

# Struktur von Zinküberzügen auf Grund elektrochemischer Ablösung

Von Walter Katz in Berlin

[Mitteilung aus dem Laboratorium „Allgemeine Korrosion“ der Bundesanstalt für mech. und chem. Materialprüfung.]

Bericht Nr. 12 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung\*)

*Potentiale des Zinks während der Korrosion. Umkehr des Potentials Zink—Eisen. Bedeutung der einzelnen Phasen der Zinküberzüge für die Korrosion. Wert der Preece-Probe für die Dickenbestimmung. Elektrochemisches Verfahren der Ablösung. Ablösung von Schichten der Feuerverzinkung an Blechen, Rohren, Drähten und Ablösung der durch Diffusion erfolgten Schichten des Galvannealing und des Sherardisierens. Angriffsformen der Warmwasserkorrosion auf Zinkschichten. Potentiallagen der einzelnen die Zinkschichten aufbauenden Phasen in Abhängigkeit vom Eisengehalt zur Kennzeichnung der Eisen-Zink-Legierungsphasen und ihres Gefüges.*

Zinküberzüge auf Stahl können in ihrer Dicke und in ihrem Aufbau sehr unterschiedlich sein. Der Korrosionsschutz dieser Schichten gegenüber dem atmosphärischen Angriff entspricht im allgemeinen der Dicke der Auflage.

Das korrosionschemische Verhalten des Zinks in Berührung mit Stahl ist durch die Potentialbildung gekennzeichnet. Zink zeigt vornehmlich anodisches Verhalten gegenüber Stahl; bei Verletzungen des Zinküberzuges erfolgt ein Schutz des Stahles. Es besteht aber auch die Erscheinung der Potentialumkehr zwischen Zink und Eisen mit einem anodischen Verhalten des Eisens und Versagen des Schutzes unter besonderen Bedingungen. Bei Temperaturen um 60°C tritt bei der Korrosion in Wasser eine Potentialumkehr zwischen Zink und Eisen ein; sie beruht auf der auffälligen Veredlung des Zinkpotentials, während das Eisenpotential nur wenig verändert wird. Die edlere Potentiallage des Zinks verdirbt in diesem Falle die Schutzwirkung der Überzüge; sie ist auf eine Umwandlung der Hydroxyd-Korrosionsprodukte in Oxyde zurückzuführen<sup>1)</sup> bis 4).

Es wurde gefunden, daß die Veredlung des Zinkpotentials in Leitungswasser nur unter der Mitwirkung von gelöstem Sauerstoff einsetzt. Zusätze von Silikaten oder Kalk zum Wasser verhindern die Potentialumkehr, wie an sehr verdünnten wäßrigen Lösungen von Kohlensäure und Natriumsulfat oder an natürlichen Wässern gezeigt wurde<sup>5)</sup> 6).

Die Erkenntnisse über das Korrosionsverhalten des Zinks gelten auch für die Zinküberzüge. Aus Untersuchungen über das Verhalten von Eisen-Zink-Legierungen im Gebiet der Zeta-Phase des Systems Eisen—Zink ist die gleiche Erscheinung der Potentialumkehr, die Notwendigkeit der Anwesenheit von Sauerstoff und der Einfluß von Lösungskomponenten auf die Verhinderung der Potentialumkehr bekannt<sup>7)</sup>.

Für das Korrosionsverhalten der Zinküberzüge ist aber neben der Dicke auch der Aufbau oder die Struktur der Gesamtschicht und das elektrochemische Verhalten der einzelnen Phasen bestimmend. Wenn auch die Ruhepotentiale (ohne Korrosionsbedingungen) der einzelnen die Zinküberzüge schichtweise aufbauenden Phasen nach älteren

Messungen<sup>8)</sup> zwischen denen des reinen Zinks und des Stahles liegen, so ist daraus noch keineswegs sein Schluß über die Lage der im Korrosionsvorgang polarisierten Potentiale zu ziehen. Sie können wesentlich verändert sein und sind durch die Stromspannungskurven erfaßbar. Unterschiede im Korrosionsverhalten der Eisen-Zink-Legierungen gegenüber denen des Reinzinks sind an der geringeren Neigung der  $\delta_1$ -Phase zur Grübchenbildung in der Wasserkorrosion<sup>9)</sup> und an der besseren Widerstandsfähigkeit gegenüber atmosphärischem Angriff<sup>10)</sup> erkennbar. Die  $I'$ -Phase übertrifft in diesem Falle die Widerstandsfähigkeit der  $\delta_1$ -Phase durch ihre Fähigkeit zur Ausbildung wirksamer Schutzschichten im gemischten Aufbau aus Eisen- und Zinkoxyd in Spinellstruktur.

Die vorliegende Untersuchung wurde angeregt durch die Forderungen:

1. nach einem geeigneten Verfahren zur Schichtdickenbestimmung, das die Mängel der Preece-Probe vermeidet;
2. die Struktur von Zinkschichten zu erkennen und
3. bei Korrosionsversuchen oder der Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit der Schichten, deren Art und Aufbauweise zu kennzeichnen.

Weiter bestand Grund zu der Annahme, daß bei der Korrosion von Zinkschichten die schichtweise Lagerung der Phasen weniger schädlich ist als z. B. verzahnte Grenzen, streuende oder stengelige Ausbildung der Phasen oder das Vorliegen von Phasenmischungen.

Die nachfolgend beschriebene Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung der anodisch polarisierten Potentiallagen der Legierungsphasen, da sie sich zweckmäßiger erweisen als die bereits bekannten Ruhepotentiale<sup>8)</sup>. Das Untersuchungsverfahren wurde an die ältere Methode von J. C. Britton<sup>11)</sup> angelehnt; die Stromdichte wurde auf ein Drittel vermindert. Die Messungen erstrecken sich in der Hauptsache auf feuerverzinkte Schichten; es wurden aber auch Schichten, die durch Diffusionsglühen (Galvannealing) und durch Sherardisieren erzeugt wurden, untersucht. Besonderer Wert wurde auf den Vergleich des elektrochemischen Verfahrens mit den Befunden der metallographischen Struktur- und Schichtdickenbestimmung gelegt. Ausführlich soll auf die Korrosion der Zinkschichten unter Ausnutzung der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über das elektrochemische Verhalten und

\*) Erstattet in der Vortragsveranstaltung des Gemeinschaftsausschusses Verzinken in Stuttgart am 7. Mai 1954.

<sup>1)</sup> Kroenig, W. O., u. S. E. Pawlow: Korrosion u. Metallschutz 9 (1933) S. 268/73.

<sup>2)</sup> Schikorr, G.: Metallwirtsch. 18 (1939) S. 1036/38.

<sup>3)</sup> Grubitsch, H., u. O. Illi: Korrosion u. Metallschutz 16 (1940) S. 197/203.

<sup>4)</sup> Gilbert, P. T.: Sheet Metal Ind. 28 (1948) S. 2003/12, 2243/54, 2441/48 u. 2460.

<sup>5)</sup> Hoxeng, R. B., u. C. F. Prutton: Corrosion 5 (1949) S. 330.

<sup>6)</sup> Hoxeng, R. B.: Corrosion 6 (1950) S. 308/12.

<sup>7)</sup> West, R. C.: Konferenz über Feuerverzinkung. Vorabzug. Düsseldorf 1952.

<sup>8)</sup> Kenworthy, L., u. M. D. Smith: J. Inst. Metals 70 (1944) S. 463.

<sup>9)</sup> J. Iron Steel Inst. 171 (1952) S. 121/27 u. 1 Taf.; vgl. Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 507.

<sup>10)</sup> J. Inst. Metals 58 (1936) S. 211/25.

<sup>11)</sup> Circ. nat. Bur. Stand. 1919, Nr. 80, 34 S.

Rolle der einzelnen Phasen bei diesem Vorgang später in einer besonderen Arbeit eingegangen werden.

Die für die Potentiallagen der verschiedenen Eisen-Zink-Legierungen angegebene Kurve der Veröffentlichung des Bureau of Standards<sup>8)</sup> ist nach einer Bemerkung von H. Bablik<sup>12)</sup> und nach seinen Untersuchungen über die Preece-Probe<sup>13)</sup> nicht mehr ganz zutreffend besonders im Bereich der  $\delta_1$ -Phase. Die  $\zeta$ -Phase ist in der älteren Veröffentlichung<sup>8)</sup> nicht berücksichtigt.

Der Wert der Preece-Probe zur Bestimmung der Dicke von Zinküberzügen gilt heute nach Überprüfung durch mehrere Forscher<sup>14)</sup> für allgemeinere Untersuchungen als stark beeinträchtigt. Bei den Tauchungen ist die Ablösungsgeschwindigkeit in den einzelnen Schichten sehr unterschiedlich. Zum Zeitpunkt der zusammenhängenden Kupferabscheidung, der als Beendigung der Probe gilt, werden beträchtliche Restdicken der Schicht am Eisen bis 15  $\mu$  nicht erfaßt. Die Preece-Probe sollte höchstens zur Unter- richtung über die Gleichmäßigkeit eines Erzeugnisses im Rahmen der Betriebsüberwachung herangezogen werden.

Der Preece-Probe gegenüber erscheint die elektrochemische Ablösung insofern vorteilhafter, als eine Zerstörung der zu prüfenden Teile nicht erforderlich ist. Die Werte stimmen mit denen der metallographischen Dickenbestimmung recht gut überein. Die chemischen Ablösungsverfahren und die magnetische Schichtdickenbestimmung weisen ebenfalls gewisse Nachteile auf. Die metallographische Bestimmung am Querschnitt setzt die Zerstörung der Probe, eine sorgfältige Vorbereitung und einen größeren Zeitaufwand zum Ausmessen voraus.

#### Untersuchungsverfahren

Die Ablösung erfolgte in der von J. C. Britton<sup>11)</sup> angegebenen Lösung mit der Zusammensetzung 20 g Natriumchlorid und 10 g Zinksulfat in 100 g Wasser, aber bei einer Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup>. Es wurde entweder eine Zelle benutzt, in der ein 1 cm<sup>2</sup> großes Stück der zu untersuchenden Probe (2. Seite mit Lack abgedeckt) eintauchend als Anode zu

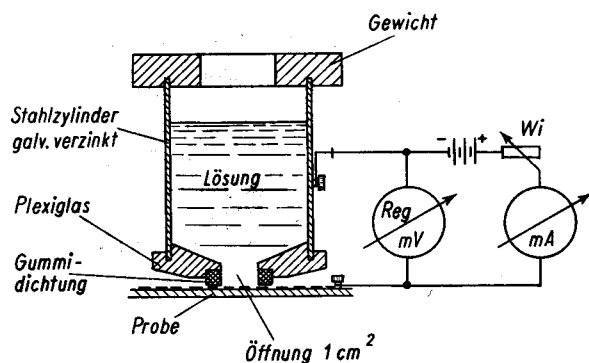


Bild 1. Gerät zur elektrochemischen Ablösung und Schema der Schaltung

einem äußeren Stromkreis eines 6-V-Akkumulators mit Vorwiderstand zur Regelung der Stromdichte und einem etwa 10 cm<sup>2</sup> großen Zinkblech als Kathode geschaltet war. Zum anderen wurde eine einfache Vorrichtung verwendet, die als kleiner Stahlzylinder mit etwa 150 cm<sup>3</sup> Fassungsvermögen und einem Boden aus Plexiglas mit kreisrunder Öffnung von 1 cm<sup>2</sup> mittels Gummidichtung auf die zu untersuchende Fläche aufgesetzt und mit einem Gewicht beschwert oder durch eine Haltevorrichtung an-

gedrückt wurde. Das Potential der aufzulösenden Zinkschicht wurde mit einer Abnahmelektrode (z. B. Kadmium-Kadmiumsulfat-Elektrode) mit vorgeschalteter Kapillare gemessen, wobei streng zu beachten ist, daß die Öffnung der Kapillare dicht an der Fläche anliegt. Die gemessenen Potentiale werden auf die Werte der Wasserstoffelektrode umgerechnet und so dargestellt. Die Spannungsmessung kann auch als Klemmspannung zwischen der kathodischen Mantelfläche und der anodischen Probe erfolgen und wäre für betriebliche Zwecke der Messung mit einer Abnahmelektrode vorzuziehen. Für die Mehrzahl der Versuche wurde eine Registrierung durch ein beleuchtetes Spiegelgalvanometer mit aufgesetzter Schreibtrommel benutzt; Gerät und Schaltung sind in Bild 1 wiedergegeben.

Zur Untersuchung wurden Probebleche in der Größe 2 cm · 5 cm eines Stahles mit 0,08 % C, 0,004 % Si, 0,35 % Mn, 0,035 % P, 0,041 % S und 0,18 % Cu bei einer Badtemperatur von 440° mit verschiedenen Tauchzeiten zur Erzielung verschieden dicker Schichten feuerverzinkt. Ferner wurden feuerverzinkte Erzeugnisse (Bleche, Rohre, Drähte) und Diffusionsschichten, die durch nachträgliche Glühbehandlung feuerverzinkter Schichten oder durch Glühen von Stahl in Zinkpulver erzeugt wurden, untersucht. Legierungsphasen wurden nicht durch Schmelzen, sondern durch Diffusionsverfahren (besonders durch Sherardisieren) hergestellt; dieses Verfahren erwies sich als brauchbar, und durch Änderung von Temperatur und Zeit ließen sich verschieden aufgebaute Schichten  $\zeta + \delta_1$  oder auch vornehmlich  $\delta_1$ , gegebenenfalls auch mit breiteren  $\Gamma$ -Schichten gewinnen. Die Ausbildung höher eisenhaltiger Phasen ist nach Versuchen auf diesem Wege ebenfalls möglich.

#### Aufbau der Zinkschicht

In den Zinküberzügen sind die  $\eta$ -,  $\zeta$ - und  $\delta_1$ -Phase des Zweistoffsystems Eisen-Zink in mehr oder weniger ausgebildeten Schichten vertreten. Am Eisengrund befindet sich die  $\Gamma$ -Phase als schmale Zone und bleibt schwach ausgebildet, weil sie als der eigentliche Eisenlieferer für den Diffusionsvorgang anzusehen ist.

Die  $\Gamma$ -Phase kann bei nachträglicher Glühbehandlung von Zinkschichten verstärkt werden. Dieser Phase liegt in Richtung nach außen eine kompakte  $\delta_1$ -Schicht an. Der  $\delta_1$ -Schicht entspricht im Zweistoffsystem ein Gehalt von 7 bis 11,5 % Fe; der Temperaturbereich für die Beständigkeit dehnt sich bei 640° aus. Die kompakte  $\delta_1$ -Schicht geht in die stengelige Ausbildung der „Palisadenschicht“ über mit einer leicht verzahnten Grenze gegen die darauf folgende Schicht der  $\zeta$ -Phase. Der  $\zeta$ -Phase entspricht ein engbegrenzter Beständigkeitsbereich zwischen 6 und 6,2 % Fe und als obere Temperaturgrenze der Wert von 530° entsprechend dem verbesserten Diagramm nach J. Schramm<sup>15)</sup>. Der Aufbau der  $\zeta$ -Phase erfolgt meist stengelig auf der Palisadenschicht und kann in eine strahlig streuende Struktur übergehen. Mitunter erfolgt eine Auflösung zu einzelnen  $\zeta$ -Kristallen, die sich frei in der äußeren Reinzinkschicht  $\eta$ -Phase mit 0,02 % Fe eingebettet finden. Die Reinzinkschicht weist infolge eingesprengter  $\zeta$ -Kristalle einen höheren durchschnittlichen Eisengehalt auf. Für das Korrosionsverhalten der Reinzinkschicht ist von Bedeutung, ob die eingesprengten  $\zeta$ -Kristalle bis zur Oberfläche durchdringen oder im Laufe der Abtragung freigelegt werden können. Bei der Korrosion übernehmen die edleren  $\zeta$ -Kristalle kathodische Funktion mit einer schnelleren Auflösung der Reinzinkumgebung.

<sup>11)</sup> Das Feuerverzinken. Wien 1941. S. 102.

<sup>12)</sup> Bablik, H., F. Götzl u. E. Nell: Metalloberfläche, Ausg. A, 7 (1953) S. 66/72.

<sup>14)</sup> Ellinger, G. A., Th. Orem u. W. I. Pauli: Bull. Amer. Soc. Test. Mater. 1953, Nr. 190, S. 23.

<sup>15)</sup> Z. Metallkde. 28 (1936) S. 203/07; 29 (1937) S. 222/24. Siehe a. Bablik, H.: Das Feuerverzinken. Wien 1941. S. 97.

An Hand von *Bild 2*, das sowohl Querschliffe als auch Parallelschliffe an einer dickeren Zinkschicht wiedergibt, kann der grundsätzliche Aufbau dargestellt werden. Im

der untere Teil der stengelige  $\delta_1$ -Phase. Die zugehörigen senkrecht zur Wachstumsrichtung geführten Schliffe sind in den *Bildern 2d und 2e* wiedergegeben. Der Parallelschliff

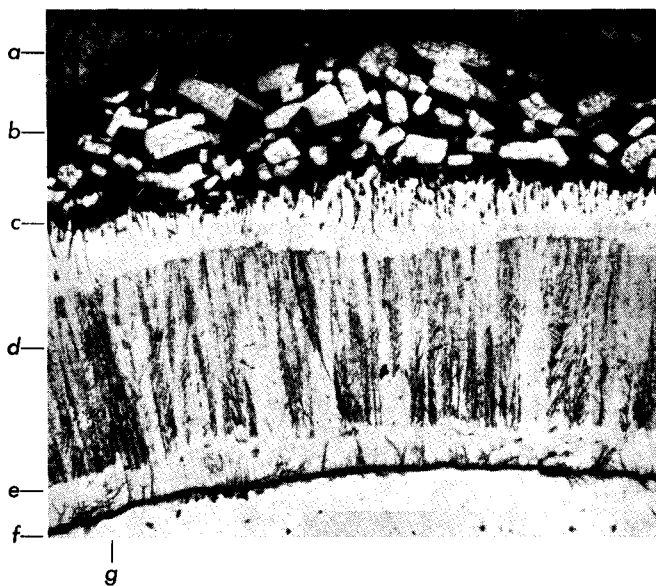


Bild 2a.  $V = 30:1$

- a = Einbettung
- b = abschwimmende  $\zeta$ -Kristalle in der  $\eta$ -Schicht
- c = zerklüftete und stenglige  $\zeta$ -Phase
- d = Palisadenschicht, stenglige  $\delta_1$ -Phase
- e = kompakte  $\delta_1$ -Phase
- f =  $\Gamma$ -Schichten
- g = Eisen



Bild 2b.  $V = 100:1$ . Stenglige  $\zeta$ -Phase und Palisadenschicht an der beiderseitigen Grenze

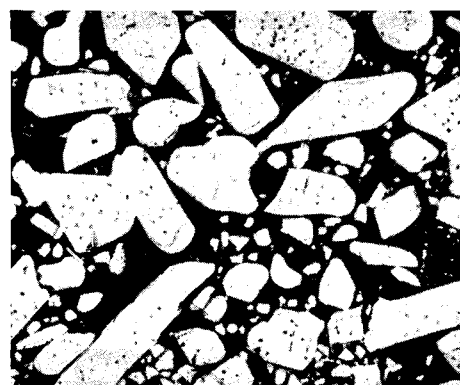


Bild 2c.  $V = 65:1$ . Abgeschwommene  $\zeta$ -Kristalle aus der Umwandlung der  $\delta_1$ -Phase (Kern, außen  $\zeta$ )

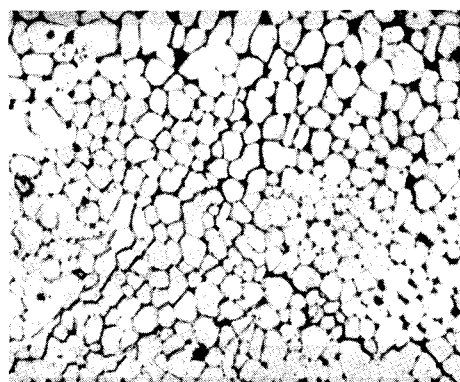


Bild 2d.  $V = 110:1$ . Parallelschliff zur Oberfläche durch die stenglige  $\zeta$ -Phase des Bildes 2b, oben

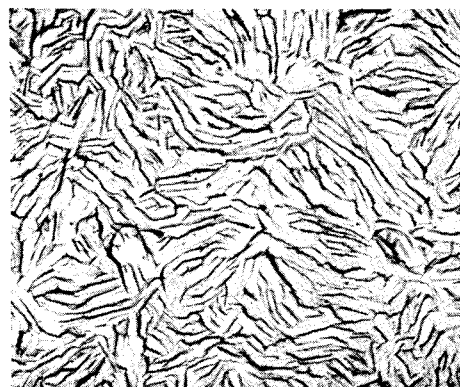


Bild 2e.  $V = 150:1$ . Parallelschliff zur Oberfläche durch die Palisadenschicht des Bildes 2b, unten

Bilder 2. Aufbau einer dickeren Zinkschicht

Querschliff (*Bild 2a*;  $V = 30:1$ ) ist die Aufeinanderfolge der verschiedenen Schichten gezeigt:

- b = Reinzinkschicht mit abschwimmenden  $\zeta$ -Kristallen
- c = zerklüftete  $\zeta$ -Phase
- d = Palisadenschicht als  $\delta_1$ -Phase
- e = kompakte  $\delta_1$ -Phase
- f = schmale  $\Gamma$ -Schicht
- g = Grundmetall.

*Bild 2c* ( $V = 65:1$ ) zeigt abgesprengte  $\zeta$ -Kristalle innerhalb der Reinzinkschicht im Zustand der Umbildung aus der  $\delta_1$ -Phase, die zum Teil noch im helleren Kern erkennbar ist.

Die Ausbildung der die Eigenschaften einer Zinkschicht bestimmenden  $\zeta$ - und  $\delta_1$ -Phase verdient besondere Beachtung. Im Querschliff von *Bild 2b* ( $V = 100:1$ ) sind diese Phasen in der Nähe der Grenze nochmals vergrößert dargestellt. Der obere Teil entspricht der zerklüfteten  $\zeta$ -Phase,

durch die  $\zeta$ -Phase (*Bild 2d*) zeigt ein dunkles Netzwerk, das die Kristalle umgibt. In der Nähe der Grenze sind die Kristalle dichter aneinandergelagert und das Netzwerk wesentlich feiner. Diese Schicht setzt sich aus parallel aufgestellten Stengelkristallen zusammen, deren Zwischenräume von der  $\eta$ -Kristallphase ausgefüllt werden. Offensichtlich ist diese Schicht nicht einheitlich. Die Anwesenheit einer zweiten Phase kennzeichnet sich im elektrochemischen Verhalten. Durch die stengelige Struktur neigt die Schicht zur Bildung von Sprüngen und Rissen.

Die darunterliegende Palisadenschicht weist ebenfalls eine in Wachstumsrichtung bevorzugte Struktur auf. *Bild 2b* zeigt einen Parallelschliff durch diesen Teil der  $\delta_1$ -Schicht mit einem feineren Netzwerk zwischen den hochkantgestellten flachen Plättchen. Die Palisadenschicht erweist

sich demnach ebenfalls als nicht einheitlich. Die weiter zum Eisengrund folgende  $\delta_1$ -Schicht (kompaktes  $\delta_1$ , (e) in Bild 2a) zeigt sich demgegenüber strukturlös.

#### Ablösung der Schichten der Feuerverzinkung Bleche

Die Ablösung einer etwas dickeren Zinkschicht einer Tauchzeit von 30 min bei einer Badtemperatur von 440° in der Brittonschen Lösung bei einer Stromdichte von 50 mA je  $\text{cm}^2$  ergibt — aus dem zeitlichen Verlauf der Klemmspannung

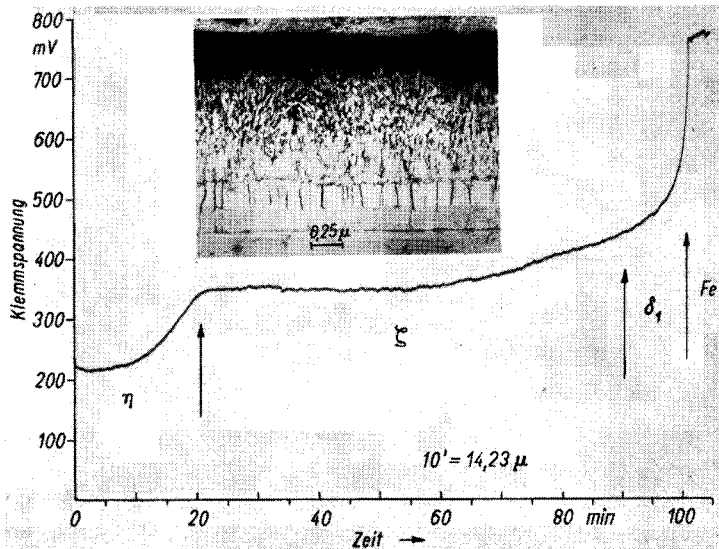


Bild 3. Registrierkurve der Klemmspannung der Ablösung einer Feuerverzinkungsschicht und dazugehöriger Querschliff  $V = 400:1$

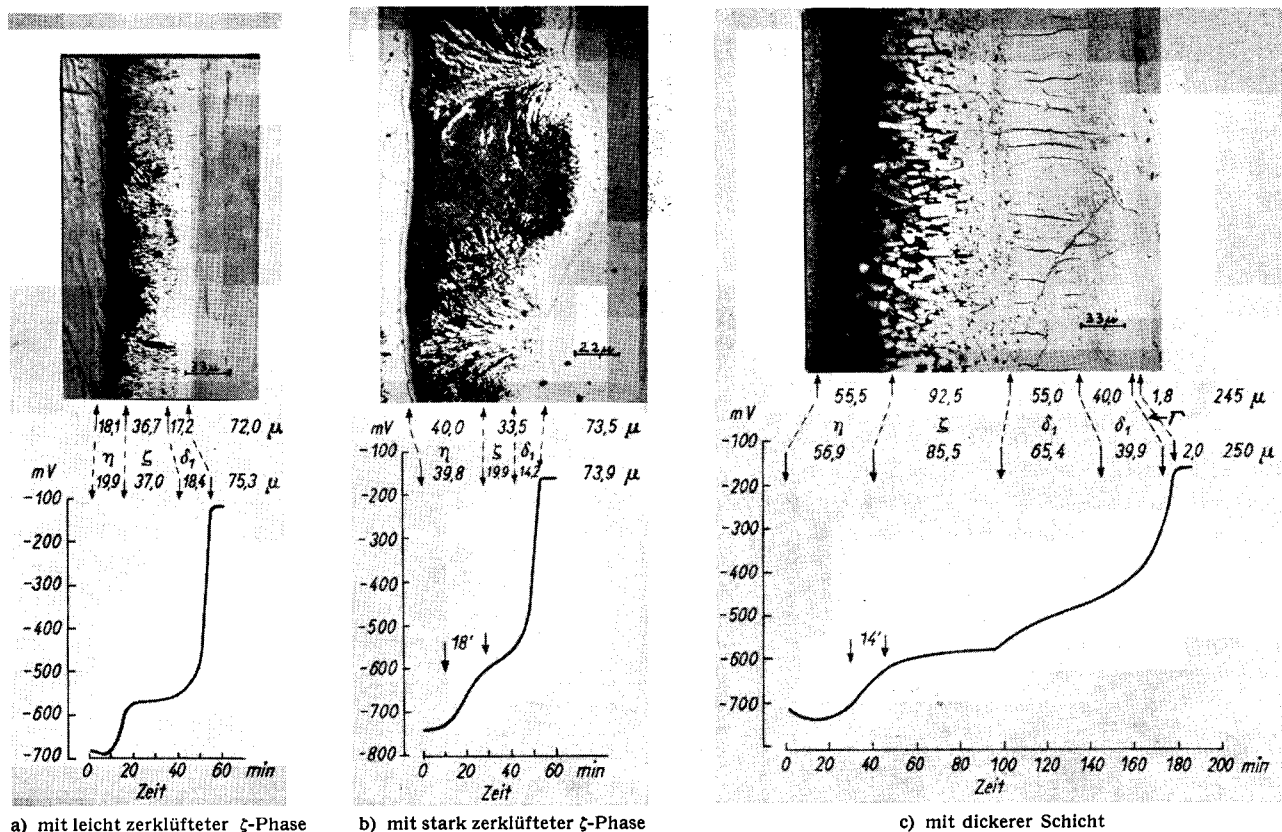
spannung abgeleitet — deutlich die  $\eta$ - und  $\zeta$ -Phase als Haltezeiten (Bild 3).

Die  $\delta_1$ -Phase als Palisadenschicht beginnt ab etwa — 450 mV. Das zugehörige Schliffbild zeigt eine schmale

Reinzinkschicht mit strahlig eingestreuter  $\zeta$ -Phase, stenglicher  $\zeta$ -Phase und der  $\delta_1$ -Phase mit und ohne Struktur in Wachstumsrichtung.

Die zeitlichen Ablösungskurven für verschieden dick und verschiedenartig ausgebildete Zinkschichten ergeben im Vergleich mit den Schliffbildern und der optischen Auswertung eine recht gute Übereinstimmung sowohl in der Gesamtdicke als auch in der Dicke der aufbauenden Schichten. In allen folgenden Versuchen ist nicht die Klemmspannung, sondern das Potential der Zinkschicht gegen eine Abnahmelektrode nach Umrechnung der Werte auf die Wasserstoffskaala angegeben. Der Übergang von den Potentialen der Reinzinkschicht zur  $\zeta$ -Schicht ist bei scharfer Grenzausbildung (also ohne Zerklüftung) steil. Bei zerklüfteter Ausbildung tritt eine deutliche Verflachung im Übergang ein. In Bild 4 sind mehrere derartig untersuchte Schichten wiedergegeben.

In Bild 4a erfolgt der Übergang von der  $\eta$ - zur  $\zeta$ -Phase während der Ablösung steil. Bei der stark strahlig zerklüfteten  $\zeta$ -Phase in Bild 4b ist der Übergang stark verflacht und dauert 18 min. Die  $\delta_1$ -Phase der Schichten der Feuerverzinkung kennzeichnet sich nicht durch einen scharf ausgebildeten Potentialanstieg, sondern durch einen allmählichen Übergang. Hieraus ist für den Aufbau der Palisadenschicht auf die Anwesenheit einer weniger eisenhaltigen Substanz nach innen zu mit abnehmenden Anteilen auf den Korngrenzen zu schließen. Eine Abhängigkeit des Potentials innerhalb der Eisengehalte zwischen 7 und 11,5 % ist außerdem zu erwarten. Aus dem Vergleich der Ablösungskurve und dem Schliff (Bild 4c) einer dickeren Schicht zeigt sich ein allmählicher Übergang von der Grenze der  $\zeta$ -Schicht zur Palisadenschicht im Bereich der  $\delta_1$ -Phase mit Struktur bis zum Beginn der strukturlösen



a) mit leicht zerklüfteter  $\zeta$ -Phase

b) mit stark zerklüfteter  $\zeta$ -Phase

c) mit dickerer Schicht

Bilder 4. Querschliff und Ablösungen von Schichten verschiedener Dicke und unterschiedlicher Ausbildung





laufbehandlung gestatten, z. B. an Bändern und Drähten. Das Verfahren ist unter dem Namen Galvannealing bekannt und besteht in einem kurzen Durchlauf der Teile durch eine dem Zinkbad nachgeschaltete Ofenzone mit reduzierender Atmosphäre bei Temperaturen von 490 bis 600°.

Eine andere Erzeugung von Zinkschichten als die durch das Schmelztauchverfahren wird technisch an Massen- und Kleinteilen im Sherardisierungs-Verfahren ausgeübt. Die Teile werden in mit Sand versetztem Zinkstaub, der einen Kohlezusatz enthält, eingebettet und in beheizten Trommeln unter leichter Drehbewegung bei Temperaturen zwischen 300 und 400° für einige Stunden behandelt. Der Vorgang beruht auf dem Übergang von Zink in der Dampfphase vom Zinkstaub zur Eisenoberfläche. Infolge des geringeren Dampfdruckes der entstehenden Eisen-Zink-Phasen besteht ein Konzentrationsgefälle, das zum Zustandekommen des Vorganges ausreicht.

Die nach diesen Glühverfahren erzeugten Oberflächen sind nicht silberweiß oder blank, sondern leicht aufgeraut und grau verfärbt. Sie bieten außer einer guten Haftgrundvorbereitung für Anstriche auch eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit [nach S. E. Hadden<sup>10</sup>] gegenüber atmosphärischem Angriff.

Die Untersuchung dieser Schichten erfolgte einmal zur Bestimmung und Erkennung der Überzüge oder Leistungsfähigkeit der elektrochemischen Ablösungsverfahren und zum anderen zur Gewinnung und Vorbereitung dicker kompakter Schichten bestimmter Zusammensetzung, etwa  $\delta_1$ -Schichten und höher eisenhaltiger Schichten zum Zwecke der Untersuchung des Korrosionsverhaltens.

### Galvannealing

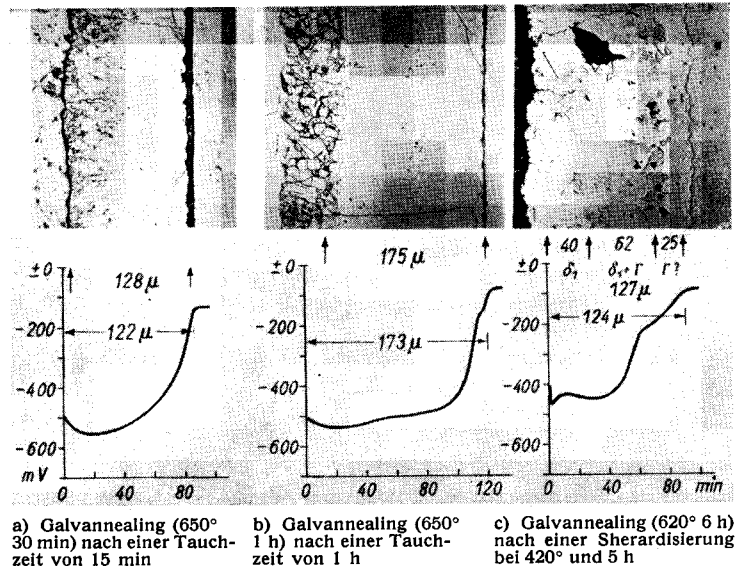
Erfolgt das Glühen bei Temperaturen über 530°, so ist die  $\zeta$ -Phase nicht mehr beständig und zerfällt in  $\delta_1$ - und  $\eta$ -Phase. Die Schicht kann also außen  $\eta$  und  $\delta_1$  enthalten. Bei genügendem Gesamteisengehalt in der Schicht, d. h. bei längerem Glühen, erscheint dann als Hauptphase die  $\delta_1$ -Schicht. Wenn der Eisenverbrauch mit dem Aufbau dieser Schicht beendet ist, tritt auch die eisenreichere  $\Gamma$ -Phase am Grunde stärker auf. Die Schichten pflegen infolge des gerichteten Wachstums und des stengeligen Aufbaues spröde zu werden. Das für die Untersuchungen vorbereitende Schleifen oder eine Ätzung führen leicht zu einer Zertrümmerung der Ränder oder Aufreißen der Schicht im Gegensatz zu den sherardisierten Schichten, die weniger zur Reißbildung neigen. Untersucht wurden diffusionsgeglühte Schichten nach vorbereiteter Tauchverzinkung mit kürzeren oder längeren Tauchzeiten und auch eine nachgeglühte sherardisierte Schicht.

Durch kurzes Glühen (30 min, 650°) einer tauchverzinkten Schicht wird ein Überzug erhalten, der außen noch nicht ganz in  $\delta_1$  umgewandelt ist und dementsprechend ein unedleres Potential zeigt, das in der Nähe von dem der Palisadenschicht liegt. Die anschließende strukturlose  $\delta_1$ -Schicht beginnt in einem Punkt, von dem ab die Potentiale ansteigen (vgl. Bild 7a).

Längeres Glühen (60 min bei 650°) bewirkt eine weitgehendere Umwandlung in die  $\delta_1$ -Phase, so daß eine längere

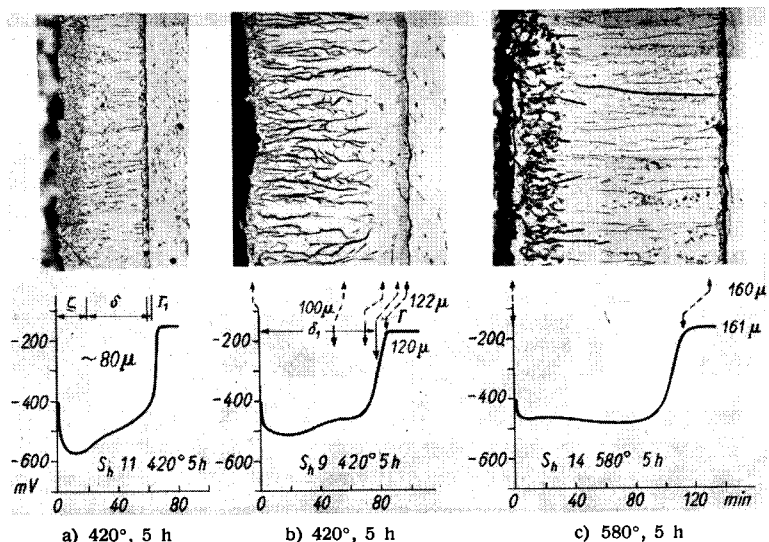
Haltezeit bei etwa —500 mV entsteht. Eine vollständige Umwandlung ist zumindest an der Außenseite noch nicht erfolgt (Bild 7b).

Ein längeres Glühen (5 h bei 620°) einer durch Sherardisieren schon im ganzen mehr Eisen enthaltenden Schicht (etwa der Form und Ausbildung der Probe in Bild 8a) führt zur völligen Umwandlung der äußeren Schicht in die  $\delta_1$ -Phase mit einem Potential von ungefähr —450 mV (vgl.



Bilder 7. Aufbau und Dicke von diffundierten Schichten

Bild 7c). Im ungeätzten Schliffbild (Ätzung führt zu einer starken Zertrümmerung der Schicht) wird schon eine anschließende Zone in leicht dunkler Färbung mit stark gezahnter Grenze erkennbar. Scheinbar erfolgt innerhalb



Bilder 8. Aufbau und Dicke sherardisierter Schichten

dieser Schicht der Übergang zur  $\Gamma$ -Schicht als ein Gemisch zwischen  $\delta_1$  und  $\Gamma$ . An diese Zone schließt sich eine etwa 25  $\mu$  breite Zone mit einem Potential zwischen —240 bis —90 mV an, die eingesprengte Kristalle enthält. Diese am Eisen angrenzende Schicht ist wahrscheinlich der  $\Gamma$ -Phase zuzuordnen. Eine nähere Untersuchung und Identifizierung steht noch aus.

### Sherardisieren

Die technisch durch Sherardisieren erzeugten Schichten pflegen dünn zu sein und werden nicht dicker als 40 bis 50  $\mu$  ausgeführt, können aber in der gleichen Dicke wie beim

Feuerverzinken erreicht werden. Der Aufbau weist, wenn die Herstellung unter  $530^\circ$  erfolgt, als Hauptanteil die  $\delta_1$ -Phase und am Grund die  $\Gamma$ -Phase auf.

Die Schicht eines bei  $420^\circ$  und während 5 h sherardisierten Bleches zeigt im geätzten Schliffbild eine äußere Schicht mit feiner Struktur, der sich eine tiefere Zone mit stengligem Aufbau anschließt. Nach der Ablösungskurve (Bild 8a) enthält die äußere Schicht  $\zeta$ - und  $\delta_1$ -Kristalle, der Hauptanteil ist die  $\delta_1$ -Phase mit in Richtung zum Grundmetall zunehmendem Eisengehalt und dem Übergang zur  $\Gamma$ -Phase. Bild 8b zeigt eine ähnliche Schicht mit Potentialen, die der  $\delta_1$ -Phase entsprechen. Der Aufbau zeigt eine starke Zerklüftung nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure. Der Eisengehalt in der Außenseite wurde analytisch zu 8,0 % Fe gefunden im Potentialbereich von  $-500$  mV. Die  $\delta_1$ -Phase zeigt am Grunde ein edleres Potential von  $-460$  mV. Die  $\Gamma$ -Phase zeichnet sich im Schliff als dunkler gefärbte Zone ab.

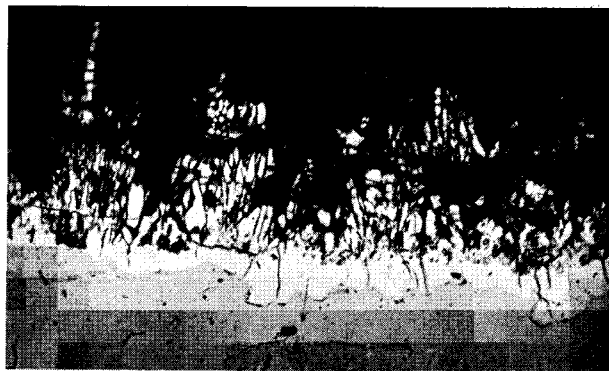
Die Ablösung einer bei  $580^\circ$  für 5 h sherardisierten Probe (Bild 8c) zeigt in ihrem Anfang schon ein edleres Potential, das einer Schicht mit einem analytisch bestimmten Eisengehalt von 8,5 % entspricht. Die Schicht ist ebenfalls, wie die in Bild 8b, ohne  $\zeta$ -Anteil ausgebildet und ist einheitlich  $\delta_1$ -Phase.

Zusammenfassend ergibt sich, daß das elektrochemische Ablösungsverfahren ein Erkennen des Aufbaues der Schichten gestattet. Bei höheren Sherardisierungstemperaturen bestehen die Schichten einheitlich aus  $\delta_1$ . Die elektrochemisch gemessenen Schichtdicken stimmen mit den metallographisch bestimmten noch gut überein. Die stromäquivalente Auflösung ist bei der  $\delta_1$ -Schicht noch gegeben, bedarf aber für die höheren Eisengehalte noch einer eingehenden Überprüfung.

Galvanische und gespritzte Zinkschichten können in ihrer Dicke ebenfalls nach diesem Verfahren bestimmt werden. Die Potentiallage ist die unedle des Zinks; die Zeitpotentialkurve verläuft ohne Änderung bis zur völligen Ablösung des Überzuges und geht dann auf die Potentiallage des Eisengrundes über.

#### Korrosion von verzinkten Schichten

Die Folgerungen, die aus dem Aufbau von Zinkschichten mit verschiedenen Phasen für die Korrosion zu ziehen sind, gehen von dem unterschiedlichen elektrochemischen Verhalten der aufbauenden Schichten aus. Eingestreute  $\zeta$ -Kristalle in der Reinzinkschicht bringen diese bevorzugt unter Korrosionselementbildung zur Auflösung. Eine zerklüftete Struktur der  $\zeta$ -Phase führt, wenn diese durch die ebenmäßige Abtragung erreicht wird, zu einem schneller vorschreitenden Angriff der umgebenden  $\eta$ -Schicht. Desgleichen schreitet in der stengligen  $\zeta$ -Schicht (vgl. Bild 2d) der Angriff entlang der die Stengelkristalle umgebenden unedleren Komponente an die Grenze der Palisadenschicht vor. Ein derartiger Angriff ist in Bild 9a wiedergegeben; er betrifft den Zustand eines verzinkten Warmwasser-Leitungsrohres. Häufig treten auch im Zuge der Korrosion Anrisse parallel zur Oberfläche vor der Palisadenschicht auf, wie sie in Bild 9b dargestellt sind. Die Neigung zu Querrissen ist der Zinkschicht eigen und führt als Nachteil zu örtlichen Rostbildungen mit dicht aufgewachsenen Rostknollen und Aushöhlung des Eisengrundes. Verstärkend auf die Korrosion wirkt die leicht eintretende Passivierung der Eisen-Zink-Schichten, die zur Potentialumkehr führt und hierbei edlere Potentiale als das Eisen hervorruft. Die Erscheinungsformen der Korrosion der Zinkschichten werden weiter untersucht, besonders im Hinblick auf die Wirkung



a) Angriff zwischen der stengligen  $\zeta$ -Phase



b) Parallelrisse vor der Palisadenschicht

Bilder 9. Korrosion an Zinkschichten von Leitungsrohren für Warmwasser

der am Aufbau der Zinkschichten beteiligten Eisen-Zink-Legierungsphasen.

#### Schlußfolgerung

Die Spanne zwischen dem Ruhepotential des Eisens und des Zinks umfaßt höchstens einen Bereich von 400 mV. In diesem Bereich liegen die Potentiale der Eisen-Zink-Legierungsphasen mit Potentialsprüngen von etwa je 50 bis 80 mV von einer Phase zur nächsten mit höherem Eisengehalt im bekannten Zweistoffsystem. Die Kennzeichnung der Phasen durch die Ruhepotentiale ist insofern schwierig, als die Einstellung langsam und unsicher erfolgt. Besser bestimmt ist hingegen die Einstellung der polarisierten Potentiale infolge der aufgezwungenen elektrochemischen Reaktion der Oberflächen. Die Spanne der mit 50 mA anodisch polarisierten Potentiale des Reinzinks und des Eisens ist größer, umfaßt etwa 600 mV gegenüber 400 mV der Ruhepotentiale und erstreckt sich zwischen  $-730$  mV und  $-150$  mV bezogen auf die Wasserstoffelektrode. Die Potentiale der Legierungsphasen  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\delta_1$  und  $\Gamma$  liegen in diesen erweiterten Grenzen und zeichnen sich dementsprechend auch durch höhere Potentialsprünge zwischen den Phasen oder Phasemischungen ab. Es ergeben sich für die Phasen ungefähr folgende Potentiallagen als Elektrodenpotentiale bezogen auf die Wasserstoffelektrode:

Eta	— 730 mV
Zeta	— 600 mV
Palisade	— 550 mV
Delta <sub>1</sub> , kompakt	— 500 bis — 450 mV
Delta <sub>1</sub> + Großgamma ab	— 400 mV
bis	— 180 mV
Großgamma	etwa — 200 mV
Eisen	— 180 mV bis — 120 mV

Bei den Überzügen mit deutlich ausgebildeten, höher eisenhaltigen Schichten (Galvannealing und Sherardisieren) wird bei der anodischen Polarisation selbst in der chlorionen-

haltigen Lösung nach J. C. Britton eine Passivierung beobachtet besonders bei waagrecht angeordneten Proben (Wirkung als geschützte Elektrode). Bei senkrecht angeordneten Proben und bei den Proben der feuerverzinkten Überzüge tritt eine Passivierung nicht ein. Bei feuerverzinkten Überzügen wird nur dann eine Passivierung beobachtet, wenn eine Schicht von Korrosionsprodukten aufgewachsen ist, z. B. bei Fällen stärkeren Angriffs durch gechlortes Leitungswasser oder bei Warmwasser.

Die stromäquivalente Auflösung der einzelnen Schichten ist gewährleistet, wie sich aus dem Vergleich mit den metallographisch bestimmten Schichtdicken ergibt. Für dünnere Überzüge von wenigen  $\mu$  Dicke, wie sie in Form der abgestreiften Überzüge bei Drähten vorliegen, ist die elektrochemische Bestimmung sicherer als die metallographische, und es besteht Übereinstimmung mit den Werten der Schichtdickenbestimmung nach dem chemischen Ablösungsverfahren. Die bekannten Mängel der Preece-Probe treten nicht auf. Der Vorzug des elektrochemischen Verfahrens ist die Bestimmung der Dicke der Einzelschichten und Erkennung ihrer Struktur. Auch bei durch Diffusionsverfahren, wie Galvannealing und Sherardisieren, hergestellten Schichten lassen sich diese kennzeichnen und die Schichten einzeln bestimmen.

Die streuende  $\zeta$ -Phase zeichnet sich durch einen allmählichen Übergang im Potential bis zur Grenze der kompakten Ausbildung ab, da dieser Teil der Schicht zweiphasig mit abnehmendem Anteil der unedleren Phase ausgebildet ist. Nach dem metallographischen Bild und aus dem Potential in den Grenzen von — 550 bis — 500 mV für die Palisadenschicht als  $\delta_1$ -Phase mit einer Struktur ist auch hier die Mitwirkung einer zweiten Phase mit unedlerem Potential anzunehmen, die zur Grenze der kompakten Ausbildung bei einem Potential von — 500 mV hin abnimmt. Für die Eisengehalte der  $\delta_1$ -Phase zwischen ihren Grenzen von 7 und 11,5 % Fe ist eine Abhängigkeit von der Eisenkonzentration zwischen etwa — 500 bis — 450 mV anzunehmen. Ähnliche Übergänge des Potentials sind an den Grenzen der kompakten  $\delta_1$ - zur  $\Gamma$ -Phase zu erwarten.

### Zusammenfassung

Den einzelnen Schichten von Zinküberzügen kommen bei der anodischen Polarisierung mit zunehmenden Eisengehalten edlere Potentiale zu. Durch elektrochemische Ablösung des Zinküberzuges unter Verfolgung der Zeitpotentialkurve ist eine Schichtdickenbestimmung möglich mit einer Genauigkeit, die an die metallographische Bestimmung heranreicht und die Mängel der Preece-Probe vermeidet.

Das Verfahren ist besonders geeignet für die Bestimmung dünner, abgestreifter Überzüge auf Drähten. Ein Erkennen der Art des vorliegenden Verzinkungsverfahrens ist ebenfalls möglich.

\* \* \*

An den Bericht schloß sich folgende Erörterung an.

Dietrich Horstmann, Düsseldorf: Aus den gezeigten Potential-Zeitkurven geht hervor, daß sich die Gesamtdicke des Zinküberzuges mit diesem elektrochemischen Verfahren sehr gut bestimmen läßt, da das Ende der Zinkauflösung aus diesen Kurven eindeutig abzulesen ist. Der sich aus dem sehr unterschiedlichen Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten ergebende verschiedenartige Potentialverlauf während der Ablösung dürfte aber

eine eindeutige Bestimmung der Schichtdicke der einzelnen Legierungsschichten sehr erschweren. Um aus den Potential-Zeitkurven Rückschlüsse auf den Aufbau der Legierungsschichten ziehen zu können, wird man vorher sehr viel Erfahrungen sammeln müssen. Auffallend ist, daß im allgemeinen nur ein Potential-sprung in den Potential-Zeitkurven zu beobachten ist, und zwar beim Übergang von der  $\eta$ - zur  $\zeta$ -Schicht, während der Übergang von der  $\zeta$ - zur  $\delta_1$ -Schicht im allgemeinen nicht besonders deutlich in Erscheinung tritt. Weiterhin fällt der starke Potentialanstieg in der  $\delta_1$ -Schicht auf. Eigene Versuche zur Isolierung von Hartzinkkristallen aus Zink haben gezeigt, daß sich die Eisen-Zink-Verbindungen bei anodischer Auflösung zersetzen, wobei sich aber die  $\delta_1$ -Phase besonders stark zersetzt. Daher muß angenommen werden, daß der starke Potentialanstieg in der  $\delta_1$ -Schicht zum Teil auf eine solche Zersetzung zurückzuführen ist.

Joseph Hille, Ludwigshafen: Nach den Ausführungen von Herrn Katz darf man die abschwimmende Hartzinkschicht (Zetaphase) hinsichtlich Korrosionsfestigkeit wohl als das schwächste Glied in der Reihe der verschiedenen Eisen-Zink-Phasen ansprechen. Dazu gibt es eine Parallele im mechanischen Verhalten der Eisen-Zink-Zwischenschichten. Nach unseren Erfahrungen über die Biegefähigkeit von Zinküberzügen, insbesondere bei Drähten, ist das Vorhandensein der abschwimmenden Hartzinkschicht, besonders bei grobkristallinem Habitus, vorzüglich verantwortlich für die Biegefähigkeit der Zinküberzüge. Die groben Kristallite der Zetaphase üben nämlich beim Biegen auf die darüberliegende Reinzinkschicht eine Kerbwirkung aus, die den Reinzinküberzug zum Platzen bringt. Für die Anwendungstechnik der Flußmittel ist es von Interesse, zu wissen, daß man die abschwimmende Hartzinkschicht außer durch sorgfältiges Spülen der gebeizten eisernen Gegenstände mit frischem Wasser weitgehend dadurch günstig beeinflussen und unterbinden kann, daß man einen Fluß mit nur mäßiger chemischer Beizwirkung, d. h. mäßigem Salmiakgehalt, wählt und die gebeizten und gespülten Gegenstände mit Sorgfalt einer zinkoxydalkalisch gehaltenen wässrigen Flußmittellösung unterwirft. Beim Arbeiten nach dem Trockenverzinkungsverfahren sollte man das Auftrocknen des Flußmittels schnell und im optimalen Temperaturbereich vornehmen, damit durch die unvermeidlichen Zinkhydroxysäuren während des Trockenprozesses nicht erneut Eisensalze gebildet werden. Eine richtige Flußmittelführung vermag also die Qualität der Zinküberzüge wesentlich zu verbessern, was sowohl den Korrosionswiderstand als auch die Biegefähigkeit betrifft.

Kurt Lewus, Gelsenkirchen: Ich glaube, daß die Ausführungen von Herrn Katz uns genügend Anhaltspunkte gegeben haben, um in der Praxis mit einem verhältnismäßig einfachen Verfahren die Verzinkung in ihrem Gefüge recht genau zu überprüfen.

Man kann aber auch mit Hilfe eines Gerätes, das Professor Bablik entwickelt hat, Ähnliches erreichen. Dieses Gerät mißt die Wasserstoffentwicklung, die beim Ablösen einer abgegrenzten Zinkschicht mittels Salzsäure erzeugt wird.

Stellt man die Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dar, so erhält man etwa die folgende Kurve:



Die Kurve besteht im Prinzip aus mehreren verschieden geneigten Geraden, die anzeigen, daß die Wasserstoffentwicklung bei den einzelnen Zink-Eisen-Strukturen von unterschiedlicher Intensität ist. Im vorliegenden Diagramm sehen wir links unten bei der Reinzinkschicht die stärkste Wasserstoffentwicklung. Die Intensität der Wasserstoffentwicklung ist bei den am stärksten mit Eisen angereicherten Phasen naturgemäß am niedrigsten.

Mit dem handlichen Gerät von Herrn Bablik können wir also auf verhältnismäßig einfache Weise eine übersichtliche Strukturuntersuchung an Gegenständen ausführen, die wegen ihres Umfangs oder Gewichtes an die Werkstatt gebunden sind.