

## Vergleich verschiedener Verfahren zum Messen der Dicke von Zinküberzügen, der Eisen-Zink-Legierungsschicht und der Reinzinkschicht

Von Friedrich Stricker in Geisweid

Mitteilung aus der Forschungsanstalt der Gutehoffnungshütte Sterkrade AG

[Bericht Nr. 49 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken]

*Herstellung der Proben. Meßverfahren für die Dicke des Überzuges. Meßzelle für die elektrochemische Ablösung. Meßverfahren für die Dicke der Legierungs- und Reinzinkschicht. Vergleich der Meßverfahren. Besprechung der Versuchsergebnisse.*

*Comparison of various methods for the measuring of the thickness of zinc coatings, the iron-zinc alloy layer and the pure zinc layer. Manufacture of specimens. Methods of measuring the coating thickness. Cell for electrolytic solution. Methods of measuring the thickness of alloy and pure zinc layers. Comparison of measuring methods. Discussion of test results.*

*Comparaison des différents procédés pour mesurer l'épaisseur des revêtements de zinc, de la couche d'alliage fer-zinc et de la couche de zinc pur. Préparation des éprouvettes. Procédés de mesure de l'épaisseur du revêtement. Cellule de mesure pour la dissolution électrochimique. Procédés de mesure de l'épaisseur de la couche d'alliage et de la couche de zinc pur. Comparaison des procédés de mesure. Discussion des résultats d'essais.*

Die Dicke eines Zinküberzuges bestimmt seine Lebensdauer bei korrosiver Belastung, die Art des Phasenüberganges von der  $\zeta$ - zur Reinzinkschicht sein Verhalten beim Verformen<sup>1)</sup>. Das Verhältnis der Reinzink- zur Eisen-Zink-Legierungsschicht ist maßgebend für die Verschleißfestigkeit

des Zinküberzuges<sup>2)</sup>. Zum Messen der Dicke des Überzuges stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung, die in einer früheren Untersuchung<sup>3)</sup> geprüft und an einer kleinen Anzahl Proben miteinander verglichen worden sind. Für die

<sup>1)</sup> Stricker, F., u. D. Horstmann: Stahl u. Eisen 83 (1963) S. 1640/46 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 958, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 46).

<sup>2)</sup> Stricker, F.: Demnächst.

<sup>3)</sup> Stricker, F.: Stahl u. Eisen 82 (1962) S. 1781/90 (Gemeinschaftsaussch. Verzinken 44).

Bestimmung der Reinzink- und der Eisen-Zink-Legierungsschicht fehlen bislang solche vergleichenden Untersuchungen. Wenn aber eine Vorhersage nicht nur über die Lebensdauer eines Zinküberzuges, sondern auch über seine Verformbarkeit und Verschleißfestigkeit angestrebt wird, muß die Leistungsfähigkeit der Verfahren zum Messen der einzelnen Phasen bekannt sein. Die Untersuchungen, über die hier berichtet wird, vergleichen vier Meßverfahren mit verschiedenen Grundlagen an einer großen Anzahl Proben sowohl für den Zinküberzug als auch für die Reinzink- und Eisen-Zink-Legierungsschicht.

Über die Herstellung der Proben ist bereits<sup>1)</sup> berichtet worden. Hier kann die Angabe genügen, daß die unterschiedlichen Dicken und der verschiedene Schichtaufbau durch Änderungen der Tauchzeit und Ausziehgeschwindigkeit der Proben und der Zinkbadtemperatur erreicht wurden. In allen Fällen war der Grundwerkstoff 5 mm dickes, warm gewaltes, unberuhigtes Grobblech aus einer Schmelze. In fünf verschiedenen Werken wurden zehn Versuchsreihen — je zwei in einem Werk — durchgeführt. Aus einem verzinkten Blech von 250 mm × 250 mm wurden die Proben für die einzelnen Untersuchungen hergestellt.

### Meßverfahren

#### Verfahren zum Messen der Dicke des Überzuges

Die Dicke des Überzuges wurde nach DIN 50952 durch chemisches Ablösen mit verdünnter Salzsäure und Zusatz von Antimon(III)-chlorid bestimmt. Der Zinküberzug einer Probe von 100 cm<sup>2</sup> wurde beidseitig abgelöst, so daß der Meßwert über eine Fläche von 200 cm<sup>2</sup> gemittelt ist. Dieses Verfahren braucht nicht geeicht zu werden.

Das elektrochemische Ablösen ist in seinen Grundlagen und in seiner Durchführung bereits beschrieben<sup>2)</sup>. Für die Messungen, über die hier berichtet wird, wurde die Ablösezelle verbessert. In Bild 1 wird diese Zelle gezeigt. Der Zellenkörper (a) besteht aus einem Plexiglasblock mit drei großen Bohrungen (b). In den beiden äußeren Bohrungen sind zwei Permanent-Rundmagnete, deren obere Enden als Schrauben ausgebildet sind (c). In der mittleren Bohrung ist ein zylindrisches Kupferblech als Kathode senkrecht befestigt (h). Die untere Öffnung dieser Bohrung hat üblicherweise eine Fläche von 1 cm<sup>2</sup>; für die Versuche dieses Berichtes wurden 4 cm<sup>2</sup> gewählt, um einen besseren Durchschnittswert zu erhalten. Ein eingeklebter Gummiring (d) dient als Dichtung. Die obere Öffnung wird mit einem Deckel (e) verschlossen. Auf diesem Deckel ist ein kleiner Rührmotor (f) fest angebracht, dessen Rührer (g) aus Plexiglas einige Zehntel-Millimeter über der Unterkante des Gummiringes endet. Im Deckel ist eine Einfüllöffnung für den Elektrolyten. Der Deckel und die Kathode werden mit zwei Schrauben am Zellenkörper befestigt. Zum Messen setzt man die Zelle auf die Oberfläche; die Magnete halten sie und drücken den Gummiring fest und flüssigkeitsdicht auf. Der Anschluß für den Elektrolysenstrom ist einmal an der Kathode bei (i), zum andern durch Anlöten des Leitungsdrhtes an der Oberfläche in unmittelbarer Nachbarschaft der Zelle gegeben.

Die mit dieser Zelle erhaltenen Potentialwerte waren gut wiederholbar und wurden fortlaufend aufgeschrieben. Das elektrochemische Verfahren bedarf keiner Eichung. Der Überzug wurde vollständig unter Potentialkontrolle abgelöst. Die Dicke des Überzuges ist aus der Ablösezeit, der abgelösten Fläche, dem spezifischen Gewicht für Zink und dem Faradayschen Gesetz errechnet worden.

Ist die Größe der zu verzinkenden Fläche bekannt, kann aus dem Gewichtsunterschied des unverzinkten und

verzinkten Werkstückes und dem spezifischen Gewicht des Zinks die Dicke der Zinkschicht ermittelt werden. Eine Eichung dieses Verfahrens ist nicht erforderlich. Um die Dicke des Überzuges zu ermitteln, wurden die Probebleche nach dem Beizen getrocknet, gewogen, verzinkt und wieder gewogen.

Metallographisch wurden unter dem Mikroskop an den Schliffen des Überzuges die größte und kleinste Dicke fest-

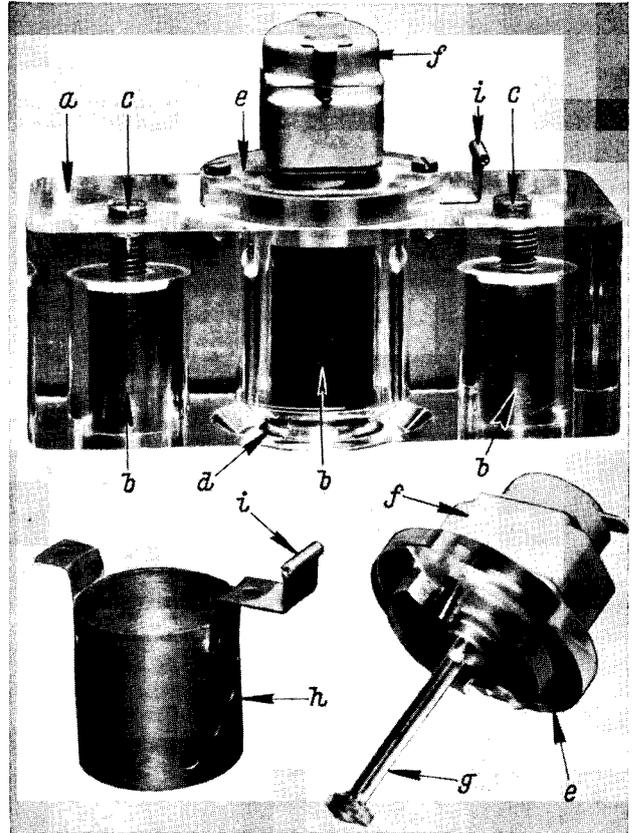


Bild 1. Zelle für das elektrochemische Ablösen des Zinküberzuges

- a = Plexiglasblock
- b = große Bohrungen
- c = Schrauben-Rundmagnete
- d = Gummiring
- e = Deckel
- f = Rührmotor
- g = Rührer
- h = Kathode aus Kupferblech
- i = Anschlußbuchse für Leitungsdrht

gestellt. Der daraus gebildete Mittelwert wurde als die Dicke des Überzuges angenommen. Dieses Verfahren braucht als Absoluteverfahren keine Eichung.

Zur magnetischen Messung wurde ein Magnetmeßgerät mit einer Meßsonde von 5 mm Kugeldurchmesser und einer Meßfläche von rund 1,4 cm<sup>2</sup> eingesetzt; die Änderung der Magnetfeldstärke wird von dem Gerät als Phasenverschiebung gemessen<sup>3)</sup>. Wie alle Magnetmeßgeräte muß auch dieses Gerät geeicht werden. Eingeeicht wurden der Nullpunkt und mit einer Messingfolie eine Dicke von 87 µm. Jedes verzinkte Probeblech der Größe 250 mm × 250 mm wurde auf jeder Seite 29mal gemessen; die Meßpunkte lagen vom Mittelpunkt aus in Richtung der vier Ecken und der Mittelpunkte der Ober- und Unterkante. Damit jede Platte an den gleichen Stellen gemessen werden konnte, wurden diese Punkte auf einer Schablone festgehalten. So wurden je Probeblech 58 Meßwerte gewonnen, immer an den gleichen Punkten. Hieraus ergab sich der Mittelwert der Dicke des Überzuges.

#### Meßverfahren für die Dicke der Legierungsschicht

Beim elektrochemischen Ablösen macht sich der Übergang vom Legierungs- zum Eisenpotential durch einen großen Sprung bemerkbar. Ist die Ablösezeit vom Reinzink-

sprung bis zum Ende dieses Sprunges gemessen worden und sind die übrigen Größen bekannt, läßt sich die Dicke der Legierungsschicht aus dem Faradayschen Gesetz errechnen<sup>4)</sup>.

Die von W. Sardemann<sup>5)</sup> vorgeschlagene magnetische Messung nach elektrochemischem Ablösen der Reinzinkschicht wurde ebenfalls überprüft. Unter Potentialkontrolle wird die Reinzinkschicht elektrochemisch abgelöst. Die Legierungsschicht wird magnetisch gemessen. Das Magnetmeßgerät muß geeicht werden.

Bei der metallographischen Messung war die Arbeitsweise die gleiche wie bei der metallographischen Messung der Dicke des Überzuges.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurden aus den Meßwerten der Versuche durch Extrapolation die Gesetzmäßigkeiten bei der Bildung des Überzuges ermittelt. Die Dickenwerte der Legierungsschichten lassen sich für die jeweiligen Verzinkungsbedingungen aus den dort mitgeteilten Kurven angenähert entnehmen, wenn für die Dicke der Reinzinkschicht ein fester Wert abgezogen wird.

#### Meßverfahren für die Dicke der Reinzinkschicht

Der Übergang von der Reinzinkschicht zur Legierungsschicht ist beim elektrochemischen Ablösen durch einen Potentialsprung gekennzeichnet. Ist die Ablösezeit bis zum Ende dieses Sprunges gemessen worden und sind die übrigen Größen bekannt, läßt sich die Dicke der Reinzinkschicht aus dem Faradayschen Gesetz berechnen.

Der Unterschied zwischen den durch metallographisches Messen ermittelten Dicken für den Überzug und der Legierungsschicht ist die Dicke der Reinzinkschicht.

Aus den durch Extrapolation gewonnenen Gesetzmäßigkeiten für die Bildung der Reinzinkschicht<sup>1)</sup> lassen sich die Dicken der Reinzinkschichten für die jeweiligen Verzinkungsbedingungen feststellen.

#### Vergleich der Meßverfahren

##### Vergleich der Meßverfahren für die Dicke des Überzuges

In Bild 2 sind die Ergebnisse der Dickenmessungen aus der chemischen und elektrochemischen Ablösung gegeneinander aufgetragen. Die Abszisse gibt die Dicke in  $\mu\text{m}$  als Ergebnis der chemischen, die Ordinate als Ergebnis der elektrochemischen Ablösung wieder. Die Versuchsreihen 1 bis 10 sind durch Zeichen unterschieden. Es kann dem Bild entnommen werden, daß das elektrochemische Verfahren größere Dicken des Überzuges angibt als die chemische Ablösung. Dies ist erstaunlich, weil beide Verfahren eichfreie Meßverfahren sind.

Bild 3 zeigt wieder auf der Abszisse die Dicke des Überzuges in  $\mu\text{m}$  als Ergebnis der chemischen Ablösung und auf der Ordinate die Dicke als Ergebnis der magnetischen Messung. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei kleineren Dicken des Überzuges die magnetischen Messungen, bei größeren Dicken dagegen die chemische Ablösung die höheren Werte liefert. Gleiche Dicken erhält man, wie eine genaue Mittelung zeigt, bei einer Dicke des Überzuges von  $87 \mu\text{m}$ . Wie schon oben erwähnt, wurde das Magnetmeßgerät auf  $87 \mu\text{m}$  geeicht; die Übereinstimmung beider Meßverfahren ist also nicht zufällig, sondern durch die Eichung des Magnetmeßgerätes vorgegeben. Wäre mit einer anderen Dicke geeicht worden, läge der Schnittpunkt beider Kurven bei jener anderen Dicke. Die Kurve, die durch alle Meßpunkte in Bild 3 gelegt werden könnte, ist somit eine Kennlinie des

Magnetmeßgerätes. Die Streuung der mit dem Magnetmeßgerät ermittelten Werte ist — bei gleicher durch chemisches Ablösen bestimmter Dicke des Überzuges — rund  $\pm 10\%$ .

Das Ergebnis unterstreicht die Notwendigkeit der bereits früher erhobenen Forderung<sup>6)</sup>, den Meßbereich und die

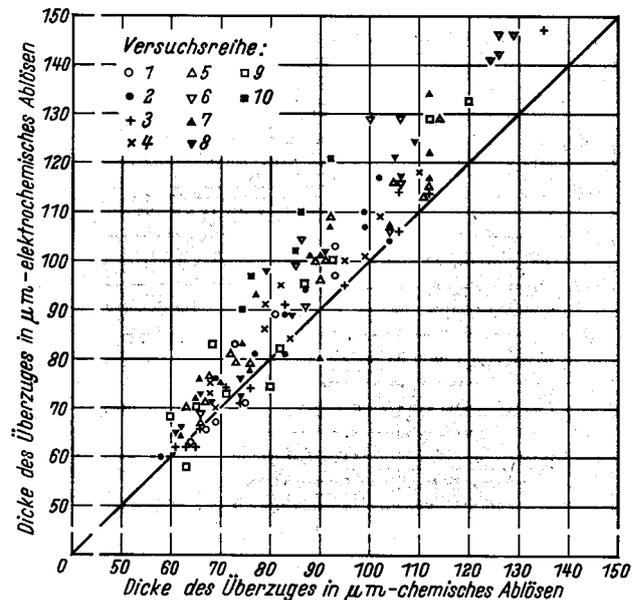


Bild 2. Vergleich der Dicke des Überzuges in  $\mu\text{m}$ , bestimmt durch chemisches und elektrochemisches Ablösen

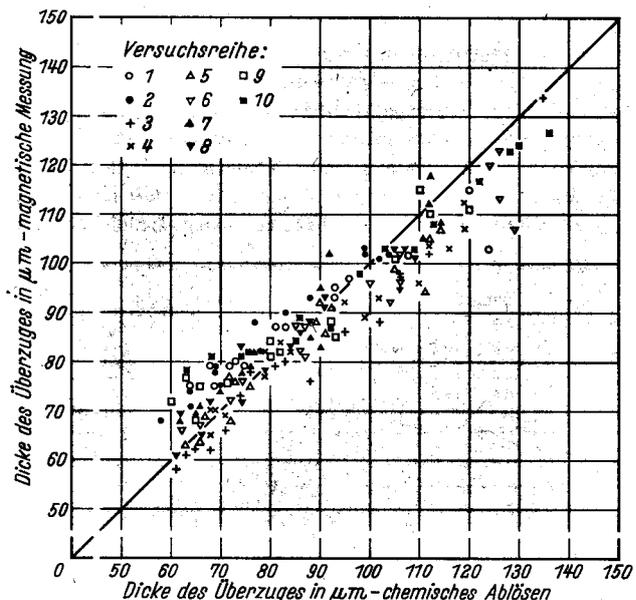


Bild 3. Vergleich der Dicke des Überzuges in  $\mu\text{m}$ , bestimmt durch chemisches Ablösen und magnetische Messung

Eichung eines Magnetmeßgerätes gut der zu messenden Dicke des Überzuges anzupassen, um die wahre Überzugdicke zu erhalten.

In Bild 4 ist das Ergebnis der chemischen Ablösung dem der metallographischen Messung gegenübergestellt. Die Mehrzahl der Meßpunkte liegt über der  $45^\circ$ -Geraden; die vom metallographischen Verfahren gelieferten Dickenwerte sind größer als die aus der chemischen Ablösung erhaltenen.

Es ist sicher, daß die metallographisch ermittelten Größt- und Kleinstwerte für den Meßort richtig sind. Es ist aber nicht sicher, daß der Mittelwert beider einen wirklichen Durchschnittswert für die Dicke des gesamten Überzuges ergibt. Das Ergebnis aus Bild 4 spricht gegen die Richtigkeit

<sup>4)</sup> Wie unter <sup>3)</sup>, S. 1789.

<sup>5)</sup> Ind.-Anz. 82 (1960) Nr. 34, S. 26/30.

<sup>6)</sup> Wie unter <sup>3)</sup>, S. 1787.

der metallographisch gemessenen Durchschnittswerte; denn es darf mit Recht angenommen werden, daß der durch chemisches Ablösen gewonnene Wert dem Durchschnittswert der Überzugsdicke zumindest sehr nahekommt.

Das Verfahren, durch Wiegen vor und nach dem Verzinken festzustellen, welche Gewichtsmenge Zink vom

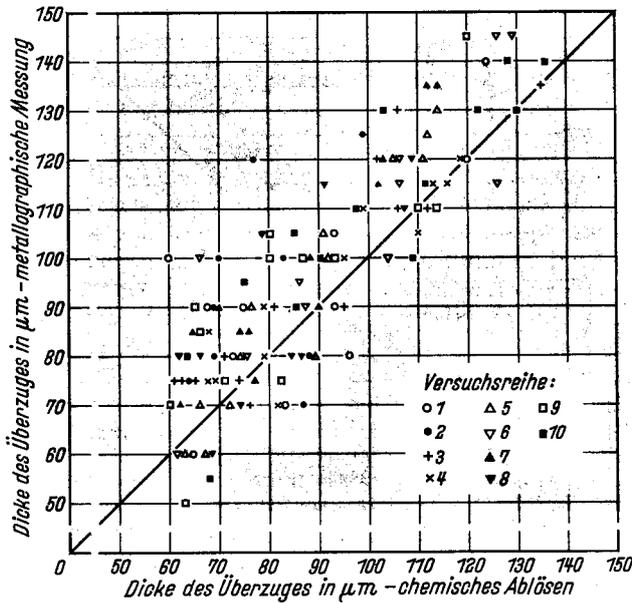


Bild 4. Vergleich der Dicke des Überzuges in  $\mu\text{m}$ , bestimmt durch chemisches Ablösen und metallographische Messung

Werkstück angenommen worden ist, kann bei gleichmäßigem und gleichbleibendem Verzinkungsgut für die Ermittlung der Dicke des Überzuges recht brauchbar sein. Es muß aber in jedem Fall erst einmal mit einem anderen, genaueren Verfahren überprüft und u. U. ein Berichtigungsfaktor festgelegt werden. Sehr fragwürdig werden aber die Ergebnisse dieses Verfahrens, wenn das Verzinkungsgut aus verschie-

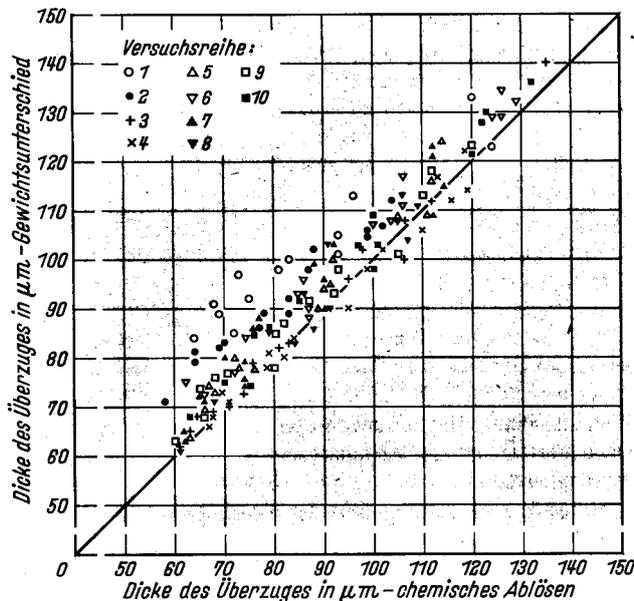


Bild 5. Vergleich der Dicke des Überzuges in  $\mu\text{m}$ , bestimmt durch chemisches Ablösen und den Gewichtsunterschied vor und nach dem Verzinken

denen Eisenwerkstoffen besteht, z. B. aus beruhigtem und unberuhigtem Blech.

Die mit den Versuchsblechen aus einheitlichem Werkstoff, der aus einer Schmelze stammte, erhaltenen Ergebnisse sind in Bild 5 dargestellt. Auf der Abszisse ist wieder die Dicke des Überzuges in  $\mu\text{m}$  angegeben und auf der Ordinate die

Dicke, die aus dem Gewichtsunterschied vor und nach dem Verzinken errechnet wurde. Hierbei kann ein Fehler von höchstens 2% der Dicke entstehen, je nach dem spezifischen Gewicht des Überzuges, das zur Berechnung eingesetzt wird, und dem tatsächlichen Aufbau des Überzuges.

Die Werte aus dem Gewichtsunterschied liegen durchweg zu hoch. Wenn eine bestimmte Streubreite berücksichtigt wird, läßt sich aber durch die Punkte eine Parallele zur 45°-Kurve legen und ein Berichtigungsfaktor errechnen, der dann einigermaßen richtige Dicken des Überzuges ergibt. Wird keine Berichtigung vorgenommen, müssen durchschnittliche Fehler von + 5% der Dicke und Höchstabweichungen von + 20% der Dicke in Kauf genommen werden, und das sogar bei sehr sorgfältig durchgeführten Versuchen unter Betriebsbedingungen. Sind die früher<sup>7)</sup> und vorstehend erwähnten Voraussetzungen nicht gegeben, können die Abweichungen noch größer sein.

Bei dem in Bild 6 gezeigten Vergleich des elektrochemischen und magnetischen Verfahrens kann zu-

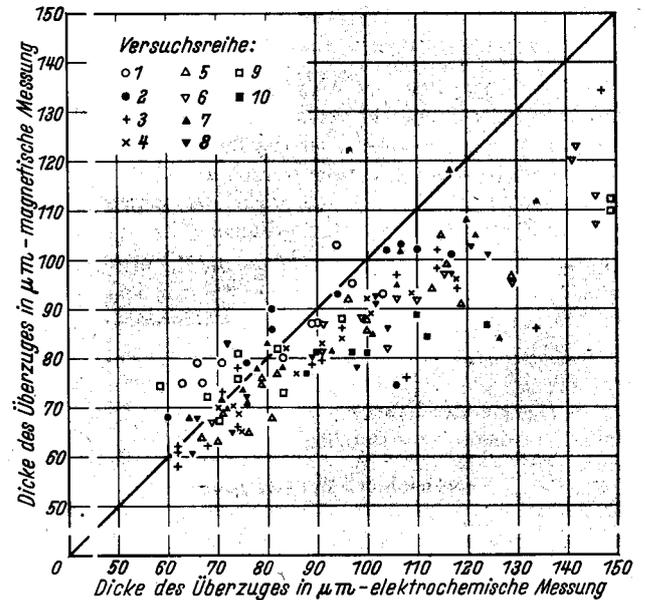


Bild 6. Vergleich der Dicke des Überzuges in  $\mu\text{m}$ , bestimmt durch elektrochemisches Ablösen und magnetische Messung

nächst festgestellt werden, daß die Streuung der Meßwerte des Magnetverfahrens  $\pm 10\%$  gegenüber den durch elektrochemisches Ablösen bestimmten Werten beträgt. Bis zu Überzugsdicken von rund  $80 \mu\text{m}$  streuen die Werte des Magnetverfahrens ziemlich gleichmäßig um die 45°-Kurve, stimmen also im Mittel mit den Werten der elektrochemischen Messung überein. Ab rund  $80 \mu\text{m}$  weichen die Mittelwerte der magnetischen Messungen aber immer stärker von der 45°-Kurve ab; sie liefern niedrigere Werte als die elektrochemischen Messungen. Der Wert von  $80 \mu\text{m}$  ist dabei auch nicht zufällig, sondern hängt mit der Eichung des Magnetverfahrens bei  $87 \mu\text{m}$  zusammen.

#### Verfahren zum Messen der Dicke der Legierungsschicht

In Bild 7 ist die Dicke der Legierungsschicht in  $\mu\text{m}$  als Ergebnis aus elektrochemischen Messungen auf der Abszisse und aus metallographischen auf der Ordinate angegeben. Wenn berücksichtigt wird, daß die metallographischen Messungen nur die Werte für einzelne Punkte, deren Auswahl dem Zufall unterliegt, liefern, kann bei diesem Vergleich durchaus von einer befriedigenden Übereinstimmung gesprochen werden. Es ist selbstverständlich und

<sup>7)</sup> Wie unter <sup>5)</sup>, S. 1782.

keineswegs überraschend, daß die metallographisch ermittelten Werte eine große Streubreite zeigen; bei Schlißbetrachtungen können immer unmittelbar neben einem Anteil der Legierungsschicht von 80% und mehr an der Überzugs-

deren Ergebnisse in Bild 8 wiedergegeben sind, nicht auf einer Fläche von 250 mm × 250 mm ausgeführt, sondern in dem von der elektrochemischen Ablösung der Reinzinkschicht gebildeten Zylinder mit 4 cm<sup>2</sup> Grundfläche und rund

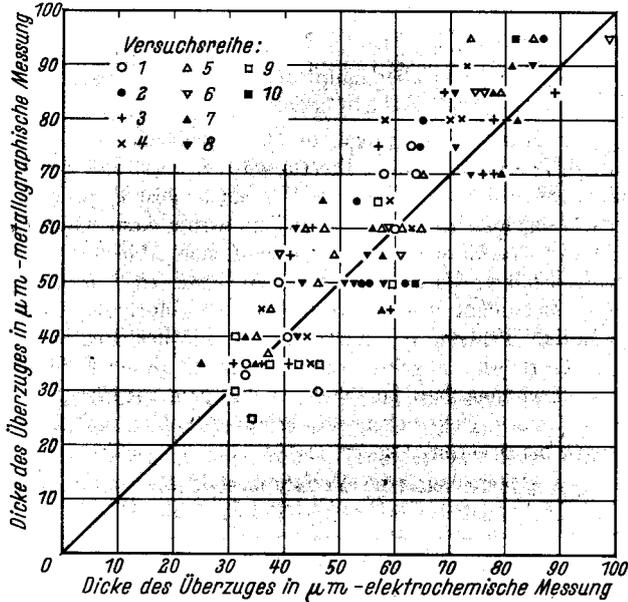


Bild 7. Vergleich der Dicke der Legierungsschicht in µm, bestimmt durch elektrochemisches Ablösen und metallographische Messung

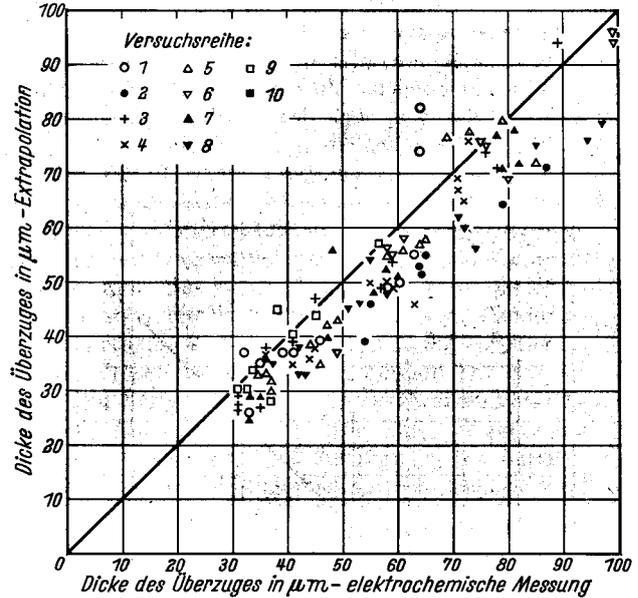


Bild 9. Vergleich der Dicke der Legierungsschicht in µm, bestimmt durch elektrochemisches Ablösen und Extrapolation

dicke solche von 20 bis 30% gefunden werden. Es kann bei der Messung an einem Punkt nie gesagt werden, ob der Anteil der Legierungsschicht in diesem Punkt und bei dem angewendeten Vorgehen wirklich dem Durchschnittswert entspricht.

Der Vergleich des elektrochemischen Ablöses und der elektrochemisch-magnetischen Messung in Bild 8 entspricht in seinem Aussehen und in der Form einer möglichen Mittelwertkurve den Darstellungen in den Bildern 3 und 6. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die

40 bis 50 µm Höhe. Die Eichbedingungen — glatte Oberfläche von genügender Größe — sind hierbei also nicht erfüllt, so daß große Streuungen der magnetischen Werte von +40% bis zu -28% festzustellen sind.

Bild 9 weist aus, daß die durch elektrochemisches Ablösen gefundenen Dicken der Legierungsschicht meistens größer sind, als sie den Gesetzmäßigkeiten<sup>1)</sup> nach sein sollten. Abgesehen davon, daß der Abzug eines konstanten Wertes für die Reinzinkschicht eine Streuung der Werte für die Le-

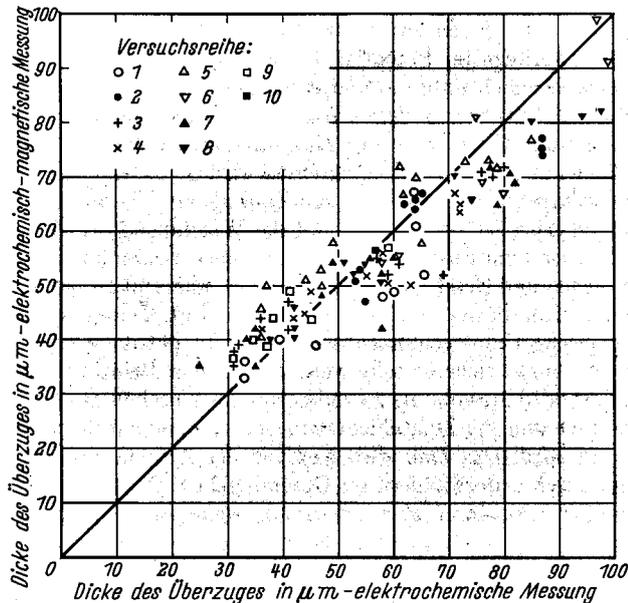


Bild 8. Vergleich der Dicke der Legierungsschicht in µm, bestimmt durch elektrochemisches Ablösen und elektrochemisch-magnetische Messung

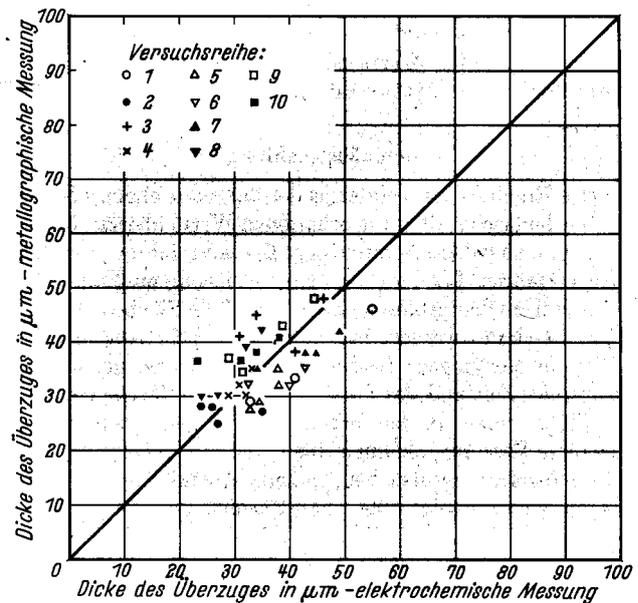


Bild 10. Vergleich der Dicke der Reinzinkschicht in µm, bestimmt durch elektrochemisches Ablösen und metallographische Messung

Werte zu kleineren Schichtdicken hin verschoben sind, weil die Reinzinkschicht abgelöst ist. Auch hier werden bei kleinen Legierungsschichtdicken zu hohe und bei größeren Dicken zu niedrige magnetisch ermittelte Werte gefunden.

Im Gegensatz zu den magnetischen Messungen in den Bildern 3 und 6 wurden die magnetischen Messungen;

gierungsschicht zur Folge hat, ist die Treffsicherheit der Voraussage der Dicke der Legierungsschicht — die Extrapolation ist ja eine Voraussage — doch recht befriedigend. Es scheinen aber auch noch Fehler der elektrochemischen Messung mit einzugehen, denn mit zunehmender Dicke der Legierungsschicht nimmt der Fehler in Prozent ab.

### Verfahren zum Messen der Dicke der Reinzinkschicht

Die Dicke der Reinzinkschicht in  $\mu\text{m}$  ist in *Bild 10* als Ergebnis der elektrochemischen Messungen auf der Abszisse und als Ergebnis der metallographischen auf der Ordinate dargestellt. Die Meßpunkte streuen gleichmäßig um die  $45^\circ$ -Gerade; die Übereinstimmung beider Werte befriedigt durchaus. Zu bemerken ist, daß die Dicke der Reinzinkschicht je nach den Verzinkungsbedingungen in verhältnismäßig weiten Grenzen schwankt.

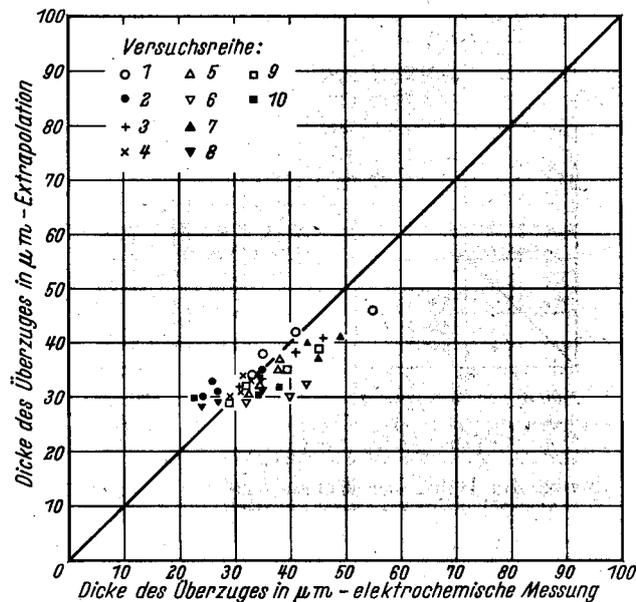


Bild 11. Vergleich der Dicke der Reinzinkschicht in  $\mu\text{m}$ , bestimmt durch elektrochemisches Ablösen und Extrapolation

Dem *Bild 11* ist zu entnehmen, daß die Voraussage der Dicke der Reinzinkschicht durch Extrapolation aus den gefundenen Gesetzmäßigkeiten<sup>1)</sup> bis zu Dicken von  $35 \mu\text{m}$  recht gute Werte liefert. Bei größeren Dicken als  $35 \mu\text{m}$  sind die vorausgesagten Werte zu niedrig gegenüber den elektrochemisch ermittelten.

### Schlußbetrachtung

Das Ergebnis des Vergleichs der durch die chemische und elektrochemische Ablösung erhaltenen Werte überrascht und verdient eine nähere Betrachtung. Beide Verfahren sind eichfreie Verfahren. Bei der chemischen Ablösung muß die Probe vor und nach dem Ablösen gewogen und die Fläche möglichst genau bestimmt werden. Die elektrochemische Ablösung benötigt an Messungen: Bestimmung der Fläche, der Stromdichte, der Zeit und des Potentials. Das spezifische Gewicht des Zinks ist bei beiden Verfahren vorgegeben und gleich. Alle diese Messungen können einen größten Fehler von  $\pm 2\%$  des Meßwertes verursachen, genaue Ausführung der Messungen vorausgesetzt. Sie unterscheiden sich auch in der Endpunktbestimmung, die beim chemischen Ablösen durch Augenschein, beim elektrochemischen durch die Potentialhöhe vorgenommen wird.

Der Endpunkt beim chemischen Ablösen kann vorgetäuscht sein; so kann das Potential zwischen Lösung und Oberfläche durch die Konzentration der Lösung begrenzt werden und nicht mehr zum Auflösen geringer Reste der Eisen-Zink-Legierung ausreichen; oder die eisenreichere Legierungsschicht kann in unmittelbarer Nähe der Eisenoberfläche in unterschiedlichem Maße vom Eisen durchsetzt sein. In diesem Falle würde durch den Inhibitor Antimon(III)-

chlorid die Auflösung der geringen Reste der Eisen-Zink-Legierung unterschiedlich behindert. Alle derartigen Überlegungen lassen aber den Schluß zu, daß die Abweichung der beiden Verfahren voneinander mit zunehmender Dicke der Legierungsschicht größer werden müßte, was *Bild 2* zu entnehmen ist. Mit größer werdender Dicke des Überzuges wird auch der Unterschied beider Werte größer. Größere Überzugsdicken werden aber hauptsächlich durch Zunahme der Dicke der Legierungsschicht erzielt<sup>1)</sup>.

Zur Klärung der Frage, ob das chemische Ablöseverfahren den wahren Wert liefert, wurden verzinkte Proben mit Schichtdicken von 100 bis  $160 \mu\text{m}$  hergestellt und chemisch abgelöst. Die abgelöste Fläche wurde dann nochmals mit dem Verfahren der elektrochemischen Ablösung überprüft. Proben, die mit Sicherheit zu lange (rd. 1 min) chemisch behandelt worden waren, zeigten sofort das Eisenpotential. Proben, die nach dem Urteil des Bearbeiters „gerade richtig“ abgelöst waren, lagen mit ihrem Potential häufig zwischen dem der  $\zeta$ -Schicht und dem des Eisens. Die hierbei noch elektrochemisch erfaßten Schichtdicken betragen bis zu  $6 \mu\text{m}$ .

Das elektrochemische Verfahren darf aber auch nicht kritisch hingenommen werden. Bereits früher<sup>2)</sup> wurde auf den Unterschied in den Berechnungen der Überzugsdicke hingewiesen, der — je nach Schichtaufbau — im Durchschnitt 1% der Dicke sein kann. Aber auch die Endpunktbestimmung auf Grund des gemessenen Eisenpotentials ist nicht vorbehaltlos anzuerkennen. Das Potential, das sich während des Ablöses der letzten Legierungsschicht, der  $\delta_1$ -Schicht, einstellt, ist ein Mischpotential. Dessen Höhe richtet sich nach der Zusammensetzung der  $\delta_1$ -Phase. Diese Phase schwankt in der Zusammensetzung, die sich stetig oder sprunghaft ändern oder auch konstant sein kann. Alle drei Möglichkeiten wurden durch Potentialkurven belegt. Es ergaben sich Kurven, die von der  $\delta_1$ -Schicht zum Eisen stetig anstiegen und einen nur schwach ausgebildeten Potentialsprung zum Eisen hatten; andere Kurven zeigten ein konstantes Potential der  $\delta_1$ -Schicht und einen klaren Potentialsprung zum Eisen; wieder andere brachten schwache Potentialsprünge im Potential der  $\delta_1$ -Schicht — sowohl nach oben wie nach unten — und einen meist gut ausgebildeten Potentialsprung zum Eisen. Weiter muß erwähnt werden, daß im System Eisen-Zink das Zink das potentialbestimmende Element ist, d.h., ein Mischpotential wird bis zu hohen Eisenkonzentrationen stets näher am Zink als am Eisenpotential liegen. Dies ist bedeutsam, weil die Wandungen des Zylinders, der beim Ablösen gebildet wird, noch aus Zink (oberste Schicht) und Zinklegierungen bestehen, während an der Zylindergrundfläche bereits der Stahl freiliegt. Durch mikroskopische Untersuchungen des oberen Randes dieses Zylinders konnte sichergestellt werden, daß das Reinzink noch gelöst wird, obwohl die Zylindergrundfläche schon aus Stahl besteht und die Zinkschicht von der Gummidichtung abgedeckt wird. Das Zink wird hier von der Zylinderwandseite her durch Unterwandern des Gummis gelöst. Dieser Vorgang kommt erst dann zum Stillstand, wenn der Gummiring durch den Aufpreßdruck der Haftmagnete auf die freigelegte Eisen-Zink-Legierungsschicht gedrückt wird. Erst dann stellt sich das reine Eisenpotential ein. Der Vorgang beim Lösen des Zinks bei Vorhandensein der Stahlgrundfläche wirkt aber genauso auf die Potentialhöhe wie die unterschiedliche Zusammensetzung der  $\delta_1$ -Phase. Eine weitere Fehlermöglichkeit ist die nicht hundertprozentige Ausnutzung des Elektrolysenstromes.

Die magnetische Messung der Dicke des Überzuges liefert nur dann die gleichen Werte wie die chemische Ablösung,

<sup>1)</sup> Wie unter <sup>2)</sup>, S. 1789.

wenn das Magnetmeßgerät mit der gleichen Schichtdicke, wie sie die Probe hat, geeicht worden ist. Dieses Ergebnis bestätigt die früheren Untersuchungen<sup>8)</sup>.

Das Ergebnis der metallographischen Dickenbestimmung zeigt, daß es nicht genügt, die Dicke in einem einzelnen Punkt zu bestimmen. Es müssen so viel Punkte untersucht werden, daß einmal die verzinkte Fläche vollständig erfaßt wird und zum zweiten genügend Werte anfallen, um einen sicheren Mittelwert zu erhalten.

Die Bestimmung der Dicke des Überzuges aus dem Gewichtsunterschied vor und nach dem Verzinken ergibt zu hohe Werte. Es hängt von der Form, von der Größe und der Einheitlichkeit des Werkstückes ab, wie groß die Abweichungen von der wahren Dicke sind. Bei Dickenbestimmungen aus dem Gewichtsunterschied muß die Abweichung also berücksichtigt werden; dann kann das Verfahren nützlich sein.

Für die Dicke der Legierungsschicht liefert die elektrochemische Ablösung aus den bereits genannten Gründen ebenfalls etwas zu hohe Werte. Trotzdem ist sie das einzige unmittelbare Meßverfahren, das verhältnismäßig genaue Werte für die Legierungsschicht ergibt, wie der Vergleich der

so erhaltenen Werte mit denen aus dem elektrochemisch-magnetischen Verfahren oder aus der Extrapolation ausweist.

Ebenso geeignet ist das elektrochemische Ablösen zum Bestimmen der Dicke der Reinzinkschicht; die so erhaltenen Werte entsprechen wohl den wahren Schichtdicken, weil die oben beschriebenen Fehlerquellen auf das Zinkpotential keinen Einfluß haben.

#### Zusammenfassung

Mit den Verfahren der chemischen Ablösung nach DIN 50952, der elektrochemischen Ablösung mit Potentialkontrolle und konstanter Stromdichte, der magnetischen Messung, des Wiegens vor und nach der Verzinkung und der Extrapolation aus bereits früher erhaltenen Gesetzmäßigkeiten wurden die Werte für die Dicken des Zinküberzuges, der Legierungs- und der Reinzinkschicht an einer großen Anzahl Proben nacheinander verglichen. Für das elektrochemische Verfahren wird eine eigens für diese Versuche entwickelte Ablösezelle beschrieben. Die Versuchsergebnisse ermöglichen Aussagen über die Eignung der untersuchten Verfahren für die Bestimmung der Schichtdicke von Zinküberzügen.