

## Korrosionserscheinungen an Zinkplatten.

Von

F. MYLIUS und R. FUNK.

(Mitteilung aus der Physik.-techn. Reichsanstalt.)

Während die Auflösbarkeit von Zink in Säuren durch zahlreiche Beobachtungen quantitativ verfolgt worden ist, bedürfen die mit dem Lösungsvorgange verbundenen Korrosionserscheinungen des Metalls noch eines genaueren Studiums. Man weiß, daß bei der Korrosion von Anoden aus unreinem Zink die darin vorhandenen Krystalle des reinen Metalls aufgelöst werden, während die dazwischen gelagerten Verunreinigungen als ein krystallischer lockerer Schwamm zurückbleiben. Das der Anode anhaftende Blei resp. Cadmium ist immer zinkhaltig. Auch für den Fall, daß das anodische Metall sehr rein ist, tritt bei der Elektrolyse eine tiefe Korrosion ein, indem die Lamellen des reinen Zinks zuerst verschwinden, die dazwischen befindlichen Blättchen aus unreinem Zink aber erhalten bleiben.<sup>1</sup> In jedem Falle nimmt also die Oberflächenschicht der Anode eine poröse Beschaffenheit an.

Bisweilen zeigt sich aber die Korrosion der Metallanoden in einer anderen Form, welche bisher noch wenig Beachtung gefunden hat.

I. Wird als Anode in Zinksulfatlösung eine in Formsand frisch gegossene Zinkplatte benutzt, so bemerkt man zu Anfang der Elektrolyse kaum einen Angriff, auch wenn schon reichliche Mengen von Zink an der Kathode gefällt worden sind. Bei tagelang fortgesetzter Elektrolyse (Stromdichte 1 Amp.-qdm) zeigt es sich, daß die Oberflächenschicht an einzelnen Punkten durchbrochen und von dort aus unterfressen worden ist, so daß man sie mit einer Nadel

---

<sup>1</sup> MYLIUS und FROMM, *Diese Zeitschr.* (1895) 9, 163. Der Gehalt dieser stehenbleibenden Blättchen an fremden Metallen beträgt bisweilen weniger als 0.1 %; auch Sauerstoff könnte als Verunreinigung in Betracht kommen.

durchstechen und mit einer Bürste zum größten Teil entfernen kann. Die jenseits dieser Schicht entstandenen Hohlräume vertiefen sich bei fortschreitender Elektrolyse mehr und mehr, sie sind aber durch einzelne stehengebliebene Säulen unterbrochen, welche die Oberflächenschicht tragen. Die letztere schwankt beträchtlich in der Dicke, welche 0.02 — 0.2 mm betragen kann.

Es ist bemerkenswert, daß diese Erscheinung sowohl bei reinem als bei unreinem Zink beobachtet wird, und daß sich auch das Cadmium dem Zink völlig gleich verhält.

Ist die Metallplatte nicht direkt der Elektrolyse, sondern der chemischen Auflösung durch verdünnte Säuren ausgesetzt, so verläuft der Vorgang ebenfalls in der beschriebenen Weise.<sup>1</sup>

Die fragliche Erscheinung unterbleibt völlig, wenn man die Metallplatten gut mit Alkohol abgespült hat; sie wird also augenscheinlich durch fremde Stoffe hervorgerufen, welche, aus der Form an die Gußstücke gelangt, denselben äußerlich anhaften, und welche in Alkohol löslich sind. Genauere Beobachtungen zeigten, daß die Gußplatten ursprünglich durch Wasser oder die Sulfatlösung schwer benetzbar waren.

Dementsprechend zeigen Metallplatten, welche man absichtlich mit einer äußerst dünnen Schicht von Fett, Paraffin, Terpentinöl oder ähnlichen Stoffen überzogen hat, die beschriebene Erscheinung in besonders ausgesprochenem Grade; die Absonderung der Oberflächenschicht unterbleibt aber, wenn man die Platte mit einer dünnen Haut von fester Substanz, z. B. von Schellack, versieht.

Daß eine Fettschicht geeignet ist, ein darunter befindliches Metall vor der Auflösung zu schützen, kann Niemanden befremden; auffallend ist aber, daß dieser Schutz die Erhaltung einer dünnen Metallschicht bewirkt, welche doch zuerst durch die Wirkung des Stromes aufgelöst werden sollte, falls überhaupt eine Durchbrechung der Fettschicht erfolgt.<sup>2</sup>

Wir haben die Überzeugung gewonnen, daß neben der schützenden Wirkung des Fettes noch eine andere Ursache hier wirksam ist, welche näherer Erforschung bedarf. In den meisten Fällen enthält die abgesonderte Oberflächenschicht die strukturlose „Gußhaut“, welche an den in kalte Formen gegossenen Zink- oder Cadmiumplatten niemals fehlt.

---

<sup>1</sup> Die im Handel befindlichen gegossenen Zinkstangen zeigen die Erscheinung bisweilen sehr deutlich.

<sup>2</sup> Vergl. MYLIUS und FROMM, *Wied. Ann.* 51, 593.

II. Eine Korrosionsform, welche der bei schwer benetzbaren Gufsstücken beobachteten ganz ähnlich ist, zeigt sich häufig bei dem technischen Zinkblech.

Auch hier bleibt bei dem anodischen Angriff desselben in Zinksulfatlösung eine dünne Oberflächenschicht erhalten; sie wird völlig unterfressen und blättert bei fortschreitender Elektrolyse von der Hauptmasse des Bleches ab.

Dieselbe Erscheinung, welche hier bei dem technischen Zinkblech beobachtet wurde, zeigt sich auch bei gewalzten Blechen aus anderen Metallen; in sehr ausgesprochener Weise z. B. bei dem Silberblech. Wie bei dem Zink leitet sich hier die Korrosion dadurch ein, daß eine dünne Oberflächenschicht an einzelnen Punkten durchbrochen wird; von dort aus findet die Unterwühlung dieser Schicht statt, welche endlich zu einem Abblättern derselben führt.

Im Gegensatz zu dem im ersten Abschnitt erläuterten Falle tritt bei den gewalzten Metallblechen die Erscheinung auch auf, wenn sie mit Alkohol sorgfältig abgespült, also durch die wässerige Lösung völlig benetzbar sind.

Da bei der Elektrolyse konzentrierte Lösungen und geringe Stromdichten (höchstens 1 Amp.-qdm) in Anwendung kamen, so wird man nicht zweifeln dürfen, daß der Unterschied in der Angreifbarkeit hier auf das Material selbst zurückzuführen ist, welches sich nahe der Oberfläche anders verhält, als in den inneren Schichten.

Während wir der Erscheinung bei dem Silberblech noch nicht näher getreten sind, haben wir mit dem Zink einige orientierende Versuche gemacht, um das Wesen des auffälligen Vorganges kennen zu lernen. Dieselben sind in der folgenden Tabelle (S. 154) zusammengestellt.

Aus der Zusammenstellung der Beobachtungen geht zunächst hervor, daß die Absonderung der Oberflächenschichten in auffallender Weise nur eintritt an gewalzten Blechen, welche aus bleihaltigem Zink bestehen, während sie an solchen aus reinem Zink kaum bemerkbar ist.

Es wäre nicht undenkbar, daß durch den Walzprozeß eine räumliche Verschiebung der Bestandteile herbeigeführt würde etwa in der Art, daß die Oberflächenschicht des Bleches stärker bleihaltig würde als die inneren Schichten; für diesen Fall würde die Entstehung einer schwer angreifbaren Schicht verständlich sein.

No.	Versuch	Reines Zink	Technisches Zink
1	Zinkblech elektrolytisch korrodiert	Nichts Auffälliges bemerkbar	Unterfressen einer dünnen zusammenhängend. Oberflächenschicht
2	Gegossene Zinkplatte elektrolytisch korrodiert: a. nach langsamer Abkühlung b. nach schneller Abkühlung	Sogleich Auftreten der Krystallfiguren Desgleichen	Sogleich Auftreten der Krystallfiguren Die Oberfläche bleibt strukturlos; später Auftreten der Krystallzeichnung
3	Gegossene Zinkplatte, langsam abgekühlt, unter Alkohol stark mit einem Porzellanwerkzeug gerieben, dann elektrolytisch korrodiert	Die Oberfläche wird matt, ein Unterfressen findet nicht statt	Die Oberfläche bleibt glänzend; es findet ein deutliches Unterfressen einer etwa 0.02 mm dicken Schicht statt
4	Gegossener Zinkblock, unter Alkoholspülung zersägt, dann elektrolytisch korrodiert	Die gesägte Fläche ist matt ohne besondere Erscheinung	Unterfressen der bearbeiteten Schicht

Die Firma JACOB RAVENÉ SÖHNE hatte die Güte, auf Anregung der Reichsanstalt in der Schlesischen Zinkhütte Versuche nach dieser Richtung anstellen zu lassen; es hat sich dabei ergeben, daß eine solche Wanderung des Bleies bei dem Walzprozesse nicht stattfindet; ebenso geht aus einer seitens der Königlichen Münze der Reichsanstalt übersandten wertvollen Auskunft hervor, daß eine derartige Trennung der Bestandteile bei dem Prägen und Walzen von Metallen noch niemals beobachtet worden ist. Auch wir haben uns durch sorgfältige Analysen die Überzeugung verschafft, daß ein Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung bei den einzelnen Schichten von Zinkblech nicht existiert.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Anfangs glaubten wir einen solchen feststellen zu können; wir sind aber irregeführt worden durch eine Spur Kupfer und andere Verunreinigungen, welche das Zink an der Oberfläche aus dem Walzapparat aufgenommen hatte. Die bei der Analyse gefundene kleine Differenz im Bleigehalt erklärt sich durch Versuchsfehler.

So ergab z. B. ein technisches 1 mm dickes Zinkblech:

Innere Schicht	Äußere 0.05 mm dicke Schicht
Blei . . . 1.00 %	Blei . . . 0.94 %
Cadmium . 0.05 %	Cadmium . 0.06 %
Eisen . . . 0.05 %	Eisen . . . 0.08 %

Eine Änderung der prozentischen Zusammensetzung kann daher nicht die Ursache der geschilderten Korrosionserscheinung sein.

Unsere Versuche ergeben weiter, daß die fragliche Korrosionserscheinung nicht auf das gewalzte Blech beschränkt ist, sondern daß man sie auch an gegossenen langsam erstarrten Zinkplatten beobachten kann, deren mechanische Bearbeitung sich nur auf die Oberflächenschicht erstreckt hat. Aber auch hier zeigt sich die Erscheinung nur in dem Falle, daß das Zink bleihaltig ist. Während bei dem Walzen des Metalls nach der gewöhnlichen Art wohl ein Eindringen von Fett und dergl. in die Metallmasse möglich ist, war dies bei unseren Versuchen ausgeschlossen, da die mechanische Bearbeitung unter fortwährender Alkoholspülung geschah. Die hier besprochene Erscheinung muß daher hinsichtlich ihrer Ursachen von der im ersten Abschnitt erwähnten scharf unterschieden werden.

Da auch bei dem Walzprozeß die Metalle nahe der Oberfläche am meisten der Durchleuchtung ausgesetzt sind, so scheint die mechanische Bearbeitung eine ausreichende Ursache für die fragliche Korrosionsform zu sein.

Wodurch die Schwerangreifbarkeit der mechanisch bearbeiteten Schicht hervorgerufen wird, ist aus unseren Versuchen nicht erkennbar; die Veränderungen, welche das gegossene Zink durch den mechanischen Prozeß erfährt, können mannigfacher Natur sein; die Thatsache aber, daß die beobachteten Erscheinungen nur an unreinem, bleihaltigem Zink beobachtet werden, scheint darauf hinzuweisen, daß hier die durch die Bearbeitung hervorgerufene nähere Vermischung der Bestandteile wesentlich in Betracht kommt.

Bleihaltiges Zink gehört zu denjenigen Legierungen, welche das mittlere elektrische Leitvermögen der in ihnen enthaltenen Volumina ihrer Bestandteile besitzen. MATTHIESSEN<sup>1</sup> schloß hieraus, daß in

<sup>1</sup> MATTHIESSEN und HOLZMANN, *Pogg. Ann.* (1860) **110**, 190.

diesen Legierungen die Bestandteile unverbunden nebeneinander existieren. Für das langsam abgekühlte gegossene technische Zink ist dies nach zahlreichen neueren Beobachtungen eine Tatsache. Krystalle aus reinem Zink befinden sich darin von den Verunreinigungen räumlich getrennt auch dann, wenn der Bleigehalt des Metalls weniger beträgt als 0.03 %.<sup>1</sup> Die mechanische Bearbeitung unreinen Zinks kann daher dahin wirken, die grobe Mischung feiner, mehr homogen zu machen. Es würde hier eine ähnliche Wirkung erzielt werden wie bei der plötzlichen Abkühlung des geschmolzenen Metalls, bei welcher die Bestandteile nicht Zeit haben, sich in groben Krystallen abzusondern. Für das schnell abgekühlte Zink ist thatsächlich durch Untersuchungen von BOLLEY<sup>2</sup> und von RAMMELSBURG<sup>3</sup> festgestellt worden, daß es sich in Säuren wesentlich langsamer löst als nach langsamer Erstarrung. Sowohl hier wie nach der mechanischen Bearbeitung erscheint also die Korrosionsfähigkeit des Metalls durch innige Vermischung der Bestandteile vermindert.

#### **Ergebnis.**

1. Gegossene Zink- und Cadmium-Anoden erfahren unter dem Einfluß anhaftender Öle eine Korrosion, bei welcher die Oberflächenschicht dem elektrolytischen Angriff entzogen und als solche abgesondert wird.
2. Gewalzte Metallbleche erleiden eine ähnliche Korrosion, welche aber mit der Wirkung fettartiger Substanzen nichts zu thun hat.
3. Für bleihaltiges Zink wird die Korrosionsfähigkeit durch plötzliche Abkühlung bei dem Guß und ebenso durch mechanische Bearbeitung wesentlich gehemmt. Der letztere Einfluß kann zur Bildung unterfressener Oberflächenschichten führen.
4. Für die Korrosionsfähigkeit des reinen Zinks ist die mechanische Bearbeitung von geringem Einfluß.

---

<sup>1</sup> MYLIUS und FROMM, *Diese Zeitschr.* 9, 144.

<sup>2</sup> BOLLEY, *Lieb. Ann.* 95, 294.

<sup>3</sup> RAMMELSBURG, *Berl. Akad. Ber.* 1880, 225.

*Charlottenburg, 1. Juli 1896.*