

GLASTECHNISCHE BERICHTE

herausgegeben von der
Deutschen Glastechnischen Gesellschaft
Frankfurt am Main

*
Sämtliche Veröffentlichungen sind Eigentum der D. G. G. — Alle Rechte vorbehalten (Copyright)

Band V

September 1927

Heft 6

Elektrolytische Verchromung von Glasformen und Walzenmaterialien.

(6. Vortrag der 6. Glastechnischen Tagung, Berlin.)

Von Dr. Kurt Illig, Berlin-Wilmersdorf.

Während vor dem Kriege so gut wie gar nichts getan wurde, um die gebräuchlichen Werkstoffe und die aus denselben hergestellten Gebrauchsgegenstände, Maschinen, Apparate und Konstruktionen gegen Zerstörung durch Rosten und Oxydation schlechthin wirksam zu schützen, haben die Verarmung fast sämtlicher Kulturstaaten nach dem Kriege und die Notwendigkeit, mit den verfügbaren Rohstoffen so sparsam wie nur irgend möglich zu wirtschaften, die Frage nach einem wirksamen Korrosionsschutz in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Wenn man die von dem „Iron and Steel Institute“ angestellten Untersuchungen über die durch Korrosion in den Jahren von 1890—1923 entstandenen Verluste an Eisen kritisch betrachtet, so muß man sich wundern, daß ein derartiger Raubbau überhaupt möglich war, ohne daß beachtenswerte Anstrengungen zur Verhütung der Korrosion gemacht wurden. In dem genannten Zeitraum von 33 Jahren sind nicht weniger als 40% der 1966 Millionen Tonnen betragenden jährlichen Welterzeugung an Eisen, d. h. rund 700 Millionen Tonnen durch Verrosten zerstört worden.

Wir leben jetzt im Zeitalter der Rationalisierung. Zu dieser gehören jedoch nicht allein die Vereinfachung und Verbilligung der Arbeitsmethoden, die Normung und Typisierung usw., sondern vor allem auch die Anwendung eines wirksamen Korrosionsschutzes.

Bei dem Korrosionsschutz muß man unterscheiden, ob es darauf ankommt, Gegenstände, vor allen Dingen Metalle, gegen atmosphärische, thermische oder chemische und andere Einflüsse, oder gegen mechanische Beanspruchungen zu schützen, oder ob man diese Gegenstände gegenüber mehreren dieser Einflüsse gleichzeitig widerstandsfähig gestalten will. Bei den meisten jetzt gebräuchlichen korrosionsverhindernden Mitteln handelt es sich um Stoffe, die einem der vorgenannten Einflüsse einen mehr oder weniger großen Widerstand entgegensetzen. Da in der Glas verarbeitenden Industrie, vornehmlich in den Preß- und Hohlglasfabriken, die Eisenformen neben hohen Hitzegraden dem chemischen Angriff der flüssigen Glasmasse und starken atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt sind, kann als korrosionsverhütend nur ein Stoff Verwendung finden, der in weitgehendem Masse gleichzeitig thermischen, chemischen und atmosphärischen Einflüssen Widerstand leistet.

Von allen Stoffen, die hier in Frage kommen, spielt schon seit längerer Zeit das Chrom eine führende Rolle. Es sei an den V₂A-Stahl erinnert;

über welchen bereits an gleicher Stelle berichtet worden ist¹⁾. Diese Eisenlegierung enthält neben 7% Nickel 20% Chrom, das ihr wohl in erster Linie die große Korrosionsbeständigkeit verleiht. Zweifelsohne wäre die Verwendung von V₂A-Stahl als Material für Preßglasformen die ideale Lösung, um allen korrodierenden Angriffen wirksam zu begegnen, wenn V₂A-Stahl nicht gleichzeitig so hart wäre, daß aus ihm gefertigte Preßglasformen nicht oder wenigstens nur sehr schwer ziselierbar wären. Es ist daher für den vorliegenden Zweck vielleicht ein Verfahren vorzuziehen, bei welchem das bisher für Preßglasformen meist verwendete weiche kohlenstoffreiche Gußeisen beibehalten werden kann und die fertig ziselierte Form mit einem härtenden, gegen thermische, chemische und atmosphärische Einflüsse schützenden Ueberzug versehen wird. In dieser Beziehung ist ein galvanischer Chromüberzug wohl das Beste, was es bis jetzt auf diesem Gebiete gibt.

Das Problem der Verchromung ist an und für sich nicht neu. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden von Bunsen²⁾ um die Mitte des vorigen Jahrhunderts angestellt, ohne daß es ihm gelang, einen festhaltenden gleichmäßigen Ueberzug zu erhalten. Nachdem das Problem lange Zeit in Vergessenheit geraten war, stellten 1890 Plazet und Bonnet³⁾ umfangreiche Untersuchungen an, indem sie fast sämtliche wasserlöslichen Chromverbindungen als Elektrolyt verwendeten. Sie erhielten auch das D. R. P. 66 099, das sich jedoch in der Hauptsache auf Vermutungen über die Wirkungsweise der verschiedenen Oxydationsstufen des Chroms zwecks Erzielung eines kathodischen Chromniederschlags stützt. Praktische Bedeutung hatten diese Arbeiten noch nicht. Auch Neumann⁴⁾, der 1901 die Arbeiten von Plazet und Bonnet nachprüfte, und, bei Verwendung von Chromsulfat als Elektrolyt, mit verschiedenen Stromdichten arbeitete, konnte keinen praktischen Erfolg aufweisen. Daß vor 25 Jahren kaum ein Mensch vermutete, daß ein Chromüberzug einmal als Korrosionsschutz eine Hauptrolle spielen würde, geht aus der Diskussion hervor, die sich an einen Vortrag Neumanns über seine Arbeiten vor der Hauptversammlung der Deutschen Elektrotechnischen Gesellschaft in Freiburg (Baden) im Jahre 1901 anschloß. In dieser hat Ostwald die Befürchtung geäußert, daß selbst dann, wenn es gelänge, Eisen mit Chrom zu überziehen, das Chrom kaum darauf haltbar sein würde, weil es bei Berührung mit dem Eisen wieder aktiv würde. Er sagte dann wörtlich: „Also die Gefahr beim Chrom liegt darin, daß, wenn es darauf regnet, die Wasserstoffentwicklung anfängt, und dann können wir das Chrom von unserem verchromten Fahrrad im Taschentuch nach Hause tragen“. Diese Auslassung ist gleichzeitig ein Beweis dafür, daß der damalige Stand wissenschaftlicher Erkenntnis jeden Gedanken, ein Metall mit einem unedleren Metall zum Zwecke des Korrosionsschutzes zu überziehen, als unmöglich und phantastisch erscheinen lassen mußte.

Die ersten Forscher, denen es unter Verwendung sechswertiger Chromverbindungen gelang, einen kathodischen Chromniederschlag herzustellen, waren Carveth und Curry⁵⁾. Auf ihren Arbeiten baute Salzer auf, der als Angehöriger der Langbein-Pfanhauser-Werke ein galvanisches Verchromungsverfahren ausarbeitete, bei dem sechswertiges Chrom in Form

¹⁾ Vortrag von Prof. Strauß, auf der 3. Glastechn. Tagung, Nürnberg, siehe Glastechnische Berichte, Bd. III, Jg. 1925/26, Heft 11, S. 407—412.

²⁾ Poggendorfs Annalen 91, S. 619.

³⁾ Compt. rend. 1892, Bd. 115, S. 945.

⁴⁾ Zeitschr. für Elektrochemie, Bd. 7, S. 656.

⁵⁾ Journ. Phys. Chem. 9/353.

der Chromsäure und Chromoxyd im Verhältnis 2:1 bis 1:1 unter gleichzeitigem Zusatz von Schwefelsäure, Chromsulfat oder Chromchlorid zur Anwendung kamen. Er erhielt auch 1907 zwei Patente⁶⁾. Das Salzer'sche Verfahren wurde zwar von der englischen Firma Richard Grah Ltd. in Sheffield 1910 praktisch angewendet und danach verchromte Gegenstände in den Handel gebracht, war jedoch bald wieder vergessen, weil, wie eingangs erwähnt, allgemein kein Interesse an einem Korrosionsschutz bestand. Aus diesem Grunde konnten Salzer's Patente nicht weiter ausgenutzt werden, sodaß auch die Möglichkeit fehlte, die vielgestaltige technische Anwendungsmöglichkeit der Verchromung zu erproben und das Verfahren technisch einwandfrei durchzubilden. Es ist daher, wie so oft, weniger das Verdienst eines bestimmten Erfinders, endlich die allen Anforderungen genügende Lösung des Problems gefunden zu haben, als vielmehr die Forderung der Jetztzeit, die für ein Verfahren, das im Prinzip schon da war, erst den Boden ebnete.

Von den zahlreichen Veröffentlichungen, die in neuerer Zeit über die Verchromung erschienen sind, soll nur diejenige Sargent's⁷⁾ genannt werden. Von seinen Arbeiten leiten sich fast sämtliche jetzigen Verchromungsverfahren her. Sargent gibt einen Elektrolyten an, der 245 g Chromsäure neben etwas Chromsulfat im Liter enthält. Die von ihm angegebene Stromdichte beträgt 1000 Amp./m². Das Verdienst, das Problem der technischen Verchromung neu belebt zu haben und in einem Chromüberzug den in vielen Fällen idealen Korrosionsschutz zu erblicken, gebührt Liebreich⁸⁾, der einen von Sargent völlig verschiedenen Elektrolyten angibt und als Erster nach Salzer Patente erhielt⁹⁾.

Die Verchromung selbst wird ganz verschieden ausgeübt, je nach dem, welches Material mit einem Chromüberzug versehen werden soll, und gegen welche Angriffe ein Schutz gewünscht wird. Denn neben dem Korrosionsschutz verleiht die Chromschicht dem von ihm bedeckten Metall infolge ihrer großen Härte eine höhere Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedensten mechanischen Angriffe, wie Reibung, Stoß und Schlag. Selbstverständlich kann man nicht erwarten, daß nun z. B. ein weicher Messinggegenstand durch eine Chromschicht von einigen Tausendstel Millimeter Dicke so hart wird, daß er gegen Verletzungen durch Schlag gefeit ist. Voraussetzung ist bei solchen Beanspruchungen, daß auch das Unterlagsmetall bereits eine erhebliche Härte besitzt.

Da wir uns besonders mit der Verchromung von Preßglasformen, also von Werkstücken aus Eisen, beschäftigen wollen, soll alles das, was sich auf die Chromierung von Nichteisenmetallen bezieht, nur insoweit behandelt werden, als es zum besseren Verständnis erforderlich ist.

Der Elektrolyt enthält 25—60% Chromsäure neben geringen Mengen einer niederen Oxydationsstufe des Chroms, z. B. Chromoxyd¹⁰⁾. In vielen Fällen bewährt sich auch ein geringer Zusatz von Fremdmetallsalzen, z. B. Kupfersulfat, zum Elektrolyten¹¹⁾. Wesentlich ist vor allen Dingen die Beachtung des zulässigen Höchstgehaltes der Lösung an freier Schwefelsäure¹²⁾.

6) D. R. P. 221 472 und Zusatzpat. D. R. P. 225 757.

7) Trans. Am. Electr. Soc. 1920, S. 479.

8) Zeitschr. für Elektrochemie 1921, S. 95 und 452.

9) D. R. P. 398 054, 406 665, 406 666, engl. P. 237 288, 243 046.

10) Engl. Pat. 197 887.

11) Franz. Pat. 607 829, Belg. Pat. 330 680, Ital. Pat. 244 524.

12) Engl. Pat. 234 288, 243 046.

Der galvanische Prozeß wird in Elektrolyseuren vorgenommen, die wegen der starken oxydierenden Wirkung der Chromsäure bei kleineren Anlagen ganz aus Steinzeug bestehen (Bild 1). Auch mit Spezialemaille überzogene, oder mit einem säurefesten Belag ausgekleidete Eisengefäße, sowie mit Blei ausgeschlagene Holzbottiche, und Aluminiumgefäße kommen in Betracht. In Amerika werden sogar vielfach direkt Stahlgefäße benutzt.

Als Anoden werden Streifen aus Blei in das Bad gehängt, während die zu verchromenden Gegenstände an Kathodenstangen aufgehängt werden. Um nun in ein und demselben Bad Gegenstände der verschiedensten Größen verchromen zu können, sind bei dem abgebildeten Elektrolyseur die Elektrodenstangen verschiebbar angeordnet. Besondere Aufmerksamkeit muß der zweckmäßigen Absaugung der während der Verchromung entstehenden Flüssigkeitsnebel geschenkt werden, weil durch die Chromsäure die Nasenschleimhäute stark gereizt werden und schließlich die Nasenscheidewand zerfressen werden kann.

Da zur völligen kathodischen Reduktion der Chromsäure eine beträchtliche Energie aufgewendet werden muß, sind wesentlich höhere Stromdichten und größere Spannung notwendig als z. B. beim Vernickeln. Die erforderliche Stromdichte beträgt demnach je nach dem zu verchromenden Metall zwischen 200 und 10 000 Ampere/m², während die Badspannung zwischen 3 und 10 Volt betragen kann; neben einer hohen Stromdichte muß dann vor allem die Spannung groß sein, wenn eine starke Tiefenwirkung erreicht werden soll.

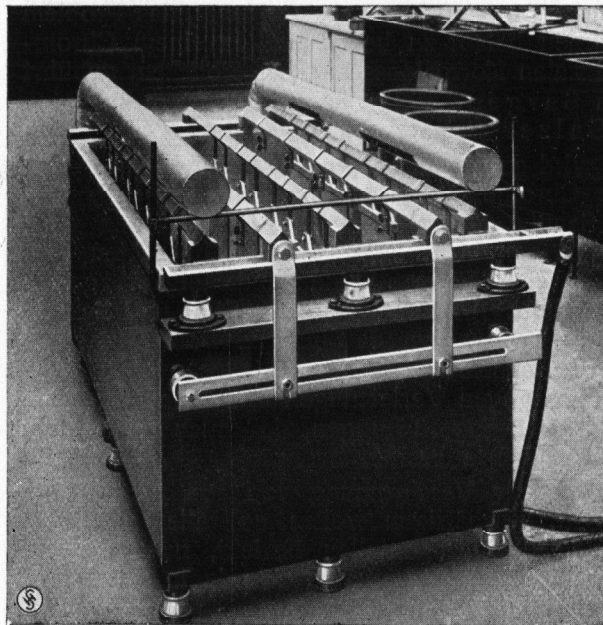


Bild 1. Betriebsfertiges Verchromungsbad. Elektrolyseur aus Steinzeug.

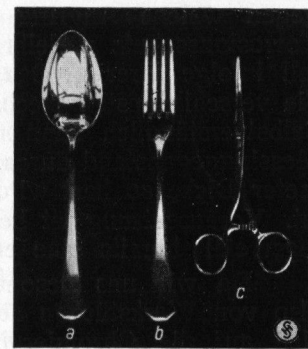


Bild 2. Gegenstände mit direkt erzeugten hochglänzenden Chromniederschlägen.

Die Stromausbeute an Chrom liegt zwischen 15 und 25%, je nach dem, ob mit kleinen oder großen Stromdichten und bei niederer oder höherer Temperatur gearbeitet wird. Diese verhältnismäßig geringe Stromausbeute erklärt sich aus der starken Abscheidung von Wasserstoff an der Kathode, durch dessen Freiwerden, infolge Mitführung kleiner Flüssigkeitströpfchen, die lästigen Chromsäurenebel entstehen.

Die Badtemperatur muß bei Mattverchromung etwa 20° C, bei Hochglanzverchromung etwa 35° C betragen. Die Dauer richtet sich nach der

angewandten Stromdichte und der gewünschten Schichtdicke, die in den meisten Fällen nur wenige Tausendstel Millimeter betragen muß, aber auch bis zu 0,2 mm Stärke erhalten werden kann, ohne daß ein Abplatzen des Niederschlages von der Unterlage zu befürchten ist.

Es ist ohne weiteres möglich, auf einer vorpolierten Unterlage direkt hochglänzende Chromniederschläge zu erhalten (Bild 2). Wesentlich zur Erreichung dieser Wirkung ist die Anwendung einer Temperatur von etwa 35° C, aber auch dicke matte Ueberzüge lassen sich ohne besondere Schwierigkeit nachträglich polieren.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Erreichung einer gleichmäßigen Verchromung ist die Gestalt der Gegenstände, weil die Streuung bzw. Tiefenwirkung bei der galvanischen Verchromung wesentlich schlechter ist, als z. B. bei der Vernickelung. Bei Nichteisenmetall-Unterlagen ist dies noch nicht so auffallend wie gerade bei Eisen-Gegenständen, und, wie wir später sehen werden, ist der Streueffekt umso schlechter, je kohlenstoffreicher das Eisen ist. In den Bildern 3, 4 und 5 sind schematisch verschiedene Winkel dargestellt, wie sie im allgemeinen bei Werkstücken bestehen. Bilder 3 und 4 zeigen nun, wie sich die Verchromung auf Nichteisenmetallen auswirkt. Auf Bild 3 ist der Chromüberzug innen aufgebracht. Während im stumpfen Winkel eine gleichmäßige Schicht erhalten wird, zeigt der rechte Winkel bereits eine geringe Verjüngung des Chromüberzuges in der Winkelspitze. Je spitzer der Winkel wird, desto stärker wird die Verjüngung der Chromschicht im Scheitelpunkt, um bei 45° C bereits völlig auszubleiben. Umgekehrt verhält sich der Niederschlag auf der Außenfläche (Bild 4). Je spitzer der Winkel ist, desto auffallender ist die Verdickung der Chromschicht am Scheitel des Winkels. Am einfachsten begegnet man diesem Uebelstand, wenn man die Ecken abrundet,

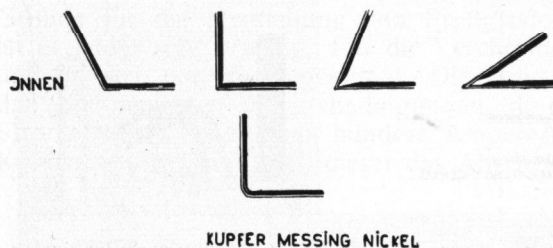


Bild 3. Winkel mit innen aufgebrachtem Chromüberzug.

Das besonders ungünstige Verhalten von Eisen mit steigendem Kohlenstoffgehalt ist in Bild 5 dargestellt. Es ist die Streuung in rechte Winkel bei einem Kohlenstoffgehalt unter 0,1% etwa dieselbe wie bei Messing usw. Aber bereits bei 1% Kohlenstoff wird das Winkelinnere nicht mehr gedeckt. Bei Gußeisen mit über 3% Kohlenstoffgehalt ist es überhaupt nicht mehr möglich, die Chromschicht in den Winkel hineinzubekommen. Da bei Preßglasformen jedoch stets Winkel über 90° C vorliegen, weil sonst ein Ausbringen des Glases aus der Form überhaupt nicht mehr möglich wäre, liegen hier trotz des stark kohlenstoffhaltigen Eisens Verhältnisse vor, die bei Beachtung besonderer Maßnahmen eine einwandfreie Verchromung ermöglichen. Hiefüber wird später noch einiges zu sagen sein.

So, wie heute praktisch jeder Gegenstand aus Nichteisenmetallen, gleichgültig, welche Profile er besitzt, durch Anwendung einer zweckentsprechenden Arbeitsweise verchromt werden kann, läßt sich auch jedes Eisen

wie dies in beiden Bildern zum Schluß angedeutet ist. Man hat es jetzt aber auch in der Hand, durch Veränderung des Elektrolyten oder geeignete elektrolytische Arbeitsweise ohne Verwendung von Hilfsanoden, Gegenstände mit scharfen recht- oder spitzwinkligen Profilen einwandfrei zu verchromen.

mit Kohlenstoffgehalten unter 0,1% einwandfrei verchromen. In Bild 6 sind sogenannte Schnurschutzspiralen aus Stahl abgebildet. Die linke, auf dem Bilde schwarze, Spirale ist unverchromt, während die beiden anderen Spiralen innen und außen ohne Verwendung von Hilfselektroden verchromt worden sind. Zwanzig solcher verchromter Spiralen sind nebst einigen unverchromten Spiralen im September 1924 in den Tropenraum der Firma

Bild 4.
Winkel mit auf der Außenfläche aufgebrachtem Chromniederschlag.



Siemens & Halske A.-G. gelegt worden, in welchem tagsüber eine Temperatur von 40° C herrscht bei 95% Luftfeuchtigkeit, während nachts die Temperatur auf 35° C abgekühlt wird, wobei neben 100% Luftfeuchtigkeit noch starker Tau entsteht. Die Spiralen befinden sich seit 1924 ununterbrochen in dieser Atmosphäre und sind inzwischen etwa 7 Millionen Mal mittels eines besonderen registrierenden Apparates rechtwinklig hin- und hergebogen worden, wie es an der mittleren Spirale im Bilde 6 dargestellt ist. Während die unverchromten Spiralen (die linke schwarze) schnell verrostet sind, zeigen erst 3 der verchromten Spiralen kleine Spuren von Rost. Dieses Beispiel ergibt, daß bei richtiger Arbeitsweise eine gute Tiefenwirkung und außerordentlich festhaftende, dichte Chromüberzüge erzielbar sind. Handelt es sich um die Verchromung sehr tiefer Gefäße (Bild 7), oder von Rohren (Bild 8), so kann der Prozeß freilich nur in der Weise durchgeführt werden, daß man in diese Gegenstände eine Hilfsanode einführt, wodurch eine gleichmäßige Stromlinienführung gewährleistet wird.

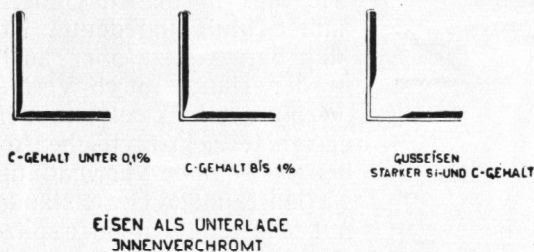


Bild 5.
Das ungünstige Verhalten des Eisens mit steigendem Kohlenstoffgehalt bei der Verchromung.

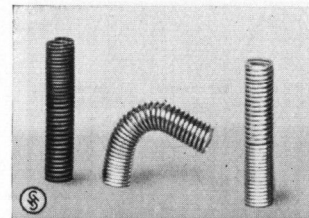


Bild 6. Schnurschutzspiralen aus Stahl. Die linke ist unverchromt, die beiden anderen innen und außen verchromt.

Wie bereits kurz erwähnt, ist der Kohlenstoff- und auch der Siliziumgehalt des Eisens von grundlegender Bedeutung für die richtige Leitung der Verchromung. Solange der Kohlenstoffgehalt unter 0,1% liegt, bietet das Verchromen solchen Eisens nicht die geringste Schwierigkeit. Derartige Eisen läßt sich gemeinsam mit Gegenständen aus Nichteisenmetallen im Verchromungsbad behandeln; es sind nur verhältnismäßig niedere Stromdichten bei geringer Spannung erforderlich. Bild 9 gibt ein Schlißbild eines solchen Eisens in 200facher Vergrößerung wieder. Die weißen Flächen bestehen aus Ferrit, während an den dunklen Korngrenzen Perlit sichtbar ist. Nur an einigen wenigen Stellen ist Kohlenstoff als dunkle Flecken zu erkennen. Auch Eisen mit 0,85% Kohlenstoffgehalt bereitet der Verchromung noch keine nennenswerten Schwierigkeiten, sofern nicht recht- oder gar spitzwinklige Profile vorhanden sind (Bild 5, Mitte). Anders ist

dies jedoch bei Kohlenstoffgehalten über 1%. Das Gußeisen, welches in der Preßglasindustrie im allgemeinen für die Herstellung der Formen Verwendung findet, hat Kohlenstoffgehalte über 3%. Je höher jedoch der Kohlenstoffgehalt ist, desto schwieriger gestaltet sich die Verchromung.

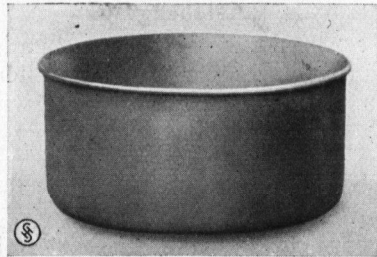


Bild 7. Beispiel eines sehr tiefen verchromten Gefäßes.

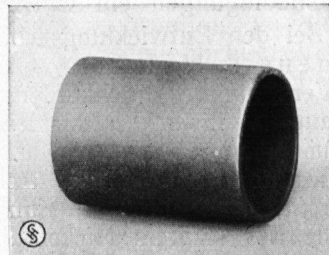


Bild 8. Beispiel eines verchromten Rohres.

Bild 10 gibt in 300facher Vergrößerung den Schliff eines Gußeisens mit 3,19% Kohlenstoffgehalt wieder. Der weiße Gefügebestandteil ist Ledeburit. Im grauen Perlit sind jedoch große dunkle Graphitnadeln zu sehen. Bild 11 stellt, ebenfalls in 300facher Vergrößerung, den Schliff einer Preßglasform dar. Die großflächigen zahlreichen Graphitnadeln liegen hier in einem weißen Ferritfeld, während der Untergrund aus Perlit besteht. Die Analyse dieses Eisens ergab:

3,24 % Kohlenstoff, 2,06 % Silicium, 0,104 % Schwefel,
0,70 % Phosphor, 0,51 % Mangan.

Ein solches Eisen ist sehr weich, daher gut ziselierbar und aus diesem Grunde für die Herstellung von Preßglasformen vorzüglich geeignet. Nur ist es leider sehr brüchig. Für die Verchromung aber ist derartige Eisen an und für sich nur wenig geeignet. Die Gründe hierfür sind darin zu suchen, daß bei normalen Arbeitsbedingungen, d. h. bei verhältnismäßig niedriger Stromdichte von einigen hundert Ampere/m² auf den Stellen, an denen Kohlenstoff zu Tage tritt, dieser das Abscheidungspotential des Wasserstoffs

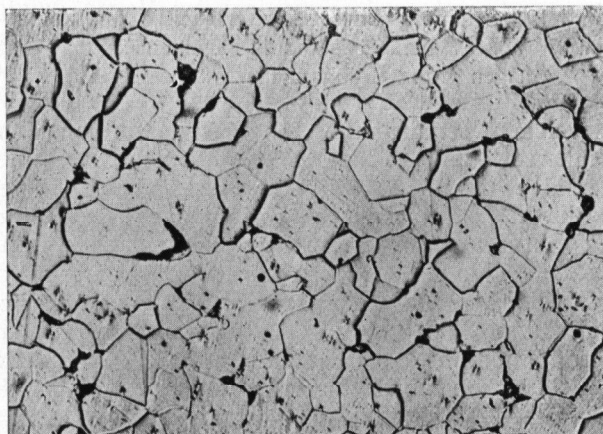


Bild 9. Schliffbild eines Eisens mit weniger als 0,1% Kohlenstoff. Weißer Ferrit. An den Korngrenzen dunkler Perlit. (200 fache Vergr.)

erheblich herabsetzt, sodaß sich auf diesen Stellen besonders heftig Wasserstoff entwickelt. Hierdurch wird aber die Chromabscheidung auf diesen Kohlenstoffflächen vollständig verhindert, sodaß sich Chrom nur auf den übrigen Flächen abscheiden kann, d. h. der Ueberzug wird auch bei längerer Arbeitsdauer porig und bietet in den Poren den korrodierenden Einflüssen Angriffsflächen. Naturgemäß frißt die Korrosion schließlich unter

den verchromten Teilen weiter, und der Chromüberzug blättert ab. Nach neuester Auffassung wird durch Herabsetzung des Potentials den Kohlenstoffteilchen im Eisen die Möglichkeit genommen, die Chromsäure über die verschiedenen niederen Oxydationsstufen hinweg bis zum Chrommetall zu reduzieren, sodaß aus diesem Grunde auf diesen Stellen unter normalen Arbeitsbedingungen ein Chromüberzug niemals entstehen kann.

Bei den Entwicklungsarbeiten in der Abteilung für Elektrochemie der Siemens & Halske A.-G. hoffte man zuerst, die Schwierigkeiten bei der Verchromung hochkohlenstoffhaltigen Eisens dadurch zu überwinden, daß auf das Eisen vor der Verchromung eine Zwischenschicht aus Kupfer galvanisch aufgebracht wurde. Da jedoch das Kupfer einen höheren Ausdehnungskoeffizienten als Eisen und Chrom hat, führte diese Eigenschaft bei thermischen Einflüssen zum Abblättern der Kupferschicht. Es wurde dann anstelle des Kupfers Nickel als Zwischenschicht gewählt, dessen Ausdehnungskoeffizient zwischen denen des Eisens und Chroms liegt. Dieses Verfahren, welches sich verhältnismäßig gut bewährte, ist Gegenstand eines inzwischen erteilten Patentes¹³⁾. Diese Arbeitsweise wurde jedoch später wieder verlassen, nachdem es gelungen war, ein bereits vorher oberflächlich entwickeltes Verfahren, bei welchem mit erheblich höheren Stromdichten gearbeitet wird, soweit auszubauen, daß mit demselben nicht nur eine völlig dichte, auch die Kohlenstoffstellen bedeckende Chromschicht, selbst auf dem schlechtesten Gußeisen erhalten werden kann, sondern darüber hinaus eine hervorragende Streuung und Tiefenwirkung erzielt wird. Es kommen in Einzelfällen Stromdichten von mehr als 10 000 Ampere/m² zur Anwendung.

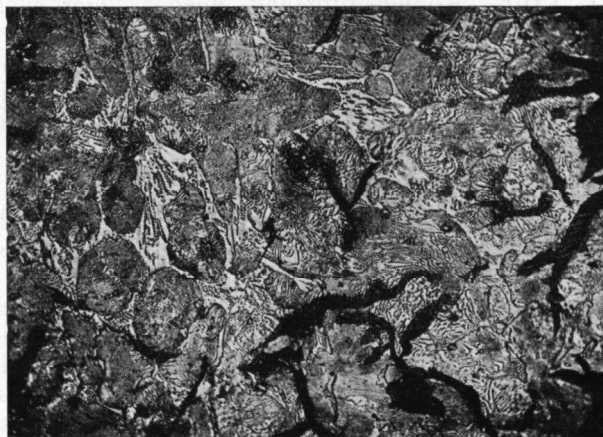


Bild 10. Schliffbild eines Gußeisens mit 3,19% Kohlenstoff. Weißer Gefügebestandteil: Ledeburit. Im Perlit liegen graue Graphitnadeln. (300fache Vergr.)

Nun stand einer erfolgreichen Verchromung von Preßglasformen nichts mehr im Wege. In den Bildern 12 und 13 sind einige Formen abgebildet, die in der Verchromungsanlage der Siemens & Halske A.-G. verchromt worden sind. In Bild 12 ist bei der verchromten Form deutlich die viel hellere Farbe des Chromüberzuges im Gegensatz zu der unbehandelten Form zu erkennen. Handelt es sich um tiefe Formen von Schüsseln oder Vasen, so ist die Anwendung einer Hilfsanode erforderlich, welche mittels einfacher Handhabung im Inneren der Form angeordnet wird. Sie hat den Zweck, die Stromlinienführung auch in tiefer gelegene Stellen zu ermöglichen, damit nicht Flächen übrig bleiben, die nur wenig oder gar nicht verchromt werden.

Eine Befürchtung, daß durch die Chromschicht die Umriss des Musters unscharf werden, ist unbegründet, weil die Ueberzüge verhältnismäßig sehr

¹³⁾ D. R. P. 440 612.

dünn sind. Es handelt sich um Schichtdicken des Chroms von 5 bis 20, höchstens 30 μ . Dickere Schichten sind auf Gußeisen nicht zu empfehlen, weil dann die Sprödigkeit des Chroms gegenüber dem weichen Gußeisen störend in Erscheinung tritt.

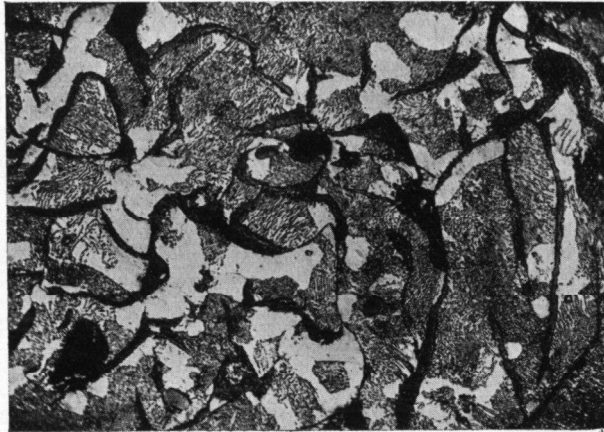


Bild 11. Schliffbild einer Preßglasform. Graue Graphitnadeln im weißen Ferritfeld. Untergrund Perlit.
(300 fache Vergr.)

Ebenso wie Preßglasformen, lassen sich natürlich auch Walzen, Düsen, Schöpflöffel usw. verchromen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Verchromung den Vorzug hat, daß die Formen, Walzen usw. genau wie bisher hergestellt und bearbeitet werden können und erst dann mit dem Chromüberzug versehen werden. Durch einen Chromüberzug, sofern derselbe in einer auf Erfahrungen aufgebauten Anlage erzeugt wird, wird jegliche Korrosion der Oberfläche der Formen verhindert, die Umriss der Muster bleiben scharf, die Flächen glatt, sodaß das Glas nicht beim Herausbringen aus der Form haften bleibt. Vor allem aber kommt das häufige, die Umriss abstumpfende Putzen und das Nachziselieren in Fortfall, sodaß große Ersparnisse an Löhnen erzielt werden, ganz abgesehen davon, daß eine verchromte Form die mehrfache Lebensdauer einer unverchromten Form hat. Mir ist bekannt, daß z. B. mit einer einzigen verchromten Form über 150 000 Vasen hergestellt wurden, ohne daß einmal, vom Ausblasen oder Abwischen abgesehen,

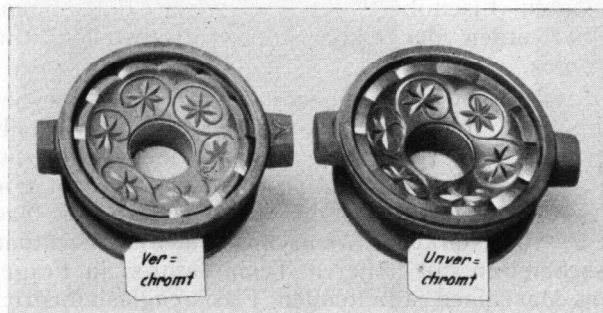


Bild 12. Verchromte Form, in der man den Chromüberzug an seinem hellen Glanz erkennt

Vorbedingung für das Gelingen der Verchromung ist die ausschließliche Verwendung neuer Formen, weil auf der Oberfläche gebrauchter Formen durch Verbrennung der auf die Muster aufgebrauchten Oelschicht das Eisen sich stark aufkohlt, also noch kohlenstoffreicher wird. Um einen hohen Glanz der Verchromungsschicht zu erhalten, müssen die fertig ziselierten Formen gut und sauber mit dem Stahl geglättet werden.

geputzt oder nachziseliert wurde. Dabei waren die Umriss der 150 000. Vase ebenso scharf, der Glanz ebenso klar, wie bei der ersten Vase. Außerdem sind die Kosten für die Verchromung sehr gering. Der Prozeß dauert zwischen 5 Minuten und $\frac{1}{4}$ Stunde. An Strom wird für eine Tellerform z. B. etwa 1 Kilowattstunde ver-

braucht Das niedergeschlagene Chrom kostet nur Pfennige. Da eine normale Verchromungsanlage mit allem Zubehör auch nur zwischen M. 10 000.— und M. 15 000.— kostet, ist auch die Amortisationsquote sehr niedrig. Die Erfahrungen haben gezeigt, daß eine solche Anlage in einer Glasfabrik mit mittlerer Produktion in 1—2 Monaten durch die erzielten Ersparnisse amortisierbar ist.



Bild 13. Bei der Siemens & Halske A.-G. verchromte Metallformen.

Um von den Vorgängen, die mit der Verchromung von Preßglasformen in engem Zusammenhang stehen, ein lückenloses Bild zu geben, ist es erforderlich, noch etwas näher auf den Einfluß der bei der Herstellung von Preßgläsern herrschenden hohen Temperatur auf das physikalisch-chemische Verhalten der Chromschicht einzugehen. Bekanntlich tritt beim Tempern, d. h. bei längerer Wärmebehandlung zweier oder mehrerer eng miteinander in Berührung stehender Metalle, in vielen Fällen eine Diffusion kleiner Mengen des einen Metalles in das andere ein. Die beiden Metalle bilden dabei in den meisten Fällen Mischkristalle aus. Wenn nun eine verchromte Preßglasform einige Zeit in Betrieb war, dann kann man unschwer feststellen, daß die Chromschicht infolge der andauernden Erhitzung durch das flüssige Glas ebenfalls etwas in die Eisenform hineingetempert ist. Es bildet sich somit eine Kontinuität von Schichten vom Chrom über viel Chrom und wenig Eisen, viel Eisen und wenig Chrom hinweg bis zum Eisen selbst. Dieser zwangsläufig verlaufende Vorgang gibt natürlich dem Chrom eine feste Verankerung in dem Eisen, sodaß ein Abblättern des Ueberzuges erst recht unmöglich wird. Nach genügend langer Arbeitsdauer wird schließlich die dünne Chromschicht vollkommen in der Eisen-Oberfläche verschwinden, weil der Diffusionsvorgang ohne Unterbrechung bei jeder weiteren Hitzewirkung weiter in das Innere der Eisenform fortschreitet. Es ist daher, um die Form weiter benutzen, bezw. Korrosionen an der freigelegten Eisenoberfläche verhindern zu können, lediglich nötig, beim Sichtbarwerden der ersten freien Eisenstellen, die Form von neuem zu verchromen.

In der Preßglasindustrie wird im allgemeinen mit Glasschmelzen gearbeitet, die mit einer Temperatur von etwa 800° C, jedenfalls unterhalb 1000° C, in die Form gelangen. In diesen Temperaturzonen geht die erwähnte Diffusion des Chroms in das Eisen außerordentlich langsam vor sich. Man kann immerhin mit etwa 500 Arbeitsstunden rechnen, bis das Verschwinden der im Mittel 5—10 μ starken Chromschicht im Eisen sichtbar wird. Kommen jedoch Glasschmelzen mit höheren Temperaturen in Frage, wie z. B. in der mit Owens-Maschinen arbeitenden Flaschenglasindustrie, woselbst mit Temperaturen bis ungefähr 1300° C gearbeitet wird, so diffundiert an den Stellen der Formen, die der Hitze am meisten ausgesetzt sind, wie z. B. an den Saugdüsen und den Bauchstellen der Flaschenformen,

das Chrom merklich schnell in das Eisen hinein, sodaß bereits nach einigen Arbeitstagen die erwähnten Stellen das deutliche Verschwinden des Chromüberzuges aufweisen. Es müßte also in diesen Fällen die Verchromung alle paar Tage erneuert werden, was jedoch infolge der kurzen Verchromungsdauer und der billigen Betriebskosten für diesen Arbeitsgang kaum eine Rolle spielt, wenn man die Ersparnisse berücksichtigt, welche durch die Verhütung der Korrosion bei Anwendung der Verchromung erzielt werden. Im Gegenteil, durch den ständigen Diffusionsvorgang und die allrähliche Bildung einer Chrom-Eisenlegierung wird die Form langsam immer härter. Die Grenze der Temperaturbeständigkeit des Chroms liegt erst bei 1500°C , da Chrom bei 1550°C schmilzt.

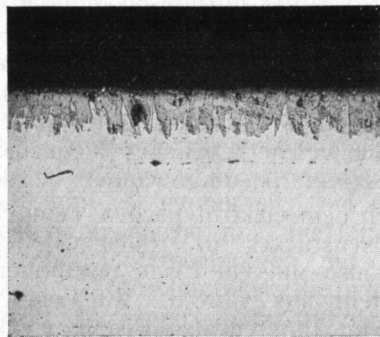


Bild 14. Querschnitt der Randzone eines verchromten Eisenbleches. (100 fache Vergr.)

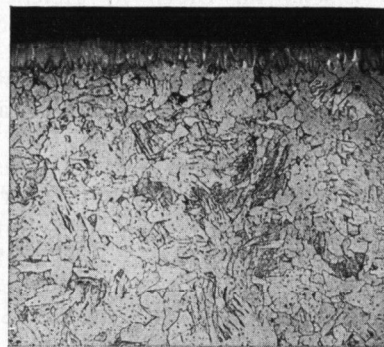


Bild 15. Gefüge des Eisenbleches und der mit ihm verwachsene Chromüberzug. (100 fache Vergr.)

Im Versuchslaboratorium der Abteilung für Elektrochemie der Siemens & Halske A.-G. wurden auch Versuche durchgeführt, um durch Verchromen und nachträgliches Tempern in neutraler Atmosphäre ein Eindiffundieren des Chroms in das Unterlagsmetall zu erzielen. Man hoffte, hierdurch ein Verfahren zu finden, das es gestattet, die Oberfläche der Grundmetalle weitergehend zu härten, als dies durch den Chromüberzug an sich geschieht. Diese Arbeitsmethode erwies sich jedoch nicht als wirtschaftlich.

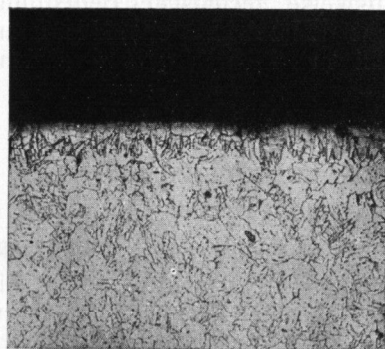


Bild 16. Schliff des vorigen Bildes nach Ätzung. Neben der Verzahnung sieht man die Mischkristalle, an den Grenzflächen Chrom—Eisen.

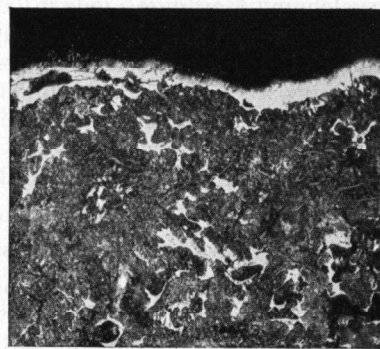


Bild 17. Schliffbild eines nach dem elektrolytischen Temper-Verchromungsverfahrens behandelten Gußeisenstückes. (100 fache Vergr.)

Es befindet sich aber jetzt ein Verfahren in Durchbildung, bei welchem die Verchromung und das Tempern in einem einzigen Arbeitsvorgang mittels schmelzflußelektrolytischer Arbeitsmethoden vorgenommen werden. Ohne bereits im jetzigen Stadium der Entwicklung das technische und wirtschaftliche Ergebnis der im Gang befindlichen Versuche voraussagen zu können, sind die bisher erzielten Wirkungen interessant genug, um noch einige Worte darüber zu rechtfertigen.

In Bild 14 ist die Randzone eines nach dem neuen Verfahren verchromten Bleches in 100facher Vergrößerung wiedergegeben. Man kann deutlich erkennen, wie die niedergeschlagene Chromschicht zahnartig in das Eisenblech hineingewachsen ist. In Bild 15, welches auch das Gefüge des Eisens im Blech in gleicher Vergrößerung wiedergibt, ist die Verwachsung der beiden Metalle noch besser zu erkennen. Besonders deutlich geht jedoch in Bild 16, welches von dem Schliff des vorigen Bildes nach dessen Aetzung aufgenommen wurde, neben der Verzahnung die Bildung der Mischkristalle an den Grenzflächen der Metalle Chrom und Eisen hervor. Tatsächlich ist die Härtung der nach dem neuen Verfahren getemperten verchromten Bleche derart intensiv, daß ein weicher, beliebig biegsamer Tiefzieh-Blechstreifen in ein federndes, hartes Material umgewandelt wurde.

In Bild 17 ist noch ein Schliff eines nach dem elektrolytischen Temper-Verchromungsverfahren behandelten Gußeisenstückes in 100facher Vergrößerung wiedergegeben. Es handelt sich also um ein Eisen mit hohem Kohlenstoffgehalt. Die weiße Schicht besteht aus Chrom. Wie jedoch weiter ersichtlich ist, sind auch noch tief im Inneren des Eisens weiße Adern und Flecke von Chrom vorhanden. Wie Untersuchungen gezeigt haben, sind dies alles Stellen, an denen vorher Kohlenstoff eingebettet war. Auf Grund der erheblichen Härtung derart behandelten Eisens, die teilweise als Ritzhärte 9,5 (Diamant = 10) bestimmt wurde, und auf Grund der vorläufigen Auswertung anderer, noch nicht völlig abgeschlossener Untersuchungen, ist anzunehmen, daß das Chrom mit dem im Eisen eingeschlossenen Kohlenstoff Chromkarbid bildet, welches ja bekanntlich eine sehr große Härte besitzt. Es erleichtert also der Kohlenstoff dem Chrom das Vordringen in die Tiefe des Eisens, während er gleichzeitig unter Chromkarbidbildung als freier Kohlenstoff verschwindet. Bisher ist bei Gußeisenverchromung nach dem neuen Verfahren bereits eine Tiefenwirkung der eben geschilderten Art von mehreren Millimetern beobachtet worden. In welchem Umfange jedoch diese Arbeitsweise technische Bedeutung erlangen kann, läßt sich vorläufig noch nicht übersehen. Jedenfalls kann ein abschließendes Urteil hierüber erst in einigen Monaten gefällt werden.

Glasströmungen in der Ziehwanneanlage.

Von Otto Stumm, Leipzig.

I. Entstehung und Zweck der Untersuchungen. — Mittel und Wege. — Anordnung.

Zu den Zeiten, da der Arbeitsraum einer Tafelglashütte noch mit Schwenkgräben durchfurcht war und die Glastafel zwangsläufig ihren Weg über den Zylinder nahm, hatte die Frage nach der Glasströmung in der Wanne keine gehobene Bedeutung. Nachdem aber die Maschine den Menschen verdrängt hatte, vergalt ihm die heißflüssige Masse mit heimtückischem Trachten und Tun die weitaus größere Freiheit. An den gezogenen Glastafeln traten Erscheinungen auf, die den Fortschrittgedanken zu hemmen schienen: die Wellen. Mögliche und unmögliche Vermutungen und auch