

Erdnetze aus verzinktem Kupferband = Réseaux de mise à terre en rubans de cuivre zingué

Autor(en): **Brunold, Armin**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Technische Mitteilungen / Schweizerische Post-, Telefon- und
Telegraphenbetriebe = Bulletin technique / Entreprise des postes,
téléphones et télégraphes suisses = Bollettino tecnico / Azienda
delle poste, dei telefoni e dei telegrafi svizzeri**

Band (Jahr): **52 (1974)**

Heft 10

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-874777>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Erdnetze aus verzinktem Kupferband

Réseaux de mise à terre en rubans de cuivre zingué

Armin BRUNOLD, Bern

621.316.99.620.193.7:620.197,67:669.586.5

Zusammenfassung. Grössere Erdnetze haben sich immer wieder als gefährliche Korrosionsverursacher an erdverlegten Leitungen aus unedleren Metallen (Wasserleitungen, Bleimantelkabel usw.) erwiesen. Diese nachteilige Eigenschaft des Kupfers ist auf das hohe Gleichgewichtspotential im Kontakt mit der Bodenfeuchtigkeit zurückzuführen. Durch Verzinken der blanken Kupferoberfläche soll nun bezweckt werden, die grossen Potentialdifferenzen zwischen Kupfererdmern und mitverbundenen Leitungen auszugleichen. Weil man bisher keine Veranlassung hatte, das an sich korrosionsbeständige Kupfer zu verzinken, mussten wir das Verhalten von Kupfer in der Zinkschmelze zuerst untersuchen, bevor ein praktisches Verfahren zur Verzinkung von Kupfererdband entwickelt werden konnte. Die dazu durchgeführten Untersuchungen und Betriebsversuche werden besprochen.

Résumé. Les grands réseaux de terre se sont toujours révélés être de dangereux générateurs de la corrosion de conduites en métaux moins nobles enterrées (conduites d'eau, câbles sous gaine de plomb, etc.). Cette propriété préjudiciable du cuivre est due au potentiel d'équilibre élevé au contact de l'humidité du sol. En zinguant la surface nue du cuivre, on vise à compenser les grandes différences de potentiel entre les dispositifs de mise à la terre en cuivre et les lignes qui y sont reliées. Etant donné que, jusqu'ici, il n'y avait pas de raison de zinguer le cuivre en soi résistant à la corrosion, il a fallu tout d'abord étudier son comportement dans le bain de zinc fondu, avant de pouvoir mettre au point une méthode pratique de zingage du ruban de terre en cuivre. Les analyses faites à ce sujet et les essais en service sont exposés dans le présent article.

Reti di messa a terra di nastri di rame zincato

Riassunto. Reti di messa a terra di una certa importanza si sono rivelate a più riprese quali pericolose fonti di corrosione alle linee posate sotto terra provviste di manti di metallo meno pregiato (condutture d'acqua, guaine di piombo di cavi). Questa qualità negativa del rame a contatto con l'umidità del suolo è dovuta a un alto potenziale dello stato di equilibrio. La zincatura della superficie nuda del rame ha lo scopo di compensare la grande differenza di potenziale tra le messe a terra di rame e le condutture che vi sono allacciate. Siccome finora non v'era motivo di zincare il rame, molto resistente alla corrosione, si dovette anzitutto analizzare il comportamento del rame nel zinco fuso, prima di poter sviluppare un procedimento di zincatura dei nastri di rame. Si discutono gli esami compiuti e le prove d'esercizio eseguite.

1. Problemstellung

Seit jeher verwendet man kupferne, in den Boden eingegrabene Platten, Bänder und Drähte, um elektrische Anlagen zu erden. Die gute elektrische Leitfähigkeit, die aussergewöhnliche Duktilität mit der damit verbundenen leichten Verformbarkeit, der hohe Schmelzpunkt und vor allem die sehr gute Korrosionsbeständigkeit haben das Kupfer zum wohl meist verwendeten Material bei der Herstellung von Erdnetzen werden lassen. Was die Korrosionsbeständigkeit anbelangt, ist diese so gut, dass man bei stärkeren Querschnitten ($>5 \text{ mm}^2$) damit rechnen kann, dass in natürlichen Böden ein Unterbruch infolge Korrosion über Jahrzehnte hinaus nicht eintreten wird. Wichtig ist dabei auch der Umstand, dass Kupferleiter normalerweise keine gut isolierenden Deckschichten ausbilden, so dass der Übergangswiderstand mehr oder weniger konstant bleibt.

Diesen unbestrittenen Vorteilen des Kupfers als Erdmaterial steht allerdings ein gewichtiger Nachteil gegenüber. Er besteht im hohen Gleichgewichtspotential des Kupfers im Kontakt mit der Bodenfeuchtigkeit. Über die Bedeutung solcher Gleichgewichtspotentiale wurde in [1] ausführlich berichtet, weshalb wir uns darauf beschränken, die damit zusammenhängende nachteilige Wirkung des Kupfers festzuhalten. Kupfererdbnetze bewirken nämlich an allen erdverlegten Konstruktionen aus unedleren Metallen, wie Eisen, Zink oder Blei, Korrosionsschäden, sofern an irgendeiner oder mehreren Stellen metallische Kontakte zwischen Kupfer und unedlerem Metall vorhanden sind. Ist dies der Fall, so bilden nämlich Kupfernetz und beispielsweise ein System galvanisierter Rohrleitungen zusammen mit dem durchfeuchteten Boden eine Batterie, bei der der Strom vom Kupfer ins Rohrleitungssystem fliesst, von diesem in den Boden austritt und vom Kupfernetz wieder aus dem Untergrund aufgenommen wird. Beim Austritt des

1. Exposé du problème

Pour mettre à terre les installations électriques, on utilise depuis toujours des plaques, des rubans ou des fils de cuivre posés dans le sol. La bonne conductivité électrique, la ductilité extraordinaire permettant d'obtenir facilement la forme voulue, le point de fusion élevé et, avant tout, l'excellente résistance à la corrosion sont les propriétés qui font du cuivre le matériau le plus utilisé pour la constitution de réseaux de mise à terre. La résistance à la corrosion est telle que, pour des sections d'une certaine importance ($>5 \text{ mm}^2$), il n'y a pas lieu, pendant plusieurs décennies, de s'attendre à des interruptions dues à la corrosion pour les installations enfouies en sol naturel. Un autre facteur important réside dans le fait que, normalement, aucune couche isolante ne se forme à la surface du cuivre, si bien que la résistance électrique de passage à la terre reste plus ou moins constante.

A ces avantages certains, il y a lieu d'opposer un inconvénient important. Il s'agit du potentiel d'équilibre élevé du cuivre en contact avec l'humidité du sol. L'importance de ces potentiels d'équilibre ayant été traitée dans [1], nous nous bornerons à examiner les effets néfastes qui en découlent. Les réseaux de mise à terre en cuivre entraînent la corrosion de toutes les constructions en métaux moins nobles, tels que le fer, le zinc ou le plomb, qui sont enfouies dans le sol, dès que des contacts métalliques entre le cuivre et le métal moins noble se produisent en un ou en plusieurs endroits. En pareil cas, le réseau de cuivre et un système de conduites tubulaires galvanisées forment, avec l'humidité du sol, un élément galvanique, dans lequel le courant s'écoule du cuivre dans le système de conduites, puis de celui-ci dans le sol, pour être réabsorbé ensuite par le réseau de cuivre. Une quantité de métal proportionnelle aux charges échangées passe dans

Stromes vom Metall in den Elektrolyten – das ist in unserm Beispiel an der Oberfläche der galvanisierten Rohre – wird eine der ausgetauschten Ladung proportionale Menge Metall aufgelöst. Ob die vom Kupfernetz bewirkte Korrosion ein gefährliches Ausmass annimmt, hängt davon ab, wie gross die Stromdichte an den Übergangsstellen der metallischen zur elektrolytischen Stromleitung ist. Massgeblich sind dabei die verschiedensten Faktoren wie

- Grösse der Differenz der Gleichgewichtspotentiale zwischen Kupfer und gefährdetem Metall
- Art der Übergangsstellen metallische Leitung–Elektrolytleitung (Poren innerhalb allfälliger Isolationsschichten oder grossflächiger Stromübergang an nicht isolierten Metalloberflächen)
- Leitfähigkeit des Untergrundes
- Polarisierbarkeit der Materialien
- Deckschichtbildung

Die Verhältnisse sind jedenfalls sehr komplex. In der Praxis haben sich aber grössere Kupfererddetze immer wieder als gefährliche Korrosionsverursacher erwiesen.

Es stellte sich darum die Frage, ob es nicht möglich wäre, ein neues Erdermaterial zu finden, in dem die vorteilhaften Eigenschaften des Kupfers mit einem niedrigen, den mitverbundenen Anlagen (Wasserleitungen, Kabel usw.) ähnlichen Gleichgewichtspotential gekoppelt sind. Theoretisch bietet sich dazu eine einfache Lösung an, indem anstelle von blankem Kupfer oberflächenverzinktes Kupferband verlegt wird. Gegenüber dem Elektrolyten (Bodenfeuchtigkeit) stellt sich dann nicht mehr das hohe Kupferpotential, sondern das niedrigere Zinkpotential ein. Um eindeutig klarzustellen, was mit der Verzinkung der Kupferbänder bezweckt werden soll, müssen wir auf die Wirkung der Zinkschicht noch näher eingehen.

Im Gegensatz zum vorliegenden Problem dient eine Verzinkung normalerweise als Rostschuttschicht für Eisenkonstruktionen, die der Freiluftbewitterung ausgesetzt sind. Zink ist zwar an sich ein derart unedles Metall, dass es in den meisten Bodenwässern rasch angegriffen und gelöst wird. Verschiedene Gründe bewirken jedoch erstaunlich gute Korrosionsschutzeigenschaften von Zinküberzügen. In erster Linie ist dies auf die sich sofort nach der Verzinkung bildenden kompakten und schwer wasserlöslichen Deckschichten aus basischen Zinkcarbonaten zurückzuführen. Wichtig ist auch der Umstand, dass bei der Verzinkung von Eisen in der Zinkschmelze (Feuerverzinkung) sich nicht einfach ein Überzug erstarrten Zinks bildet, sondern verschiedene intermetallische Verbindungen, sogenannte Legierungsschichten, entstehen, deren Korrosionsbeständigkeit wesentlich besser ist als jene der äussersten Reinzinkschicht. Für den Angriff durch Elektrolytlösungen (beispielsweise Bodenwasser) tritt schliesslich das stark elektronegative Gleichgewichtspotential des Zinks in Form der kathodischen Schutzwirkung günstig in Erscheinung. Dies hat zur Folge, dass das Grundmetall Eisen an Stellen, wo die Zinkschicht verletzt oder abgetragen ist, solange nicht wesentlich angegriffen wird, als in der Umgebung noch Zink vorhanden ist.

Vom Zinküberzug auf Kupfererdband erwarten wir nun allerdings eine andere Wirkung. Es geht, wie bereits erwähnt, nicht darum, das Grundmetall Kupfer vor Korrosion zu schützen, sondern der Korrosionsgefährdung, welche die Anwesenheit des Kupfers im Boden für die mitverbundenen Anlagen aus Stahl, Guss, Blei und Zink bedeutet, wirksam zu begegnen.

l'électrolyte au point de sortie du courant, c'est-à-dire, dans l'exemple pris, à la surface des conduites galvanisées. L'importance de la corrosion provoquée par le réseau de cuivre et les dangers qui en découlent, dépendent de l'intensité du courant au point de transition entre le métal et l'électrolyte. Cette intensité est fonction de divers facteurs, tels que:

- la différence de potentiel entre le cuivre et le métal exposé à la corrosion,
- le genre de transition du métal à l'électrolyte (pores dans une couche isolante éventuelle ou grande surface de passage à la superficie d'objets métalliques nus),
- la conductivité du sous-sol,
- la polarisabilité des matériaux en présence,
- la formation éventuelle de couches recouvrant les surfaces métalliques.

De toute façon, les conditions de corrosion sont très complexes. En pratique, les réseaux étendus de mise à terre en cuivre ont toujours été la cause de corrosions.

Il s'agissait donc de savoir s'il était possible de trouver un nouveau matériau de mise à terre réunissant les propriétés avantageuses du cuivre à un potentiel d'équilibre bas, du même ordre de grandeur que celui des installations reliées au réseau de terre (conduites d'eau, câbles, etc.). Une solution simple s'offre théoriquement par l'utilisation de rubans de cuivre zingué en lieu et place de cuivre nu. La différence de potentiel qui s'établit alors par rapport à l'électrolyte n'est plus le potentiel élevé du cuivre, mais celui plus bas du zinc. Afin de bien définir le but recherché avec le zingage des rubans de cuivre, il y a lieu d'examiner tout d'abord l'effet de la couche de zinc.

Normalement, le zingage sert de protection contre la rouille pour les constructions en fer exposées aux effets atmosphériques. Le zinc est à vrai dire un métal tellement peu noble qu'il est rapidement attaqué et passe en solution dans la plupart des eaux rencontrées en sous-sol. Et pourtant, les propriétés du zinc en ce qui concerne la protection contre la corrosion, sont étonnamment bonnes, pour différentes raisons. L'une d'elles est à rechercher premièrement dans la formation, immédiatement après le zingage, d'une couche, compacte et difficilement soluble dans l'eau, de carbonates de zinc basiques. Un autre point important réside dans le fait que, lors de l'immersion du fer dans le bain de zinc (zingage au feu), il ne se forme pas seulement une couche de zinc solidifié, mais différentes liaisons intermétalliques, conduisant à ce qu'on appelle des couches d'alliages. La résistance à la corrosion de ces dernières est notablement meilleure que celle des couches extérieures de zinc pur. En ce qui concerne l'attaque par les solutions électrolytiques (par exemple l'eau du sol), le potentiel d'équilibre fortement négatif du zinc a un effet favorable, sous forme de protection cathodique. Cela a pour conséquence que le métal de base, le fer, n'est pas fortement attaqué aux endroits où la couche protectrice de zinc est blessée ou a disparu, tant qu'il reste du zinc autour du point défectueux.

Avec le zingage des rubans de cuivre l'effet recherché est tout autre. Il ne s'agit pas de protéger le cuivre contre la corrosion, mais bien de diminuer les dangers de corrosion provoqués par le cuivre à l'égard d'autres installations en acier, en fonte, en plomb ou en zinc enfouies dans le sol.

Es ist anzunehmen und es hat sich durch unsere Untersuchung auch bestätigt, dass sich bei der Verzinkung von Kupferband, ähnlich wie beim Eisen, intermetallische Verbindungen bilden, so dass sich vom Kupferuntergrund her immer zinkreichere Schichten aufbauen bis zu einer äussersten mehr oder weniger reinen Zinküberdeckung. Verlegt man also ein verzinktes Kupferband in den Boden, so reagiert dieses zunächst wie ein Zinkstab, weil die äussersten Bezirke der Verzinkung praktisch aus Reinzink bestehen. Ist nun das Band mit einem Bleikabel verbunden, so stellt es den negativen Pol des Elementes Blei-Bodenelektrolyt-Zink dar, das Zink wird abgebaut. Dadurch werden aber kupferhaltige Schichten freigelegt, und die «Batteriespannung» wird kleiner. Die Korrosionsreaktionen werden schwächer und kommen schliesslich zum Stillstand, sobald die Potentiale des verzinkten Kupferbandes und der mitverbundenen Anlagen gleich sind. Sind also in der Verzinkungsschicht alle Übergänge vom reinen Kupfer bis zum annähernd reinen Zink vorhanden, so wird sich in jedem Fall eine Gleichgewichtssituation einstellen, in der sich das verzinkte Kupfererdband gegenüber den mitverbundenen Konstruktionen neutral verhält.

Zur Verwirklichung dieser theoretischen Überlegungen müssen verschiedene praktische Probleme studiert und gelöst werden. Im einzelnen gilt es nachstehende Fragen abzuklären

- Wie verhält sich Kupfer beim Tauchen in der Zinkschmelze?
- Inwieweit und wodurch kann die Zinkauflage beeinflusst werden?
- Kann die Verzinkung grösserer Mengen Kupferbandes in das Fabrikationsprogramm eines bestehenden Verzinkerbetriebes integriert werden?

Daraus ergibt sich, dass neben Laboruntersuchungen auch Fabrikationsversuche durchgeführt werden müssen.

2. Laborversuche zur Klärung des Verhaltens von Kupfer in der Zinkschmelze

2.1 Theoretische Voraussetzungen

Werden zwei oder mehrere reine Metalle zusammenschmolzen und die Schmelze zum Erstarren gebracht, so erhält man Metallverbindungen, deren Eigenschaften meist wesentlich von jenen der Ausgangsmetalle abweichen. Je nach Anzahl beteiligter Reinelemente spricht man von binären, ternären oder quaternären Legierungen. In unserem Fall haben wir es mit dem binären System Kupfer-Zink zu tun. Beim Erstarren einer flüssigen Zweistofflegierung treten je nach Art der Legierungskomponenten verschiedenartige feste Gefügebestandteile auf, so dass man eine weitere Unterteilung der Legierungen kennt, die sich auf die Zahl fester Gefügebestandteile bezieht. So unterscheidet man Legierungen vom Typus I, II, III, IV usw. Dies bedeutet, dass sich zum Beispiel beim Typ II aus der flüssigen Legierung beim Erstarren zwei verschiedene Kristallarten ausscheiden, beim Typ III bilden sich drei Kristallarten usw. Das binäre System Kupfer-Zink gehört zum Typus V mit mindestens fünf festen Phasen. Dementsprechend kompliziert sieht darum auch das Zustandsdiagramm dieser Legierung aus. Wie *Figur 1* zeigt, sind bei normaler Temperatur ausser den Kupfermischkristallen (α) mit bis zu 39 Gewichtsprozent Zink und auf der andern Seite den Zinkmisch-

Comme il fallait s'y attendre, et nos essais l'ont démontré, il se forme également des liaisons intermétalliques lors du zingage du cuivre, et l'on passe de la base de cuivre à des couches de plus en plus riches en zinc pour atteindre une couche extérieure de zinc plus ou moins pur. Lorsqu'un ruban de cuivre zingué est posé dans le sol, il réagit tout d'abord comme une tige de zinc, vu que les zones extérieures du zingage sont pratiquement constituées de zinc pur. Si ce ruban est relié à la gaine de plomb d'un câble, il représente le pôle négatif d'un élément plomb-électrolyte du sol-zinc et le zinc disparaît lentement en solution. Les couches à teneur en cuivre sont mises à jour et la «tension de batterie» diminue. Les réactions de corrosion s'affaiblissent jusqu'à être supprimées, dès que les potentiels du ruban de cuivre zingué et des installations qui lui sont reliées sont égaux. En tant que, dans la couche de protection tous les états, du cuivre pur au zinc pratiquement pur, se retrouvent, une situation d'équilibre s'établira dans chaque cas, pour laquelle le ruban de cuivre zingué se comportera comme un élément électriquement neutre à l'égard des constructions qui lui sont reliées.

Pour passer à la réalisation de ces considérations théoriques, différents problèmes pratiques doivent être étudiés et résolus. Il s'agit d'éclaircir, entre autres, les questions suivantes:

- Comment se comporte le cuivre lors de l'immersion dans le bain de zinc?
- Dans quelle mesure peut-on influencer la formation de la couche de zinc?
- Le traitement de grandes quantités de rubans de cuivre peut-il être intégré dans le programme de fabrication d'entreprises de zingage existantes?

Il résulte de ce qui précède qu'en plus d'essais de laboratoire il est également nécessaire de procéder à des essais de fabrication.

2. Essais de laboratoire en vue de déterminer le comportement du cuivre dans le bain de zingage

2.1 Principes théoriques

Lorsque deux ou plusieurs métaux purs sont fondus puis solidifiés, on obtient des composés métalliques dont les propriétés s'écartent le plus souvent notablement de celles des métaux de départ. Selon le nombre de métaux purs entrant dans la combinaison, on parle d'alliages binaires, ternaires ou quaternaires. Dans le cas qui nous occupe, nous avons un système binaire cuivre-zinc. Selon les métaux en présence à l'état liquide dans un alliage, différents composants apparaissent lors de la solidification de ce dernier. Il s'ensuit que les alliages peuvent être subdivisés en différents types correspondant au nombre de composants solides. On connaît les types I, II, III, IV, etc. Dans l'alliage de type II se forment deux genres de cristaux en cours de solidification, dans le type III, trois, etc. Le système binaire cuivre-zinc appartient au type V, avec au moins cinq phases solides. Le diagramme d'état de cet alliage en est d'autant plus compliqué. Comme l'indique la *figure 1*, on reconnaît, à température normale, les trois phases intermétalliques β' , γ et ϵ , en plus des cristaux mixtes de cuivre (α) comportant jusqu'à 39% en poids de cuivre et des cristaux mixtes de zinc (η) dont la teneur en zinc est de 1% en poids. La phase β' solidifie sous forme cubique centrée dans un rapport atomique 1:1 (CuZn). La phase γ est également

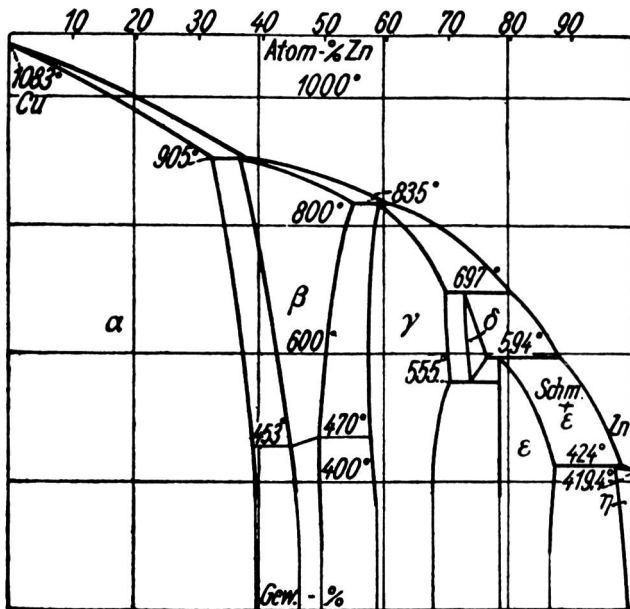


Fig. 1
Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Zink – Diagramme d'état du système cuivre-zinc

kristallen (η) mit etwa 1 Gewichtsprozent Kupfer die drei intermetallischen Phasen β' , γ und ε zu erkennen. Die β' -Formen kristallisieren im kubisch innenzentrierten Gittertypus in einem atomaren Verhältnis 1:1 (CuZn). Die γ -Form kristallisiert ebenfalls kubisch, aber mit abnormal grossen Elementarzellen im Atomverhältnis 5:8 (Cu₅Zn₈). In hexagonal dichtester Kugelpackung kristallisiert die ε -Phase im Verhältnis 1:3 (CuZn₃). Die β' -Form bildet sich im festen Zustand bei einer Umwandlungstemperatur zwischen 453°C und 470°C aus der in der Schmelze stabilen β -Phase. Aus dem Schmelzfluss scheidet sich ausserdem eine δ -Form aus, die hexagonal kristallisiert, jedoch bei 555°C wieder in die ε - und γ -Phasen zerfällt [2].

Praktische Bedeutung erlangt das binäre System Cu-Zn im Mengenverhältnis 40...90% Kupfer und 10...60% Zink unter dem Sammelnamen Messing. Wie aus dem Zustandsdiagramm ersichtlich ist, sind in diesem Mischungsverhältnis in festem Zustand nur die α - und β -Phasen möglich. Aufgrund dieser hier nur oberflächlich gestreiften komplexen Verhältnisse ist verständlich, wenn wir annehmen, dass nicht nur aus dem Schmelzfluss beider Metalle verschiedene feste Phasen entstehen, sondern auch beim Eintauchen von festem Kupfer mit einem Schmelzpunkt von 1083°C in die etwa 450°C heisse Zinkschmelze (Schmelzpunkt 419°C) verschiedene Legierungsphasen zwischen dem festen Grundmetall und dem Zinküberzug ausgebildet werden. Die Legierungsbildung kommt dabei aber durch Lösungs- und Diffusionsvorgänge zustande, so dass eine Ableitung über die zu erwartenden Legierungsschichten aus dem Zustandsdiagramm nicht ohne weiteres möglich ist. Insbesondere ist nicht vorauszusehen, ob bei der Reaktion Kupfer/Zink die Lösungs- oder die Diffusionskräfte dominieren, was praktisch gesehen für die Stärke und Beeinflussbarkeit der Zinkauflage ausschlaggebend ist.

2.2 Vorversuch

Für erste Untersuchungen liessen wir uns von einer Verzinkerei ein 10 m langes Kupferband mit einem Querschnitt von 25×2 mm unter den für die Eisenverzinkung üblichen Bedingungen verzinken. Das Kupferband wurde

cubique, avec toutefois des cellules élémentaires anormalement grandes. Elle solidifie dans un rapport atomique 5:8 (Cu₅Zn₈). La phase ε cristallise sous forme hexagonale compacte dans un rapport atomique de 1:3 (CuZn₃). L'état β' se forme à une température comprise entre 453°C et 470°C, à partir de la phase β présente à l'état stable dans le bain. De plus, une forme cristalline hexagonale δ apparaît dans le bain, qui se retransforme toutefois en phases ε et γ à 555°C [2].

En pratique, le système binaire cuivre-zinc est connu sous la dénomination globale de laiton, dans une composition de 40...90% de cuivre et 10...60% de zinc. Comme l'indique le diagramme d'état, seules les phases α et β subsistent à l'état solide dans ces conditions de mélange. Au vu de l'exposé superficiel ci-dessus des processus intervenant dans la formation d'un alliage, il est compréhensible que nous nous soyons attendus que, non seulement diverses phases solides des deux métaux apparaissent lors du contact qui s'établit entre eux au moment du zingage, mais encore, que lors de l'immersion du cuivre solide, dont la température de fusion est de 1083°C, dans un bain de zinc à 450°C environ (température de fusion 419°C), des phases d'alliages diverses se forment entre le métal de base à l'état solide et la couverture de zinc. La formation d'un alliage repose sur des phénomènes de dissolution et de diffusion, et il est de ce fait impossible de déterminer quelles sont les différentes couches d'alliage auxquelles il faut s'attendre par le simple examen du diagramme d'état. Il n'est pas possible, en particulier, de prévoir si, dans notre cas, ce sont les phénomènes de dissolution ou de diffusion qui dominent, ce qui, du point de vue pratique, est prépondérant en ce qui concerne l'épaisseur et l'influence que l'on peut avoir sur la formation de la couche de zinc.

2.2 Essais préliminaires

Pour les premiers essais, nous fîmes traiter par une zinguerie un ruban de cuivre dont la section était de 25×2 mm. Les conditions de travail furent les mêmes que pour le zingage du fer, c'est-à-dire que le ruban fut tiré rapidement à travers un bain de zinc à 450°C. L'épaisseur de la couche de zinc déposée sur l'échantillon fut ensuite déterminée par méthode gravimétrique, en ce sens que le zinc fut éliminé par attaque à l'acide chlorhydrique et l'épaisseur moyenne de la couche calculée en fonction de la diminution de poids déterminée. A cette occasion, nous pûmes observer que, sous la couche de zinc soluble dans l'acide chlorhydrique, ce n'était pas le cuivre nu en tant que métal de base qui apparaissait, mais une croûte spongieuse noire, pouvant être facilement enlevée à la brosse. Sous celle-ci, il n'y avait toujours pas la surface de cuivre rouge, mais une couche métallique compacte, blanche, non attaquée par l'acide chlorhydrique. Pour libérer le cuivre, il devint nécessaire de traiter l'échantillon à l'acide nitrique. Cela confirmait notre supposition qu'au moins deux couches d'alliage devaient se former entre le zinc extérieur et le cuivre de base.

Nous pûmes ensuite déterminer microphotographiquement l'épaisseur des différentes couches. Ainsi, la figure 2 représente la coupe, vue au microscope sous un agrandissement de 380 fois, de la couche de zinc après attaque dans une solution alcoolique d'acide nitrique. Alors qu'à cet endroit, la couche de zinc soluble dans l'acide chlorhydrique, d'environ 50 μ m, et une couche d'alliage inter-

dazu rasch durch eine etwa 450°C heisse Zinkschmelze gezogen. An diesem Probestück bestimmten wir zuerst die Stärke der Zinkauflage gravimetrisch, indem wir die Zinkschicht mit Salzsäure abbeizten und aus der Gewichtsabnahme die durchschnittliche Dicke des Zinküberzugs berechneten. Dabei war zu beobachten, dass nach dem Entfernen des salzsäurelöslichen Zinks nicht etwa das blanke Kupfer als Grundmetall zum Vorschein kam, sondern eine schwammige, schwarze Schicht, die mechanisch leicht abgebürstet werden konnte. Darunter zeigte sich aber immer noch nicht die rote Kupferoberfläche, sondern eine kompakte, metallisch weisse Schicht, die von Salzsäure nicht angegriffen wird, so dass ein kurzzeitiges Beizen mit Salpetersäure nötig ist, um die Kupferoberfläche freizulegen. Damit bestätigt sich unsere Annahme, dass sich zwischen der äussersten Zinkschicht und dem Kupfer mindestens zwei Legierungsschichten ausbilden.

Mikrophotographisch konnten wir dann die Dickenverhältnisse der verschiedenen Schichten genauer bestimmen. So zeigt *Figur 2* das Schlibbild durch die Verzinkung nach dem Ätzen mit alkoholischer Salpetersäurelösung bei 380-facher Vergrösserung. Während die an dieser Stelle $\sim 50 \mu\text{m}$ starke salzsäurelösliche Zinkschicht und eine $\sim 5 \mu\text{m}$ dicke Legierungszwischenschicht deutlich angeätzt und damit sichtbar geworden sind, ist die am Kupfer anliegende, kompakte, $\sim 10 \mu\text{m}$ starke Legierungsschicht vom Ätzmittel kaum angegriffen worden und nur durch eine helle Grenzlinie vom Kupferuntergrund zu unterscheiden. Ein speziell zur Entwicklung des Kleingefüges von Kupfer-Zink-Legierungen geeignetes Ätzmittel (Kaliumcyanid + Wasserstoffperoxyd) liess dann auch die Struktur der dem Kupfer anliegenden Schicht hervortreten. Bei 900facher Vergrösserung ist in *Figur 3* zu erkennen, dass die $12 \mu\text{m}$ starke, weiss erscheinende Schicht nach aussen und innen auffallend geradlinig verläuft und die meisten Gefügekörner sich über die ganze Schichtdicke ausdehnen, wobei einzelne Korngrenzen breite Spalten bilden. Ausserdem ist noch eine weniger als $1 \mu\text{m}$ dicke, dem Kupfer anliegende, gelblich

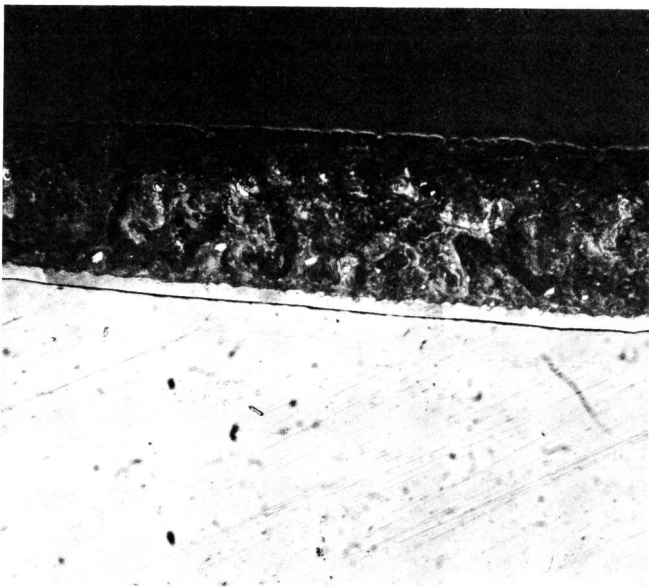


Fig. 2
Querschnitt durch den im Vorversuch entstandenen Zinküberzug, geätzt mit 1%iger alkoholischer Salpetersäure. Ausser der dunklen Zinkschicht ist deutlich eine etwa $5 \mu\text{m}$ starke Legierungsschicht zu erkennen – Coupe de la couche protectrice obtenue lors des essais préliminaires, attaquée dans une solution alcoolique d'acide nitrique à 1%. Une couche d'alliages de $5 \mu\text{m}$ environ est nettement visible en plus de la couche de zinc
Vergrösserung 380fach – Agrandissement 380 fois

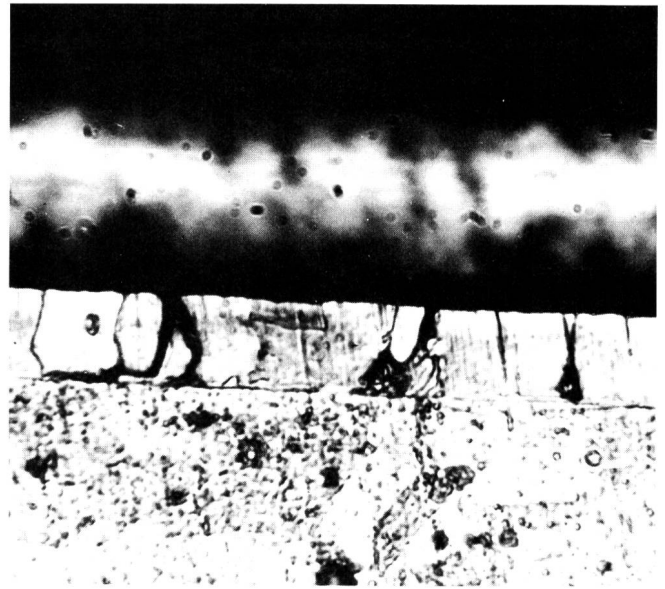


Fig. 3
Durch ein auf die Feinstruktur von Cu-Zn-Legierungen wirkendes Ätzmittel (KCN-Lösung + H_2O_2) sind am Kupfer anliegende zwei Legierungsschichten sichtbar geworden, nämlich eine $< 1 \mu\text{m}$ dicke anliegende Phase und eine etwa $12 \mu\text{m}$ starke weisse Schicht. Die äusseren Schichten sind überätzt – L'effet d'une solution spéciale (KCN + H_2O_2) agissant sur la structure cristalline fine des alliages cuivre-zinc, a rendu deux couches d'alliages visibles, soit une couche en contact direct $< 1 \mu\text{m}$ et une couche blanche d'environ $12 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les couches extérieures sont trop fortement attaquées.
Vergrösserung 900fach – Agrandissement 900 fois

médiaire d'environ $5 \mu\text{m}$ sont nettement attaquées et devenues visibles, la couche directement en contact avec le cuivre, d'environ $10 \mu\text{m}$ n'a pratiquement pas été attaquée. Elle est séparée par une ligne claire du cuivre de base. Une solution caustique spéciale (cyanure de potassium et peroxyde d'hydrogène) permet de rendre visibles également les structures plus fines de l'alliage cuivre-zinc dans la couche en contact direct avec le cuivre. Sous un agrandissement de 900 fois, on peut reconnaître, dans la *figure 3*, que la couche blanche de $12 \mu\text{m}$ est très régulière et que la plupart des grains de la structure se répartissent sur toute son épaisseur, bien que des crevasses assez larges se soient formées entre certains d'entre eux. De plus, on peut remarquer encore une couche limite d'aspect jaunâtre, dont l'épaisseur est inférieure à $1 \mu\text{m}$, en contact direct avec le cuivre. L'attaque des deux couches extérieures a été trop forte et c'est pourquoi elles n'apparaissent plus de façon nette sur la figure. Nous n'étions pas intéressés uniquement par la structure de la couche de zinc, mais encore par les potentiels d'équilibre qu'elle pourrait prendre dans un électrolyte. Ceux-ci furent déterminés à l'aide d'échantillons enfouis dans du sable humide. Nous avons utilisé une électrode saturée au Cu/CuSO_4 en tant qu'électrode de référence. Les valeurs mesurées à l'aide du dispositif d'essai sont les suivantes:

Tôle de zinc (en tant qu'échantillon de comparaison)	—1100 mV
Cuivre zingué	—1100 mV
Cuivre zingué, couverture de zinc éliminée par attaque à l'acide chlorhydrique	— 900 mV
Cuivre zingué, couverture de zinc éliminée par attaque à l'acide chlorhydrique et couche intermédiaire enlevée par brossage	— 800 mV
Cuivre zingué, après élimination de la couche d'alliage blanche dans HNO_3 (le potentiel	

aufleuchtende Grenzschicht festzustellen. Die beiden äusseren Schichten sind überätzt und darum nicht mehr scharf abgebildet. Nebst dem Schichtaufbau der Verzinkung interessierte uns besonders, welche Gleichgewichtspotentiale der Überzug in einem Elektrolyten annimmt. Wir bestimmten deshalb die Potentiale an Probestücken, die wir in durchfeuchtem Sand eingebettet hatten. Als Bezugselektrode wurde eine Cu/CuSO₄-gesättigte Zelle verwendet. In der gegebenen Versuchsanordnung ergaben sich folgende Potentialwerte:

Zinkblech (als Vergleichsprobe)	—1100 mV
Kupfer verzinkt	—1100 mV
Kupfer verzinkt, Zn-Deckschicht mit HCl abgebeizt	— 900 mV
Kupfer verzinkt, Zn-Deckschicht abgebeizt und schwarze Zwischenschicht mechanisch entfernt	— 800 mV
Kupfer verzinkt, nach Abbeizen der weissen Legierungsschicht mit HNO ₃ , je nach Beizdauer	—600...—50 mV
Kupfer blank (als Vergleichsprobe)	— 50 mV

2.3 Ermittlung günstiger Applikationsbedingungen zur Verzinkung von Kupferband

Die beim Vorversuch unter nicht genau bestimmten Bedingungen erhaltene Verzinkungsschicht weist eine durchschnittliche Gesamtdicke von 50 μm auf. Da wir daran interessiert sind, eine möglichst langdauernde Wirkung eines günstigen Gleichgewichtspotentials zu erzielen, galt es in erster Linie abzuklären, ob und allenfalls wie die Stärke der Zinkaufnahme und die Legierungsanteile verfahrensmässig beeinflussbar sind. Ausgehend von den bei der Eisenverzinkung bekannten Einflussfaktoren [3], untersuchten wir an kleinen im Schmelztigel (ca. $\frac{1}{2}$ l Inhalt) verzinkten Kupferproben die Wirkung unterschiedlicher Tauchzeiten und Zinkbadtemperaturen.

2.3.1 Tauchzeit

Bei der Eisenverzinkung ist die Stärke der sich aufbauenden Legierungsschichten in weitem Masse von der Tauchzeit abhängig. Unsere diesbezüglichen Versuche führten dagegen zum Ergebnis, dass sich auf Kupfer unabhängig von der Verweilzeit in der Zinkschmelze immer etwa gleichstarke Legierungsschichten ausbilden. Dies geht aus den in den Figuren 4...8 abgebildeten Querschliffen hervor. Diese Kupferproben wurden bei einer Zinkbadtemperatur von 470° C und Tauchzeiten zwischen 10 s und 30 min verzinkt. Wie Figur 4 zeigt, sind die Legierungsschichten bereits nach einer Reaktionsdauer von 10 s vollständig ausgebildet und verändern sich auch nach 30 min Einwirkungszeit weder in der Gesamtauflage noch im Dickenverhältnis der einzelnen Schichten wesentlich. Immerhin sind gewisse Strukturunterschiede in den Schliffbildern (Fig. 4...8) zu beobachten, die aber in keine direkte Beziehung zur unterschiedlichen Tauchzeit gebracht werden können. Der Aufbau des Zinküberzugs auf Kupfer ist grundsätzlich stets der gleiche und besteht aus den in Figur 4 deutlich zu unterscheidenden vier Schichten, die wir wie folgt beschreiben und benennen können:

Auf dem Kupfergrund liegt eine maximal 3 μm starke «anliegende Schicht», die häufig vollständig fehlt oder mindestens nicht von der anschliessenden Hauptlegierungs-

dépend de la durée de traitement) —600... — 50 mV
Cuivre nu (en tant qu'échantillon de comparaison) — 50 mV

2.3 Détermination des conditions d'application les plus favorables pour le zingage de rubans de cuivre

La couche de zinc mesurée lors des essais préliminaires, obtenue dans des conditions définies avec peu de précision, était d'une épaisseur globale de 50 μm . Etant donné que nous recherchons l'effet aussi durable que possible d'un potentiel d'équilibre favorable, il s'est agi tout d'abord de déterminer si l'épaisseur du zingage et les composants de l'alliage jouaient un rôle et si l'on pouvait influencer ces conditions par des procédés de fabrication. Partant de facteurs d'influence connus dans le zingage du fer [3], nous avons examiné à l'aide d'échantillons de cuivre zingués dans un creuset (contenance environ $\frac{1}{2}$ l) l'effet de diverses durées d'immersion et températures de bain.

2.3.1 Durée d'immersion

L'épaisseur de la couche protectrice qui se forme sur le fer au cours de son zingage dépend dans une large mesure de la durée d'immersion. En ce qui concerne le cuivre, les essais ont montré, au contraire, que les couches d'alliages obtenues étaient d'épaisseur pratiquement identique, quel que soit le temps d'immersion, comme l'illustrent les vues microscopiques des figures 4...8. L'examen de la figure 4 montre qu'après un temps de réaction de 10 s les couches d'alliages sont déjà complètement formées. Elles ne se modifient plus notablement, même après une immersion de 30 min, tant en ce qui concerne l'épaisseur globale que les rapports d'épaisseur entre les différentes couches. Cependant, certaines différences de structure peuvent être remarquées (fig. 4...8) sans qu'il soit possible de les attribuer aux effets des diverses durées d'immersion. En principe, la constitution de la couche protectrice sur le cuivre est toujours la même et se compose des quatre couches qu'il est facile de distinguer sur la figure 4 et que nous décrirons et nommerons comme il suit:

Une couche «en contact direct» se dépose sur la base de cuivre. Son épaisseur est de 3 μm au maximum. Elle manque le plus souvent totalement ou, pour le moins, ne peut être délimitée par rapport à la zone principale d'alliages qui lui succède. Celle-ci, résistante à l'acide chlorhydrique, blanche, métallique et apparaissant comme compacte, atteint une épaisseur de 15...20 μm pour toutes les durées d'immersion. Nous l'appellerons «couche d'alliage blanche». Il est frappant de constater que cette couche est traversée par endroits de larges canaux, suivant la limite des grains, particulièrement visibles sur les figures 5 et 7. Entre la «couche d'alliage blanche» et la couverture de zinc solidifié se trouve une zone d'alliage plus lâche de 5...8 μm d'épaisseur que nous nommerons «couche intermédiaire». Il semble que des cristaux mixtes hexagonaux passent de la «couche intermédiaire» dans la couverture de zinc. Au moment de l'extraction de la pièce traitée hors du bain de zingage une certaine quantité de zinc en fusion reste à la surface de l'objet traité et se solidifie sur les couches d'alliage. Nous nommerons cette couverture la «couche de zinc pur». Son épaisseur ne paraît pas dépendre de la durée d'immersion. Elle a atteint dans tous les cas 17...23 μm .

2.3.2 Température du bain de zingage

Il est connu que pour le zingage du fer la température du bain joue un rôle déterminant, vu que, pour une certaine

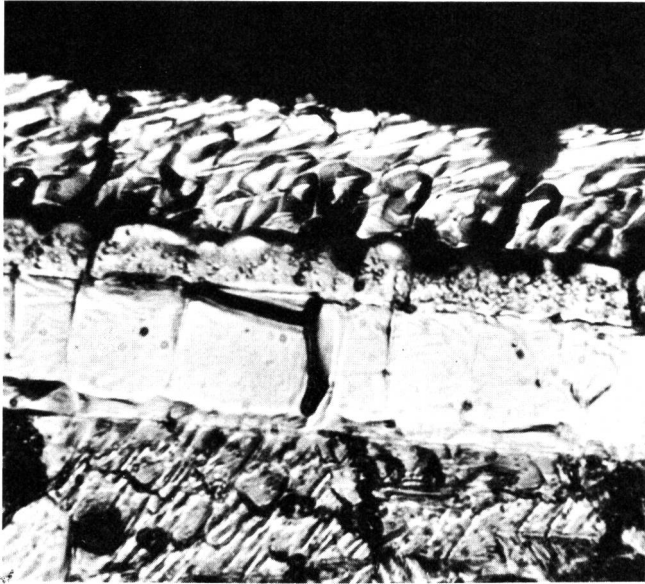


Fig. 4
10 s Tauchzeit – Temps d'immersion 10 s

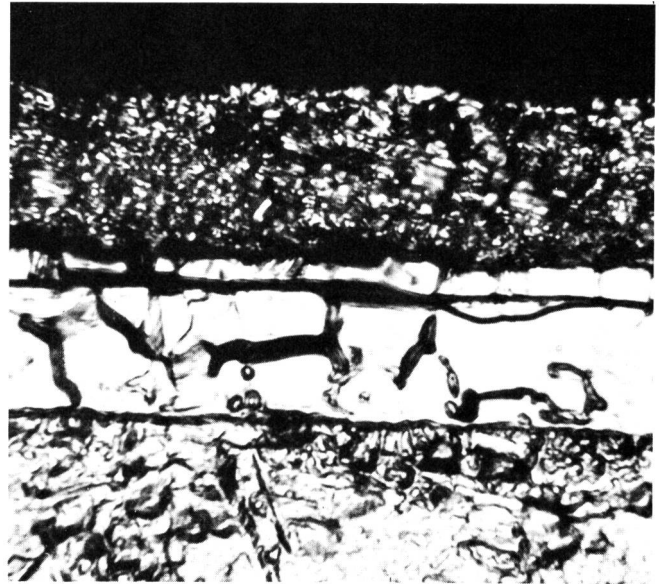


Fig. 5
1 min Tauchzeit – Temps d'immersion 1 min



Fig. 6
5 min Tauchzeit – Temps d'immersion 5 min

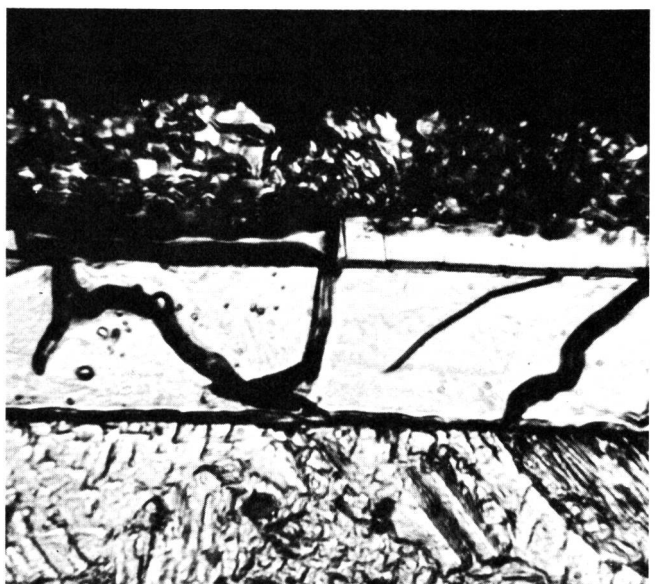


Fig. 7
15 min Tauchzeit – Temps d'immersion 15 min

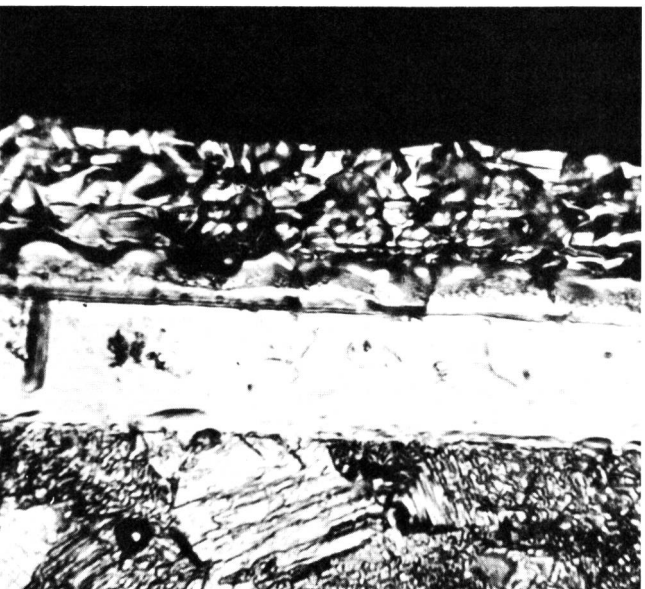


Fig. 8
30 min Tauchzeit – Temps d'immersion 30 min

Zu den Figuren 4...8

Querschnitte durch bei 470° C bei unterschiedlichen Tauchzeiten entstandene Zinküberzüge.
Die Gesamtschichtdicke von etwa 50 µm ist bereits nach 10 s Reaktionsdauer erreicht. Längere Tauchzeiten bewirken keine Verstärkung der Legierungsschichten.
Vergrößerung 900fach

Figures 4...8

Coupes des couches de protection obtenues pour différents temps d'immersion dans un bain à 470° C.
L'épaisseur totale d'environ 50 µm est obtenue après un temps de réaction de 10 s déjà. Des temps d'immersion plus longs n'entraînent pas d'accroissement de la couche d'alliages.
Agrandissement 900 fois

zone abzugrenzen ist. Diese salzsäurebeständige, metallisch weiss und kompakt erscheinende Schicht erreicht bei allen Tauchzeiten eine Stärke von 15...20 μm und soll als «weisse Legierungsschicht» bezeichnet werden. Auffallend ist daran, dass diese Schicht stellenweise von breiten, den Korngrenzen folgenden Kanälen durchsetzt ist, wie dies besonders ausgeprägt in den Figuren 5 und 7 zu sehen ist. Zwischen der «weissen Legierungsschicht» und der Deckschicht aus erstarrter Zinkschmelze liegt eine 5...8 μm dicke, locker erscheinende Legierungszone, die wir als «Zwischenschicht» bezeichnen wollen. Aus der «Zwischenschicht» scheinen hexagonale Mischkristalle in die Zinküberdeckung abzuschwimmen. Die beim Ausziehen aus dem Bad hängenbleibende und dann auf den Legierungsschichten erstarrende Zinkschmelze nennen wir «Reinzinkschicht». Die Stärke dieser Deckschicht scheint ebenfalls nicht von der Tauchzeit abzuhängen und erreichte in allen Fällen eine Auflage von 17...23 μm .

2.3.2 Zinkbadtemperatur

Bekanntlich ist bei der Verzinkung von Eisen die Badtemperatur von ausschlaggebender Bedeutung, weil in einem bestimmten Temperaturbereich (490...520° C) eine vom normalen Gefüge völlig unterschiedliche Legierungsstruktur auf der Eisenoberfläche aufwächst. Auch beim Verzinken von Kupfer wirkt sich die Temperatur der Zinkschmelze auf die Überzugsbildung aus. Allerdings wird dadurch weniger die Legierungsstruktur als eher nur die Stärke der äussersten Zinkschicht beeinflusst. Wie die *Figur 9* zeigt, bleiben in einer 430° C heissen, also nur wenig über dem Zinkschmelzpunkt liegenden Badtemperatur etwas grössere Zinkmengen an den Legierungsschichten hängen, so dass die «Reinzinkschicht» bis zu etwa 10 μm stärker wird. Dagegen zeigen die Legierungszonen die gleichen Schichtdicken und Strukturen wie bei einer Reaktionstemperatur von 470° C (*Fig. 4...8*). Das Gefüge der



Fig. 9
Querschnitt durch eine bei extrem tiefer Badtemperatur (430° C) während 1 min entstandene Verzinkung. Es bildet sich eine etwas dickere Reinzinkschicht. Die Legierungsschichten weisen dagegen ähnliche Stärken auf wie bei den in 470° C heisser Schmelze verzinkten Proben. Es ist keine «anliegende Schicht» sichtbar – Coupe de la couche protectrice obtenue par immersion d'une min dans un bain à température extrêmement basse (430° C). Une couche de zinc pur un peu plus épaisse s'est formée. Les couches d'alliages, en revanche, ont pratiquement la même épaisseur que pour les échantillons zingués dans un bain à 470° C. Aucune «couche en contact direct» n'est visible.
Vergrösserung 900fach – Agrandissement 900 fois

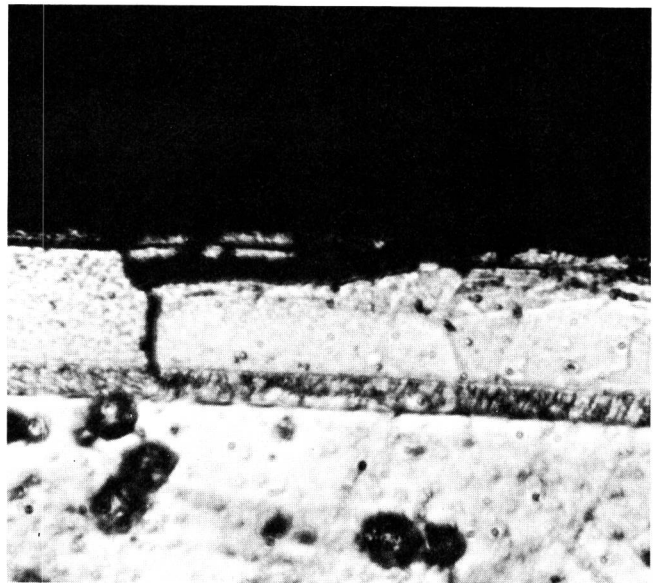


Fig. 10
Querschnitt durch eine während 1 min bei 530° C entstandene Verzinkung. Die Reinzinkschicht fehlt und auch die äusserste Legierungsschicht ist nur fragmentarisch vorhanden. Dagegen hat sich eine 5 μm starke kompakte, messingfarbene «anliegende Schicht» gebildet – Coupe d'une couche protectrice obtenue par immersion d'une minute dans un bain à 530° C. La couche de zinc pur manque et la couche d'alliages n'est que fragmentairement présente. En revanche, une «couche en contact direct» de 5 μm d'épaisseur, compacte, ayant la couleur du laiton, s'est formée.
Vergrösserung 900fach – Agrandissement 900 fois

plage de températures (490...520° C), une structure d'alliage entièrement différente de la structure normale croît à la surface du fer. Pour le cuivre il en est de même et la formation de la couche de protection est influencée par la température du bain. Cependant, l'effet de celle-ci se porte moins sur la structure de l'alliage que sur l'épaisseur de la couche extérieure de zinc. Comme l'indique la *figure 9*, les quantités de zinc restant fixées sur les couches d'alliage sont légèrement supérieures pour une température du bain de 430° C, donc peu au-dessus de la température de fusion, et l'épaisseur de la «couche de zinc pur» augmente d'une valeur pouvant atteindre 10 μm . Les zones d'alliage, en revanche, présentent les mêmes épaisseurs et structures que pour une température de réaction de 470° C (*fig. 4...8*). Tout au plus, la structure de la «couche d'alliage blanche» est-elle un peu plus fine et il n'est plus possible de constater la formation de canaux. D'autre part, une température du zinc trop élevée a des effets favorables, comme l'a démontré un essai d'immersion dans un bain de 530° C. Comme l'illustre la *figure 10*, aucune «couche de zinc pur» n'est plus décelable, étant donné qu'elle est complètement brûlée au moment de l'extraction du bain. La «couche intermédiaire», de structure granuleuse, enveloppant le tout paraît mal adhérer et n'est que fragmentairement reconnaissable. Alors que la «couche d'alliage blanche» s'est développée normalement, tant sur le plan de la structure que de l'épaisseur, la «couche en contact direct» a passé à 5 μm et apparaît comme une zone compacte ayant la couleur du laiton.

2.3.3 Attaque du cuivre dans le bain de zinc

Au cours des essais de zingage à différentes durées d'immersion, nous avons remarqué une diminution notable de la section des tôles de cuivre plongées le plus longtemps dans le bain. Nous avons tenté donc de déterminer l'ordre de grandeur de l'attaque du cuivre en plongeant

«weissen Legierungsschicht» ist höchstens etwas feinkörniger, und es ist keine Kanalbildung in dieser Schicht festzustellen. Ungünstig wirkt sich andererseits eine zu hohe Zinkbadtemperatur aus, wie ein Tauchversuch in einer 530° C heissen Schmelze zeigt. Im Schlifffbild *Figur 10* von einer bei 530° C verzinkten Kupferprobe ist keine «Reinzinkschicht» mehr vorhanden, weil diese beim Herausziehen völlig abgebrannt ist. Die darum zu äusserst liegende «Zwischenschicht» von körniger Struktur scheint schlecht zu haften und ist nur noch fragmentarisch zu erkennen. Während die «weisse Legierungsschicht» sich in normaler Stärke und Struktur ausgebildet hat, zeigt sich die auf 5 µm angewachsene «anliegende Schicht» als kompakte messingfarbene Zone.

2.3.3 Angriff des Kupfers in der Zinkschmelze

Bei den Verzinkungsversuchen mit unterschiedlichen Tauchzeiten beobachteten wir, dass an den Kupferblechen bei längeren Verweilzeiten in der Zinkschmelze erhebliche Querschnittsverluste auftraten. Wir versuchten deshalb, die Grössenordnung des Kupferangriffs zu bestimmen, indem wir in einer Versuchsreihe Kupferbleche von 50×25×2 mm in jeweils 1,5 kg flüssigen Zinks von 470° C während 1...30 min tauchten und die dabei erlittenen Gewichtsverluste der Blechstücke ermittelten. Es stellte sich heraus, dass bis zu einer Reaktionszeit von 30 min in linearer Abhängigkeit von der Zeit etwa 1 Gewichtsprozent Kupfer je Minute aufgelöst wird. Dies gilt jedoch nur, wenn jeweils von einer kupferfreien Zinkschmelze ausgegangen wird. Durch weitere Versuche konnten wir feststellen, dass sich der Kupferangriff mit zunehmendem Kupfergehalt des Zinks verlangsamt, bis sich bei einem Wert von etwa 2% eine Sättigung einstellt. Dann scheidet eine feste Phase aus, die sich – ähnlich Hartzink bei der Eisenverzinkung – als Bodensatz im Zinkbad absetzt. Der Kupferangriff kommt darum nicht völlig zum Stillstand, sondern wird lediglich auf etwa den vierten Teil des anfänglichen Ausmasses zurückgedrängt.

Untersucht man die erstarrte Zinkschmelze bei steigendem Kupfergehalt metallographisch, so erhält man die in den *Figuren 11...16* abgebildeten Schlifffbilder. Bei einem Kupfergehalt von 0,07% sind in der grobkörnigen Zinkmasse bereits vereinzelte rhombische, bläulich erscheinende Kristallausscheidungen zu erkennen, die bei einem Gehalt von 0,15% Kupfer etwas häufiger vorkommen, wie *Figur 12* zeigt. Zugleich treten innerhalb der grossen Zinkkörner netzförmig angeordnete dunkle Ausscheidungen auf. Bei 0,3% Kupfer (*Fig. 13*) ist durch die schwarzen Ausscheidungen eine Subkornstruktur entstanden. Der Anteil an grösseren rhombischen Kristallen scheint sich hingegen kaum vermehrt zu haben. Steigt der Kupfergehalt auf 0,6%, so bilden sich in einzelnen Subkörnern laminare Strukturen, und es sind Nester hexagonaler Kristalle zu finden, wie dies *Figur 14* zeigt. Bei 1,35% Kupferanteil beginnen sich die vorher in Subkorn Grenzen konzentrierten Ausscheidungen zu körnigen Partikeln zu vergrössern und in der ganzen Zinkmasse zu verteilen, so dass kaum noch Korngrenzen zu erkennen sind (*Fig. 15*). Schliesslich entsteht bei einem Kupfergehalt von 2,4% neben den feinkörnigen, schwarzen, homogen verteilten Ausscheidungen und einzelner grosser hexagonaler Kristalle von hellblauer Farbe eine gelbe kugelige Phase, die von einer dunkelerscheinenden braunen Masse umgeben ist. Dieser in *Figur 16* abgebildete Zustand herrscht in dem am Boden des Zinkbades abgesetzten «Hartzink». Dass mit zunehmendem Kupfergehalt auch eine

une série de tôles de 50×25×2 mm dans 1,5 kg de zinc en fusion à 470° C pendant 1...30 min et en déterminant ensuite la perte de poids des échantillons. Nous pûmes constater que pour une durée de réaction jusqu'à 30 min la perte de cuivre est proportionnelle au temps d'immersion et se monte à environ 1% en poids par minute de traitement, à condition que l'on ait, au départ, un bain de zinc exempt de cuivre. D'autres essais permirent de constater que l'attaque du cuivre se ralentit avec l'augmentation de la teneur en cuivre du bain de zinc, pour parvenir à un palier lorsque celle-ci atteint 2%. Une phase solide se forme alors dans le bain et se dépose au fond du bac, de façon analogue au zinc dur qui apparaît lors du zingage du fer. L'attaque du cuivre ne cesse donc jamais, elle n'est que diminuée au quart environ de la valeur du début.

Si l'on examine metallographiquement des échantillons solidifiés du bain de zinc à teneur croissante en cuivre, on obtient les coupes microscopiques des *figures 11...16*. Pour une teneur en cuivre de 0,07%, des dépôts isolés de cristaux rhombiques bleuâtres sont déjà reconnaissables dans la masse fortement granuleuse du zinc. Ces dépôts sont de plus en plus fréquents pour une teneur en cuivre de 0,15%, comme l'illustre la *figure 12*. En même temps, des dépôts foncés, disposés en forme de réseaux, apparaissent entre les gros grains de zinc. Pour une teneur de 0,3% de cuivre, une structure subcristalline s'est formée, due à la présence des dépôts foncés (*fig. 13*). En revanche, le nombre des cristaux rhombiques, plus gros, semble à peine avoir augmenté. Lorsque la teneur en cuivre s'accroît à 0,6%, des structures laminaires se forment dans certaines zones subcristallines et des nids de cristaux hexagonaux sont visibles, comme l'illustre la *figure 14*. Pour une concentration de 1,35% de cuivre, les dépôts concentrés en formations subcristallines commencent à se former en particules granuleuses plus grosses et à se répartir dans toute la masse de zinc, à tel point que la limite entre les grains n'est plus reconnaissable. Enfin, pour une concentration de 2,4% de cuivre, une phase sphérique d'aspect jaunâtre, entourée d'une masse brune apparaît en plus des dépôts noirs finement cristallins répartis de façon homogène et des gros cristaux hexagonaux isolés, de couleur bleu clair. Cet état, illustré par la *figure 16*, règne dans le «zinc dur» décanté sur le fond du bac contenant le bain. Les résultats de mesures de micro-dureté, représentés à la *figure 17*, montre également que la dureté du zinc augmente avec la teneur en cuivre. De plus, une légère élévation du point de fusion, de 424° C pour une concentration de 0,02% de cuivre à 430° C pour 2,4% peut être constatée. Une discontinuité dans l'allure de la courbe de refroidissement du bain de zinc contenant 2,45% de cuivre illustre la cristallisation d'une phase solide à 455° C, avant que l'en-

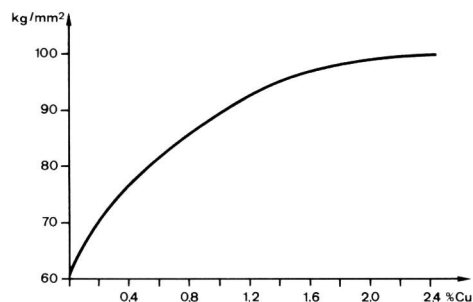


Fig. 17
Abhängigkeit der Härte erstarrter Zinkschmelzen vom Kupfergehalt – Dureté d'échantillons de bains de zinc solidifié en fonction de la teneur en cuivre

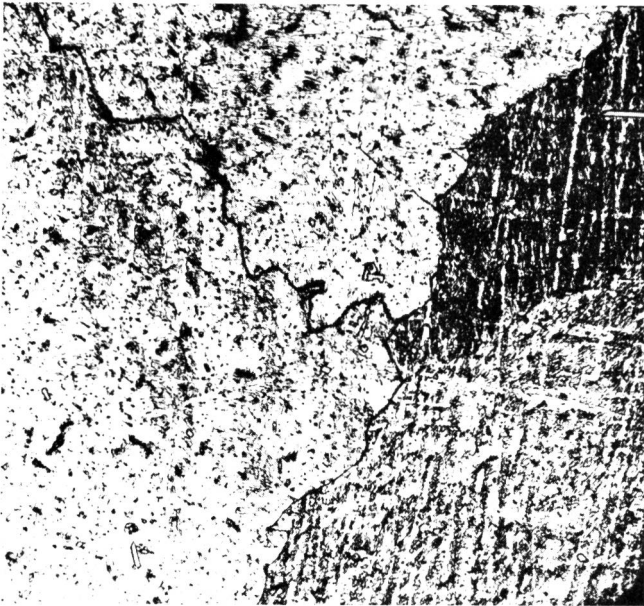


Fig. 11
0,07% Cu, Vergrößerung 70fach – Agrandissement 70 fois

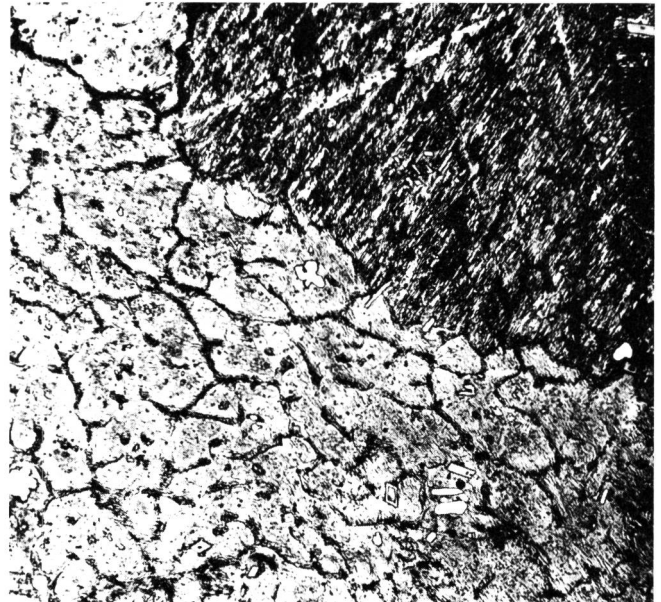


Fig. 12
0,15% Cu, Vergrößerung 70fach – Agrandissement 70 fois

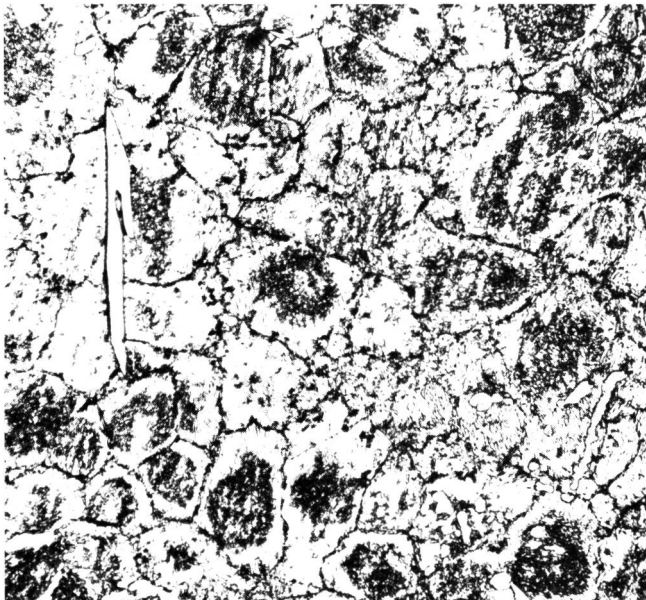


Fig. 13
0,3% Cu, Vergrößerung 140fach – Agrandissement 140 fois

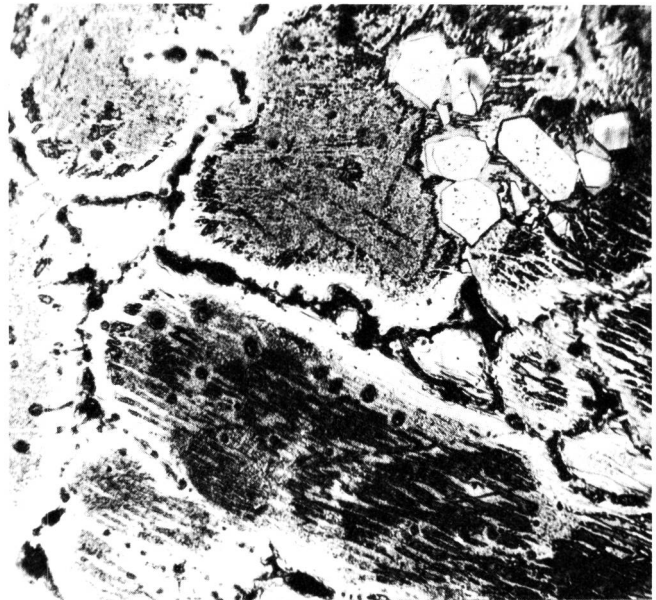


Fig. 14
0,6% Cu, Vergrößerung 380fach – Agrandissement 380 fois

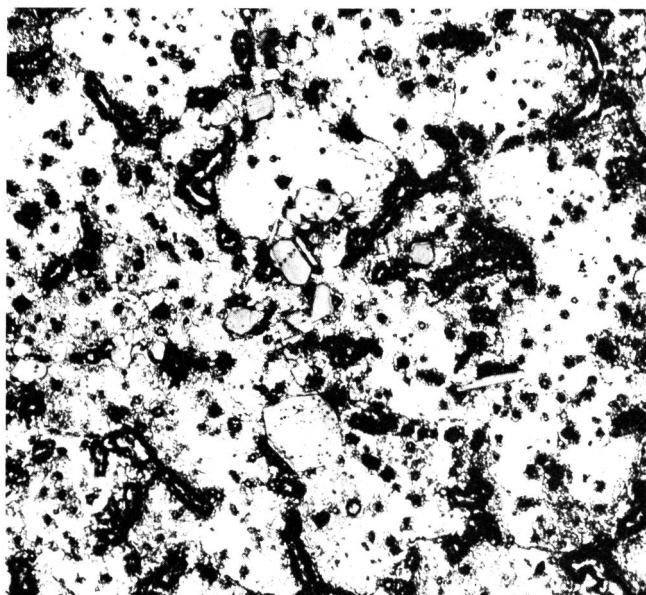


Fig. 15
1,35% Cu, Vergrößerung 140fach – Agrandissement 140 fois

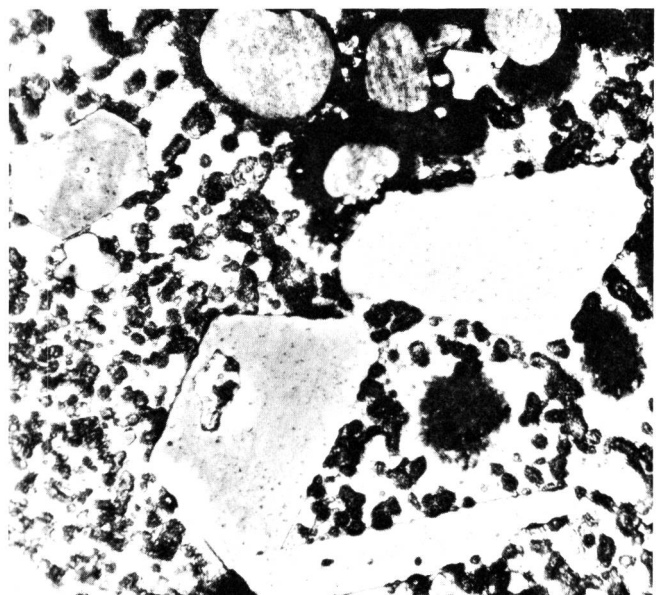


Fig. 16
2,4% Cu, Vergrößerung 380fach – Agrandissement 380 fois

Verfestigung des Zinks eintritt, ergibt sich aus den Mikrohärtmessungen, deren Ergebnisse in *Figur 17* dargestellt sind. Gleichermassen ist auch ein leichter Anstieg des Schmelzpunktes von 424° C bei 0,02% Cu auf 430° C bei 2,45% Cu festzustellen. Dabei zeigt ein Knick in der Abkühlungskurve der 2,45% Cu enthaltenden Zinkschmelze an, dass bei 455° C eine feste Phase kristallisiert, bevor es bei 430° C zum Erstarren der ganzen Masse kommt. Der Umstand, dass sich beim Verzinken von Kupfer verhältnismässig rasch erhebliche Mengen Kupfer in der Zinkschmelze lösen, führt zu einer zusätzlichen Problemstellung. Es muss nämlich abgeklärt werden, ob und in welchem Ausmass kupferhaltiges Zink die Legierungsbildung bei der Reaktion Eisen-Zink beeinträchtigt.

2.3.4 Einfluss des Kupfergehaltes im Zinkbad auf die Eisenverzinkung

Selbst wenn es allgemein üblich werden sollte, dass nicht mehr blankes, sondern verzinktes Kupfer als Erdmaterial in den Erdboden verlegt wird, bildete Kupfer im Vergleich zu Eisen nur einen verschwindend kleinen Anteil der Produktionskapazität der Verzinkereifirmen. Es darf darum nicht damit gerechnet werden, dass je ein separates Zinkbad für die Kupferverzinkung zur Verfügung stehen wird. Zum vorneherein muss man deshalb berücksichtigen, dass das Kupfer in den gleichen Öfen verzinkt wird, in die man zum überwiegenden Teil Eisenkonstruktionen taucht. Dies ist natürlich nur möglich, wenn das gelöste Kupfer die Eisen-Zink-Reaktion nicht stört beziehungsweise wenn der Kupferanteil in der Zinkschmelze derart niedrig gehalten werden kann, dass sich kein Störeinfluss bemerkbar macht. In der Literatur findet man dazu beispielsweise folgende, scheinbar widersprüchliche Angaben:

[4] Kupfer hat auf Struktur und Stärke der Eisen-Zink-Legierungsschichten keinen Einfluss. Dagegen werden die Umformbarkeit, die Haftfestigkeit und das Aussehen der Überzüge etwas verschlechtert. Die Korrosionsbeständigkeit der Überzüge wird jedoch durch Kupfer merklich verbessert.

[5] E. Nell berichtet andererseits, dass Kupfer in kleinen Mengen zu einer verstärkten Hartzinkbildung im Zinkbad führt. Durch Tauchversuche in Zinkschmelzen mit bis zu 0,72% Kupfer beweist der Verfasser, dass Kupfer durch die äusserste Legierungsschicht diffundiert und an der Grenzfläche Zeta/Delta₁-Schicht unter Bildung von Mischkristallen mit der Delta₁-Schicht reagiert und die Zeta-Schicht abhebt. Dies führt einerseits zu einem schnellen Wachstum der veränderten Zeta-Schicht, andererseits schwimmen vermehrt Legierungskristalle ab, so dass der Hartzinkanfall grösser wird. Allerdings zeigen die Versuche von Nell, dass diese Störreaktionen des Kupfers erst bei längeren Tauchzeiten (30 min und länger) in Erscheinung treten, während bei kurzen Reaktionszeiten (8 min und kürzer) kein sichtbarer Einfluss des Kupfers beobachtet werden kann.

Zu den Figuren 11...16

Schliffbilder von erstarrten Zinkschmelzen mit steigenden Kupfergehalten

Figures 11...16

Coupes d'échantillons de bains de zinc solidifié à teneur croissante en cuivre

semble de la masse ne se solidifie à 430 °C. Le fait que des quantités importantes de cuivre se dissolvent rapidement dans le bain de zingage lors du traitement de pièces en cuivre pose un nouveau problème. En effet, il s'agit d'examiner si et dans quelle mesure un bain de zinc contenant du cuivre influence la formation d'alliage lors de la réaction fer-zinc.

2.3.4 Influence de la teneur en cuivre du bain de zinc lors du traitement du fer

Même en admettant qu'à l'avenir les réseaux de mise à terre soient constitués de cuivre zingué et non plus de cuivre nu, le zingage du cuivre, comparé à celui du fer, ne constituerait qu'une partie négligeable de la production d'une zinguerie. C'est pourquoi il ne faut pas s'attendre qu'un bain de zinc spécial soit mis à disposition pour le traitement du cuivre. Il est donc nécessaire de tenir compte, dès le début, du fait que le cuivre sera traité dans des installations dans lesquelles la majeure partie des constructions immergées sont en fer. Cela n'est naturellement possible que si le cuivre dissous ne perturbe pas la réaction fer-zinc ou que si la concentration de cuivre dans le bain de zinc peut être maintenue si basse que son effet n'est pas décelable. A ce sujet, la littérature spécialisée donne les indications suivantes, apparemment contradictoires:

[4] Le cuivre n'a aucune influence sur la structure et l'épaisseur des couches d'alliage fer-zinc. Seule une certaine altération de la ductilité, de l'adhérence et de l'aspect de la couche de protection est observable. En revanche, la résistance à la corrosion du zingage est notablement améliorée par la présence de cuivre.

[5] E. Nell rapporte, d'autre part, que le cuivre en petites quantités conduit à une formation accrue de zinc dur dans le bain. L'auteur démontre, à l'aide d'essais d'immersion dans des bains contenant jusqu'à 0,72% de cuivre, que celui-ci diffuse à travers la couche d'alliage la plus extérieure et réagit avec la couche delta₁, à la surface limite séparant les couches zeta/delta₁, avec formation de cristaux mixtes et soulèvement de la couche zeta. Cela conduit, d'une part, à une croissance plus rapide de la couche zeta modifiée, et d'autre part, à un transfert de cristaux d'alliage plus important, si bien que la concentration en zinc dur augmente. Cependant, les essais de Nell démontrent que ces réactions perturbatrices du cuivre n'apparaissent que pour des durées d'immersion assez longues (30 min et plus), alors que pour des temps de réaction plus courts (8 min et moins), aucun effet visible du cuivre ne peut être observé.

Etant donné que, pour le zingage du fer, les temps d'immersion choisis sont normalement inférieurs à 8 min, des teneurs en cuivre du bain de zinc jusqu'à 0,7% n'ont pas d'influence défavorable sur la qualité de la couche de protection obtenue. Elles peuvent cependant conduire à une formation accrue de zinc dur et à une détérioration plus rapide des bacs contenant le bain. E. Nell utilisait pour ses essais un zinc dont la teneur maximum en cuivre n'excédait pas 0,72%, vu qu'il était en droit de supposer que la concentration de cuivre rencontrée dans les qualités 98,5 de zinc couramment utilisées était faible et pouvait être maintenue dans certaines limites, même en cas d'utilisation de zinc «refondu». Si, en revanche, on admet, comme nous l'avons fait, que les rubans de cuivre sont traités dans le même bac que les charges de fer, il faut s'attendre à un

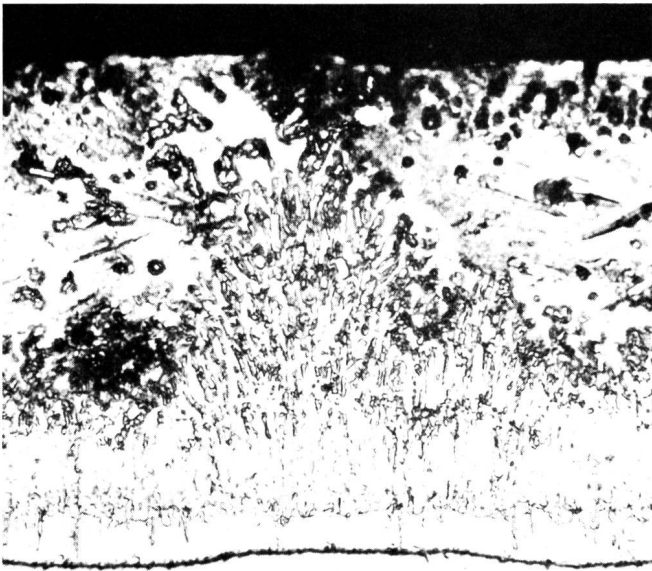


Fig. 18
0,3% Cu

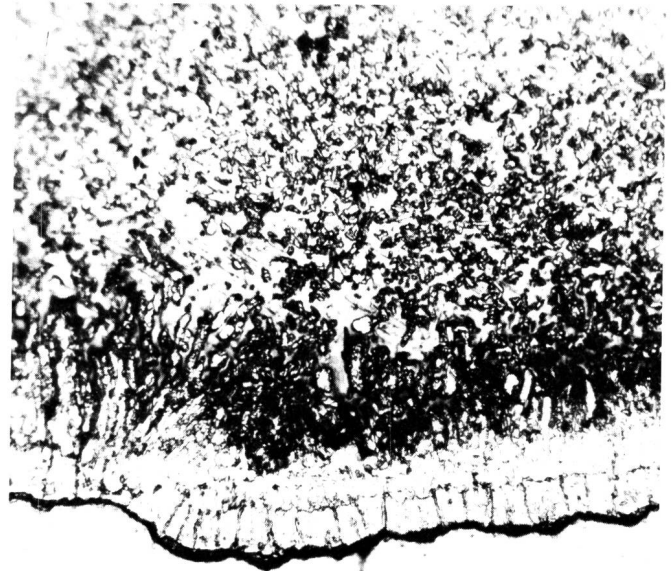


Fig. 19
0,6% Cu

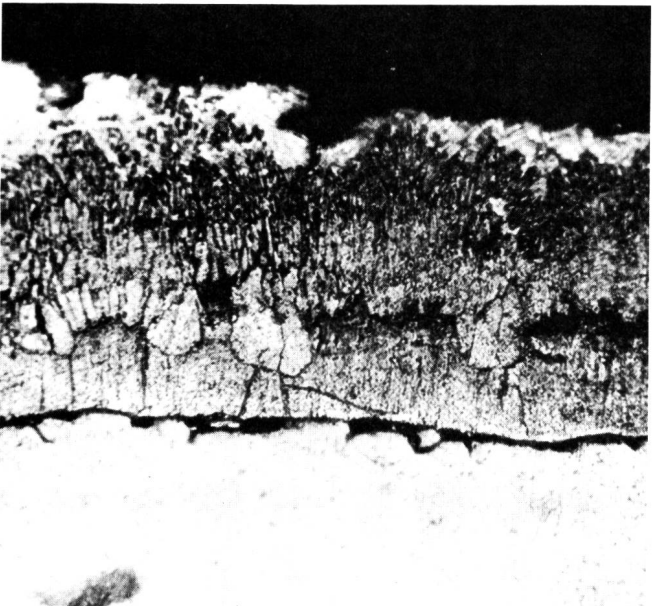


Fig. 20
1,0% Cu



Fig. 21
1,6% Cu

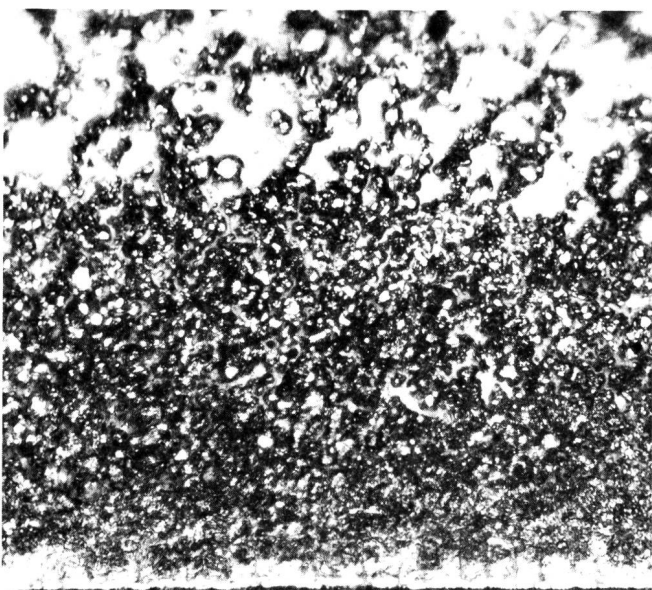


Fig. 22
2% Cu

Zu den Figuren 18...22

Querschnitte durch Zinküberzüge auf Eisenproben, die bei 450° C während 5 min in Zinkschmelzen mit verschiedenen Kupfergehalten entstanden sind.
Vergrößerung 380fach

Figures 18...22

Coupes de couches protectrices sur des échantillons de fer obtenues par immersion pendant 5 min dans des bains de zinc à diverses teneurs en cuivre.
Agrandissement 380 fois

Da für die Verzinkung von Eisenbauteilen normalerweise Tauchzeiten von weniger als 8 min gewählt werden, wirken sich demnach Kupfergehalte bis zu 0,7% nicht nachteilig auf die Zinküberzüge aus, können aber zu vermehrtem Hartzinkanfall und zur verminderten Haltbarkeit des Zinkkessels führen. E. Nell benützte für seine Versuche Zink mit einem maximalen Kupfergehalt von 0,72%, weil er annehmen durfte, dass der Kupferanteil in der allgemein verwendeten Zinkqualität 98,5 nur gering ist und auch bei allenfalls eingesetztem, sogenanntem Umschmelzzink in gewissen Grenzen gehalten werden kann. Wenn man aber, wie wir dies voraussetzen, im gleichen Zinkkessel nebst den normalen Eisenchargen auch Kupferband verzinkt, ist gemäss unseren Versuchen mit einer Kupferanreicherung bis zu 2% zu rechnen. Aus diesem Grunde mussten wir die Versuche von Nell ergänzen. Wir verzinkten dazu Eisenproben (kohlenstoffarmer, siliziumfreier Stahl 33) bei 450°C und 5 min Tauchzeit in Zinkschmelzen mit Kupfergehalten von 0,05, 0,1, 0,3, 0,6, 1,0, 1,3, 1,6 und 2%.

Die Ergebnisse dieser Versuche bestätigen die Arbeit von E. Nell, einerseits weil auch wir keine Einwirkung niedriger Kupferanteile in der Zinkschmelze auf die Legierungsschichtbildung feststellen konnten, sofern die Reaktionsdauer von 8 min nicht überschritten wird. So zeigen die bei 450°C während 5 min verzinkten Eisenproben einen normalen Schichtaufbau, wie dies beispielsweise das Schlibbild *Figur 18* durch die in einer 0,3% Cu enthaltenden Zinkschmelze getauchten Eisenprobe zeigt. Auch in Zink mit 0,63% Cu ist ein normaler Schichtaufbau entstanden, obschon die Kornverfeinerung der abschwimmenden Zetakristalle (*Fig. 19*) vielleicht als Kupfereinfluss zu deuten ist.

Andererseits zeigen sich dort, wo die Kupfereinwirkung deutlich auftritt, die gleichen Erscheinungen, wie sie Nell bei seinen Versuchen mit langen Tauchzeiten beobachtet hat. Die Reaktion beginnt bei kurzen Einwirkungszeiten (5 min) in einer Zinkschmelze mit einem Kupfergehalt von 1,0%. Dieser erste deutlich erkennbare Einfluss wird in *Figur 20* dargestellt. Zwischen der Delta,-Schicht und der Zeta-Phase entstehen grobe Mischkristalle, welche die Zeta-Schicht von der dem Eisen näherliegenden Delta,-Phase abheben. Bei einem Kupfergehalt von 1,6% herrscht bereits ein völlig instabiler Zustand. Die Delta,-Schicht ist weitgehend zerstört und anstelle der Zeta-Schicht bildet sich eine lockere, feinkörnige Mischkristallphase, wie dies *Figur 21* zeigt. In einer 2% Kupfer enthaltenden Zinkschmelze wird die Delta,-Phase sozusagen während ihrer Bildung umgewandelt, so dass sie im Schlibbild *Figur 22* kaum mehr zu erkennen ist.

(Fortsetzung folgt)

enrichissement du bain en cuivre pouvant aller jusqu'à 2%. C'est pourquoi nous avons dû compléter les essais de Nell. A cet effet, nous avons zingué des échantillons de fer (acier 33 pauvre en carbone et exempt de silicium) dans des bains de zinc contenant 0,05, 0,1, 0,3, 0,6, 1,0, 1,3, 1,6 et 2% de cuivre.

Les résultats de ces essais confirment les travaux de Nell. Nous n'avons pas pu constater une influence des teneurs en cuivre faibles sur la formation des couches d'alliage, tant que la durée de réaction ne dépassait pas 8 min. Ainsi, les échantillons de fer zingués à 450 °C pendant 5 min dans un bain contenant 0,3% de cuivre présentent une construction normale des couches, telles que l'illustre la coupe de la *figure 18*. Les résultats obtenus avec une teneur de 0,63% de cuivre montrent également une construction normale des couches d'alliages, bien qu'une diminution de grain des cristaux en provenance de la couche zeta puisse être éventuellement interprétée comme une influence du cuivre (*fig. 19*).

D'autre part, aux endroits où l'influence du cuivre est caractéristique, on remarque des effets identiques à ceux qui sont observés par Nell au cours de ses essais avec des périodes d'immersion prolongées. Pour des temps de traitement courts (5 min), la réaction ne débute qu'à partir d'une concentration en cuivre de 1%. Cette première influence caractéristique est illustrée par la *figure 20*. De gros cristaux mixtes se créent entre la couche delta, et la phase zeta, qui séparent la couche zeta de la couche delta,, plus près du fer. Pour 1,6% déjà, règne un état absolument instable. La couche delta, est détruite dans une grande mesure et une phase de cristaux mixtes, plus lâche et plus fine, se forme à la place de la couche zeta, comme l'illustre la *figure 21*. Dans un bain de zinc à 2% de cuivre, la phase delta, est pour ainsi dire transformée pendant sa formation et n'est pratiquement plus reconnaissable (*fig. 22*).

(A suivre)