

elemente verwandt werden müssen, die einen zusätzlichen Druckverlust bedingen könnten, der zum Wärmeaustausch nichts beträgt. Auch hat man, trotzdem im einzelnen Querstrom mit seinen schon oben erwähnten günstigen Eigenschaften vorliegt,

den verlässigsten Messungen Austauschtypen, die bezüglich Druckabfall und Wärmeübergang noch günstiger abschneiden als das glatte Rohr. Dies ist auch verständlich, denn berechnet man G für den Modellversuch nach Bild 1, so erhält man nach Gl. (8) und (9)

$$G_{\max} = \alpha_{\max}/\alpha_0 = 10,6 (\text{Pr})^{0,63} \left(\frac{d}{\mu}\right)^{0,127} \left(\frac{L \cdot \gamma}{F}\right)^{0,042} \quad (13)$$

Die Exponenten der beiden letzten Glieder sind dabei so niedrig, daß diese Faktoren praktisch keine sehr wesentliche Rolle spielen. Wesentlich ist der Zahlenfaktor, der besagt, daß auch für $\text{Pr} \approx 1$, also für Gase, G — wenigstens theoretisch — sehr wesentlich über 1 gesteigert werden kann. Dazu kann bei zähen Flüssigkeiten mit hohem Wert der Prandtl'schen Konstanten noch eine weitere sehr wesentliche Vergrößerung von G treten, wenn es gelingt, die Ausbildung einer Grenzschicht — etwa durch die stete Auseinandersetzung von Anlaufvorgängen — möglichst weitgehend zu unterdrücken.

Bild 4

„Gewickelter“ Austauscher

Die Rohrschlaufe wird in einen dichten Außenmantel eingebaut. Im Betrieb strömen die zu kühlenden oder zu erwärmenden Gase in den Rohren, während das kalte- bzw. wärmeabgebende Gas durch die Lücken zwischen den einzelnen Rohren hindurchtritt

über den ganzen Austauscher hin einen exakten Gegenstrom. Mit dieser Konstruktion lassen sich sowohl nach Messungen an technischen Anlagen wie nach Laboratoriumsversuchen Werte für G von 60 bis 85% erreichen.

Möglichkeiten der weiteren Entwicklung

Aber welcher Wert von G kann im günstigsten Fall erreicht werden? Sicher sind auch G -Werte, die größer als 1 sind, möglich; das hat H. Kühne¹⁾ an zwei Beispielen gezeigt, d. h. es gibt nach

¹⁾ H. Kühne, Z. Ver. dtsch. Ing. Beih. Verfahrenstechnik 47 [1944], bes. S. 51; Technik 2, 127 [1947], bes. S. 130. Vgl. a. die Arbeit des gleichen Verfassers (erscheint demnächst im „Gesundheitsingenieur“).

Zusammenfassung

Ausgehend von der Notwendigkeit, eine Kenngröße zu definieren, die ein Maß für die Ausnutzung des Druckgefälles zur Erzielung eines günstigen Wärmeübergangs darstellt, werden zunächst die bisher in dieser Richtung gemachten Vorschläge diskutiert. Es wird sodann ein Modell für den maximalen Wärmeübergang gegeben, jedoch vorgeschlagen, nicht dieses, sondern die Strömung durch ein glattes Rohr als Vergleichsgrundlage zu wählen, da hier die Verhältnisse am genauesten erforscht sind. Es werden die durch Messung ermittelten Werte dieser Kenngröße für einige Austauschtypen mitgeteilt und durch Vergleich mit dem Modell des maximalen Wärmeübergangs die weiteren Entwicklungsmöglichkeiten gezeigt.

Eintrag. 27. Nov. 1947 [B49]

Beziehungen zwischen Metallunterlage und Film als Grundlage der Korrosionsschutzwirkung von Schutzüberzügen

Von Dr. OTTO JORDAN, München

Zweck der Ausführungen ist es, Anregungen zur wissenschaftlichen Grundlagenforschung auf dem Korrosionsschutzgebiet durch Schutzüberzüge zu geben und zugleich dem Fernerstehenden die Aufgaben näherzubringen, da auch in ausgesprochenen Notzeiten die wissenschaftliche und technische Entwicklung in der Welt nicht stehen bleibt. Alle wissenschaftlichen Erkenntnisse sind wertlos, wenn sie nicht systematisch mit hohem Verantwortungsgefühl durch freiwillige Zusammenarbeit ausgewertet und insbesondere durch Erziehung dem mit der Ausführung der Rostschutzanstriche bzw. Lackierung Beauftragten vertraut werden; denn dieser entscheidet mit seiner oft schwer kontrollierbaren Handarbeit über die Lebensdauer zahlreicher durch Lack und Anstrich geschützten Metallkonstruktionen und Gegenstände lebenswichtigster Art¹⁾.

Zur Verhinderung der Oberflächenkorrosion von Metallen und insbesondere von Eisen ist der Anstrich oder Lack, also der aus einem organisch-chemischen Bindemittel mit oder seltener ohne Zusatz von Pigment bestehende, nachträglich mittels Streichen, Tauchen oder Spritzen aufgebrachte Schutzfilm nur eines von mehreren gebräuchlichen Mitteln. Während man aber die anorganischen Überzüge der Galvanotechnik, anodischen Oxydation, Phosphatisierung und dgl. im allgemeinen meist bei relativ kurzlebigen oder kleineren Gegenständen anwendet und infolge der dafür vorhandenen Einrichtungen auch nur anwenden kann, dient der Lackanstrich wegen seiner bequemen und vielseitigen Aufbringungsmethoden gerade auch zum Schutz besonders langlebiger Eisenteile und Großkonstruktionen. Er wird unter den verschiedensten und oft ungünstigsten Bedingungen aufgebracht und soll gleichwohl seine anspruchsvollen Funktionen erfüllen. Dabei wird in Zukunft angesichts der Überfülle an Aufbauaufgaben wie auch aus Gründen der Materialersparnis die Forderung nach möglichst langer Lebensdauer erstrebt werden müssen.

Die an den organischen Korrosionsschutz gestellten Anforderungen sind außerordentlich hohe, und zwar sowohl was die

fehlerfreie Aufbringung, als auch die Dauerhaftigkeit unter den verschiedensten Einflüssen der Witterung, der Industriegase, von Wasser, Lösungen von Chemikalien, wie Salzen, Säuren, Alkalien, oft auch durch mechanische Beanspruchung anbelangt.

Es ist deshalb verständlich, daß dieses Gebiet, die darin verwendeten Rohstoffe und Anwendungsverfahren zu dem umstrittensten der Lacktechnik gehören, besonders seitdem es notwendig geworden ist, an Bleimennige und auch an trocknenden Ölen zu sparen bzw. zu schneller trocknenden Produkten überzugehen. Die Vielzahl der Fehlerquellen, die bei der Vorbehandlung und der Aufbringung der Anstriche auftreten können, schließt am fertigen Objekt vielfach eine exakte Beurteilung fast aus und macht es auch oft schwer, Fortschritte an einzelnen Objekten einwandfrei zu beurteilen. Hierzu kommt, daß wissenschaftliche Teilergebnisse immer nur im Gesamtbild betrachtet werden können und daß daher stets eine enge Zusammenarbeit zwischen den Metallurgen, den Physikochemikern und den Organikern zur Diskussion der Ergebnisse bestehen sollte. Eine solche Zusammenarbeit enger und regelmäßiger zu gestalten, wäre eine begrüßenswerte Aufgabe, besonders dann, wenn auch der mit der praktischen Ausführung von Korrosionsschutzüberzügen Beauftragte aus Industrie und Handwerk hinzugezogen wird.

¹⁾ Die Anführungen wurden erstmalig während des Krieges vor einem größeren geschlossenen Kreise gemacht.

Maßnahmen zur Verbesserung des Rostschutzwesens

Eine Verbesserung des Rostschutzwesens zerfällt in zwei Teilfragen:

- wissenschaftlich: Festlegung der Voraussetzungen für die Erzielung optimaler Korrosionsschutzwirkung von größtmöglicher Dauer.
- praktisch: Festlegung von Verfahrenstechniken für die Aufbringung des Schutzmittels, wobei das Verfahren trottelfest sein und die praktische Auswertung der wissenschaftlichen Erkenntnisse gewährleistet werden soll.

Der letztere Teil ist in erster Linie eine organisatorische Frage der Schaffung entsprechender Arbeitsnormen, Werkstätten, Erziehung der Maler und dergleichen.

Zur ersten Frage seien hier einige grundlegende Betrachtungen angestellt und Ergebnisse mitgeteilt, welche teils aus Arbeiten von Dr. *Roßmann*, teils aus sonstigen Arbeiten auf dem Lackrohstoffgebiet und in der Ausführung von Anstrichen zur Werks-erhaltung innerhalb der Werke der ehemaligen I.G.-Farben-industrie A.G. und namentlich im Werk Badische Anilin- und Soda-fabrik Ludwigshafen a. Rhein herrühren.

Beim Rostvorgang werden, wenn man einmal von der häufigen Mitwirkung der Kohlensäure der Luft absieht, unter Einwirkung von Wasser und Sauerstoff in gewisser Abhängigkeit vom pH -Wert zunächst lösliche Hydroxyde des Eisens gebildet, die direkt oder über fast unlösliche Eisen(II)-eisen(III)-hydroxyde in das mehr oder weniger stark wasserhaltige Eisen(III)-hydroxyd übergehen. Es ist also ersichtlich, daß zum Rosten Sauerstoff und Wasser nötig sind.

Weiter zeigt sich, daß Vermehrung der Wasserstoffionen und ebenso Erhöhung der Sauerstoffkonzentration im Wasser bis zu gewissem Grade das Rosten fördern, Hydroxylionen es dagegen eventuell völlig hindern können.

Der Zweck jeder Schutzschicht muß also außer der Erfüllung einiger anderer Anforderungen sein, die obige Reaktion auszuschließen, am einfachsten also, Eisen gegen den Zutritt von Wasser und Sauerstoff abzusperren oder auf chemischem Wege den Eintritt der Reaktion zu verhindern.

Dazu bedient man sich anorganischer oder organischer Schutzschichten. Als solche dienen:

1. Anorganische Schutzschichten:

- Überzüge von Metallen (Galvanotechnik bzw. Feuer-metallisierung)
- anodische Oxydation
- Beizung durch Chemikalien.

2. Organisch-chemische Schutzschichten: Lack und Anstrich

- Bitumina
- trocknende Öle
- synthetische Lackbindemittel.

Jede dieser Möglichkeiten hat bestimmte wichtige Anwendungen.

Im folgenden seien einige grundsätzliche Parallelen der organischen Schutzschichten (Lack und Anstrich) zu den anorganischen behandelt.

Anforderungen an Schutzschichten

Porendichtigkeit

Wo der Film völlig dicht und wasserfest ist, müßte eine völlige Korrosionssicherheit erwartet werden, sofern die weiteren Anforderungen einigermaßen erfüllt werden. Völlige Dichtigkeit ist bei anorganischen Schichten nur bei gewissen Mindestfilmstärken in der Galvanotechnik zu erreichen. Bei den organischen Bindemitteln ist sie, den Idealfall gleichmäßiger Metallocberfläche vorausgesetzt, ebenfalls erst von einer bestimmten Mindestschichtdicke ab zu erzielen. Diese ist bei den einzelnen Bindemitteln verschieden und abhängig von der Wahl der Lösungsmittel und Zusätze, vor allem auch der Pigmente, in ihrem Optimum aber doch wohl eine Materialkonstante, über die man allerdings noch wenig exakte Zahlen kennt. Mehrfacher Lackauftrag setzt die Porigkeit herab; bei sehr dünnen Einzelschichten nimmt sie mit abnehmender Filmdicke zu. Unter 5 μ Filmdicke haben dem Verf. überhaupt noch keine völlig porenfreien Filme auf Unterlagen vorgelegen.

Die Porigkeit ist bei physikalisch trocknenden, ölfreien Bindemitteln oft etwas größer als bei ölhaltigen chemisch trocknenden; die Viskosität vieler physikalisch trocknenden Bindemittel ist größer, so daß porenefreie, genügend dicke Schutzfilme fast immer schwerer erzielt werden als bei manchen chemisch trocknenden, vor allem ölhaltigen Bindemitteln, die infolge ihrer kleinen Moleküle einen niedrigviskosen Verarbeitungszustand besitzen und leichter einen genügend dicken Film liefern. Zusätze klein-molekularer Harze oder höhersiedender Lösungsmittel setzen die Posität oft sehr herab.

Ein verhältnismäßig begrenztes Erfahrungsmaterial findet man über die Frage, wieweit die neben der mit üblichen Methoden meßbaren Makroporosität noch vorhandene Mikroporosität Einfluß auf die Korrosionsschutzwirkung hat, mit anderen Worten: Von welcher Porengröße ab ein deutlicher und praktisch wesentlicher Einfluß auf die Schutzwirkung festzustellen ist und inwieweit die Ionenwanderung durch den Film von der Porengröße beeinflußt wird. Hierzu sind von W. J. Müller und W. Machu^{1a)} wertvolle Hinweise bereits gegeben worden.

Wasser- und Dampfdurchlässigkeit

Bei vorhandener Porigkeit ist eine Wasser- und Dampfdurchlässigkeit stets in meßbarem Umfange vorhanden. Völlig undurchlässig für Wasserdampf sind die meisten anorganischen Schichten. Bei organischen Bindemitteln wurden unter den Meßbedingungen völlige Wasser- und Dampfundurchlässigkeit gefunden in porenfreier Chlorkautschuk- und Polystyrolfilmen entsprechender Filmdicke. Es scheint, daß man auch mit Polyvinylchloriden, Chlor-polybutadienen, Polyacrylaten und Benzylcellulose zu nahezu völlig undurchlässigen Schichten kommen kann, wenn porenfreie Filme erzeugt werden, daß aber Unterschiede bestehen. Dabei ist Porenfreiheit durch Auftrag mehrerer dünner Schichten vielfach leichter zu erhalten als durch weniger zahlreiche, aber dickere Einzelschichten.

In einem porenfreien Film erfolgt die Durchquellung in Wasser, d. h. das Wandern des Wassers durch die Schicht hindurch bis zum Eisenuntergrund erst in so langen Zeiträumen, daß auch etwas wasserquellbare Bindemittel bei genügender Filmdicke einen für die Wetterfestigkeit völlig ausreichenden Wasserabschluß bringen können. Geht aber kein Wasser hindurch, so ist es gleichgültig, ob Sauerstoff durchdringt.

In diesen Feststellungen liegt eine teilweise Erklärung, warum das durchaus nicht wasserfeste Leinöl, mit einem guten Pigment verarbeitet, überhaupt als Rostschutzbindemittel brauchbar ist, und warum bei sehr dicken Schichten die in Filmfestigkeit, Elastizität, Kälte- und Wärmefestigkeit durchaus nicht idealen Bitumina, z. B. beim Schutz von Röhren, so vorzüglich brauchbar sind, und warum man mit besseren Filmbildnern, vor allem mit synthetischen Harzprodukten schon in dünnerer Schicht so hervorragende Ergebnisse erzielt.

Kompliziert werden diese Verhältnisse, wenn, wie im Rostschutzanstrich die Regel, der Schutzfilm aus einem Bindemittel und einem Pigment besteht. Das Pigment sollte bei richtiger Anreibung völlig umhüllt vom Bindemittel sein und erhöht die Filmdicke. Anderseits bestehen Wechselwirkungen zwischen beiden, welche physikalischer Natur sein können (Benetzung, Adhäsion), in vielen Fällen aber auch chemischer Art sind. So wird bei dem System Bleimennige/Leinöl die Bildung der sehr elastischen und wasserfesten Seifen für die hervorragende Rostschutzwirkung verantwortlich gemacht. Wir wissen heute, daß das nur einer der wirksamen Faktoren ist. Anderseits geben aber zum Beispiel inerte oder mit Zinkoxyd aktivierte Eisenoxyde mit den dauerhafteren Alkydharzen auffallend gute Rostschutzfilme^{c)}.

Haftfestigkeit

Wir haben versucht, aus Beobachtungen an Filmen über Porigkeit, Wasser- und Gasdurchlässigkeit Rückschlüsse auf das Rostschutzverhalten zu ziehen und auch über die Haftfestigkeit, passivierende Wirkung und dgl. Aussagen zu machen. Das ist nur bedingt möglich, weil die Beschaffenheit des Metalluntergrundes

^{a)} W. J. Müller u. W. Machu, Z. physikal. Chemie A, 161, 411 [1932]; A 166, 357 [1933]; Z. Elktroch. m., 47, 641 [1935]; Korros. u. Metallschutz 18, 69 [1942]; 20, 1 ff [1944].
^{b)} W. Kneip, Diese Ztschr. B, 6, 104 [1940].

und die Ausbildung einer spezifischen Grenzfläche zwischen Metall und Schutzschicht eine entscheidende Bedeutung besitzt.

1. Metallocberfläche

Die Eisenoberfläche ist nie rein. Sie enthält neben dem Eisen meist Kohlenstoff- und Eisencarbid-Teilchen. Außerdem ist sie teilweise oder völlig mit Walzhaut, mit Rost oder zum mindesten mit den zum Teil gar nicht sichtbaren Filmen aus Reaktionsprodukten, Wasser, Oelen, Fetten oder auch nur Gasen bedeckt. Infolgedessen ist eine Reinigung erforderlich. Hier teilen sich die Methoden nach zwei Richtungen:

- a) für den gewöhnlichen Rostschutzanstrich an Bauwerken wird die Handentrostung oder das Abstrahlen ausgeübt.
- b) für die Vorbereitung zum industriellen Anstrich sind dagegen neben der Sandstrahlentrostung noch die chemischen Entrostungsverfahren für Eisen in Anwendung:

Salzsäure: Kalt durchzuführende Entrostung. Der Nachteil besteht darin, daß u. U. lösliche Chlorverbindungen im Untergrund verbleiben, die den Grundstock zu späteren Korrosionen legen können.

Schwefelsäure: Diese mit einer Warmbehandlung verbundene gute Entrostung ist am verbreitetsten, besonders in Kombination mit Sparbeizen.

Salpetersäure: Die Reinigung ist oft nicht vollständig, jedoch wird eine starke Passivierung des Eisens damit erreicht.

Alkali: Durch diese Vorbehandlung wird vollkommene Entfettung des Untergrundes erzielt. Der Nachteil liegt in der oft schwierigen, aber vielfach gar nicht nötigen Entfernung der letzten Reste von Alkali.

Phosphorsäure: Neben der Reinigungswirkung tritt die Bildung einer dünnen Schicht von Phosphat-Kristallen auf, welche zugleich eine gewisse Passivierung des Eisens und einen vorzüglichen Haftgrund für Lacke und Anstriche bedeutet. Von der richtigen Phosphat-Vorbehandlung ist daher viel zu halten und für die Zukunft noch mehr zu erwarten. Dieser Grundgedanke ist zu den gleichzeitig oxydierenden Phosphatierungsverfahren (Atrament, Bonder) entwickelt worden. Sie leisten Vorzügliches, wenn man auf nachträglichen Poreschluß durch Lack oder Oel bedacht ist, sind aber meist auf kleinere Metallteile beschränkt und genügen noch nicht allen Ansprüchen hinsichtlich Elastizität und optimaler Schichtdicke der Phosphatkristallchen. Hierin ist ein Grund für zahlreiche Mißerfolge vergangener Jahre zu suchen, als man noch ziemlich dicke und nicht kontrollierte Phosphatschichten erzeugte, jedoch läßt die neuere Entwicklung baldige bedeutende Fortschritte erhoffen^{2a}.

Eine ganz andere Verwendung der Phosphorsäure bedeutet das Schambit-Verfahren³. Es verwendet ein Bindemittel, welches ein Phosphorsäure-Produkt und verschiedene Pigmente vom Oxydtyp wie Titanweiß enthält, mit dem Pinsel wie eine Oelfarbe verstrichen oder gespritzt wird und bei Zimmertemperatur mit dem Eisen und einigen anderen Metallen in kurzer Zeit abbindet. Es entsteht damit sozusagen ein anorganischer Rostschutzanstrich, der zugleich hitzefest ist. Damit ist die Verwendung der Phosphatierung auf große Flächen grundsätzlich erschlossen, doch wird man auch die hitzebeständigen und durch den Pigmentgehalt farbigen Schambit-Anstriche für Bewetterungen nachträglich mit Lacken überziehen, also besonders als Rostschutz-Grundierung werten müssen. Die Durchbildung dieses theoretisch interessanten Verfahrens ist im Kriege zurückgeblieben. Die Sonderfrage der Walzhaut sei hier übergangen.

2. Grenzfläche/Eisenbeschichtung

Ist das Bindemittel nicht völlig inert, so sind Reaktionen mit der Eisenoberfläche (z. B. durch Hydroxylgruppen gegen saure Gruppen) zu erwarten. Liegt gleichzeitig ein vielleicht nicht völlig vom Bindemittel benetztes Pigmentteilchen in der Nähe, welches, vor allem bei Oxydpigmenten, fast stets auf der Oberfläche einzelne Hydroxyleteilchen trägt, so kann es auch mit in Wechselwirkung treten. Die chemischen Möglichkeiten zusammen mit den physikalischen Grenzflächenkräften Metall/Bindemittel, Bindemittel/Pigment und unter Umständen Pigment/Metall lassen eine durch spezifische Eigenschaften ausgezeichnete Grenzfläche erwarten, die zum Beispiel viel porendichter und wasserfester sein kann als der übrige Film selbst. Auf das Bestehen einer solchen Grenzfläche hat J. K. Wirth⁴ durch Versuche aufmerksam gemacht. Bei seinen Elektro-Dialysierversuchen zeigt der freie Anstrichfilm bedeutend geringeren Widerstand für den Ionendurchschlupf als der auf Eisen haftende. Es wäre reizvoll, diese Grenzfläche und die in ihr wirksamen Kräfte wissenschaftlich zu präzisieren.

In engem Zusammenhang mit den Grenzflächenkräften steht die Haftfestigkeit des Anstrichsystems auf der Unterlage. Sie hängt vor allem von folgendem ab:

a) Vorbehandlung der Metallocberfläche:

Der allgemeine Erfahrungssatz, daß die Vorbehandlung von Oberflächen auch das Haftvermögen verbessert, bedarf der Vertiefung namentlich bei chemischer Vorbehandlung des Eisens, nach der wohl meist hauchdünne Oxydschichten vorliegen.

b) Dehnbarkeit und Härte der Filme:

Die Ausdehnungsdifferenz zwischen Schutzschicht und Metalluntergrund erfordert nur etwa um 1% dehnbare Schutzfilme. Die Bindemittel dehnen sich innerhalb des meist vorliegenden Temperaturbereiches um eine Größenordnung stärker aus als die Metalle. Diese Dehnbarkeit ist praktisch also bei fast allen Schutzschichten gegeben, ausgenommen teilweise bei sehr tiefen Temperaturen. Viel größer sind die Dehnungsbeanspruchungen, die durch eventuelle Verformung des Untergrundes auftreten können. Diese müssen bei der Auswahl des Bindemittels berücksichtigt werden. Für diese Prüfung eignet sich u. a. die Erichsen-Lackprüfmaschine.

Wenn die Kohäsionskräfte im Film kleiner als die Haftkräfte sind, dann kann auch bei eventueller Sprungbildung kein Abplatzen eintreten. Sind sie dagegen bedeutend größer, dann ist bei allen Verletzungen mit mehr oder weniger starkem Abspringen der Schutzschicht in nächster Nähe zu rechnen. In solchen Fällen ist auch die Sprengwirkung durch seitlich vorwärts dringenden Rost beachtlich groß. So zeigt sich z. B., daß Chlorkautschuk-Mennigefilme gegenüber Leinölmennigefilmen insofern mit dem Alter etwas abfallen können, als die Unterrostung infolge leichter Abspaltungsmöglichkeit der Schutzschicht bei Chlorkautschuk-Schutzfilmen größer wird, obwohl an sich die Alterungsbeständigkeit solcher Chlorkautschukfilme überlegen sein kann. Durch richtige Auswahl und Dosierung von Zusatzstoffen mit weichmachendem und die Haftfestigkeit erhöhendem Charakter wie z. B. Kokosfett, Palmkernfett, Wollfett, Talg oder einige Trane wird dieser Nachteil von Chlorkautschukfilmen vermindert oder behoben.

c) Chemisches Verhalten der Schutzschicht:

Entstehen zwischen Bindemittel und Untergrund unlösliche Verbindungen, dann kann die Haftfestigkeit stark erhöht werden. Wird dagegen eine wasserlösliche Eisenverbindung gebildet, wie z. B. bei der Verwendung von salzsäuregehärteten Harnstoffharz- oder Phenolharz(Resol)-lacken auf blankem Eisen, dann kann die Haftfestigkeit in feuchter Atmosphäre sehr klein werden. Bei diesen für Holz usw. vorzüglichen Lacken wird das in organischen Lösungsmitteln lösliche Bindemittel durch Säuren wie Salzsäure, oft auch Toluolsulfösäure, in unlösliche hochmolekulare Filmbildner überführt.

3. Einfluß des Bindemittels

Wie eingangs erwähnt, gelingt es unter praktischen Bedingungen nicht immer leicht, völlig porenfreie und wasserunquellbare Schutzschichten zu erzeugen. Deshalb sind Versuche durchgeführt worden, die Korrosion des Eisens dadurch herabzusetzen, daß die Eigenschaften des durch die Schutzschicht durchdringenden Wassers durch Bestandteile dieser Schicht in günstigem Sinne beeinflußt werden. Hierbei sind auf folgenden Wegen Fortschritte erzielt worden:

Durch die alkalische Einstellung des Quellwassers in dem Anstrichfilm: der in saurem Medium stark geförderte Rostvorgang wird in alkalischen Flüssigkeiten unter Umständen völlig unter-

^{2a)} G. Roesner, L. Schuster u. R. Krause, Korros. und Metallschutz 17, 174 [1941].
³⁾ DRP 641, 725.

⁴⁾ J. K. Wirth, Korrs. und Metallschutz, 16, 69, 331 [1940].

bunden. Das primär beim Rosten sich bildende lösliche, wasserhaltige Oxyd des zweiwertigen Eisens verliert schon bei pH -Werten von etwa 8 seine Löslichkeit und geht bei weiterer Oxydation direkt auf der Oberfläche in das schwerlösliche Eisen(II)-eisen(III)-Hydroxyd über, so daß das Eisen darunter vor weiterer Lösung und daher vor weiterem Rosten bewahrt wird.

Der alkalischen Einstellung des pH -Wertes im Quellwasser von Filmen dienen alle basischen Rostschutzpigmente. Es seien hier einige pH -Werte der wäßrigen Pigmentsuspensionen genannt⁵⁾.

Mennige	9,5
Bleiweiß	7,3
Zinkweiß	9,1
Schwerspat	5,7
Eisenrot künstlich	5,3
Ammoniak-beladene Aktivkohle	8,9

Die basischen Pigmente zeigen meist den Nachteil, daß sie nach Reaktion mit dem Bindemittel (Seifenbildung) ihre Wirksamkeit teilweise oder ganz einbüßen. So wurde z. B. von uns bei der Mennige gefunden, daß mehrere Jahre alte Anstriche keinen alkalischen pH -Wert im Quellwasser aufwiesen. Die anfänglich sehr bedeutungsvolle alkalische Pufferung durch die Mennige wird zwar infolge der Seifenbildung aufgehoben, dabei jedoch die Quellfähigkeit der Filme bis auf 1% herabgedrückt. Bei Zinkweiß ist der Abfall in der pH -Wert-Einstellung ebenfalls zu beobachten. Er liegt häufig immer noch gepuffert zwischen $\text{pH} = 6$ und 7. Hier ist jedoch die starke Quellfähigkeit der Filme gegenüber dem Mennigefilm ein Nachteil; die Zinkseifen sind quellbarer als Bleiseifen. Eisenoxydrot R liegt in seinen pH -Werten ähnlich wie Zinkweiß und in der Quellfähigkeit älterer Filme zwischen Zinkweiß und Mennige. Es liegt somit hier noch ein weites Feld für neue Pigmente offen; vor allem muß auf das Verhalten von Bleicyanamid verwiesen werden. Bleicyanamid, ein gegenüber der Mennige bleisparendes, hellgelbes Pigment, dessen Ölbedarf etwas größer als der der Bleimennige ist, liefert schon bei dünnen Grundsichten einen sehr guten Rostschutz und bleibend hohen pH -Wert, so daß bei vielen Filmen, namentlich auch solchen, die, nach Norden gelagert, keiner häufigen Austrocknung und Entquellung unter dem Einfluß der Sonne unterlagen, eine der Bleimennige überlegene Rostschutzwirkung gefunden wurde⁶⁾.

Eine pigmentfreie dauernd alkalische Beeinflussung wird durch das Chinoidin-Patent⁷⁾ erstrebt, bei welchem das basische lösliche Chinoidin dem Film einverleibt wird. Ähnliche Ziele sollen auch bei der Verwendung von ammoniakbeladener Aktivkohle erreicht werden, indem man derartige Kohle als Pigment in den Film einlagert. Der Nachteil aller dieser Zusätze liegt aber in der leichten Herauslösung der löslichen alkalischen und durch ihre Alkalität wirkenden Substanzen durch das Regenwasser; auch bei der ammoniakbeladenen Aktivkohle wurde ein starkes Zurückgehen der Wirksamkeit beobachtet.

Passivierungswirkung

Ein weiteres wichtiges, ganz anderes Prinzip der Korrosionsverhinderung liegt in dem Zusatz von passivierenden Substanzen. Wenn die Eisengrenzfläche mit stark oxydierenden Körpern in Berührung kommt, wird sie passiviert, d. h. meist mit einer ganz dünnen Oxydhaut überdeckt. Da der Mennige passivierende Wirkung zugeschrieben wird, hat man versucht, mennigefreien Anstrichmitteln wasserlösliche Chromate zuzufügen. Dabei gelingt jedoch die Passivierung nur, solange die Chromatlösung das Eisen umgibt. Die Verhinderung der Auslaugefähigkeit ist hier eine wichtige Forderung. Versuche sind bekannt geworden, dies durch die Adsorption der Chromatlösungen an Kieselsäure zu bewirken. Langfristige Wetterergebnisse liegen noch nicht vor. Wir haben versucht, andere passivierende Zusätze dem Anstrichmittel beizufügen. Es hat sich gezeigt, daß der Zusatz von 1% einiger organischer Nitroverbindungen zu künstlichem Eisenoxyd der Wirkung eines Zusatzes von 15% ZnO gleichkommt. Während bei dem ZnO-Zusatz die Quellfähigkeit der Filme und das Unwirksamwerden des basischen Oxydes nachteilig ist, bleibt für die Nitroverbindungen die Auslaugefähigkeit die größte Gefahr.

⁵⁾ Rößmann, Haug u. Kiebitz, Fette u. Seifen, 45, 503 [1938].

⁶⁾ O. Jordan, Korr. u. Metallschutz, 20, 215 [1944].

⁷⁾ E. Meier, DRP 549866.

Ein dritter Weg zur Rostverhinderung dürfte in der kathodischen Beeinflussung des Anstrichuntergrundes zu suchen sein.

Nimmt man unedlere Metallpulver in den Film, dann wird das Eisen im Verhältnis zu diesen Metallen edler, also zur Kathode. Dabei ist Kontaktwirkung zwischen Metallpulver und Eisenuntergrund Voraussetzung. Auf diesem Prinzip beruht der schon seit vielen Jahren gebräuchliche Zusatz von Zink-, Aluminium- oder Bleipulver zu Rostschutzfarben. Nicht nur Metalle, sondern auch Metalloxyde, z. B. Eisenoxyd im Schutzfilm, sollen u. U. den Eisengrund kathodisch beeinflussen können, wie Wirth kürzlich angegeben hat. Wie weit in Rostschutzfilmen die kathodische Beeinflussung des Untergrundes wirksam ist, ist noch viel zu wenig geklärt.

Es sei auch auf die sog. „plattierten Pigmente“ von B. Scheifele⁸⁾ und ihre Weiterentwicklung zu „Kernpigmenten“ durch H. Wagner⁹⁾ verwiesen.

Beispiele für den Einsatz synthetischer Bindemittel

Alle eben besprochenen Gesichtspunkte versuchen die Metallkorrosion herabzusetzen und dadurch die Rostschutzwirkung zu steigern. Dieser Weg muß in vielen Fällen unterstützt werden durch die möglichst hohe Dauerhaftigkeit des Bindemittels. Daher erweisen sich besonders widerstandsfähige, d. h. wasserfeste und wetterbeständige Bindemittel als besonders wertvoll. Sie gestatten zugleich, in dünnerer Schicht einen hohen Schutz zu erzielen. Dieser Gesichtspunkt ist besonders wichtig, wenn, wie dies heute und in der nächsten Zukunft der Fall sein muß, mit wenig Material ein möglichst hoher und anhaltender Schutz erreicht werden soll. Wenn man für den handwerksmäßig anzubringenden Anstrich für Rostschutz an Bauwerken zeitbedingt sich mit einem Ein- oder Zweischichtsystem begnügt, so wird der Vorteil dauerhafterer Bindemittel besonders ausgenutzt werden können; allerdings wird man in einigen Jahren eine Rostbildung beobachten, wenn nicht bis dahin ein weiterer Deckanstrich aufgebracht wird.

In solchen Fällen, wo mit einer gewissen Verrostung gerechnet werden muß, scheint noch ein brauchbarer Weg darin zu bestehen, die Form der Korrosion zu beeinflussen. Die wohl häufigste Form der Rostbildung an größeren Objekten ist das Auftreten einzelner Rostpusteln, die sich schnell bis zu Rostgallen vergrößern und die Eisenkonstruktion in ihrer Festigkeit erheblich schädigen. Wenn es gelingt, die Korrosion so zu lenken, daß nicht an einzelnen Punkten eine sehr starke Korrosionswirkung auftritt, vielmehr eine leichte Rostbildung über die ganze Fläche verteilt eintritt, dann ist eine gewisse Korrosion wenigstens ingenieurtechnisch kein sehr gefährlicher Faktor mehr. Wir haben einige Fälle in der Praxis beobachtet, in welchen eine solche flächenhafte und für die Eisenkonstruktion ungefährliche Verrostung auftrat. In einigen Fällen war lediglich durch verhältnismäßig geringe Änderung des Verhältnisses von Pigment zu Bindemittel z. B. in einer Eisenoxyd-Firnisfarbe eine solche Verbesserung zu erzielen, aber klare Gesichtspunkte hierfür fehlen noch. Es wäre wertvoll, ähnliche Erfahrungen von anderer Seite zusammenzutragen und gerade in den vor uns liegenden Jahren entsprechend auszuwerten.

Der Einsatz der in den letzten 12 Jahren entwickelten synthetischen Bindemittel auf dem Rostschutzgebiet ist in weiten Kreisen bekannt. Verwiesen sei lediglich auf die Alkydharze, auf die Kombinationslacke aus Nitrocellulose und einigen Weichharzen, namentlich nichttrocknenden Alkydharzen mit synthetischer aliphatischer Carbonsäurekomponente — diese Lacke sind besonders interessant geworden, da durch Verwendung von Propylglykol + Lackbenzin eine gute Streichfähigkeit und ölfarbenartiger Geruch erzielt wird — ferner auf die chlorhaltigen Bindemittel, wie Polyvinylchloride, Chlorkautschuk, chlorierte Butadienderivate, ferner Polyacrylate, schließlich auch elastische Phenolharze, Melaminharze und in einigen Fällen auch Harnstoffharze.

Diese Bindemittel haben im Kriege wesentliche Erfolge auf vielen Gebieten des Korrosionsschutzes aufzuweisen gehabt, so im Seewasserschutz, bei der Schwarzblechkonservendose, der Schwarzblechmilchkanne, den Treibstoffbehältern, in der Drahtlackierung, dem Tubenschutz und auf vielen anderen Gebieten.

Eingeg. 1. Okt. 1946 [B 63]

⁸⁾ Scheifele, 74. Hauptversammlung VDCh 1936.

⁹⁾ H. Wagner, Privatmitteilung an den Verfasser.