

Aufbau und Dickenbestimmung von Zinküberzügen

Von Walter Katz in Berlin-Dahlem

Mitteilung aus der Bundesanstalt für mechanische und chemische Materialprüfung in Berlin-Dahlem

Bericht Nr. 17 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung*)

Kennzeichen des elektrochemischen Ablösungsverfahrens. Versuchsergebnisse an verzinkten Blechen verschiedener Herstellung. Erkennung von Fehlern und Unregelmäßigkeiten im Überzug. Versuchsergebnisse an verzinkten Drähten. Weitgehende Übereinstimmung der Werte des elektrochemischen Verfahrens mit der chemischen Ablösung. Geräte für die elektrochemische Schichtdickenbestimmung.

In einer vorangehenden Arbeit¹⁾ wurde das elektrochemische Ablösungsverfahren von Zinküberzügen beschrieben. Es wurde gezeigt, daß mit diesem Verfahren auf Grund der unterschiedlichen Potentiale der verschiedenen Legierungsphasen des Systems Zink-Eisen eine sehr brauchbare Bestimmung sowohl der Dicke der einzelnen Schichten als auch der Gesamtschicht möglich ist.

Die elektrochemische Ablösung beruht auf der Auflösung der Zinkschicht unter Stromanwendung in anodischer Schaltung in einer natriumchloridhaltigen Lösung, der zur besseren Potentialeinstellung Zinkionen in Form von Zinksulfat (20 g NaCl und 10 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ auf 100 cm³ Wasser) zugegeben werden. Die Strommenge ist ein Maß für den Überzug. Das Ende der Ablösung wird an dem steilen Potentialanstieg erkannt. Die einzelnen Schichten der Überzüge nach dem Tauchschmelzverfahren entsprechen den Legierungsphasen des Systems Zink-Eisen auf der Zinkseite. Die verschiedenen Phasen zeigen ein unterschiedliches elektrochemisches Verhalten; mit zunehmendem Eisengehalt der Phasen werden die Ruhepotentiale oder die Potentiale der anodisch polarisierten Elektroden edler und liegen jeweils zwischen dem unedlen Potential des Zinks und dem edlen Potential des Eisens. Die Ruhepotentiale von Zink und Eisen unterscheiden sich etwa um 400 mV. Bei anodischer Polarisation wird diese Spanne auf etwa 600 mV auseinandergezogen. Eine gleichbleibende Ablösungsstromdichte von etwa 50 mA/cm² erfordert für eine abzulösende

Fläche von 0,25 cm² nur Ablösungszeiten bis 10 min. Die Spannungen für die einzelnen Legierungsphasen unterscheiden sich mit dem zunehmenden Eisengehalt um etwa 50 mV und kennzeichnen sich auch dann, wenn die Phasengrenzen aufgelockert sind. Die Phasen sind in jedem Falle am Potential deutlich zu unterscheiden. Eine Abweichung kann nur dann eintreten, wenn durch die Ablösung die Flächen stark aufgeraut und vergrößert werden. Diese Erscheinung tritt mitunter am Grundmetall auf, besonders dann, wenn die Oberfläche durch den Beiz- oder Legierungsvorgang stärker aufgeraut worden ist. Wenn die reagierende Oberfläche größer ist, werden Stromdichte und damit die Polarisation kleiner. Das Endpotential kann bei einer stark aufgerauten Eisenoberfläche um etwa 30 bis 50 mV unedler sein.

Aus den Spannungszeitkurven, die bei gleichbleibendem Ablösungsstrom aufgenommen werden, ergibt sich weiter aus der Form des Überganges der einzelnen Stufen ein Anzeichen für die Ausbildung der Grenze zwischen den verschiedenen Phasen. So deutet sich eine glatte und unverzahnte Phasengrenze, z. B. zwischen der Reinzinkschicht und ζ -Schicht, durch einen steilen Übergang zur nächsthöheren Potentialstufe an. Wenn die Grenze streuend und mit stärkerer Verzahnung ausgebildet ist, wird dieser Übergang im Potential flacher auseinandergezogen.

Das Prüfverfahren wurde auf mehrere Muster feuerverzinkter Bleche verschiedener Herkunft oder Herstellung und auf Drähte angewendet und erprobt. Auf Grund der Ergebnisse erscheint es recht brauchbar für die Bestimmung

*) Vorgetragen in der Hauptversammlung der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung am 6. Mai 1955 in Düsseldorf.

¹⁾ Katz, W.: Arch. Eisenhüttenwes., 25 (1954) S. 307/14 (Gemeinsch.-Aussch. Verzinken Nr. 12).

der Schichtdicken auf Blechen, auf von im Lohn verzinkten Teilen und besonders der Schichten auf verzinkten Drähten. Für verzinkte Rohre gestaltet sich die Bestimmung der Auflagedicken dann schwierig, wenn auf der Innenseite größere Dickenunterschiede bestehen, die sich im technischen Vorgang des Abstreifens bei Rohren größerer Durchmesser ergeben können. Die ungleichen Auflagedicken erschweren in diesem Falle einen Vergleich mit anderen Verfahren.

Für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurde das Elektrodenpotential der in Auflösung befindlichen Fläche mit einer Abnahmelektrode, die mittels Kapillare unmittelbar bis an die Oberfläche herangeführt wird, gemessen. Die Werte wurden auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen.

Verzinkte Bleche

Bei allen Erzeugnissen ist eine unterschiedliche Schichtdicke auf den Seiten festzustellen. Deshalb wurde die Bezeichnung „Vorder- und Rückseite“ eingeführt, ohne damit einen Zusammenhang mit technischen Vorgängen zu geben.

Nach dem Verfahren der Trockenverzinkung hergestellte Bleche weisen Schichten mit stärker ausgebildeten

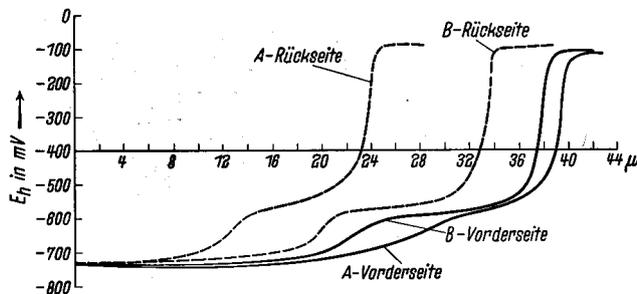


Bild 1. Ablösungslinienzüge beider Seiten eines handverzinkten Bleches A und eines maschinenverzinkten Bleches B

Legierungsanteilen auf, wenn keine oder geringe Aluminiumgehalte im Verzinkungsbad verwendet werden. Kennzeichnend sind die in Bild 1 wiedergegebenen Schaulinien für ein handverzinktes Blech A und ein maschinenverzinktes Blech B. Unterschiede bestehen sowohl in der Schichtdicke

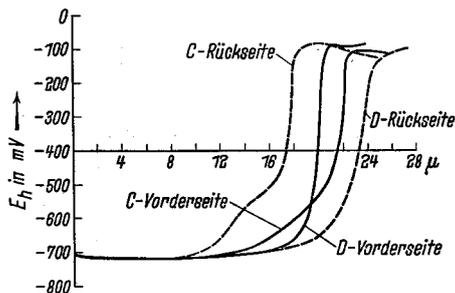


Bild 2. Ablösungslinienzüge beider Seiten eines maschinenverzinkten Bleches C und eines handverzinkten Bleches D

beider Bleche als auch für die beiden Seiten der Bleche. Die Zinkschicht ist auf der einen Seite 49μ und auf der anderen Seite 23μ dick. Aus dem flachverlaufenden Übergang der Potentialstufe von -750 mV der η -Phase zu der ζ -Phase wird entsprechend den Schlibbildern eine streuende Kristallausbildung mit zerklüftetem Übergang zwischen beiden Schichten angezeigt. Bei dem maschinenverzinkten Blech B sind die Schichtdicken beider Seiten weniger unterschiedlich und betragen etwa 34 und 38μ .

Mit höheren Aluminiumgehalten in den Bädern wird die Ausbildung der Legierungsphasen zurückgehalten. Beispiele hierfür sind die beiden Bleche nach Bild 2 als maschinenverzinktes Blech C und handverzinktes

Blech D. Hier ist der Übergang aus der η -Phase unmittelbar zum Grundmetall ansteigend ausgebildet oder sind nur schwach ausgebildete ζ - und δ_1 -Legierungsphasen angedeutet. Die δ_1 -Phase ist auf der Rückseite des Bleches C weiter entwickelt als auf der Vorderseite. In den Schaulinien für das Blech D sind Legierungsphasen nicht angedeutet. Daraus ist zu folgern, daß hier höhere Aluminiumgehalte im Zinkbad verwendet worden sind, weil die Legierungsbildung nur untergeordnet ist.

Eine Untersuchung verschiedener Blecherzeugnisse, die nach dem Sendzimir-Verfahren hergestellt worden sind,

zeigt für diese durchweg dickere Reinzinkschichten mit dünnen Legierungsschichten am Grundmetall. Die Auflagen sind ungefähr 14μ dick, können aber auch dicker ausgeführt werden. Die geringe Hartzinkschicht-Bildung erlaubt eine größere Verformung der verzinkten Bleche zur Herstellung

von Blechwaren. Die Bilder 3 und 4 kennzeichnen Bleche verschiedener Herkunft. Nach den Linienzügen (Bild 3) liegt ein Blech mit fast ausschließlicher Reinzink- und nur angedeuteter Legierungsschicht vor. Bild 4 zeigt Bleche

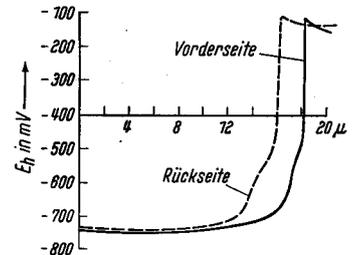


Bild 3. Ablösungslinienzüge beider Seiten eines verzinkten Bleches, hergestellt nach dem Sendzimir-Verfahren; ausländische Anlage A

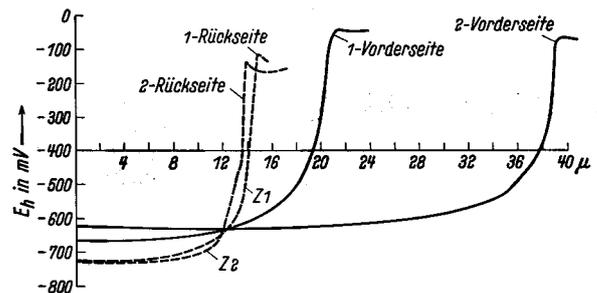


Bild 4. Ablösungslinienzüge beider Seiten von zwei verschiedenen stark verzinkten Blechen, hergestellt nach dem Sendzimir-Verfahren; ausländische Anlage B

mit dünner und mit dickerer Auflage; die Legierungsbildung ist auf ein geringes Maß beschränkt. Das Blech (2) mit der dickeren Auflage ist in der Hauptsache für Dachbedeckungszwecke vorgesehen und enthält auf seiner zweiten Seite etwa die gleiche Auflage wie das Blech (1), das für Verarbeitung mit stärkeren Verformungen gedacht ist.

Die Wirkung der Vorbehandlung im Sendzimir-Verfahren durch Oxydieren und Reduzieren der Blechoberfläche vor dem Tauchen kennzeichnet sich durch geringe Legierungsbildung ähnlich der Inhibition durch aluminiumhaltige Bäder. Es ist anzunehmen, daß durch die Vorgänge der beabsichtigten leichten Oxydation mit folgender Reduktion an der Oberfläche eine Schicht mit weitgehend beruhigtem Gitter erzeugt wird. Im Gegensatz dazu ergeben die gebräuchlichen Verfahren der Vorbehandlung (Glühen unter neutraler Atmosphäre ohne Abdeckung) offensichtlich Schichten mit höherer latenter Energie. Entsprechend der Korrosion von Metallen in Lösungen, die an Flächen mit geringer latenter Energie kleiner ist, wird auch ein geringer Angriff durch das flüssige Zink hervorgerufen. Es kann weiter angenommen werden, daß Eisen, dessen Gitter an der Oberfläche eine geringe Zahl von Störstellen aufweist, auch weniger zur Abgabe von Eisenionen und zur Diffusion neigt als ein stärker gestörtes Gitter. Jede Maßnahme, die die Störstellenzahl im Gitter herabsetzt, ist gleicherweise

geeignet, die Legierungsbildung zu unterdrücken; jede Maßnahme (z. B. Legierungskomponenten und Verunreinigung des Stahles), die die Störstellen erhöht, ist für eine stärkere Diffusions- und Legierungsbildung verantwortlich.

Nach dem „Galvannealing“-Verfahren behandelte Bleche

Zur Untersuchung standen zwei Proben von neuerdings im Ausland handelsmäßig vertriebenen nach dem „Galvannealing“-Verfahren behandelten Blechen und mehrere Proben von bei verschiedenen Temperaturen und über verschiedene Zeiten durch Erwärmen nachbehandelten, verzinkten Blechen zur Verfügung. Die Diffusions-Wärmebehandlungen wurden im Bereich von 550 bis 650° ohne Schutzgasatmosphäre im elektrischen Muffelofen durchgeführt.

Handelsblech A hat eine dunkelgraue, glanzlose, aber glatte Oberfläche, während Blech B hellgrau, mattglänzend und rauh ist. Für die Schichtdicke ergeben sich aus der Vergleichsbestimmung des elektrochemischen mit dem chemischen und dem magnetischen Verfahren — dieses wurde an anderer Stelle mit einem technischen Gerät ausgeführt — folgende Werte:

Blech		Elektrochemisch	Metallographisch	Magnetisch
A	I	31,5 μ = 225 g/m ²	33,2 μ = 237 g/m ²	304 g/m ²
	II	31,8 μ = 227 g/m ²	32,3 μ = 230 g/m ²	304 g/m ²
B	I	26,6 μ = 190 g/m ²	26,4 μ = 188 g/m ²	237 g/m ²
	II	21,3 μ = 157 g/m ²	20,1 μ = 144 g/m ²	189 g/m ²

Bild 5 zeigt die Linienzüge der elektrochemischen Ablösung je einer Seite der nachbehandelten verzinkten Handelsbleche A und B. Die zweiten Seiten sind von den ersten Seiten wenig unterschiedlich. Die zugehörigen

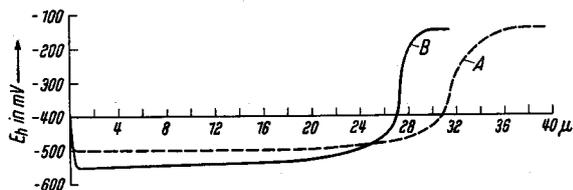


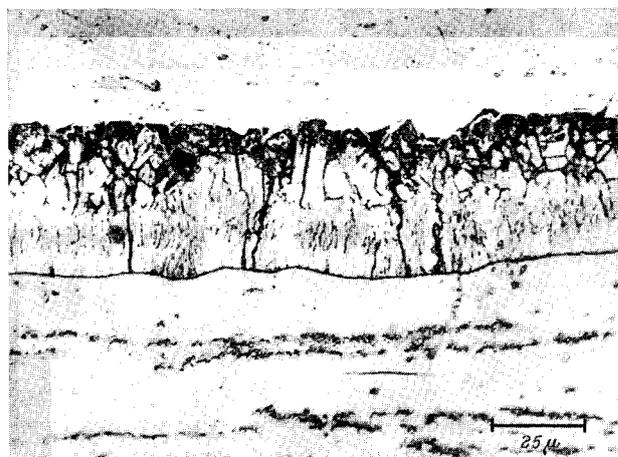
Bild 5. Ablösungslinienzüge je einer Seite von zwei nach dem „Galvannealing“-Verfahren behandelten Handelsblechen ausländischer Erzeugung

rigen Schliffbilder (Bild 6) lassen für A eine spröde Schicht erkennen, die an der Oberfläche während der Schliffbehandlung leicht zertrümmert wird, zur Ribbildung neigt, sonst aber einheitlich erscheint, bis auf eine angedeutete Stengelstruktur. Die Probe B hat einen Strukturaufbau aus zwei Phasen. Nach dem analytisch festgestellten Eisengehalt der Schicht von 3,9% Fe für A und 4,6% Fe für B sind die Schichten nicht einheitlich in die δ_1 -Phase übergeführt, sondern bestehen aus η - und δ_1 -Phase in verschiedenen Anteilen. Die Schichten erweisen sich als spröde; die mechanischen Eigenschaften sind nicht der Art, daß eine Verformung ohne Einreißen oder Abplatzen vorgenommen werden kann.

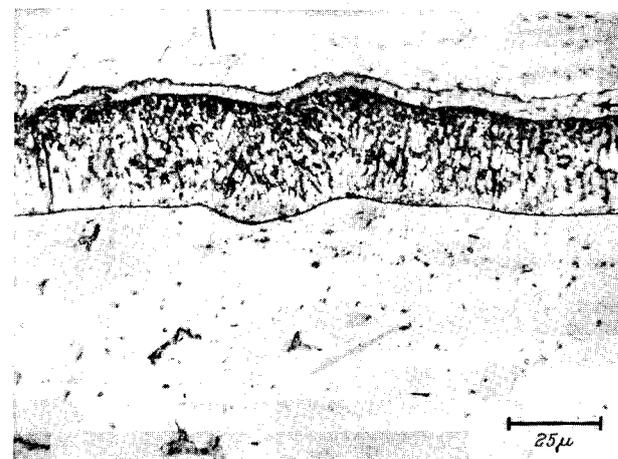
Werden die Bleche gebogen oder wird in diese eine Welle eingerollt, so ist zwar auf der Außenseite keine Veränderung zu erkennen, dagegen treten auf der Innenseite nebeneinanderliegende Risse auf. Die Risse führen nur an einzelnen Stellen bis auf das Grundmetall. Diese Fehlstellen nach der Verformung können durch die Porenprüfung nach G. Garre²⁾ sichtbar gemacht werden. Demnach sind diese Schichten nicht ausreichend geeignet, um stärker verformt zu werden, wie es für gewellte oder gefaltete Dachbleche erforderlich ist.

Die Versuche, die angestellt wurden, um die Zusammenhänge zwischen Wärmebehandlungszeiten und Temperaturen zu erkennen, zeigen, daß Behandlungen bei 550° für 5 oder 10 min zum Verbrauch der außenliegenden η - und ζ -Phase

führen (vgl. Ablösungs-Schaulinien in Bild 7). Bei einer Dauer von 10 min und Temperaturen von 500 bis 650° werden beide Phasen in die δ_1 -Phase umgewandelt, und zwar



a)



b)

Einbettung

Bild 6. Mikrobilder der Schichten von nach dem „Galvannealing“-Verfahren behandelten Blechen: a) von Blech A, b) von Blech B; zugehörig zu den Ablösungslinienzügen von Bild 5

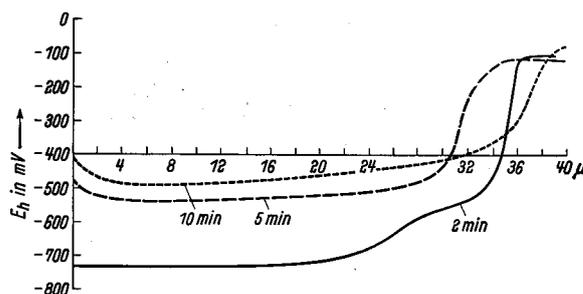


Bild 7. Ablösungslinienzüge von bei 550° für verschiedene Zeiten nachbehandelten verzinkten Blechen

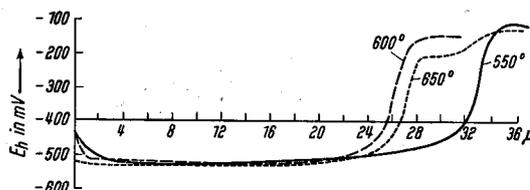
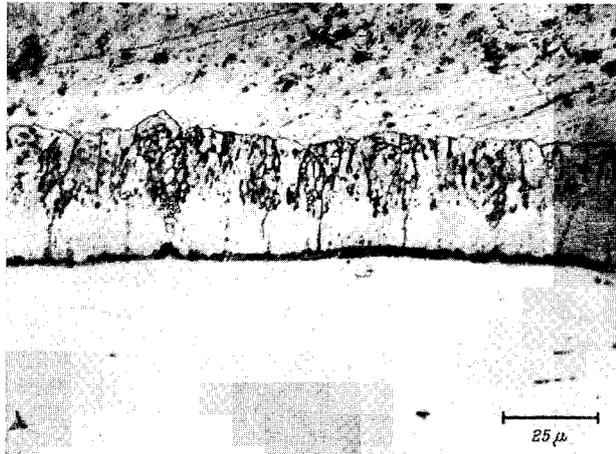


Bild 8. Ablösungslinienzüge von für 10 min bei 550, 600 und 650° nachbehandelten verzinkten Blechen

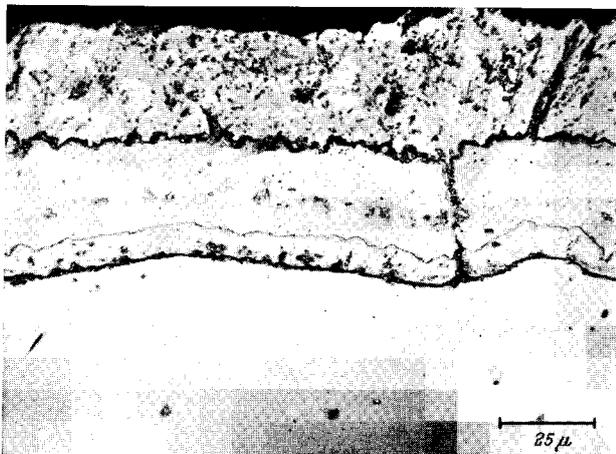
bei 550° mit feinerzklüfteter Randzone, die bei der Behandlung bei 600° nicht mehr vorhanden ist. Bei 650° führt die Wärmebehandlung zu einer groben Zottenbildung mit tiefer Zerklüftung der Oberfläche. Die Ablösungs-Schaulinien dieser Schichten sind in Bild 8 und die Mikroschliffbilder,

²⁾ Arch. Eisenhüttenwes. 9 (1935/36) S. 91/94 (Werkst.-Aussch. 313).

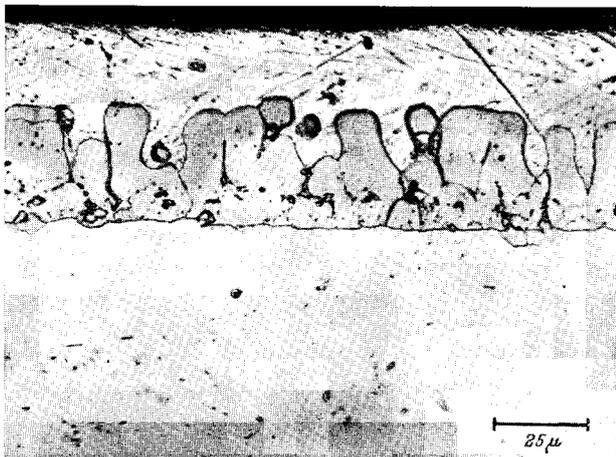
die den Aufbau dieser Schichten kennzeichnen, in den Bildern 9a, b und c wiedergegeben.



a)



b)



c)

Bild 9. Mikrobilder der nachbehandelten Schichten bei a) 550°, b) 600°, c) 650°

Erkennung von Fehlern und Unregelmäßigkeiten im Überzug

Mit dem elektrochemischen Ablöseverfahren sind Fehlererscheinungen im Verzinkungsvorgang, wie die „Hitze-flecken“, auf die vorliegende Struktur untersucht worden. Die Schichten sind in den matten und mausgrau gefärbten Teilen der Oberfläche durch viele kleine, fast die volle Dicke des Überzuges erfüllende, stark aufgelöste ζ-Kristalle gekennzeichnet; der Eisengrund darunter ist stärker abgetragen. Nach außen hin zieht sich über die ζ-Kristalle nur

eine schwache η-Schicht. Bild 10 zeigt eine Ablösungskurve einer derartigen Stelle mit einer dünnen Reinzinkschicht und den allmählich verlaufenden Übergang zur ζ-Phase als Ausbildung eines stark aufgelockerten ζ-Gefüges. Die zwei Unterbrechungen in der Stetigkeit der Kurve mit Übergängen zu edleren Potentialen sind als passivierend wirkende Eisenansammlungen aus dem hohen Eisenanteil der Schicht während der Ablösung zu deuten.

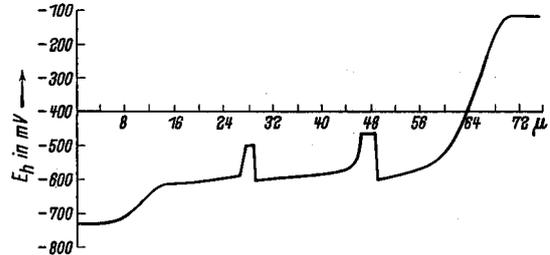


Bild 10. Ablösungslinienzüge einer Oberfläche mit Hitze-flecken

Eine andere Erscheinung, die an einem Muster untersucht wurde, ist die Ausbildung zusammenhängender Streifen feinblumiger Kristalle innerhalb von Flächen mit sonst großblumiger Kristallbildung auf den Seiten von Blechen, die bei Zwischenglühungen während des Walzvorganges außen im Paket gelegen haben. Diese „Decktafeln“ zeigen (vgl. Bild 11) im Bereich der feinblumigen Kristalle (Blitze auf der Vorderseite) eine stärkere Reinzinkschicht mit nur schwach ausgebildeter ζ- und δ₁-Phase, während daneben und auf der Rückseite im Bereich der großblumig ausgebildeten Oberfläche eine stärkere Hartzinkbildung mit nicht ganz scharfer Grenzausbildung vorherrscht. Die Ausbildung der Struktur der Zinkschicht unter den Flächen großblumiger Kristalle der Vorder- und Rückseite entspricht dem

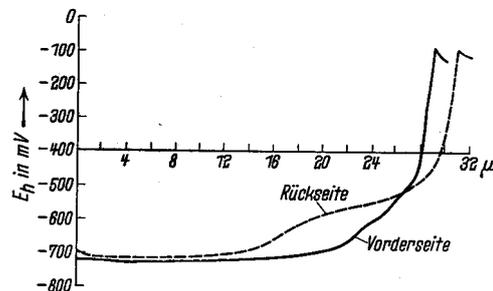


Bild 11. Ablösungslinienzüge einer „Decktafel“ mit feinblumiger Kristallbildung auf der Vorderseite und grober Kristallbildung auf der Rückseite

durchschnittlichen Schichtaufbau dieses Erzeugnisses. Die Zonen mit feinblumiger Ausbildung, die der Erscheinung der „Blitze“ ähnelt, sind zurückzuführen auf eine unterschiedliche Reaktionsfähigkeit des Eisens ähnlich wie bei dem Sendzimir-Verfahren im Vergleich mit dem gewöhnlichen Tauchschmelzverfahren. Auf der Oberseite der Decktafel liegen im Gegensatz zur Rückseite oder den anderen im Paket gelagerten Flächen ähnliche Oxydations- und Reduktionsbedingungen wie bei der Vorbereitung des Sendzimir-Verfahrens vor. Die Flächen mit der feinblumigen Ausbildung entsprechen den Stellen, an denen beim Glühen oxydierte Schichten wieder reduziert wurden. Für diese Oberflächen besteht eine weniger gestörte Gitterausbildung als bei den anderen Oberflächen. Im Beizbad vor der Tauchverzinkung sind diese reduzierten Zunderschichten nur teilweise entfernt worden.

Drähte

Für die Untersuchung von Drähten auf Schichtdicke und Aufbau ist das elektrochemische Verfahren besonders geeignet, da sich metallographische Schriffe von dünnen

Zinkschichten schwieriger herstellen lassen. Das Verfahren hat hier seine besonderen Vorzüge, und es lassen sich Drähte in kürzeren Zeiten untersuchen als nach der chemischen Ablösung.

An etwa 20 Drahtmustern von drei verschiedenen Werken wurde das Verfahren in größerem Umfange erprobt. Bild 12 gibt die Ablösungskurven der Herstellungserzeug-

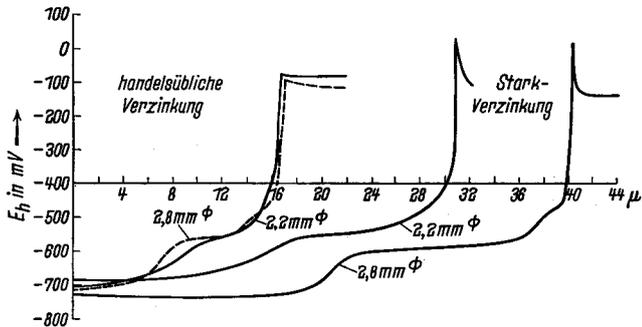


Bild 12. Ablösungskurven von verzinkten Drähten mit 2,2 und 2,8 mm Dmr. in handelsüblicher und stark verzinkter Ausführung von Werk A

nisse eines Werkes A in handelsüblicher Verzinkung und in stark verzinkter Ausführung bei Durchmessern von 2,2 und 2,8 mm wieder. Die Schichten der Starkverzinkung sind dementsprechend mit einer stärkeren Reinzinkschicht und einer etwa gleich dicken Legierungsschicht ausgestattet und sind etwa doppelt so dick wie die Erzeugnisse der handelsüblichen Verzinkung entsprechender Durchmesser.

In Bild 13 ist der Aufbau einer handelsüblichen und einer Starkverzinkung von Drähten des Werkes B wiedergegeben. Die Schichtdicken entsprechen im großen und ganzen denen der Herstellungserzeugnisse des Werkes A. Es wurde eine

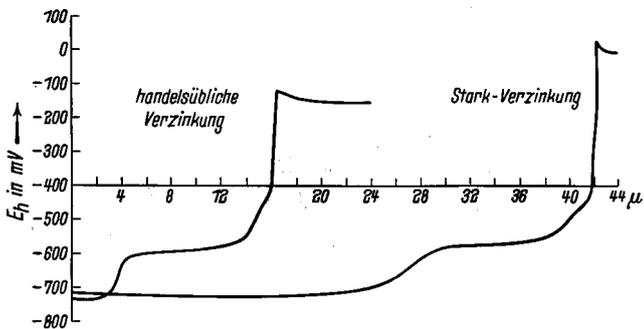


Bild 13. Ablösungskurven verzinkter Drähte mit 2,8 mm Dmr. in handelsüblicher und stark verzinkter Ausführung von Werk B

stärkere Reinzinkschicht bei der Starkverzinkung im Vergleich zu Werk A, aber eine dickere Legierungsschicht bei der handelsüblichen Verzinkung gefunden.

Die Erzeugnisse des Drahtwerkes C wurden auf Gleichmäßigkeit an einer Reihe von Proben einer Haspel und von 40 Haspeln, wie sie an einem Drahtverzinkungsbad nebeneinander arbeiten, untersucht. Die Werte kleinster und größter Zinkauflagen sowie die Werte eines Drahtes, der dem Durchschnittswert entspricht, sind in Bild 14 wiedergegeben. Die Abweichungen vom Mittelwert sind unbedeutend, so daß von einer gleichmäßigen Ausführung sowohl innerhalb der Drahtlänge einer Haspel als auch der gleichlaufenden Haspeln untereinander gesprochen werden kann.

Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens

wurde an mehreren verzinkten Blech- und Drahtproben im Vergleich zur chemischen Ablösung entsprechend DIN 51 213 mit 2prozentiger Schwefelsäure, die 2 g/l arsenige Säure als Inhibitor enthält, festgestellt. Die in Tafel 1 gegenübergestellten Zahlen der Überzugsdicken in μ nach dem chemischen und elektrochemischen Verfahren ergeben selbst bei

den verhältnismäßig dünnen Schichten abgestreifter Drähte nur geringe Abweichungen von rd. $\pm 2\%$ der Werte als Durchschnitt. Größere Einzelabweichungen können vorkommen, weil ungleichmäßige Schichtdicken oder kleinere

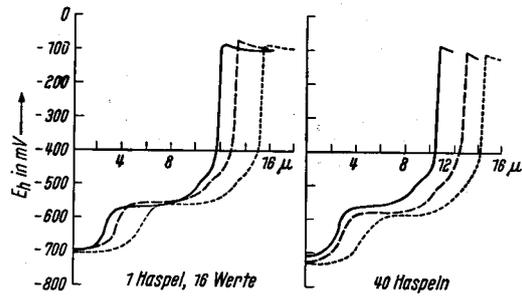


Bild 14. Ablösungslinienzüge von verzinkten Drähten mit 2 mm Dmr. an 16 Proben einer Haspel und je einer Probe von 40 gleichlaufend arbeitenden Haspeln von Werk C; Linienzüge größter Abweichungen und Mittelwert

Abweichungen bei den einzelnen Abschnitten in Kauf genommen werden müssen. Die Werte beziehen sich auf die Untersuchung von 20 verschiedenen handelsüblichen verzinkten Drähten, die sowohl nach der chemischen als auch

Tafel 1. Gegenüberstellung der Werte in μ nach dem elektrochemischen und chemischen Verfahren DIN 51 213 Verzinkte Stahldrähte von 0,75 mm Dmr.

Ablösung chemisch	Ablösung elektrochemisch	Unterschied	Abweichung %
1,76	1,69	-0,07	-4,0
3,18	3,19	+0,01	+0,3
2,24	2,35	+0,11	+4,9
2,87	2,86	-0,01	-0,4
3,89	3,76	-0,13	-3,3
2,35	2,35	± 0	± 0
2,36	2,37	+0,01	+0,4
22,17	22,30	+0,13	+0,6
1,93	1,92	-0,01	-0,5
2,43	2,34	-0,09	+3,7
3,31	3,20	-0,11	-3,3
2,28	2,13	-0,15	-6,6
3,71	3,70	-0,01	-0,3
2,87	2,92	+0,05	+1,8
2,28	2,20	-0,08	-3,5
3,02	3,00	-0,02	-0,7
3,53	3,44	-0,09	-2,5
15,21	15,10	-0,11	-0,7
2,57	2,70	+0,13	+4,8
15,28	15,05	-0,23	+1,5
Durchschnittliche Abweichung		-1,6 % +2,1 %	rd. $\pm 2\%$ vom Wert der chemischen Ablösung

elektrochemischen Ablösung gewonnen wurden. Die Werte nach dem elektrochemischen Verfahren stehen in guter Übereinstimmung mit der chemischen Ablösung, wenn die Ausführung an Einzeldrähten berücksichtigt wird. Das Verfahren ergibt recht zuverlässige Werte und ist schneller auszuführen als das chemische.

Geräte für die elektrochemische Schichtdickenbestimmung

Für die elektrochemische Schichtdickenbestimmung der beschriebenen Messungen wurden die Elektrodenpotentiale mit einer Abnahmeelektrode ermittelt. Für technische Zwecke wird die Klemmenspannung zwischen der aufzulösenden Probe (Anode) und einer größeren Zinkkathode gemessen. Die Schaltung ist die gleiche wie die der früher angegebenen Anordnung¹). Hierbei wird die zu untersuchende Probe nicht mehr durch Zuschneiden aus einer Fläche hergerichtet, sondern es wird eine Vorrichtung, die die zur Ablösung dienende Lösung und die Kathode enthält, auf das zu prüfende Stück aufgesetzt. Das zu prüfende Stück ist Anode. Der Flüssigkeitsraum wird gegen das Probestück durch einen kleinen Gummiring abgedichtet, der durch das Gewicht der Ablösevorrichtung oder durch einen oder mehrere Magnete angepreßt wird. Die Größe der abzulösenden Fläche wird zu 0,25 cm² und die Stromdichte zu 200 mA/cm² gewählt. Um zu verhindern, daß die Flüssigkeit

ausläuft, wenn die Vorrichtung zum Ende einer Bestimmung vom Probestück abgehoben oder gefüllt an einer Stelle aufgesetzt werden soll, wird der Flüssigkeitsraum nach unten durch einen Kegel abgedichtet. Mit einer Füllung können mehrere Messungen hintereinander ausgeführt werden. Bild 15 gibt eine Ansicht des Gerätes mit der Ablösevorrichtung wieder. Für die schnelle Ablösung von Drähten

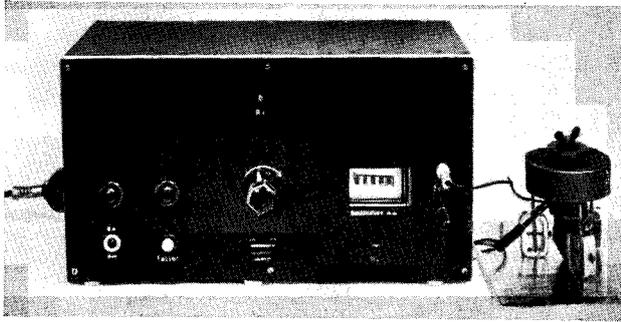


Bild 15. Ansicht des Gerätes zur elektrochemischen Schichtdickenbestimmung mit Anzeige in μ

in Reihenuntersuchungen hat sich eine Anordnung bewährt, die aus einem aufrecht stehenden Behälter aus einem einseitig geschlossenen verzinkten Rohr von etwa 25 mm Dmr. und 60 mm Höhe besteht. Das Rohr dient sowohl zur Aufnahme der Lösung als auch als Kathode. Bei Reihenuntersuchungen werden die Drähte in dem aufzusetzenden Deckel der Vorrichtung so eingespannt, daß bei gleicher Flüssigkeitshöhe in Abhängigkeit vom Drahtdurchmesser immer die gleiche abzulösende Fläche eingetaucht ist. Bei Drähten wählt man zweckmäßig die Oberfläche, die abgelöst werden soll, zu 1 cm^2 und die Stromdichte zu 50 mA/cm^2 .

Das Verfahren ist insofern eine zerstörungsfreie Untersuchung, als die Teile nicht zerlegt werden. Zurück bleibt nur eine kleine Kreisfläche von etwa 5 mm Dmr., die von der Zinkschicht befreit ist und die sich ausbessern läßt.

Es wurden zwei Geräte entwickelt, die für technische Bestimmungen gedacht und so eingerichtet sind, daß zum Ende der Ablösung das Gerät sich selbsttätig abschaltet. Die Geräte bedienen sich der gleichen Ablösevorrichtung.

Das zweite Gerät ist für die Ermittlung der Schichtdicke mit einer Schreibvorrichtung versehen, die den Ablösevorgang auf Grund der Klemmenspannung verfolgt. Aus der aufgezeichneten Spannungszeitlinie bei gleichgehaltenem Strom können unmittelbar die Dicken der einzelnen Schichten und die der Gesamtschicht abgelesen werden. Die Form des flach oder steil ausgebildeten Überganges zum Ende der unedleren η -Potentiallage zur ζ -Potentiallage läßt Rückschlüsse auf die Grenze beider Phasen zu.

³⁾ Thompson, W. R.: The Inspection of galvanized structural Steelwork III. Intern. Conference Hot Dip Galvanizing, Oxford, Juli 1954, S: 203 u. Erört.

Zusammenfassung

In allen Kreisen, die sich mit dem Verzinken oder der Verarbeitung verzinkter Waren befassen, besteht der Wunsch nach einem Schnellbestimmungs-Verfahren für die Überzugsdicken³⁾ und zur Erkennung der Struktur. Den bisher verwendeten Geräten für zerstörungsfreie Prüfung auf magnetischem Wege fehlt die notwendige Genauigkeit. Die Schwierigkeit bei diesen Geräten liegt einmal in der magnetischen Eigenschaft der Zink-Eisen-Legierungsphasen und weiter darin, daß der Untergrund verschieden aufgerauht sein kann. Hierdurch wird die magnetische Bestimmung wesentlich erschwert. Das chemische Verfahren ist nicht zerstörungsfrei und benötigt ebenso wie das mikroskopische Verfahren längere Ausführungszeiten.

Gegenüber dem Gasentwicklungs-Verfahren bringt die elektrochemische Ablösung Vorteile, die in einer möglichen Strukturuntersuchung der Schichten liegen. Die Strukturbeurteilung spielt eine Rolle für spätere Verarbeitung mit Verformung und für die Lebensdauer bei Beanspruchung in korrodierend wirkender Umgebung. Für Korrosionsversuche erscheint die Erkennung der Struktur in jeder Weise unerlässlich, da die Abtragungsgeschwindigkeiten der Phasen unterschiedlich sind und die edlere Phase eine schnellere Auflösung der unedleren Reinzinkschichten hervorruft.

Mit dem elektrochemischen Verfahren können leicht und schnell die verschiedenen Erzeugnisse untersucht und die Schichtdicke festgestellt werden. Es läßt sich sowohl die Güte der Erzeugnisse beurteilen als auch die besondere Herstellungsweise erkennen. Die Untersuchung thermisch nachbehandelter Zinkschichten auf Eisen ist ebenfalls mit dieser Ablösung leicht möglich und ist für Forschungszwecke auf diesem Gebiet geeignet auch für Legierungsphasen mit höheren Eisengehalten.

Die Schichten des Sendzimir-Verfahrens weisen ebenso wie die Schichten aus stärker aluminiumhaltigen Verzinkungsbädern eine äußerst geringe Hartzinkbildung auf. Für das Sendzimir-Verfahren wird die geringe Legierungsbildung aus der besonderen Vorbehandlung erklärt. Die hierzu aufgestellte Hypothese führt zu weiteren Untersuchungen über die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen in Abhängigkeit von seiner Oberflächenstruktur. Die Arbeiten werden in dieser Richtung und in der Richtung der Untersuchung der durch Diffusion bei Wärmebehandlung entstehenden höher eisenhaltigen Legierungsphasen weiter verfolgt.

Durch Vergleichsbestimmungen an dünnen verzinkten Drähten wurde die elektrochemische Ablösung mit der chemischen Ablösung durch Säure mit Sparbeizzusatz verglichen und gefunden, daß durchschnittlich eine Abweichung von $\pm 2\%$ von den chemisch bestimmten Werten zu erreichen ist.