

Stahlkorrosion und Korrosionsprävention

Anschlussarbeit zur Trainerausbildung

Fechtschule Sieben Schwerter

Stefan Krčelić

17.04.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	4
2	Stahlkorrosion.....	4
2.1	Wie entsteht Rost.....	4
2.2	Gefahr von Rost.....	6
3	Korrosionsprävention von Eisen	7
3.1	Elektronenausgleich	7
3.2	Beschichten mit einem anderen Metall	8
3.2.1	Kaltmetallbeschichtung.....	8
3.2.2	Pyrolyse	8
3.2.3	Galvanisierung.....	9
3.3	Nichtmetallische Beschichtungen	9
3.3.1	Lacke.....	9
3.3.2	Pulverbeschichtung.....	9
3.4	Beschichten mit Ölen/Fetten/Wachsen.....	10
4	Experiment.....	10
4.1	Versuchsaufbau.....	10
4.1.1	Aufbau der Klimakammer	10
4.1.2	Inhaltsstoffe des Wassers	12
4.1.3	Klimatische Randbedingungen.....	14
4.2	Stahlzusammensetzung.....	17
4.3	Schutzschichten.....	19
4.3.1	Gänseschmalz.....	20

4.3.2	Olivenöl	20
4.3.3	Leinsamenöl	21
4.3.4	WD-40	21
4.3.5	Renaissance Wax.....	22
4.3.6	Ballistol.....	22
4.3.7	Bienenwachs/Leinsamenöl	22
4.4	Probenvorbereitung	23
4.5	Ergebnisse	25
4.5.1	Charge 1	26
4.5.2	Charge 2	27
4.5.3	Charge 3	28
4.5.4	Charge 4	29
4.6	Fehlerpotential	30
4.7	Fazit	31
5	Ausblick.....	32
6	Quellenverzeichnis.....	33
7	Messgeräte	34

1 Einführung

In der früheren wie auch in der modernen Fechtkunst ist im Spiel aber auch im Ernst die Fechtwaffe ein zentraler Bestandteil. Die Fechtwaffen bestehen hierbei im historischen wie auch im modernen Sport in der Regel aus Stahl. Da der Stahl hohen dynamischen Belastungen stand halten muss, ist die Stahlpflege und -konservierung zur Verlängerung der Haltbarkeit, insbesondere aus Gründen der Sicherheit und zum Schutz der Gesundheit, äußerst wichtig. Zur Verhinderung von Rost gibt es hierzu einige Möglichkeiten, welche auf die Eignung im Fechtsport untersucht werden. Über Experimente und Messungen werden dann Randbedingungen definiert und verschiedene, voraussichtlich geeignete Konservierungsstoffe auf Stahlproben in einer selbstgebauten Klimakammer getestet, um herauszufinden welche der Korrosion am längsten Stand hält.

Über Fotografien werden die Rostentwicklungen der einzelnen Stahlproben dokumentiert und festgehalten.

2 Stahlkorrosion

Die Korrosion von Stahl und Eisen wird als Rost bezeichnet. Rost hat eine rötlichbraune Farbe und ist abgesehen von künstlerischen Aspekten in aller Regel ein unerwünschtes Nebenprodukt. In diesem Abschnitt wird beschrieben wie Rost entsteht und welche Gefahren daraus entstehen können.

2.1 Wie entsteht Rost

Beim Rosten handelt es sich um eine elektrochemische Korrosion und wird den Red-Ox-Reaktionen zugeordnet. **Reduktions-Oxidations-Reaktionen** bestehen immer aus min. zwei Reaktionspartnern. Der eine Reaktionspartner gibt seine Elektronen ab (als Reduktionsmittel bezeichnet) und überträgt sie auf einen anderen Reaktionspartner, welcher die Elektronen aufnimmt (als Oxidationsmittel bezeichnet).

Jedes Metall hat eine unterschiedlich starke Neigung Elektronen abzugeben. Diese sind schematisch in der Red-Ox-Reihe der Metalle aufgeführt. Hierbei spricht man von edlen (reaktionsträge) und unedlen Metallen (reaktionsfreudig). Allerdings ist diese Bezeichnung immer ausgehend von dem reagierenden Metall aus anzuwenden. Als Beispiel (siehe Abbildung 2-1) sind alle Metalle die sich rechts von Eisen (Fe) befinden als edlere und alle die sich links davon befinden als unedlere Metalle zu bezeichnen. Ausgehend von Zinn (Sn) ist Eisen als unedleres Metall einzuordnen.

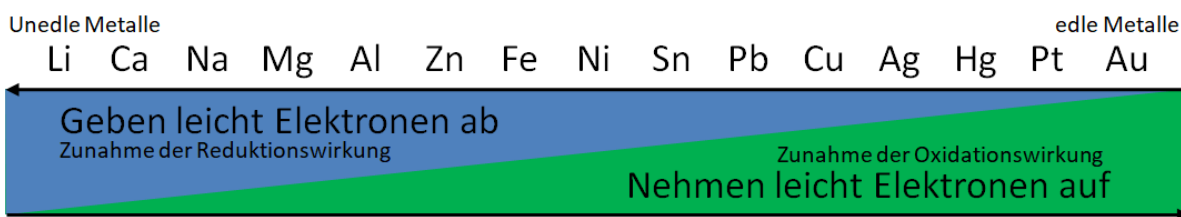
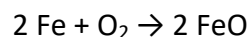
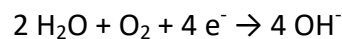


Abbildung 2-1: Red-Ox-Reihe der Metalle (zur besseren Übersicht nicht vollständig)

Wie jedes Metall besteht Eisen aus einem Gitter positiv geladener Ionen in dem sich die negativ geladenen Elektronen frei bewegen können. In trockener Umgebung verbindet sich der Sauerstoff aus der Luft mit dem Eisen auf der Oberfläche zu Eisen(II)-oxid (FeO). Diese Oxidschicht schützt bei trockener Luft das Eisen vor weiterem Sauerstoff.

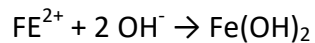


Wird dem System Wasser zugesetzt, nimmt es Sauerstoffmoleküle auf. In Verbindung mit Wasser nutzen die Sauerstoffmoleküle die Elektronen nicht um sich mit dem Eisen zu verbinden. Stattdessen reagieren sie mit den Wassermolekülen und den Eisenelektronen zu negativ geladenen Hydroxidionen (OH⁻).



Um den Elektronenverlust auszugleichen strömen nun Elektronen aus dem Metall nach. An anderer Stelle kommt es im Metallgitter zu Elektronenmangel. Dabei wandern nun positiv geladene Eisenkationen in das Wasser.

Dort treffen sie auf die negativ geladenen Hydroxidionen und verbinden sich mit diesen auf Grund der unterschiedlichen Ladung. Es bildet sich grünes Eisen(II)-hydroxid (Fe(OH)₂).



Eisen(II)-hydroxid ist kein lösliches Salz, sondern ein schwerlöslicher Stoff, der sich als Feststoff auf der Eisenoberfläche absetzt. Durch weitere Reaktionen mit Sauerstoff entsteht Eisen(III)-oxidhydroxid (FeO(OH)), das sich auf der Eisenoberfläche absetzt und dem Rost die typische rotbraune Farbe verleiht.



Diese Reaktion läuft schneller ab, wenn sich Salze wie Natriumchlorid (NaCl) im Wasser befinden. Die positiv geladenen Natriumionen (Na^+) des Natriumchlorides fördern durch einen Ladungsausgleich die Bildung von Hydroxidionen. Die negativ geladenen Chloridionen (Cl^-) sorgen für eine schnellere Freisetzung der Eisenatome aus der Oberfläche. [1]

2.2 Gefahr von Rost

Wegen der zusätzlichen Sauerstoffatome hat das Eisenoxid eine größere Dichte als das Eisen an sich, deshalb spürt und sieht man bei angerosteten Oberflächen leichte Erhebungen. Siehe auch Rostrosen unter Autolacken etc. Das Eisenoxid vergrößert so seine Oberfläche, sodass es noch mehr dem Sauerstoff und der Feuchtigkeit ausgesetzt wird.

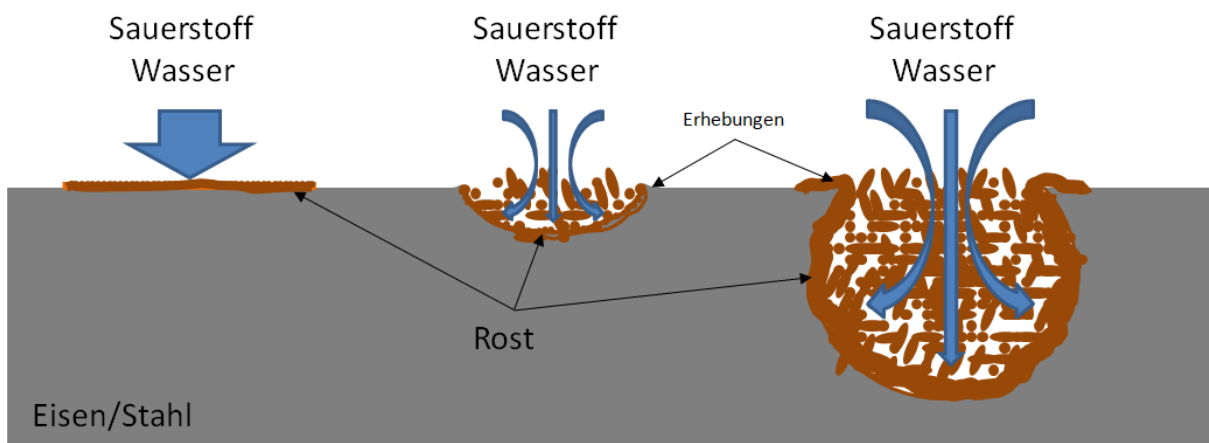


Abbildung 2-2: Rostphasen

Zuerst entsteht oberflächlicher Rost, welcher mit der obersten Schicht des Eisens reagiert. Dadurch, dass das Eisen(III)-oxidhydroxid mehr Volumen einnimmt als das Eisen werden

unter anderem Eisenatome verdrängt, sodass Erhebungen an den Kanten entstehen. Durch die poröse Struktur des Rostes entsteht keine geschlossene Schicht und so kann ungehindert weiter Feuchtigkeit und Sauerstoff nachströmen und durch die nun vergrößerten Oberflächen weiter Schaden anrichten. Durch diesen Vorgang wird die Materialdicke des Eisens immer weiter vermindert.

Der Rost kann so weit fortgeschritten sein, dass zum Beispiel tiefe Poren nicht mehr mit herkömmlichen Mitteln behandelt werden können. Eine Schutzschicht ohne Behandlung darüber zu legen wäre kontraproduktiv, da der Rost eine gewisse Zeit durch den noch vorhandenen Sauerstoff weiter wächst und die Oberfläche, in dem Fall die Schutzschicht, wieder durchstößt.

Durch starken Rost wird die Tragfähigkeit von Eisen und Stahl, durch Verminderung des molekularen Eisengitternetzes, sehr beeinträchtigt. Ein Brechen unter Belastung kann die Folge sein.

3 Korrosionsprävention von Eisen

Eisen kann durch Legierung mit anderen edleren Metallen schon bei der Entstehung als rostresistente oder rostfreie Stähle hergestellt werden. Jedoch ändert dies auch die Eigenschaften des Stahles und sind dann meist für den Fechtsport ungeeignet.

Das oberste Gebot ist es, den Kontakt des Eisens mit Sauerstoff und Feuchtigkeit, im schlimmsten Fall in Verbindung mit Salzen, zu verhindern. Hierzu gibt es verschiedene Möglichkeiten, welche für den Fechtsport in Frage kommen könnten.

3.1 Elektronenausgleich

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben fängt Eisen an zu rosten, weil es Elektronen an das Wasser abgibt. Durch negative elektrische Spannung am Eisen kann dafür gesorgt werden, dass immer genügend Elektronen nachströmen können. Jedoch ist dies impraktikabel, da es laufende Kosten durch den benötigten elektrischen Strom, sowie einen zusätzlichen Aufwand bei der Lagerung bedeutet.

3.2 Beschichten mit einem anderen Metall

Eine Beschichtung kann mit edleren oder unedleren Metallen als Eisen erfolgen, wobei edlere Metalle reaktionsärmere Verbindungen mit Sauerstoff eingehen als unedlere Metalle. Im Prinzip gibt es hierzu drei gängige Methoden, die nachfolgend aufgezeigt werden.

3.2.1 Kaltmetallbeschichtung

Eine Methode ist das besprühen des Stahles mit einem unedleren Metall als Eisen zum Beispiel Zink. Dabei wird durch das unedlere Zink ein aktiver Korrosionsschutz gebildet. Zink bildet mit Sauerstoff eine selbstschützende und selbstheilende Schicht, welches ebenso wie Aluminium eine Besonderheit der unedleren Metalle bildet. Zink wird leichter oxidiert als Eisen. Wenn Zink mit Sauerstoff reagiert bildet sich Zinkoxid, welches eine höhere Dichte hat als das Zink selbst. Dabei verschließt sich ein entstandener Riss selbstständig, solange noch genug Zink verfügbar ist (Opferschicht). Ist das Zink aufgebraucht und die Zinkoxidschicht durch Beschädigungen (dynamische Stöße, Stauchung, Streckung) verbraucht liegt das Eisen frei und kann rosten. Eine häufige Nachbeschichtung des Zinkes mit ihrer typischen mattgrauen Farbe wäre die Folge. Aber gerade die Farbe macht die Beschichtung im Fechtsport eher unattraktiv.

3.2.2 Pyrolyse

Das Aufbringen von anderen Metallen mittels einer thermochemischen Reaktion ist eine der häufigsten angewendeten Methoden der Industrie. Unter Sauerstoffausschluss werden Moleküle unter starker Hitze aufgespalten und bilden mit den Oberflächen neue Verbindungen. Im Falle von Aluminium, Zink oder Chrom bilden sich dann sogenannte Passivierungsschichten, die die Oberfläche schützen. Eine der häufigsten Produkte ist verzinkter Stahl (Zäune, Regenentwässerungsröhre etc.) Für den Fechtsport ist diese Methode nachträglich jedoch gänzlich ungeeignet, da durch das starke Erhitzen der Härtegrad des Stahles abnehmen würde. Außerdem ist nur die oberste Schicht einer dünnen Zinkschicht geschützt, sodass bei starkem Gebrauch das Eisen wieder frei liegen würde.

3.2.3 Galvanisierung

Die Galvanisierung ist eine elektrochemische Methode um metallische Oberflächen mit anderen Metallen zu beschichten. Durch ein elektrolytisches Bad (Salzbad) wird elektrischer Strom geleitet. An der Anode (Pluspol) wird ein Metall angeschlossen, das Metallionen abgeben soll. An der Kathode (Minuspol) wird das zu beschichtende Metall angebracht. Durch das Elektrolysebad wandern nun Metallionen von der Anode zur Kathode und lagern sich dort an der Oberfläche ab. Das Metall an der Anode wird so verbraucht. Das Verfahren ist energetisch aufwendig, teuer und ökologisch wegen des Elektrolysebades bedenklich, kann aber mit verschiedenen Metallbeschichtungen realisiert werden.

3.3 Nichtmetallische Beschichtungen

3.3.1 Lacke

Lacke sind in der Regel nichtmetallische Beschichtungen die auf das Eisen aufgebracht werden. Diese Schicht verhindert zuverlässig die Zufuhr von Sauerstoff. Jedoch ist die Oberfläche empfindlich gegen mechanische Belastung. Durch Kratzer oder starkes Biegen wird der Lack beschädigt, blättert ab und Sauerstoff kann direkt an das Eisen gelangen. Im Fechtsport sind starke mechanische Belastungen des Stahles normal, deshalb sind Lacke nicht zu empfehlen.

3.3.2 Pulverbeschichtung

Metalle können Pulverbeschichtet werden. Das Pulver besteht meist aus Kunststoff und wird durch eine elektrisch positiv geladene Bestäubungspistole auf ein negativ geladenes Metallteil aufgebracht. Auf Grund der elektrostatischen Anziehungskraft bleibt das Pulver an dem Metall haften. Danach wird es in einem Ofen gebacken, damit das Kunststoffpulver schmilzt und einen dichten Mantel um das Metall bildet. Durch diese semielastische Schicht ist das Eisen bei leichter Streckung und Stauchung vor Wasser geschützt. Es ist dennoch durch die häufige mechanische Belastung für den Fechtsport ungeeignet.

3.4 Beschichten mit Ölen/Fetten/Wachsen

Das Beschichten mit Ölen, Fetten und Wachsen ist die älteste und in vielen Bereichen neben der Nutzung als Schmiermittel die meistgenutzte Variante des Korrosionsschutzes. Sie ist mit wenig Aufwand herzustellen, muss jedoch regelmäßig, sorgfältig und nachhaltig wiederholt werden. Da diese organischen Beschichtungen durch ihre Viskosität und Flexibilität auch unter Belastungen wie Stauchung, Streckung und dynamischen Stößen lange eine dichte Schicht bilden sind diese am besten für den Fechtsport geeignet.

4 Experiment

In einem Experiment wird die unter Abschnitt 3.4 beschriebene Korrosionsschutzmethode genauer untersucht. Dabei werden verschieden Öle/Fette und Wachse gegenübergestellt und anhand von vier Stahlproben bei einem definierten Klima ausgewertet. Es soll ermittelt werden, welche der untersuchten organischen Beschichtungen der Korrosion am längsten Stand hält. Hierzu werden im Nachfolgenden verschiedene Randbedingungen ermittelt und definiert.

4.1 Versuchsaufbau

Um gesicherte und wiederholbare Ergebnisse zu gewährleisten müssen bei jeder Versuchscharge gleiche Randbedingungen herrschen. Aus diesem Grund wurde eine Klimakammer gebaut, welche diese Randbedingungen konstant hält. Die wichtigsten Randbedingungen sind die Temperatur und relative Luftfeuchte. In die Klimakammer werden Stahlproben gelegt, dessen Entwicklung über einen definierten Zeitraum beobachtet und protokolliert werden.

4.1.1 Aufbau der Klimakammer

Die Klimakammer besteht aus einer unteren Flüssigkeitswanne, die mit zwei Ultraschall-Luftbefeuchtern bestückt ist. Die Luftbefeuchter schwimmen in Wasser und zerstäuben via Ultraschallschwingung dieses direkt. Darüber befindet sich eine Zwischenebene aus einem

Kunststoffgitter, auf welcher die verschiedenen Stahlproben positioniert sind. Den oberen Abschluss bildet eine transparente Haube damit die Luftfeuchte lokal konstant gehalten werden kann. Die relative Luftfeuchtigkeit wird über einen in der oberen Hälfte der Haube angebrachten Messfühler ermittelt, welcher durch eine einstellbare Regeleinheit die Luftfeuchte über die Ultraschall-Luftbefeuchter reguliert. Um die Entwicklung beobachten zu können ist zusätzlich eine Leuchte installiert, welche den Proben zur besseren Vergleichbarkeit eine gleichmäßige Ausleuchtung spendet.

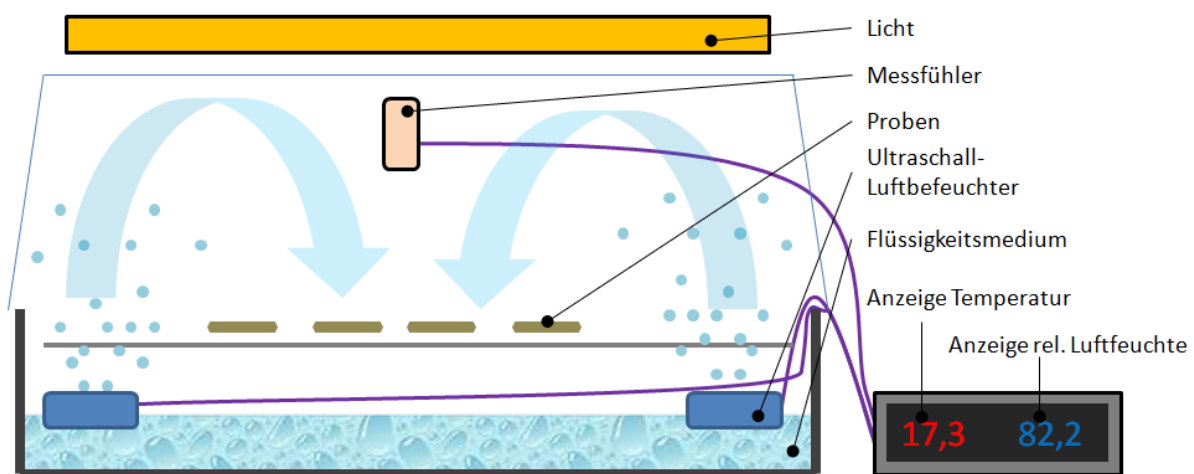


Abbildung 4-1: Aufbau Klimakammer

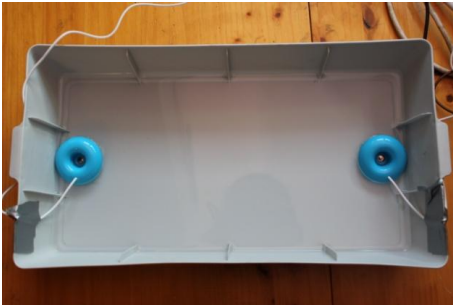


Abbildung 4-2: Ansicht schwimmende Luftbefeuchter



Abbildung 4-3: Ansicht Klimakammer



Abbildung 4-4: Ultraschall-Luftbefeuchter

4.1.2 Inhaltsstoffe des Wassers

Da Salze und Säuren eine Korrosion begünstigen und dieses im Training der Fechtkunst durchaus durch Schweiß produziert wird, werden die Inhaltsstoffe des Wassers Schweiß nachempfunden.

Es gibt zwei Arten von Schweiß: ekkriner (auch: merokriner) und apokriner Schweiß, wobei die ekkrinen Schweißdrüsen den überwiegend größten Teil des menschlichen Körpers bilden.

Die Hauptaufgabe des ekkrinen Schweißes ist die Regulation der Körperwärme. Um den Körper zu kühlen bedient sich dieser des physikalischen Prinzips der Verdampfungsenthalpie (speziell Verdunstungskälte). Beim Verdunsten von Flüssigkeit wird der angrenzenden Umgebung Wärme entzogen. Um dies so effektiv wie möglich zu nutzen ist der ekkrine Schweiß dünnflüssig. Außerdem ist dieser eher klar und auch nach

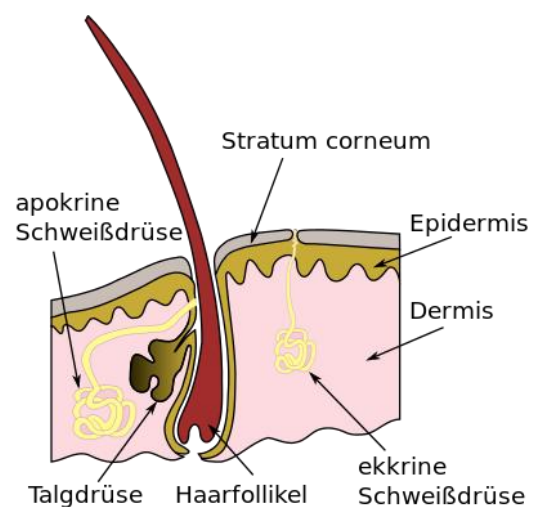


Abbildung 4-5: Aufbau Haut mit Schweißdrüsen

[12]

Zersetzung auf der Hautoberfläche geruchsneutral und säurehaltig.

Der apokrine Schweiß ist nach der Absonderung eher dickflüssig, trüb, gelblich-braun, alkalisch und enthält Inhaltsstoffe, welche bei der Zersetzung einen stechenden Geruch verbreiten können. Außerdem sondern Duftdrüsen mit dem apokrinen Schweiß Pheromone ab, welche die Grundlage der Geruchskommunikation bilden.

Die Inhaltsstoffe der beiden Arten ist in Anteilen unterschiedlich jedoch bestehen beide zu 99 % aus Wasser. Dazu kommt ein geringer Anteil Salzgehalt (Natrium- Magnesium- und Kaliumsalze) und Substanzen wie Harnstoff, Harnsäure, Aminosäuren, Fettsäuren, Ammoniak, Zucker, Milchsäure und Ascorbinsäure. Der PH-Wert liegt bei ca. 4,5 d.h. leicht säurehaltig.

Tabelle 4-1: Anzahl Schweißdrüsen pro cm² [2]

Körperstelle	Anzahl der Schweißdrüsen pro cm ²
Handinnenfläche	360
Fußsohle	370
Bauch und Brust	150-200
Stirn	140-170
Arm- bzw. Ellenbeuge	130-150
Achselhöhle	120-160
Oberschenkel	50-100
Gesäß	50-80
Rücken	50-80
Ohrmuschel und Ohrläppchen	30-40

In Tabelle 4-1 ist zu sehen, dass gerade die Dichte an Schweißdrüsen an den Händen mitunter am höchsten ist, auch wenn die Fläche eine der kleinsten ist. Beim Fechtsport wird somit Schweiß über die Hände und Handschuhe auf die Klinge oder das Gehilz der Fechtwaffe aufgebracht. Ohne starke Belastung oder hoher Umgebungstemperatur schwitzt

ein Mensch zwischen 100 - 200 ml pro Tag. Unter Extrembelastungen liegt die maximale Schweißproduktion bei 2 l/h. Das entspricht ca. dem 240-fachem [2].

Um Schweiß für den Versuchsaufbau nachzubilden und dessen Zusammensetzung von vielen Bedingungen wie Alter, Geschlecht und Hormonhaushalt abhängig ist, wurde für den Versuchsaufbau eine vereinfachte Version aus folgender Zusammensetzung gewählt.

- ❖ 99,95 % destilliertes Wasser
- ❖ 0,05 % Natriumchlorid (Kochsalz)

Das entspricht ca. 5 g auf 1 Liter Wasser.



Abbildung 4-6: ca. 5 g Kochsalz gelöst in 1000 g destilliertem Wasser

4.1.3 Klimatische Randbedingungen

Um die Randbedingungen des Feuchtegehaltes realen Situationen nachzuempfinden wurden hierzu Messungen durchgeführt. Dabei wurde eine Schwerttasche jeweils 48 Stunden im Auto deponiert und mittels zweier Datenlogger jeweils inner- und außerhalb der Tasche Temperatur und relative Luftfeuchte in Minutenabstände gemessen. Der äußere Datenlogger gilt hierbei als Referenz.

Um hier zwei reale Situationen abzudecken wurden zwei Messungen durchgeführt.

Messung 1:

Es befinden sich ausschließlich Schwerter in der Schwerttasche. Die Schwerttasche wird im warmen ca. 24-25 °C gepackt und über Nacht im Auto (in der Garage) bei ca. 6-7 °C

deponiert. Danach wird sie aus dem Auto geholt und in der Wohnung bei ca. 15-18 °C deponiert. Der Temperaturverlauf kann in Abbildung 4-9 abgelesen werden.

Messung 2:

Es befinden sich zu den Schwertern ein Paar schweißnasse Stoff-Fechthandschuhe innerhalb der Fechttasche. Die Handschuhe wurden in trockenem und feuchtem Zustand vor der Messung und der Zustand danach gewogen um den Wasseranteil zu bestimmen. Es kam zu folgenden Ergebnissen:

Handschuhe vor der Messung trocken	-	146 g	
Handschuhe vor der Messung feucht	-	183 g	- Differenz 37 g
Handschuhe nach der Messung	-	160 g	- Differenz 23 g

Das bedeutet ca. 14 g wurden durch einen Trocknungsvorgang von der Luft aufgenommen. Da die Tasche nicht zu hundert Prozent dicht ist entweicht, angetrieben vom Partialdifferenzdruck, etwas Luft durch die Hülle.

Die Schwerttasche wird wie in Messung 1 im warmen mit feuchten Handschuhen gepackt, dann im Auto und danach wieder in der Wohnung deponiert. Der Temperaturverlauf kann in Abbildung 4-10 abgelesen werden.



Abbildung 4-7: Schwerttasche



Abbildung 4-8: Datenlogger Innen- und Außentasche

Stahlkorrosion und Korrosionsprävention

Stefan Krčelić

Messung 1: Die maximale rel. Luftfeuchte von ca. 52 % im repräsentativen Bereich entspricht unter Berücksichtigung der Temperatur ca. 4,2 g /m³ Wasser in der Luft.

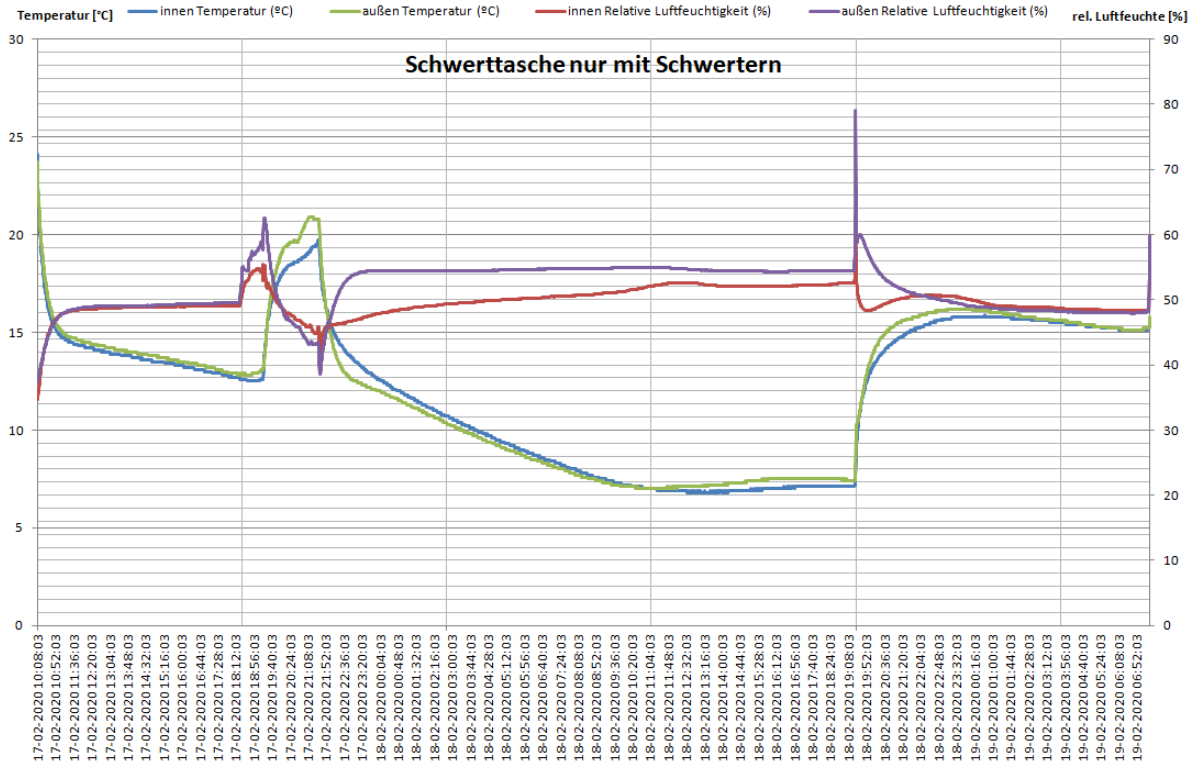


Abbildung 4-9: Messung 1, Datenlogger-Aufzeichnung (nur Schwerter)

Messung 2:

Die maximale rel. Luftfeuchte von ca. 84,2 % im repräsentativen Bereich entspricht unter Berücksichtigung der Temperatur ca. 5,8 g /m³ Wasser in der Luft.

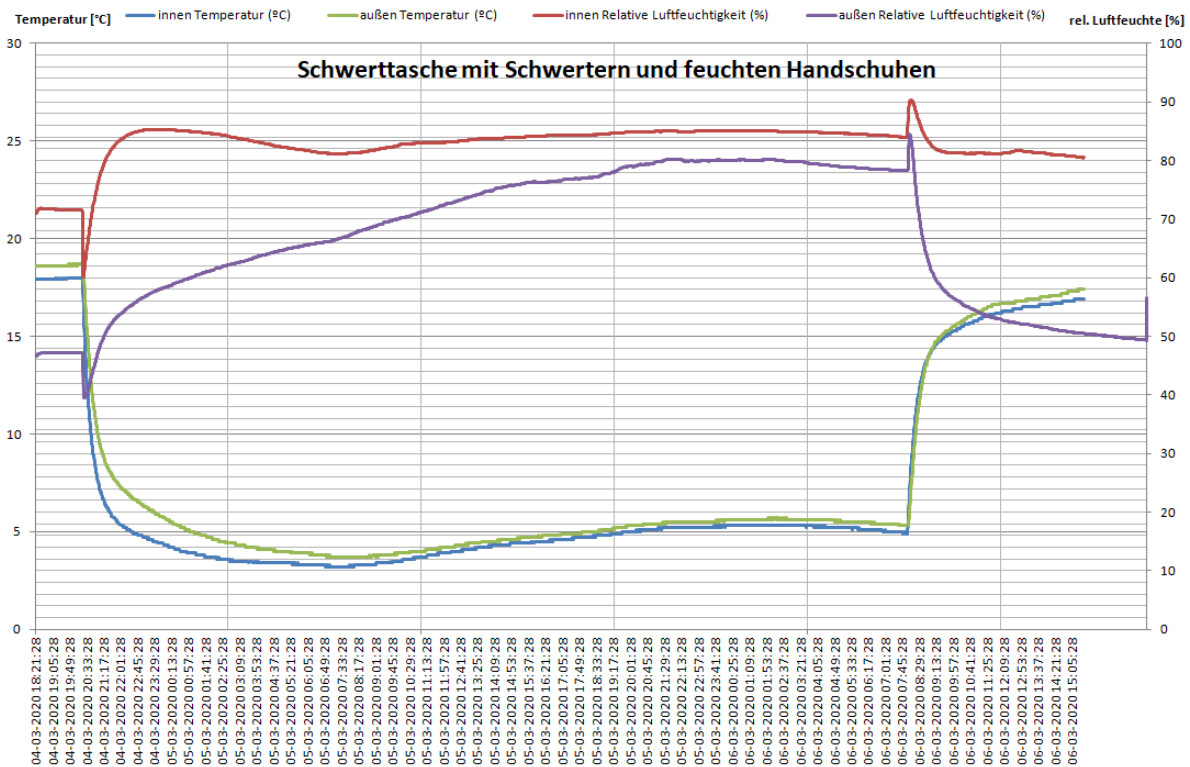


Abbildung 4-10: Messung 2, Datenlogger-Aufzeichnung (Schwerter + feuchte Handschuhe)

Es zeigt sich, dass sich unter bestimmten Bedingungen eine hohe Luftfeuchtigkeit einstellt. Es ist nicht ratsam schweißnasse Textilien oder Gegenstände in unmittelbarer Nähe zu lagern.

Um in kurzer Zeit belastbare Ergebnisse zu erzielen wurde die Klimakammer mit einer absoluten Feuchte von 11,8 g/m³ (ausgehend von ca. 17 °C und 82 % relative Luftfeuchte).

4.2 Stahlzusammensetzung

Bei dem Stahl, welcher heutzutage von bekannten Schmieden für die Schwerterherstellung benutzt wird (z.B. von Jiri Krondak oder Viktor Berbekucz), handelt es sich um legierte Stähle mit zum Teil unterschiedlichen Zusammensetzungen. Beispielsweise benutzt Jiri Krondak [3]

den Stahl mit der Bezeichnung 54SiCr6 gem. Norm EN 10089 bzw. DIN 17221. warmgewalzter Stahl findet hauptsächlich für Bauteile mit Dämpfungseigenschaften in der Fahrzeugbaubranche Anwendung, wie z.B. Fahrzeugfedern und Stabilisatoren.

Viktor Berbekucz [4] verwendet zur Herstellung 51CrV-4. Dessen Hauptnutzung besteht im Allgemeinen aus Teilen für Getriebe, Wellen und Zahnräder. Die Bezeichnungen weisen auf die Legierungsbestandteile hin.

Chemische Zusammensetzung 54SiCr6:

Tabelle 4-2: 54SiCr6, Richtanalyse nach Saarstahl in % [5]

C	Si	Mn	Cr	P	S
Kohlenstoff	Silizium	Mangan	Chrom	Phosphor	Schwefel
0,56	1,45	0,70	0,65	<0,01	<0,01

Chemische Zusammensetzung 51CrV-4:

Tabelle 4-3: 51CrV-4, Richtanalyse nach Saarstahl in % [5]

C	Si	Mn	Cr	V	Sonstiges
Kohlenstoff	Silizium	Mangan	Chrom	Vanadium	
0,50	0,25	0,90	1,10	0,12	(Pb) Blei

In beiden Fällen wird der Stahl zwischen 50 und 54 HRC (Rockwell) gehärtet.

Tabelle 4-4: Stahlparameter [5]

	Kronadak (54SiCr6)	Berbekucz (51CRV-4)
Bruchdehnung A5 [%]	> 6	> 9
Brucheinschnürung Z [%]	> 25	> 40
Kerbschlagarbeit ISO-V [J]	> 8	> 30

Die Bruchdehnung:

Die Bruchdehnung wird in einem Zugversuch ermittelt und beschreibt die bleibende Verlängerung der Probe nach dem Bruch bezogen auf die Anfangslänge. Sie beschreibt die Duktilität (Verformbarkeit) eines Stahles.

Brucheinschnürung:

Die Brucheinschnürung wird in einem Zugversuch ermittelt. Dabei werden Proben des Stahles an einer Stelle, meist in der Mitte eingeschnürt (verjüngt) in dem der Bruch stattfinden soll. Dann wird die Probe mit den Enden in eine Zugmaschine mit einer definierten Kraft eingespannt. Der angegebene Wert entspricht der Prozentzahl, um welche die Probe eingeschnürt wurde und im Zugeversuch gebrochen ist.

Kerbschlagarbeit

Sie ist ein Maß der Kerbschlagzähigkeit und beschreibt die Widerstandskraft eines Werkstoffes gegen eine schlagartige (dynamische) Beanspruchung. Das Werkstück wird um 2 mm eingekerbt und einem freifallenden Pendel definierten Gewichtes ausgesetzt. Das Pendel trifft mit seiner Schneide hinter der Kerbe und schwingt zurück oder durchschlägt dieses. Die zurückschwingende Strecke des Pendels wird gemessen und im Vergleich mit der Strecke des Pendels ohne Probe gegenübergestellt. Die Differenz beschreibt die aufgebrachte Schlagarbeit.

4.3 Schutzschichten

Der Stahl kann durch das Aufbringen verschiedenster Schutzschichten vor der Korrosion geschützt werden. Das simple Prinzip beruht darauf, die Sauerstoffzufuhr (mit Wasser und Salzen) in den Stahl zu vermindern. Hierbei gibt es verschiedene Mittel, welche unterschiedliche Vor- und Nachteile besitzen. Zum Beispiel halten Wachse im Gebrauch des Stahles aufgrund der niedrigen Viskosität um einiges länger auf dem Stahl als Öle. Öle haben wiederum den Vorteil, dass Sie durch eine hohe Viskosität auch in kleinste Spalten und Kerben eindringen können. Im nachfolgenden ist eine Auswahl an Substanzen aufgeführt, mit denen die Experimente durchgeführt wurden. Die Substanzen wurden unter verschiedensten Gesichtspunkten ausgewählt. Zum einen die Verfügbarkeit schon im Mittelalter (tierische Produkte und Pflanzenöle) sowie heute verfügbare synthetische Produkte, welche speziell zur Rostprävention entwickelt wurden.

4.3.1 Gänseschmalz

Gänseschmalz ist ein tierisches Fett, das heutzutage hauptsächlich als Nahrungsmittel und Konservierung von Fleisch genutzt wird. Der Schmelzpunkt liegt ca. bei 25 °C, sodass es bei nahezu Zimmertemperatur flüssig verarbeitet werden kann.

Auf Grund der Verfügbarkeit seit der Domestizierung von Gänsen wurde Gänseschmalz in den Versuchsaufbau mit aufgenommen.

4.3.2 Olivenöl

Als handelsübliches Haushaltsmittel wurde Olivenöl ausgewählt, da es häufig auch in der Holzpflege angewendet wird. Manche benutzen es zur Shinaipflege.

Olivenöle sind einer EU-Verordnung zufolge in verschiedene Güteklassen eingeteilt. Die höchste Stufe bilden dabei die Öle mit der Bezeichnung "virgen extra" in Spanien oder "nativ extra" in Italien und Griechenland. Diese Stufe erreichen ausschließlich Öle, die einwandfrei riechen, schmecken und ein Mindestmaß an

Fruchtigkeit besitzen. Der Säuregehalt bei Olivenöl "nativ extra" darf 0,8 Prozent nicht überschreiten[7]. Olivenöl wurde bereits ab 6.000 v. Chr. im Nahen Osten produziert und konsumiert. Im 16. Jahrhundert v. Chr. gelangte es nach Zypern, worauf sich die Produktion auf das heutige südliche Europa ausweitete.

Viskosität $\nu = 84 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (bei 20 °C)

Ölsäure 55 - 83%[8]



Abbildung 4-11: Olivenöl

4.3.3 Leinsamenöl

Leinsamenöl wurde auf Grund der Verfügbarkeit im Mittelalter, sowie der vielseitigen Anwendungsmethoden ausgewählt. Es hat eine goldgelbe Farbe und wird als Nahrungsergänzungsmittel, Speiseöl, Holzschutz, Farbe und vieles mehr verwendet.

Lein an sich gehört zu den ältesten Kulturpflanzen der Menschheit. Erste Nachweise des Leins gab es schon vor mehr als 10.000 Jahren. Nach Mitteleuropa kam die Leinpflanze jedoch erst ca. 2.000 v.Chr. [9]. Für das Experiment wurde reines kaltgepresstes

Leinsamenöl in Nahrungsmittelqualität verwendet

Viskosität $\nu = 51,2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (bei 20 °C)

Ölsäure 10 - 22 %[8]



Abbildung 4-12: Leinsamenöl

4.3.4 WD-40

Eines der beliebtesten Öle im Handwerks- und Haushaltsbereich ist das Kriechöl WD-40. Dabei handelt es sich tatsächlich mehr um einen Korrosionsschutz und Reinigungs- als um ein Schmiermittel. Die Inhaltsstoffe bestehen zum größten Teil aus Rohbenzin und Mineralöl, wobei sich diese zum Beispiel zwischen Deutschland und USA unterscheiden. Der Name steht für "Water Displacement, 40th formula" (deutsch "Wasserverdrängung 40. Rezeptur").

Neben Ballistol wird dieses auch zu Waffenpflege eingesetzt. Das Produkt gibt es seit 1958.

Laut Datenblatt ist bei einer Beanspruchung mit Salzsprühnebel (ASTM B117) nach 72 Stunden kein Rost zu erwarten [10].

Viskosität $\nu = 2,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (bei 40 °C)



Abbildung 4-13: WD-40

4.3.5 Renaissance Wax

Renaissance Wax ist eine mikrokristalline Wachspolitur, welche in Kunsthäusern und Museen zur Konservierung verschiedenster Materialien wie Metallen, Edelsteinen und Holz benutzt wird. In der Reenactors-Szene erfreut es sich größter Beliebtheit zur Konservierung von Waffen und Rüstungsteilen. [11]



Abbildung 4-14: Renaissance Wax

4.3.6 Ballistol

Ballistol wurde Anfang des 20. Jahrhundert für die deutsche Armee als Waffenöl entwickelt. Der Name setzt sich aus den Wörtern *Ballistik* und *oleum* (lat. Öl) zusammen. Der Hauptbestandteil ist Weißöl (synthetisch oder mineralisches Paraffinöl). Auf Grund der weiteren Zusammensetzung hat es eine wasserverdrängende und schmutzlösende Wirkung. Der PH-Wert liegt bei 8 - 8,5 und ist demnach alkalisch. Laut Datenblatt ist bei einer Beanspruchung mit Salzsprühnebel nach 24 Stunden kein Rost zu erwarten [6]. Als eines der beliebtesten Waffenpflegöle der heutigen Zeit wurde Ballistol für das Experiment ausgewählt.



Abbildung 4-15: Ballistol

Viskosität $\nu = 9,6 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (bei 20 °C)

4.3.7 Bienenwachs/Leinsamenöl

Als eine Alternative zu einem modernen Wachs, die auf Grund der Zutaten im Frühmittelalter möglich gewesen wäre, wurde hier eine Mischung aus Bienenwachs und Leinöl ausgewählt. Bienenwachs alleine ist unter Zimmertemperatur nur schwer aufzutragen. Eine Mischung mit Leinöl macht das Wachs geschmeidiger. Hierzu wurde das Wachs auf ca. 60 °C erhitzt und zu einem Anteil von



Abbildung 4-16: Bienenwachs

ca. 2/3 mit Leinöl versetzt. Nach dem Abkühlen kam eine gut zu verarbeitende Substanz heraus.

4.4 Probenvorbereitung

Eine gebrochene Federklinge der Krondak-Schmiede wird in etwa vier gleich große Stücke geteilt. Beim Erhalt waren diese angerostet und wiesen deutliche Gebrauchsspuren auf.



Abbildung 4-17: gebrochene Klingeteile in gebrauchtem Zustand



Abbildung 4-18: gebrochene Klingenteile gereinigt

Die vier Proben wurden alle von grob nach fein gereinigt. Zuerst wird mit einem anderen Stahl möglicher scharfkantiger Grat entfernt und danach mit einer Messingbürste von groben Verschmutzungen gereinigt. Mit Sandpapier können bereits großflächige Unebenheiten geglättet werden. Danach wird mit Stahlwolle pads poliert. Wichtig ist nicht zu viel Material abzutragen, da sonst auf Dauer die Materialstärke abnimmt und die Leistungsfähigkeit geschwächt wird. Zuletzt wird der Stahl mit einem trockenen Lappen von Staub und mit Aceton von Fett befreit.

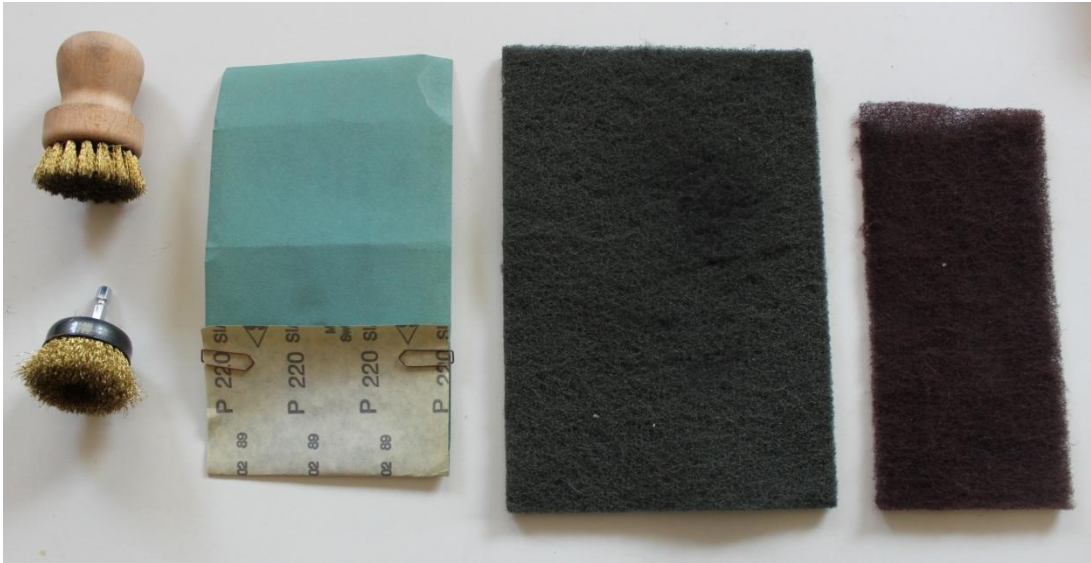


Abbildung 4-19: von links nach rechts; Messingbürsten, Sandpapier, Stahlwollepad mittel, Stahlwollepad fein

Je nach Charge werden die Stahlproben mit unterschiedlichen Beschichtungen behandelt. Die Beschichtungen wurden mit jeweils frischen Papiertüchern auf die gereinigten Oberflächen der Proben aufgebracht.

Dieser Vorgang wurde nach jeder Charge wiederholt.

4.5 Ergebnisse

Nachfolgend wurden jeweils vier Proben mit unterschiedlichen Beschichtungen dem definierten Klima für ca. 160 Stunden ausgesetzt. Um den Vorgang bildlich zu dokumentieren wurde jede halbe Stunde eine Fotografie gemacht. Die Probe 1 (A) ist in jeder Charge die Referenzprobe ohne Beschichtung. Mit dieser werden die Entwicklungen der anderen Proben verglichen.

Im Allgemeinen sind die Rostentwicklungen nur innerhalb der einzelnen Chargen miteinander Vergleichbar.

4.5.1 Charge 1

Start	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Ende
26.01.2020	A	B	C	D	02.02.2020
	Ohne Beschichtung	Ballistol	Gänseschmalz	Olivenöl	nach 160 h (ca. 6,5 Tage)

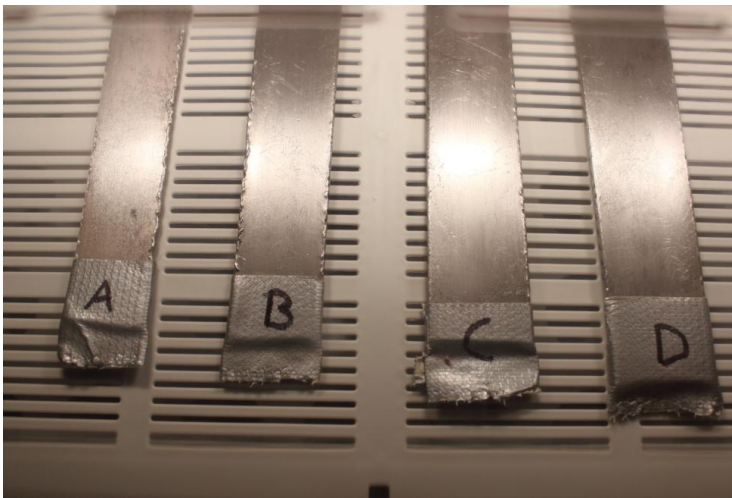


Abbildung 4-20: Charge 1, Proben Anfangszustand

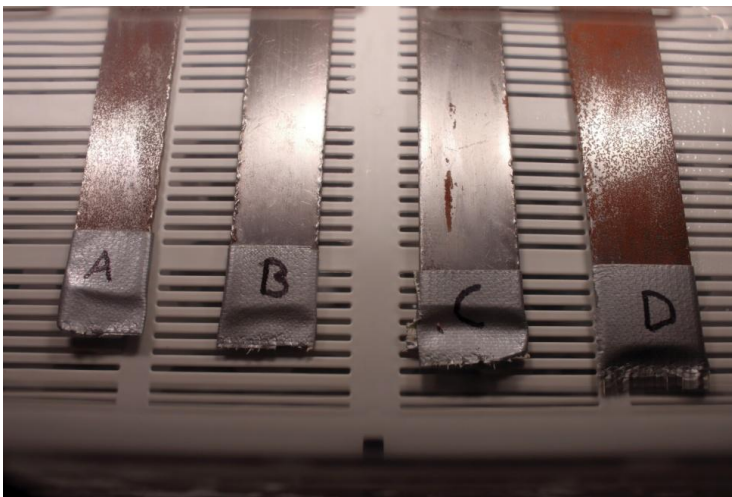


Abbildung 4-21: Charge 1, Proben nach 160 h

Das Olivenöl (D) auf Probe 1 reagiert stark korrosiv.

So stark, dass sie sogar nach 160 h mehr Rost gebildet hat als die Referenzprobe 1 (A) ohne Beschichtung.

Von Olivenöl als Beschichtung wird stark abgeraten.

Die Proben mit den Beschichtungen B und C sind relativ unauffällig. Bei C zeigt sich ein rostiger länglicher Fleck, was auf eine ungenügende homogene Verteilung der Beschichtung zurückzuführen ist.

4.5.2 Charge 2

Start	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Ende
09.02.2020	A	E	F	G	16.02.2020
	Ohne Beschichtung	Leinsamenöl	WD-40	Renaissance Wax	nach 160 h (ca. 6,5 Tage)

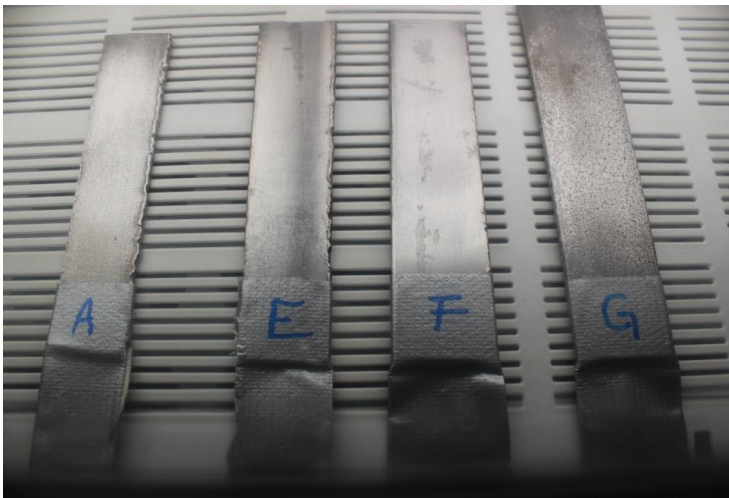


Abbildung 4-22: Charge 2, Proben Anfangszustand

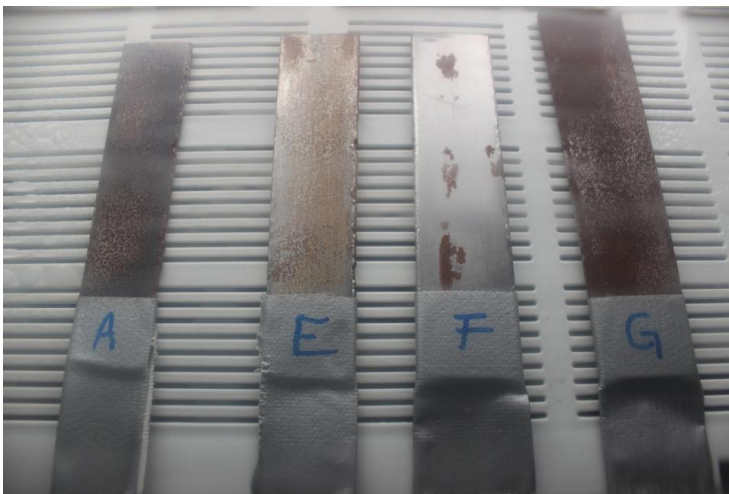


Abbildung 4-23: Charge 2, Proben nach 160 h

Nach der Probenvorbereitung ist die Probe 4 bereits starker Oberflächenveränderung ausgesetzt gewesen. Die Proben mit den Beschichtungen A und G sind nach 160 h nahezu gleichstark korrodiert, obwohl Probe 4 mit Renaissance Wax (G) behandelt wurde. Die gelbliche Verfärbung auf Probe 2 ist kein (oder nur kaum) Rost, sondern verharztes Leinöl (E). Die rostigen Stellen auf Probe 3, welches mit WD-40 präpariert wurde, haben sich an denselben Stellen gebildet wie in Charge 2. Dies liegt an der, durch den entfernten Rost bereits angerauten vergrößerten Oberfläche.

4.5.3 Charge 3

Start	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Ende
16.02.2020	A	H	I	J	23.02.2020
	Ohne Beschichtung	Renaissance Wax	Bienenwachs-Leinsamenöl-Paste	Ballistol	nach 160 h (ca. 6,5 Tage)

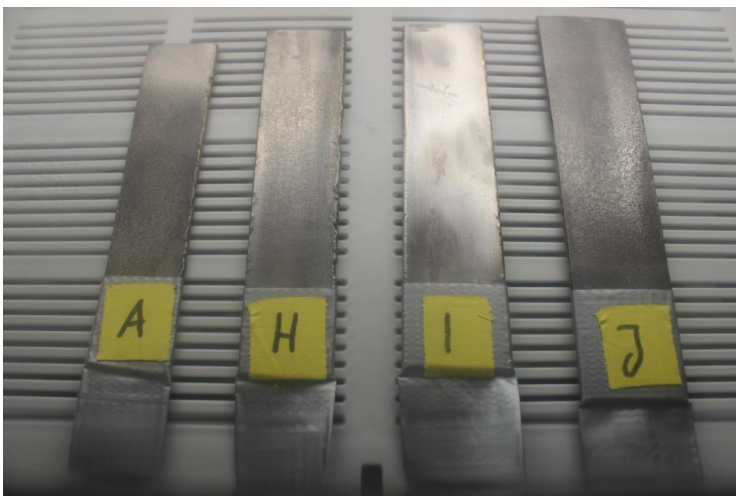


Abbildung 4-24: Charge 3, Proben Anfangszustand

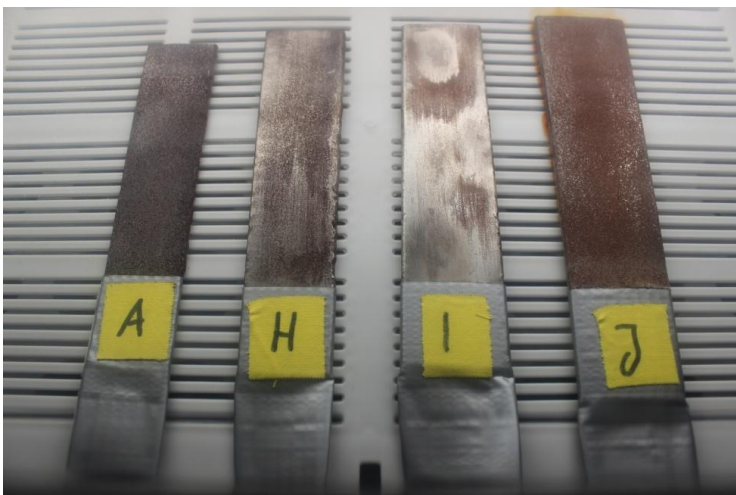


Abbildung 4-25: Charge 3, Proben nach 160 h

Nach der Probenvorbereitung sind die Proben 1 und 4 bereits starker Oberflächenveränderung ausgesetzt gewesen. Die Oberflächen zeigen starke Erhebungen. Die Proben mit den Beschichtungen A und J sind nach 160 h nahezu gleichstark korrodiert, trotz der Behandlung der Probe 4 mit Ballistol (J). Die Probe 2 mit Renaissance Wax (H) hat nun ebenfalls deutlich Rost angesetzt. Es scheint eine leicht korrosive Wirkung zu haben. Der Versuch die lokalen Unebenheiten der Probe 3 herauszuarbeiten haben dazu geführt, dass nun andere Stellen die eine glatte Oberfläche hatten nun angeraut wurden und angefangen haben zu rosten.

4.5.4 Charge 4

Start	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Ende
07.03.2020	A	K1 K2 K3	L1 L2 L3	M1 M2 M3	23.02.2020
	Ohne Beschichtung	Ren. Wax, Ballistol, ohne Besch.	Ren. Wax, Ballistol, ohne Besch	Ren. Wax, Ballistol, ohne Besch.	nach 160 h (ca. 6,5 Tage)

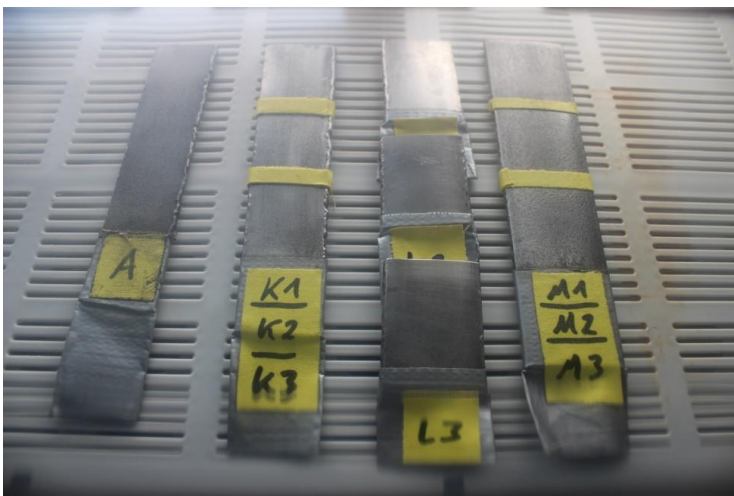


Abbildung 4-26: Charge 4, Proben Anfangszustand

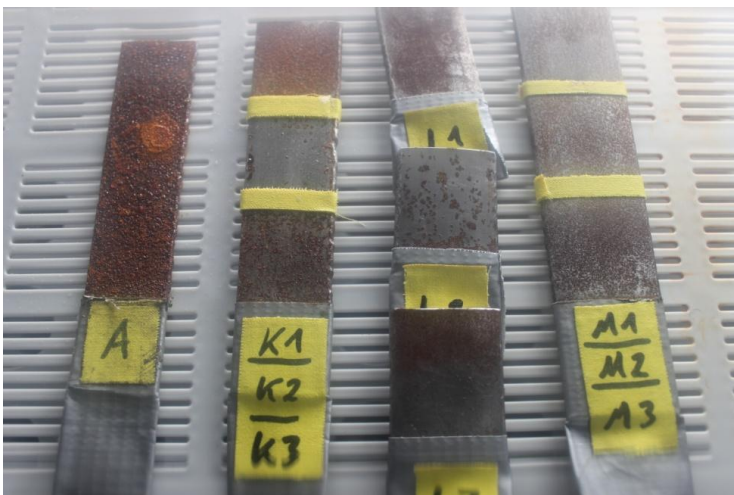


Abbildung 4-27: Charge 4, Proben nach 160 h

Die Proben 1 und 4 wiesen im Anfangszustand jeweils eine ähnliche Oberflächenstruktur auf. Genauso sind die Oberflächen der Proben 2 und 3 vergleichbar. Es zeigt sich, dass die Probe 4 in allen drei Bereichen gleichstark korrodiert ist unabhängig der Behandlung.

Da die vermutlich leicht korrosive Wirkung des Renaissance Wax's ungewöhnlich erschien wurden in der Charge 4 die Proben jeweils durch Klebeband dreigeteilt und ausschließlich mit Renaissance Wax (K1, L1, M1) und Ballistol (K2, L2, M2) behandelt. Dabei ist die dritte Teilung als Referenz ohne Beschichtung behandelt (K3, L3, M3). Die Probe 3 wurde räumlich getrennt um Wechselwirkungen innerhalb des Stahles auszuschließen.

Die Proben 2 und 3 zeigen beim Renaissance Wax (oben K1 und L1) deutliche Korrosion und zwar mehr als bei den Referenzabschnitten der gleichen Probe (unten K3 und L3). Das Ballistol (mitte K2 und L2) schneidet hier am besten ab.

4.6 Fehlerpotential

Durch die begrenzte Anzahl der zur Verfügung stehenden vier Proben mussten diese nach jeder Charge gereinigt und neu Beschichtet werden. Dadurch sind diese durch die Vorbelastung zum Teil schon starken Veränderungen der Oberflächen ausgesetzt. Anhand der Probe 1 (Referenzprobe ohne Beschichtung) ist zu erkennen, dass sie Chargenübergreifend nach jeder 160 Stunden Belastung etwas mehr gerostet ist.

Auf Grund der starken Korrosion der Probe 4 durch Olivenöl in Charge 1 war jegliche Beschichtung die danach aufgebracht wurde nicht im Stande neuen Rost zu verhindern. Allerdings wurde daraus ersichtlich, dass bei zu starker Vorbelastung eine Beschichtung zwecklos ist.

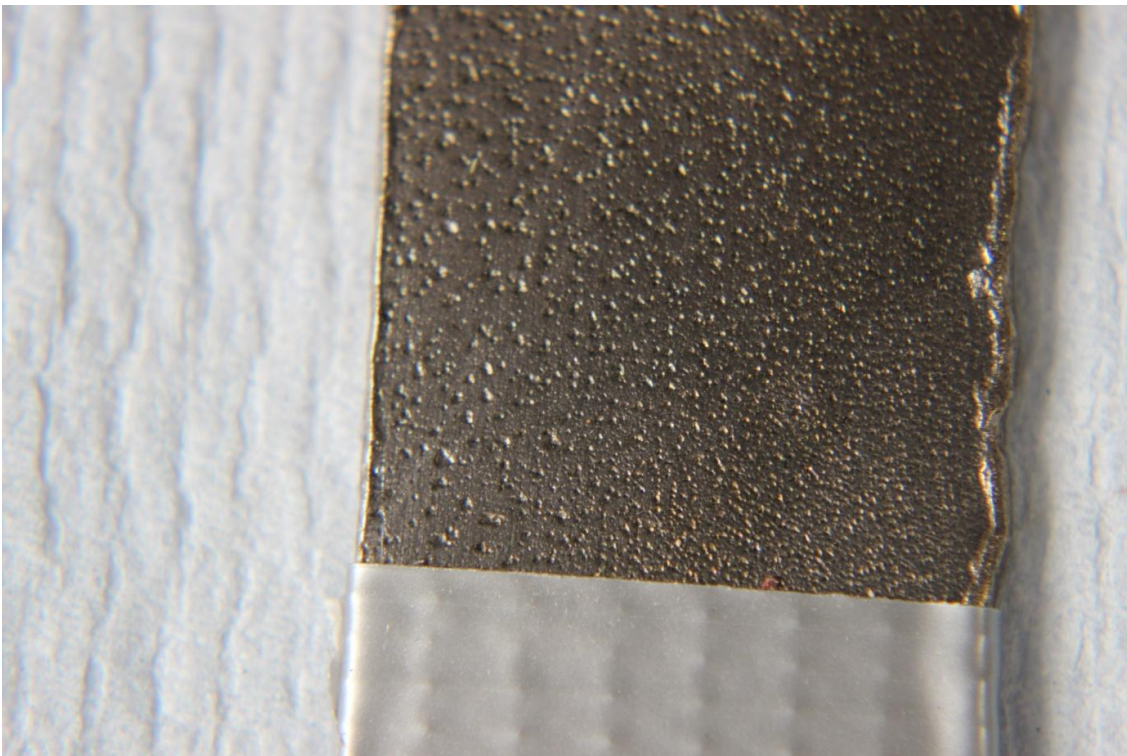


Abbildung 4-28: Oberfläche Probe 1 nach 4 Chargen in der Klimakammer (ca. 840 h)

In dieser Untersuchung wurden Mangels Zeit und Material nur 4 Chargen ohne Wiederholungsexperimente, mit Ausnahme von Ballistol und Renaissance Wax, durchgeführt. Um belastbarere Ergebnisse zu erzielen zu können, sollten hier mehr Messungen pro Beschichtung unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden.

4.7 Fazit

Die natürlichen Beschichtungen (alle außer WD-40 Renaissance Wax und Ballistol) erweisen sich mit Ausnahme des Olivenöles als etwa gleichkonservierend, allerdings mit unterschiedlichen Nebeneffekten. Das Leinsamenöl neigt zum verharzen, dessen negativer Effekt aber nur in eine gelbliche Farbe führt. Durch die Mischung mit Bienenwachs tritt dieser Verharzungseffekt nicht mehr auf. Das Gänseschmalz hat bis auf einzelne Flecken, die durch Unachtsamkeit entstanden sind, keinerlei Rost angesetzt. Das Olivenöl hat in dem Experiment eine starke korrosive Wirkung, sogar stärker als die Referenzprobe ohne Beschichtung. Dies zeigt das selbst der geringe Säuregehalt von $< 0,8\%$ dem Stahl massiv zusetzt.

Bei den synthetischen Beschichtungen zeigte sich, dass das Ballistol und WD-40 die besten Ergebnisse erzielten. Das Renaissance Wax zeigte wider Erwarten schlechtere Ergebnisse.

Im Nachfolgenden die Aufstellung vom besten zum schlechtesten Ergebnis dieser Untersuchung:

1. Ballistol
2. WD-40
3. Gänseschmalz
4. Leinsamenöl
5. Bienenwachs/Leinsamenöl
6. Renaissance Wax
7. Olivenöl

Im Allgemeinen ist anzumerken, dass die Stahlproben bei dem Experiment unter permanenten, extremen Bedingungen untersucht wurden, um in kurzer Zeit Korrosion zu

forcieren. Unter normalen Bedingungen, ohne Lagerung des Stahles mit schweißfeuchtem Feuchtequipment oder allgemein feuchten Orten (in der Nähe von Aquarien, Zimmerpflanzen, Kellern etc.). ist ein so schneller Wachstum von Rost nicht zu erwarten.

5 Ausblick

Mit mehr Proben könnten noch weitere Beschichtungen getestet werden. Darunter könnten unter den organischen/natürlichen noch Sonnenblumenöl, Rapsöl, weitere verschiedene Nuss- und Samenöle und aus der asiatischen Katanapflege, Nelken- oder Kamilleöl untersucht werden. Bei den synthetisch industriellen Beschichtungen wären hier noch Motoröle synthetisch wie auch mineralisch, Mehrzweckschmierfette, sowie Paraffinwaxse zu nennen.

Außerdem sollte, wie schon unter Abschnitt 4.6 beschrieben, mehrere Wiederholungsmessungen mit jeweils unbelasteten Stahlproben der gleichen Beschichtung unter gleichen Bedingungen in der Klimakammer durchgeführt werden, um hier belastbarere Ergebnisse erzielen zu können.

6 Quellenverzeichnis

- [1]. MaxPlanckSociety, Youtube. [Online] 23. März 2015. www.mpg.de.
- [2]. www.stark-gegen-schwitzen.de. [Online] 2020. [Zitat vom: 1. März 2020.]
<https://www.stark-gegen-schwitzen.de/schweiss/schweissdruesen/anzahl/>.
- [3]. Schmiede Krondak. [Online] [Zitat vom: 16. Februar 2020.] www.fabri-armorum.com.
- [4]. Schmiede Berbekucz. [Online] [Zitat vom: 06. Februar 2020.]
www.schwertschmiedeviktor.de.
- [5]. Produktdatenblätter Saarstahl. [Online] [Zitat vom: 21. Februar 2020.]
www.saarstahl.de.
- [6]. Kölnische Rundschau. [Online] [Zitat vom: 05. Januar 2020.] www.rundschau-online.de.
- [7]. **Fiebig, Hans-Jochen**. [dgfett.de](http://www.dgfett.de). [Online] 2020. [Zitat vom: 2. März 2020.]
<http://www.dgfett.de/material/fszus.php>.
- [8]. Leinölladen. [Online] [Zitat vom: 10. Februar 2020.] www.leinolladen.de.
- [9]. Hersteller WD-40 Company. [Online] [Zitat vom: 15. März 2020.] www.wd40.de.
- [10]. Hersteller Renaissance Wax. [Online] [Zitat vom: 21. März 2020.]
<https://www.renaissancewaxes.com/>.
- [11]. Hersteller Ballistol. [Online] [Zitat vom: 15. März 2020.] www.ballistol.de.
- [12]. **Kübelbeck, Armin**. wikipedia.org. *wikipedia.org*. [Online] 22. September 2014. [Zitat vom: 1. März 2020.] Schematische Darstellung der Haut mit apokriner und ekkriner Schweißdrüse.
https://de.wikipedia.org/wiki/Hautdr%C3%BCse#/media/Datei:Apocrine_eccrine_glands.svg
- .
- [13]. Wikipedia. [Online] [Zitat vom: 15. März 2020.] www.Wikipedia.org.

7 Messgeräte

Regeleinheit	Thermo-Hygrostat STC-3028, 220 V AC, 10 A, Genauigkeit: $\pm 1^{\circ}\text{C}$, 0,1 % Luftfeuchte
Luftbefeuchter	Donut Humidifier, 5 V DC, 500 mA
Datenlogger	Temperatur und Luftfeuchte, Voltcraft DL-121TH
Waagen	Ascher, Digitale Feinwaage, max. 200 g, Genauigkeit 0,01 g