



P. Funke, D. Klemens und R. Dölling

Einfluß der Legierungselemente Schwefel, Phosphor und Kupfer auf das Gebrauchsverhalten von Stahl für Beizbehälter

Sonderdruck aus der Fachzeitschrift Metall 12/95, Seite 784–787

GAV-Bericht Nr. 130
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

Einfluß der Legierungselemente Schwefel, Phosphor und Kupfer auf das Gebrauchsverhalten von Stahl für Beizbehälter

P. Funke¹, D. Klemens¹ und R. Dölling²

Beizbehälter in Verzinkereien werden mitunter vorzeitig durch Korrosion im Schweißnahtbereich zerstört. Ziel dieser Untersuchungen war es, den Einfluß von Begleitelementen – insbesondere von Kupfer – in unlegierten Kesselblechen herauszufinden. Als Ergebnis der Untersuchung kann gesagt werden, daß Stahlbleche mit Kupfergehalten um 0,25 % und Schwefelgehalten unter 0,004 % eine um 30 bis 50 % höhere Standzeit haben als Bleche ohne Kupfer (< 0,1 %). Der Kupfergehalt der Schweißelektroden muß dem der Bleche angepaßt sein. Alle Bleche, die für die Herstellung eines Beizbehälters verwendet werden, sollten aus einer Charge stammen.

Etching tanks used in hot-dip-galvanizing companies are sometimes destroyed by corrosion within the welding seam areas. The aim of this investigation was to find out the influence of elements – especially copper – in unalloyed steel plates. As a result of this investigation it can be said, that the resistance of steel plates with about 0,25 % Cu and sulfur contents below 0,004 % is approximately 30 to 50 % higher than such of plates without copper (< 0,1 %). The copper content of welding electrodes must conform to that of the plates. All plates used to manufacture an etching tank should belong to the same charge.

Der Einsatz von Beizbecken aus ungeschütztem, unlegiertem Stahl hat sich in den Feuerverzinkungsbetrieben zunehmend durchgesetzt, da zahlreiche Vorteile hiermit verbunden sind, z. B.:

- geringere Erst-Kosten im Vergleich zu Becken aus alternativen Werkstoffen (Stahlbeton mit Keramikplattenauskleidung, glasfaserverstärkte Kunststoffe mit Stahl-Rahmentragwerk, Chemiebauplatten).
- geringere Kosten bei Austausch und bei Änderung der Abmessungen, ferner bei Standortänderung wiederverwendbar,
- geringere Empfindlichkeit bei mechanischer Beanspruchung.

Als Beizmedium dient in Deutschland fast nur verdünnte Salzsäure (Neuansatz etwa 15 %ig, Austausch bei etwa 5 %iger HCl-Konzentration). Zur Verringerung der Metallauflösungsgeschwindigkeit enthält die Beize handelsübliche Inhibitoren. Derartige Inhibitoren bergen aufgrund ihres Wirkungsmechanismus u. a. die Gefahr, bei stark vermindertem allgemeinem Abtrag örtliche Korrosionserscheinungen hervorzurufen, die längerfristig zu örtlicher Zerstörung des Stahles führen. Dieser bekannte Sachverhalt wird grundsätzlich akzeptiert, sofern ein mehrjähriger, störungsfreier Betrieb gewährleistet ist (bei den üblichen Wanddicken von 25 mm und gutem Außenschutz der Becken sind über 10 Jahre erreichbar).

Schäden an Beizbecken nach Betriebsdauern von wenig mehr als einem Jahr zeigten jedoch, daß nicht regelmäßig von diesen Voraussetzungen ausgegangen werden kann. Nähere Untersuchungen zu den Schadenursachen haben ergeben, daß für das vorzeitige Versagen spezifische Werkstoffeigenschaften verantwortlich waren. Diese Schlußfolgerung leitet sich u. a. daraus ab, daß an einem aus mehre-

ren Blechen geschweißten Behälter nur einige Bleche in starkem Maße korrosionsgeschädigt waren, während sich die anderen in angemessenem Zustand befanden. Da man alle Bleche identischen Korrosionsbelastungen aussetzte, schieden mediumseitige Einflußgrößen – z. B. eine ungenügende Inhibition – als schädigende Primäursachen aus. Dagegen konnte durch chemische Analysen der verschiedenen stark korrodierten Bleche nachgewiesen werden, daß sie aus zwei unterschiedlichen Schmelzen stammten, die sich – obwohl in beiden Fällen im Rahmen der geforderten Richtwerte liegend – signifikant in den Gehalten an Schwefel, Phosphor und Kupfer unterschieden. So wies der Stahl mit wesentlich besserem Erhaltungszustand vergleichsweise deutlich geringere Gehalte an Phosphor und Schwefel bei erhöhtem Kupfergehalt auf.

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, durch Variation der Kupfer-, Phosphor- und Schwefelgehalte herauszufinden, welche Blechwerkstoffe die beste Korrosionsbeständigkeit beim Einsatz für Beizbehälter erwarten lassen.

Dazu wurden Massenverlustmessungen unter besonderer Berücksichtigung der Angriffsform und elektrochemische Untersuchungen (Aufnahme anodischer und kathodischer Stromdichte-Potential-Kurven) in inhibierter Salzsäure verschiedener praxisrelevanter Säure- und Inhibitor-konzentrationen durchgeführt.

1. Versuchsmaterialien

1.1 Stahlbleche

Als Ausgangsmaterial wurden 25 mm dicke Stahlbleche folgender Qualitäten verwendet:

1) Prof. Dr.-Ing. Paul Funke und Dr.-Ing. Dietrich Klemens, beide Institut für Werkstoffumformung der TU Clausthal

2) Dr.-Ing. Rudolf Dölling, Institut für Materialprüfung und Werkstofftechnik, GmbH, Clausthal

Schwach kupferhaltiger Stahl (GW-A) Stückanalyse an geschweißten Proben

C	Si	Mn	P	S	Al	Cu
0,041	0,014	0,378	0,007	0,017	0,042	0,015

Kupferlegierter Stahl: AISI A 515-60 MT (GW-B)

Stückanalyse an geschweißten Proben

C	Si	Mn	P	S	Al	Cu
0,092	0,260	0,800	0,011	<0,001	0,027	0,278

1.2 Schweißelektroden

Zum Einsatz kamen Schweißelektroden mit unterschiedlichem Kupfergehalt:

– schwach kupferhaltiger Schweißzusatz (SG-A):

– Stückanalyse des Schweißgutes nach dem Verschweißen:

C	Si	Mn	P	S	Al	Cu
0,103	0,507	0,515	0,022	0,008	0,003	0,063

– höher kupferhaltiger Schweißzusatz: **EY 3854 1 NiCuB (SG-B)**

– Stückanalyse des Schweißgutes nach dem Verschweißen:

C	Si	Mn	P	S	Al	Cu
0,035	0,405	1,34	0,012	0,004	0,003	0,350

1.3 Probenherstellung

Aus den 25 mm dicken Stahlblechen wurden 80 mm breite Streifen geschnitten. Aus je zwei Grundwerkstoffproben wurden mit den beiden Schweißzusätzen Proben mit den sechs verschiedenen Paarungen geschweißt:

GWA – SGA – GWA, GWA – SGA – GWB,
GWB – SGB – GWB, GWA – SGB – GWA,
GWA – SGB – GWB, GWB – SGA – GWB.

Aus den verschweißten Blechen wurden quer zur Schweißnaht die Proben für die Auslagerungsversuche und die Potential-Weg-Messungen geschnitten. Die Proben hatten die Abmessungen 150 (+/- 5 mm) x 25 x 25 mm.

1.4 Chemikalien

Zur Durchführung der Korrosionsversuche wurden folgende Chemikalien verwendet:

– Salzsäure, techn. rein, 30 – 33 %

– handelsüblicher Inhibitor ADACID I

Die Salzsäure verdünnt man mit destilliertem Wasser auf 15 %. Die Verdünnung

wurde aräometrisch kontrolliert. Die Sollkonzentration des Inhibitors betrug 0,1 kg/m³ der 15 %-igen Säure. Für die Untersuchungen wurde die Sollkonzentration (= 100 % Inhibitorkonzentration) verwendet. Zur Untersuchung des Einflusses der Inhibitorkonzentration wurden auch Versuche mit 200 %, 50 % und 25 % der Sollkonzentration durchgeführt.

Für die Potential-Weg-Kurven wurde die angesetzte Säure mit Propanol 1:1000 verdünnt. Alle Versuche liefen bei Raumtemperatur. Schwankungen der Raumtemperatur konnten wegen der langen Versuchsdauer vernachlässigt werden. Die Stromdichte-Potentialkurven sowie die Kurzschlußstrommessungen wurden im Thermostat-Bad bei 20°C durchgeführt, da bei diesen Prüfungen die Versuchszeit gegenüber der Schwankungsfrequenz der Raumtemperatur kurz war.

2. Untersuchungen

2.1 Masseverlustmessungen an geschweißten Proben

Der Masseverlust wurden in einem Glasbehälter von 20 l Rauminhalt gemessen, in dem jeweils 6 geschweißte Proben auf PTFE-Bänkchen gelagert waren. Die Temperatur bei den Auslagerungsversuchen betrug 18°C. Nach jeweils 7 Tagen wog man die Proben und erneuerte die Lösungen.

In einer weiteren Meßreihe wurde aus geschweißten Proben das Schweißgut herauspräpariert und galvanisch mit je zwei Grundwerkstoffproben gekoppelt ausgelagert. Damit konnten die Masseverluste getrennt nach Material ermittelt werden. Hierbei stapelte man die zu einem Probensatz gehörenden Einzelproben senkrecht aufeinander, um so den galvanischen Kontakt zu gewährleisten. Eventuelle Einflüsse durch Widerstandspolarisation wurden als gering eingeschätzt, da der Kontaktwiderstand der Anordnung im Trockenen jeweils kleiner als 0,01 Ohm war.

2.2 Rauigkeitsmessungen an geschweißten Proben

Die Rauigkeitsmessungen wurden an den geschliffenen Seitenflächen der Proben nach vier Wochen Auslagerung mit einem Rauhtiefenmesser (Mitutoyo Surf test 201) durchgeführt.

2.3 Potential – Weg – Profile

Die Potential-Weg-Profile wurden mit einer Silberchloridelektrode aufgenommen.

Die Potentialsonde bestand aus einer Kapillare mit 0,1 mm Durchmesser, die im Abstand von 0,2 mm in Längsrichtung über der Probe fixiert war. Die Potentialsonde war fest angebracht, die Zelle mit der Probe wurde unter ihr entlang geführt. Der maximale Weg der Vorschubeinrichtung betrug 120 mm. Die Proben bewegte man mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/s. Alle Messungen wurden außenstromlos durchgeführt.

2.4 Stromdichte – Potentialkurven

Die Proben wurden mit einem Kupferdraht kontaktiert. Man beschichtete sie dann so mit einem Zweikomponenten-Kunststoff, daß Flächen von ca. 25 x 25 mm freiblieben. Die untersuchten Flächen wurden bis Korn 320 naß geschliffen.

Die Stromdichte-Potentialkurven ist in einer 1-Liter-Zelle bei RT (20 ± 1°C, Wasserbad) aufgenommen worden. Zur Regelung verwendete man ein Potentialostat (Bank – Wenking LB 90 L). Das Potential wurde in Stufen von 10 mV/min, beginnend bei –800 mV (bezüglich ges. Kalomelektrode) in positive Richtung verschoben, bis eine anodische Stromdichte von 100 mA/cm² erreicht war. Die Stromdichte-Potentialkurven hat man in 15 %-iger Salzsäure mit verschiedenen Inhibitorkonzentrationen (25 %, 100 % und 200 % der vom Hersteller empfohlenen Konzentration) aufgenommen. Außerdem wurde das Korrosionsverhalten unter Zugabe von Eisen-II-chlorid untersucht.

2.5 Kurzschlußstrommessungen

Für die Kurzschlußstrommessungen verwendete man die gleichen Proben wie für die Stromdichte-Potentialkurven. Die Kurzschlußströme wurden zur Vermeidung von Widerstandspolarisationseffekten mit einem Null-Ohm-Ampereometer (Bank – Wenking CS 88) gemessen. Die Messungen beendete man eine Stunde nach Erreichen eines stationären Kurzschlußstroms, der sich nach ca. 30 Minuten einstellte. Die Kurzschlußströme zwischen verschiedenen Materialpaarungen wurden in 15 %-iger Salzsäure mit 100 % Inhibitorkonzentration untersucht.

3. Ergebnisse

3.1 Masseverlustmessungen

Die Auslagerungsversuche an den geschweißten Proben zeigen, daß die schwach kupferhaltigen Proben im Ver-

Paarung	MV/[g/m ² · d]	Paarung	MV/[g/m ² · d]	Paarung	MV/[g/m ² · d]
A	15,4697	A	20,87	A	24
A	15,1114	B	5,331	A	10,7
A	16,6815	B	12,25	B	5,66

Tab. 1: Masseverluste an galvanisch gekoppelten Paaren

	R _s	R _e	R _{max}
Bereich A	6,095	32,4	49,75
Bereich B	1,855	11,1	15,3

Tab. 2: Die Oberflächenrauigkeit einer Probe ABB nach vierwöchiger Auslagerung

Paarung	Stromdichte mA/cm ²	Exzess-Rate g/m ² · d
GWA-GWB	-0,029	8,3796
GWA-GWA	0,0019	-0,554
GWA-SGA	-0,02	5,8231
SGA-GWB	-0,011	3,1757
GWB-SGB	-0,026	7,3286
SGA-SGB	-0,064	18,321

Tab. 3: Die Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit (= Exzess-Rate) entspricht in guter Näherung den Effekten, die in den Masseverlustmessungen beobachtet wurden

gleich zu den höher kupferhaltigen im Mittel um den Faktor 1,3 bis 1,6 mal so schnell korrodieren. Mit abnehmender Inhibitorkonzentration vergrößert sich der Unterschied. Bei vorschriftsmäßiger Inhibitorkonzentration korrodieren die kupferarmen Proben anderthalbmal so schnell wie die kupferreichen. Für die Mischproben, die aus höher kupferhaltigem und schwach kupferhaltigem Material geschweißt wurden, stellen sich entsprechend Zwischenwerte ein.

Die Messungen an Proben, die nach dem Verschweißen in drei Teilstücke getrennt, dann im galvanischen Kontakt miteinander ausgelagert wurden, ergaben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Verhältnisse.

Im Vergleich zu den geschweißten Proben, bei denen an der reinen Paarung AAA eine Korrosionsgeschwindigkeit von 13,15 g/cm² · d gegenüber 9,48 g/cm² · d an BBB gemessen wurde, kann nunmehr für den Fall der unterschiedlichen Paarungen eine Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit von A im Kontakt mit B festgestellt werden: Bei annähernd gleichen Flächen von A und B nimmt die Korrosionsgeschwindigkeiten des Grundwerkstoffs A um ca. 25 % zu, die des Grundwerkstoffs B um ca. 40 % ab. Insgesamt korrodiert bei einer solchen Paarung damit der kupferarme Grundwerk-

stoff je nach Schweißgut etwa 2 bis 4 mal schneller als der höher kupferhaltige Grundwerkstoff.

Die Abbildungen 1–3 stellen die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeiten im Auslagerungsversuch von den Legierungselementen dar.

„Verbrauchte“ Salzsäure, die durch den Ansatz von 10 % HCl mit 5 % FeCl₂ hergestellt wurde, erzeugt im Mittel eine um 2,5 höhere Korrosionsgeschwindigkeit. Diese Erhöhung ist nahezu unabhängig von der Stahlsorte.

3.2 Rauigkeit

Die Oberflächenrauigkeit einer Probe ABB wurde nach vierwöchiger Auslagerung gemessen. Der Bereich A zeigte sowohl in der mittleren Rauhtiefe als auch in den Maxima deutlich höhere Werte als der Bereich B (Tab. 2).

3.3 Kurzschlußstrommessungen

Auch die Kurzschlußstrommessungen bestätigen die Beschleunigung der Korrosi-

on galvanisch gekoppelter Paarungen von kupferarmen und höher kupferhaltigen Stählen. Die Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit (= Exzess-Rate), die aus den Kurzschlußströmen berechnet werden, entspricht in guter Näherung den Effekten, die in den Masseverlustmessungen beobachtet wurden (Tab. 3).

3.4 Stromdichte-Potentialkurven

Die Stromdichte-Potentialkurven zeigen folgende Eigenschaften:

- Die anodischen Tafelgeraden zeigen eine Steigung von ca. 60 mV/Dekade (theoretisch erwarteter Wert 59 mV/Dekade). Diese Steigung wird weder vom Inhibitor noch vom Kupfergehalt des Stahls beeinflusst.
- Die kathodischen Tafelgeraden werden von der Inhibitorkonzentration beeinflusst.
- Die aus den Tafelgeraden berechneten Korrosionsstromdichten liegen (erwartungsgemäß) über den im Auslagerungsversuch gemessenen. Die Verhältnisse der derart berechneten Korrosionsgeschwindigkeiten entsprechen jedoch näherungsweise den im Auslagerungsversuch gemessenen. Unterschiede werden jedoch in erheblich stärkerem Maß durch die Vorkonditionierung der Oberflächen vor Versuchsbeginn beeinflusst als dies bei den langfristigen Auslagerungsversuchen der Fall ist: An frisch geschliffenen Oberflächen werden deutlich höhere Korrosionsstromdichten gemessen als an solchen, die vor Versuchsbeginn längere Zeit stromlos korrodierten.
- Die Ruhepotentiale (= Korrosionspotentiale) der höher kupferhaltigen Proben unterscheiden sich nur wenig von denen der schwach kupferhaltigen. Die Differenz beträgt, bei gleicher Inhibitorkonzentration, jeweils ca. 10 mV.
- Kurven, die an frisch geschliffenen Oberflächen gemessen wurden, zeigen niedrigere Korrosionsstromdichten als solche, die bereits mehrere Stunden auf Ruhepotential gehalten worden waren (in der Tabelle 4 mit V bezeichnet).

Material

3.5 Potential – Weg – Messungen

Die Potentiale der schwach kupferhaltigen Proben liegen in alkoholischer Salzsäure um 50 bis 300 mV negativer als die der höher kupferhaltigen Proben. Die Potentialunterschiede sind zeitabhängig, sie sind an frisch präparierten Proben am höchsten und nehmen mit der Verweildauer im Versuch ab. Einschlüsse im

Tab. 4: Die Daten der Stromdichte-Potentialkurven:

Material	Inh-Konz [%]	ik-a [µA/cm ²]	ik-k [µA/cm ²]	ik-TG [µA/cm ²]	MV-a [g/(m ² · d)]	MV-k [g/(m ² · d)]	MV-TG [g/(m ² · d)]
GWA (V)	25	1409	1523	1465	370,4	400,4	385,8
GWA	25	486,82	459,18	472,8	127,93	120,87	124,24
GWB	25	334,7	371,2	352,2	87,9	97,5	92,6
GWA	100	278,3	276,1	277,2	73,1	72,6	72,8
GWB	100	250,6	251	250,8	65,84	65,97	65,91
SGA	100	505,2	257,3	360,6	132,8	67,6	94,8
SGB	100	381,7	377,1	379,4	100,3	99,1	99,7
GWA	200	435,7	437,1	436,4	114,5	114,9	114,7
GWB	200	98,677	117,05	107,47	25,932	30,76	28,243

ik-a: Korrosionsstromdichte aus Schnittpunkt der anod. Tafelgeraden mit dem Ruhepotential, ik-k: Korrosionsstromdichte aus Schnittpunkt der kath. Tafelgeraden mit dem Ruhepotential, ik-TG: Korrosionsstromdichte aus Schnittpunkt der beiden Tafelgeraden, MV a: berechneter Masseverlust aus Schnittpunkt der anod. Tafelgeraden mit dem Ruhepotential, MV k: berechneter Masseverlust aus Schnittpunkt der kath. Tafelgeraden mit dem Ruhepotential, MV TG: berechneter Masseverlust aus Schnittpunkt der beiden Tafelgeraden, (V)-Probe wurde vor Meßbeginn 16 h bei Ruhepotential ausgelagert.

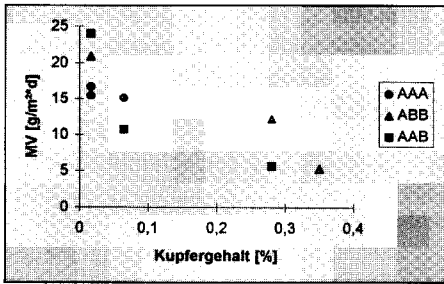


Abb. 1: Einfluß des Kupfergehaltes auf die Korrosionsgeschwindigkeit

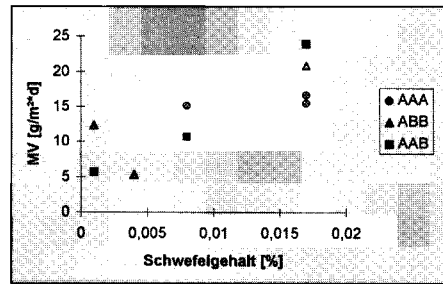


Abb. 2: Einfluß des Schwefelgehaltes auf die Korrosionsgeschwindigkeit

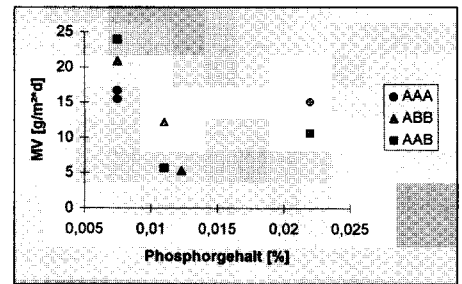


Abb. 3: Einfluß des Phosphorgehaltes auf die Korrosionsgeschwindigkeit

Schweißgut bzw. Seigerungszone im Grundwerkstoff zeigen jedoch stärkere Effekte auf das Potential als der Kupfergehalt. Signifikante Unterschiede in Abhängigkeit vom Kupfergehalt ließen sich nicht feststellen.

Zusammenfassung

Das Korrosionsverhalten von Baustählen mit verschiedenen Kupfergehalten wurde in inibrierter Salzsäure untersucht. Untersuchungsziel war es, optimale Stähle bzw. Stahl / Schweißelektrodenpaarungen für die Herstellung von Beizbehältern zu finden bzw. ungünstige Paarungen von Stählen untereinander oder mit dem jeweiligen Schweißgut aufzuzeigen. Als „schwach kupferhaltig“ wurde ein Stahlblech mit 0,015 % Cu gewählt, als „höher kupferhaltig“ eines mit 0,28 % Cu. Das „schwach kupferhaltige“ Schweißgut hatte allerdings bereits einen Kupfergehalt von 0,065 %, das höher kupferhaltige einen von 0,35 %.

Die mit verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse zeigen übereinstimmend, daß das schwach kupferhaltige Blech im Vergleich zum höher kupferhaltigen im Mittel um 50 % schneller korrodiert. Entsprechend verhalten sich die Schweißgüter untereinander. Im galvanischen Kontakt der höher kupferhaltigen mit schwach kupferhaltigen Pro-

ben wird beobachtet, daß die schwach kupferhaltigen Proben eine 2,5 bis 3,3-fach höhere Rauigkeit nach vierwöchiger Auslagerung zeigen. Die Korrosionsrate des schwach gekupferten Materials steigt im galvanischen Kontakt mit dem stark gekupferten (bei gleichen Flächenverhältnissen) um 25 bis 50 % an, die des höher gekupferten sinkt im Kontakt mit dem schwach gekupferten entsprechend ab.

Aus den Abb. 1 bis 3 ist ersichtlich, daß nur der Kupfergehalt eine klare Korrelation mit der Korrosionsgeschwindigkeit zeigt. Als Trend ist ein negativer Einfluß des Schwefelgehaltes erkennbar. Ein Einfluß des Phosphorgehaltes konnte innerhalb der gegebenen Analysenwerte nicht festgestellt werden, ebensowenig ein Einfluß des Kohlenstoffgehaltes.

Schlußfolgerungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen führen zu folgenden Empfehlungen:

1. Sicherstellung eines einheitlichen Kupfergehaltes. Bei der Herstellung von Beizwannen dürfen nur Stähle einer Charge verwendet werden, um sicherzustellen, daß der Kupfergehalt aller Schüsse gleich ist. Allein durch diese Maßnahme kann – ohne weitere Anforderungen an die Qualität des Materials – sichergestellt werden,

daß die Beizwannen nicht durch galvanisch beschleunigte Korrosion vorzeitig ausfallen.

2. Verwendung von Stählen mit angehobenem Kupfergehalt und niedrigem Schwefelgehalt. Es wird empfohlen, für Beizwannen Stähle mit Kupfergehalten von 0,25 % und Schwefelgehalten unter 0,004 % zu verwenden. Solche Stähle lassen eine etwa 30 % bis 50 % höhere Standzeit als Stähle mit ca. 0,15 % Kupfer erwarten.

3. Anpassung des Schweißzusatzes. Es ist sicherzustellen, daß der Kupfergehalt des Schweißzusatzes möglichst dem des Grundwerkstoffs entspricht. Eine leichte Überlegierung ist hier unschädlich, da die Schweißnahtoberflächen klein gegenüber den Blechoberflächen sind. Eine Unterlegierung ist zu vermeiden. Eine starke Überlegierung (mehr als 0,1 % gegenüber dem Grundwerkstoff) kann zu einer Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit der Blechpartien entlang der Schweißnähte führen.

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V. in Köln und dem Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V. in Düsseldorf für die Bereitstellung der finanziellen Mittel und für die Hilfsbereitschaft bei der Lösung von verfahrenstechnischen Problemen.

M