,3	3,6 bis 5,3

schiedlichen Korrosionsbeanspruchungen zurückzuführen. Aus einem Vergleich der Bilder 3 und 4 geht hervor, daß zwischen dem Verhalten der feuerverzinkten und der elektro-

lytisch verzinkten Drähte in bezug auf die Abwitterung keine ausgeprägten Unterschiede bestehen. Hier zeigte der verzinkt gezogene Draht eine geringere Abwitterung als die stark verzinkten Drähte. In Olpe und Cuxhaven konnte die gleiche Feststellung, je-

doch weniger ausgeprägt, beobachtet werden. Die Prüfung der verzinkt gezogenen Drähte in Mülheim mußte nach zwei Jahren wegen Rostbildung abgebrochen werden.

Obwohl, wie bereits eingangs erwähnt, die Zinkschicht bei der Feuerverzinkung aus mehreren, zum Teil schichtweise

eine vollständige Feuchtigkeitsumschließung des Drahtes möglich, bei dickeren Querschnitten und erst recht bei ebenen Blechen dagegen nicht. Da die Reaktionsdauer an der Oberfläche in unmittelbarem Zusammenhang mit der Befuchungsdauer steht, könnte hierdurch die höhere Abtragung

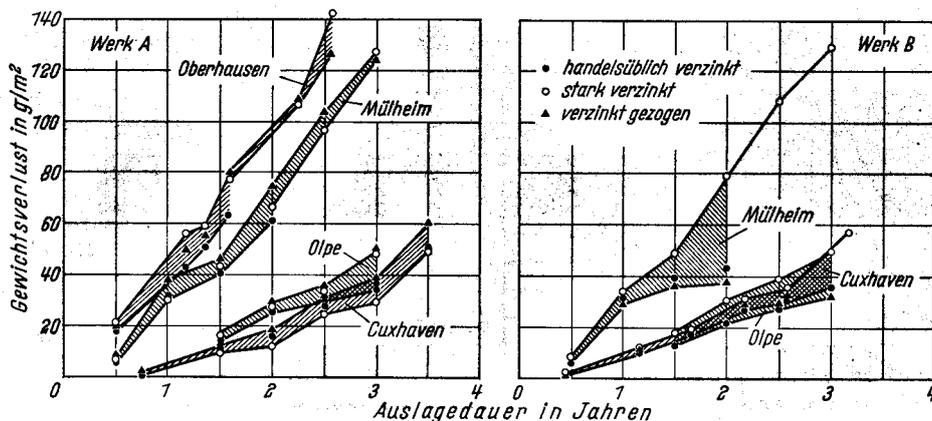


Bild 7. Einfluß der Verzinkungsart auf den Gewichtsverlust von feuerverzinkten Drähten mit rd. 3 mm Dmr. an unterschiedlichen Auslageorten

getrennten Phasen, der Legierungsphase und der Reinzinkphase, aufgebaut ist, konnte in den Abwitterung-Zeit-Kurven kein Knick und damit kein unterschiedliches Abwitterungsverhalten dieser beiden Schichten beobachtet werden.

Eine Auswertung des Einflusses der geometrischen Form sowohl bei den feuerverzinkten als auch bei den elektrolytisch verzinkten Drähten auf die Abwitterung an den verschiedenen Prüforten ist in Bild 8 wiedergegeben. Zu

der Querschnitte erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit der schnellen Abtragung wäre durch den stärkeren Abwaschgrad der Korrosionsprodukte durch Regen bei den dünneren Querschnitten vorstellbar. Hiergegen spricht allerdings der geringe Einfluß der Deckschichtdicke auf die Abwitterungsgeschwindigkeit der Zinkschicht. Schikorr weist darauf hin, daß eine stärkere Abwitterung von verzinkten Drähten mit dünnen Querschnitten dadurch möglich sei, daß der Luftaustausch und damit die Schwefeldioxidzuführung an dünnen Drähten stärker als bei dickeren ist^{4) 5)}.

Bild 8 gibt gleichzeitig eine Übersicht über das Verhalten der elektrolytisch aufgetragenen Zinkschichten gegenüber den feuerverzinkten. Nennenswerte Unterschiede sind nur in der Meeresluft von Cuxhaven festzu-

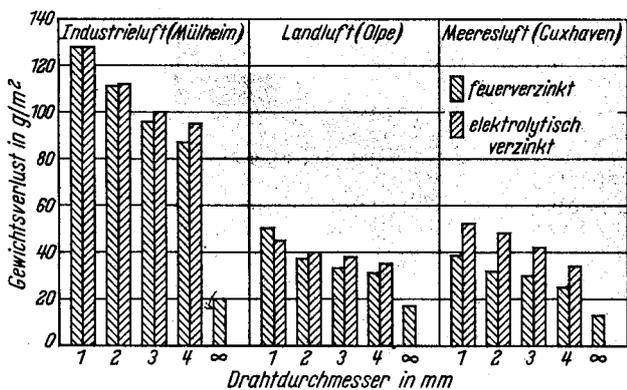


Bild 8. Einfluß des Drahtdurchmessers auf die Gewichtsverluste in Industrie-, Land- und Meeresluft nach einer Bewitterungsdauer von 2 1/2 Jahren bei feuerverzinkten und elektrolytisch verzinkten Drähten

den vorliegenden Prüfergebnissen wurden noch Ergebnisse von Untersuchungen an feuerverzinkten, ebenen Blechen herangezogen, die an den gleichen Auslageorten einige Jahre vorher ausgelegt worden waren³⁾. Der Vergleich ist insbesondere daher von Bedeutung, da die Bleche als Rundkörper mit unendlichem Durchmesser angesehen werden können. Die Darstellung läßt erkennen, daß der Einfluß der geometrischen Gestalt an den Prüforten, insbesondere aber in Industrieluft, bemerkenswert ist. Die Zinkschichten auf den Drähten von rd. 1 mm Dmr. korrodierten in Mülheim mehr als sechsmal stärker als bei Blechen. In Land- und Meeresluft ist das Verhältnis rd. 3:1.

Über die Ursache der höheren Beständigkeit größerer Drahtquerschnitte kann noch keine genügend sichere Aussage gemacht werden. Wahrscheinlich dürfte die Benetzungsweite der Drahtoberfläche von entscheidender Bedeutung sein. Bei gleicher Benetzungsweite, d. h. bei gleicher Auslaufweite eines Tropfens, ist bei dünnen Querschnitten

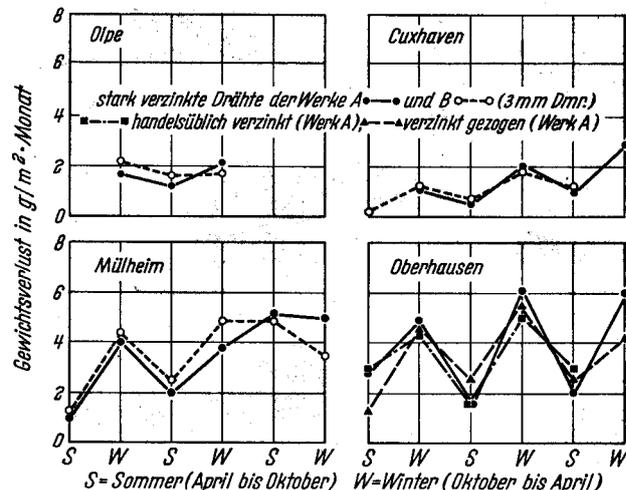


Bild 9. Einfluß der Jahreszeiten auf die Gewichtsabnahme feuerverzinkter Drähte

stellen. Hier ist der Gewichtsverlust der elektrolytisch verzinkten Drähte einheitlich größer als der der feuerverzinkten. In Industrie- und Landluft sind die Gewichtsverluste annähernd gleich. Man kann jedoch aus der Darstellung auch auf eine geringfügig stärkere Gewichtsabnahme der elektrolytisch aufgetragenen Schichten bei größeren Durchmessern in Industrie- und Landluft schließen.

Der bereits in einigen früheren Versuchen beobachtete jahreszeitliche Einfluß wurde durch die Untersuchungsergebnisse bestätigt^{2) 3)}. Für die Darstellung in Bild 9

wurden stark verzinkte Drähte der Lieferwerke A und B herangezogen. Wie zu erwarten, erfolgte in den Sommermonaten eine geringere Abtragung als in den Winter-

allgemeinen linear; sie kann jedoch, wie oben ausgeführt, von den Jahreszeiten abhängig sein. In Bild 10 sind die Ergebnisse einiger feuerverzinkter Proben aufgezeichnet. Der

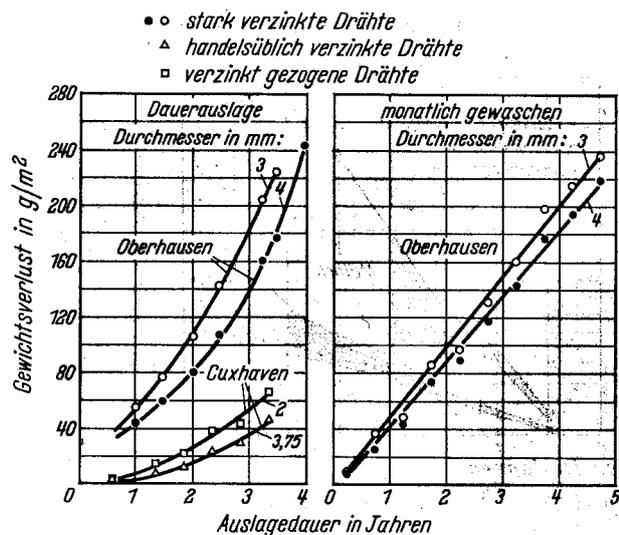


Bild 10. Abwitterungsgeschwindigkeit bei Dauerauslage und bei monatlicher Reinigung feuerverzinkter Drähte

monaten. Die Unterschiede sind insbesondere bei den Ergebnissen der Prüfstände in Mülheim und Oberhausen ausgeprägt. In Cuxhaven und Olpe sind die Einflüsse der Winter- und Sommermonate geringer, aber ebenfalls zu erkennen. Die Ursache für diese Abhängigkeit dürfte vor allem in den höheren Schwefeldioxidgehalten der Luft während der Wintermonate zu suchen sein.

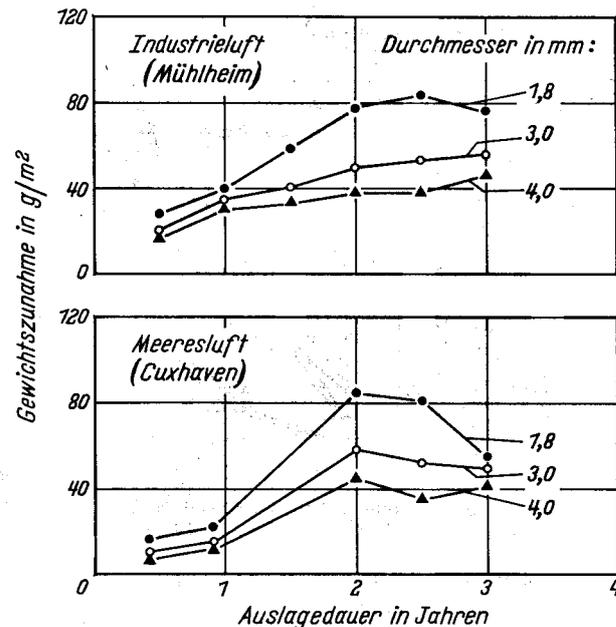


Bild 11. Gewichtszunahme der feueraluminierten Proben in Industrie- und Meeresluft

schwach parabelförmige Kurvenverlauf läßt sich sowohl in Industrie- als auch in Land- und Meeresluft nachweisen. Bei einem gleichzeitig durchgeführten Versuch in Oberhausen, bei dem monatlich die Drähte gewaschen, gewogen und dann

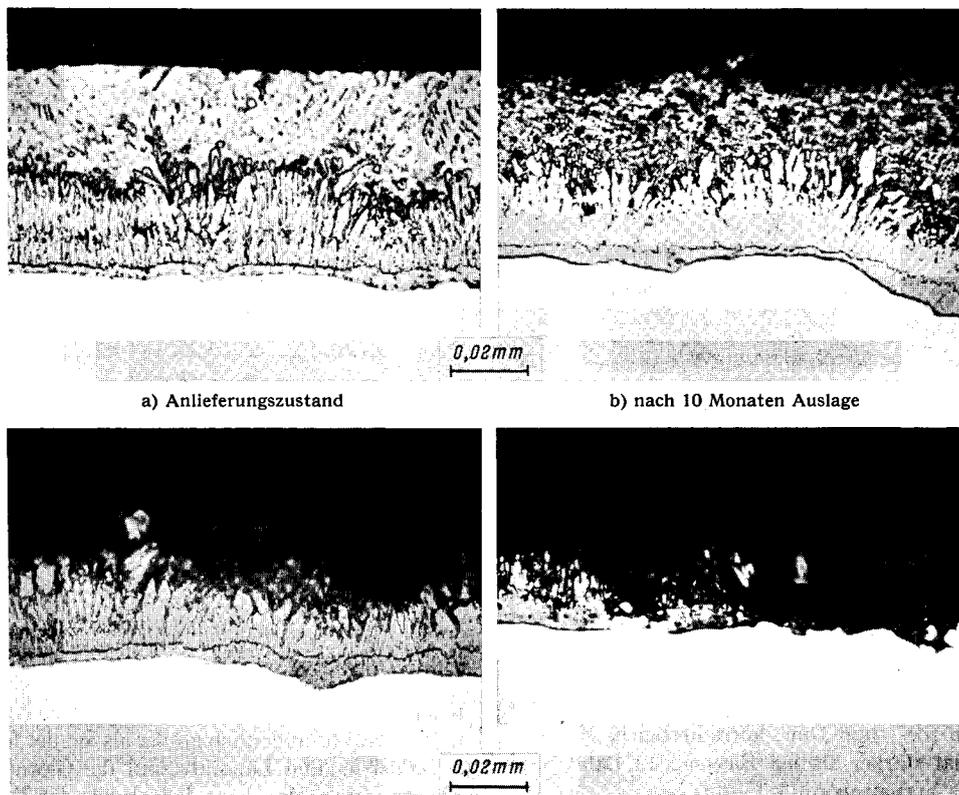


Bild 12. Abbau der Zinkschichten bei feuerverzinkten, stark verzinkten Drähten mit 8 mm Dmr. in Industrieluft (HNO_3 , 500:1)

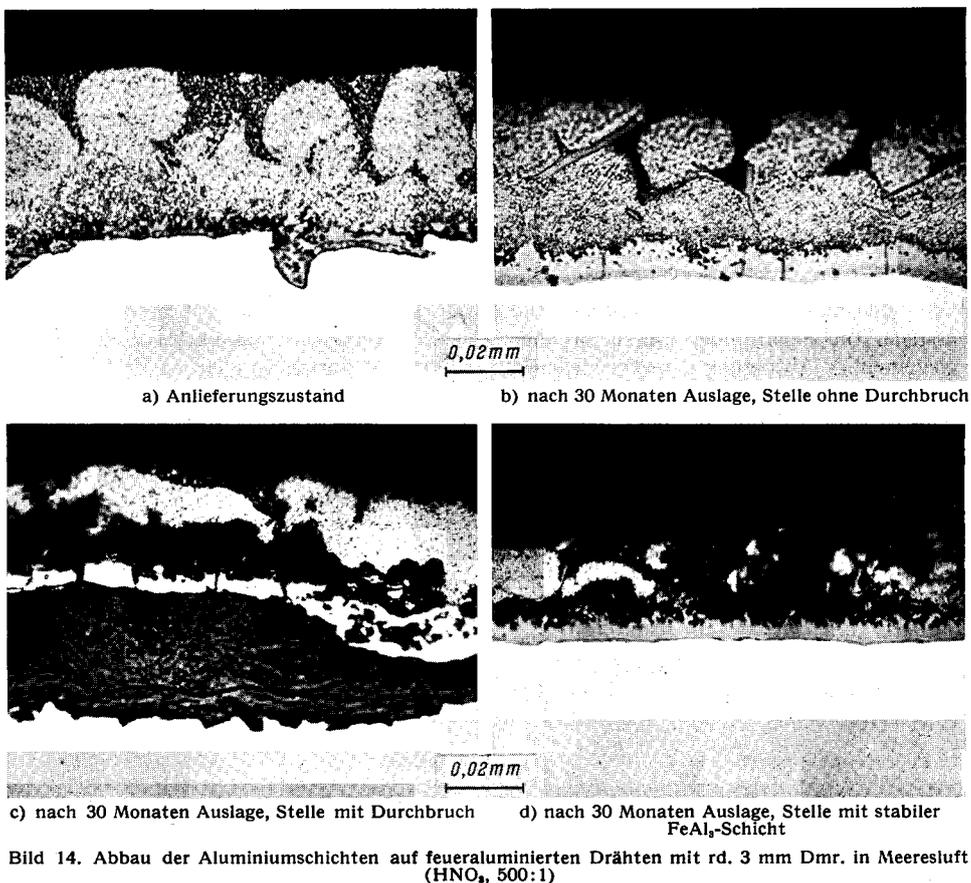
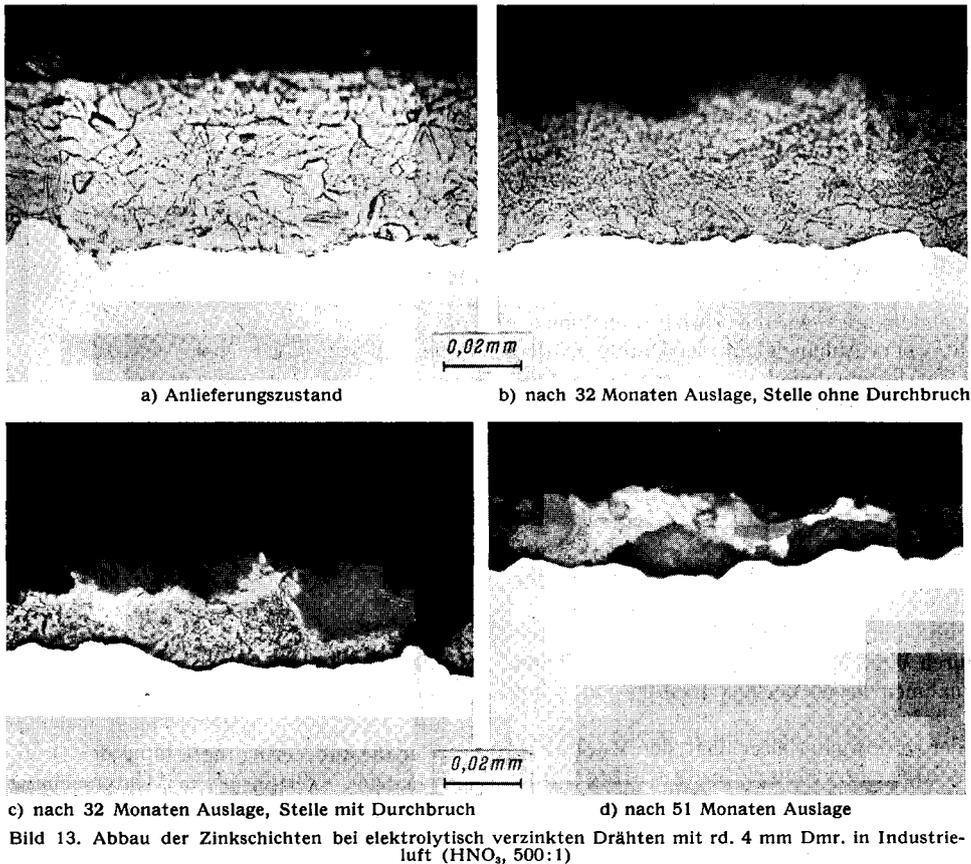
Aus den Versuchsergebnissen wurde versucht, Schlüsse auf das Zeitgesetz der Zinkabtragung zu ziehen. Die Abwitterungsgeschwindigkeit von Zinkschichten verläuft im

wieder ausgelegt wurden, zeigte sich dagegen ein nahezu linearer Verlauf der Gewichtsverluste mit der Zeit. Die Abtragung der gesäuberten Probe liegt gewichtsmäßig unter

derjenigen der Proben, die ständig der Witterung ausgesetzt waren.

Nach diesem Befund dürfte die erhöhte Gewichtsabnahme der nicht gereinigten Proben auf angreifende Stoffe

zurückzuführen sein, die allein oder in Verbindung mit Staub und Schmutz auf der Oberfläche haften bleiben. Die Annahme liegt nahe, daß es sich hierbei um schwefelsaure Stoffe handelt, welche die Oberfläche bevorzugt angreifen. Dadurch



wird es erklärlich, daß die Abwitterungsgeschwindigkeit der verzinkten Drähte bei gewaschener, staubarmer Oberfläche einen nahezu linearen Verlauf zeigt. Natürliche Verschmutzungen auf der Oberfläche erhöhen dagegen die Abwitterungsgeschwindigkeit der Zinkschicht und bewirken einen schwach parabelförmigen Verlauf der Abwitterungsgeschwindigkeit mit der Anlagedauer. Die Gewichtsabnahme folgt in diesem Fall dem Gesetz

$$d = a + k \cdot t^n,$$

wobei d die Dickenabnahme der Zinkschicht, k und a Konstanten, t die Zeit und n eine Zahl darstellt, die nur geringfügig größer als 1 ist.

Bei feueraluminiierten Drähten ist, wie *Bild 11* zeigt, in Industrie- und Meeresluft eine merkbare Gewichtszunahme zu beobachten, während in Landluft keine Gewichtsveränderung eintrat. Letztere zeigt, wie die Gewichtsabnahme der verzinkten Drähte, eine Abhängigkeit der Drähte in dem Sinne, daß die Gewichtszunahme bei kleineren Querschnitten am größten ist. Dies weist auf eine stärkere Korrosion der dünneren Drähte hin, da die Gewichtszunahme im großen und ganzen auf eine Oxydation der Aluminiumschicht zurückgeführt werden muß. Die Gewichtszunahme in Mülheim und Cuxhaven ist annähernd gleich und ebenfalls von zeitlichen Witterungsbedingungen abhängig. Die Kurve der Drähte mit rd. 1,8 mm Dmr. zeigt bei der letzten Messung einen negativen Verlauf, der in Cuxhaven stärker ist als in Mülheim und durch das Entfernen lockerer Korrosionsprodukte durch Wind oder Regen erklärt werden kann. Die Gewichtszunahmen liegen bei den Drähten mit 4 mm Dmr. bei rd. $13 \text{ g/m}^2 \cdot a$.

Die Prüfung der Drähte gab Gelegenheit, den Mechanismus der Deckschichtzerstörung an metallographischen Schliften zu untersuchen. Eine Übersicht geben die *Bilder 12 bis 14*.

Bild 12 zeigt im *Teilbild a* den Anlieferungszustand eines feuerverzinkten Drahtes. An der Phasengrenze zum Stahl befindet sich, kaum wahrnehmbar, die eisenreiche Γ -Phase mit rd. 21 bis 28% Fe; darüber ist die δ_1 -Phase mit 7 bis 11,5% Fe aufgewachsen. Am Übergang der δ_1 -Phase zur Reinzinkschicht entsteht durch Zinkaufnahme die ξ -Phase mit rd. 6 bis 6,2% Fe. Die rhombischen ξ -Kristalle gelangen in die obere Reinzink-Deckschicht, die in ihrer Zusammensetzung der Zinkschmelze entspricht, und werden bei der Erstarrung eingeschlossen. Nach 10 Monaten Auslage (*Teilbild b*) sind flächenhafte Abtragungen der Reinzinkschicht zu erkennen. Die *Teilbilder c und d* zeigen den Oberflächenzustand nach 31 Monaten an einer durchbruchsfreien und einer Durchbruchsstelle. Die Schliffbilder weisen auf eine verhältnismäßig gleichmäßige Abtragung der verschiedenen Zinkphasen hin, auf die auch aus dem Verlauf der Abwitterungskurven geschlossen werden kann. Bei den Bildern ist darauf hinzuweisen, daß in allen Fällen nur kennzeichnende Bereiche herausgesucht wurden und hiermit nicht die Gesamtoberfläche des Drahtes dargestellt werden kann.

In *Bild 13* ist der Abbau der elektrolytisch aufgetragenen Schichten verdeutlicht. Die Ausgangsschicht besteht aus

feinen, reinen Zinkkristallen (*Teilbild a*). Die Abtragung erfolgt anfangs wie bei den feuerverzinkten Schichten flächenmäßig (*Teilbild b*); auf der Oberfläche ist lediglich eine gewisse Aufrauhung zu beobachten. Die *Teilbilder c und d* zeigen Stellen mit einem Durchbruch nach 32 Monaten und die weitgehend abgebauten Zinkschichten nach 52 Monaten Auslage. Die längere Haltbarkeit der elektrolytisch verzinkten Drähte ist, wie die Abwitterungskurven zeigen, nicht auf die Ausbildung, sondern auf die größere Dicke der Zinkschicht zurückzuführen.

Den Mechanismus der Deckschichtzerstörung bei den feueraluminiierten Drähten gibt *Bild 14* wieder. Der Anlieferungszustand zeigt eine heterogene Aluminiumschicht mit oxidhaltigen Phasen an den Korngrenzen und eine eisenreiche Fe_2Al_5 -Phase in der Grenzfläche des Drahtwerkstoffes (*Teilbild a*). Die oxidhaltigen Phasen besitzen, wie *Teilbild b* erkennen läßt, offenbar die geringste Widerstandskraft gegen den atmosphärischen Angriff. Nach der Auslagedauer von 30 Monaten konnten einzelne Schichtdurchbrüche nachgewiesen werden, die eine Rostbildung unter der an und für sich stabilen, allerdings spröden Eisen-Aluminium-Legierungsschicht ermöglichten. Ein solcher Durchbruch ist in *Teilbild c* wiedergegeben. Die Rostbildung unter der stabilen Fe_2Al_5 -Schicht führt zu einer Verfärbung der Aluminiumschicht, die durch entstandene Eisenoxidhydrate eine zunehmend bräunliche Tönung annimmt. Das *Teilbild d* läßt die kennzeichnende Schutzwirkung der erhalten gebliebenen, eisenreichen Aluminiumschicht an einer Stelle der Drahtoberfläche erkennen.

* * *

Für die zur Verfügungstellung der Drähte und zum Teil aufwendigen Arbeiten bei der Untersuchung sei den Lieferwerken und den dort beteiligten Herren an dieser Stelle herzlich gedankt.

Zusammenfassung

Feuer- und elektrolytisch verzinkte sowie feueraluminiierte Drähte verschiedener Durchmesser wurden in Meeres-, Land- und Industrieluft auf ihr Abwitterungsverhalten untersucht. Der Einfluß der Verzinkungsart auf die Abwitterung selbst war gering. Der Verlauf der Abwitterungskurven und der Befund der metallographischen Untersuchung weisen auf eine gleichmäßige, vom Schichtaufbau unabhängige Abtragung der heterogenen Zinkschicht feuerverzinkter Drähte hin. Von größerer Bedeutung für die Abtragung ist neben dem Einfluß des Auslageklimas derjenige der geometrischen Form. Der Durchmesser einfluß ist besonders in Industrieluft bemerkenswert. Die Zinkschichten von rd. 0,85 mm dicken Drähten witterten an gleichen Prüferten mehr als sechsmal schneller ab als auf ebenen Blechen. In Land- und Meeresluft war das Verhältnis rd. 3:1. Eine eindeutige Aussage über die Ursachen des Einflusses der Drahtdurchmesser konnte noch nicht gemacht werden. Die Zerstörung der Aluminiumschichten erfolgt im wesentlichen durch Poren, die eine Unterrostung der an und für sich stabilen Eisen-Aluminium-Schicht an der Phasengrenze ermöglichen.