

Pickelbildung an der Oberfläche verzinkter Bleche

Von Hans-Joachim Wiester und Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung; Abhandlung 575.

Bericht Nr. 3 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute
und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung*)

*Untersuchung der Blechoberfläche und des Aufbaues des Zinküberzuges verzinkter Bleche,
die eine Pickelbildung zeigen.*

Bei feuerverzinkten Blechen beobachtet man gelegentlich das Auftreten von Pickeln in der Oberfläche, die sehr unterschiedliche Formen aufweisen können. Die vorliegende Untersuchung sollte die Ursache dieser Fehlererscheinung klären. Sie wurde so durchgeführt, daß durch Abbeizen des Zinküberzuges in etwa zweiprozentiger Salzsäure mit Antimontrioxyd als Sparbeizzusatz die Blechoberfläche für die Beobachtung freigelegt wurde; ferner wurde der Aufbau der Zinkschicht an den fehlerhaften Stellen metallographisch untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Pickelbildung sehr verschiedene Ursachen haben kann. Sie kann sowohl durch feste Bestandteile im Zinkbad als auch durch Oberflächenfehler des Bleches, unter besonderen Bedingungen auch durch Oberflächenverletzungen hervorgerufen werden. Nachstehend sollen die verschiedenen Formen der Pickelbildung nach ihren verschiedenen Ursachen getrennt behandelt werden.

1. Pickelbildung durch feste Bestandteile im Zinkbad

Bei dieser Art der Pickelbildung beobachtet man auf dem verzinkten Blech inselförmige Bereiche mit groben, ungleichmäßig verteilten körnigen Pickeln (*Bild 1*). Beizt man den Zinküberzug einer solchen Stelle ab, so erweist sich die darunterliegende Oberfläche des Grundbleches als vollkommen fehlerfrei. Ein durch einen Pickel gelegter Schliff (*Bild 2*) läßt einen verhältnismäßig großen Hartzinkkristall erkennen, der in der Reinzinkschicht des Zinküberzuges liegt. Aus der Größe und Form dieses Hartzinkkristalls

ist zu schließen, daß er nicht beim Verzinkungsvorgang aus dem Blech heraus gewachsen sein kann, sondern aus dem Zinkbad stammt. Die Ursache der Pickelbildung ist demnach in diesem Falle darin zu suchen, daß sich beim Ausziehen des Bleches aus dem Zinkbad Hartzinkkristalle auf

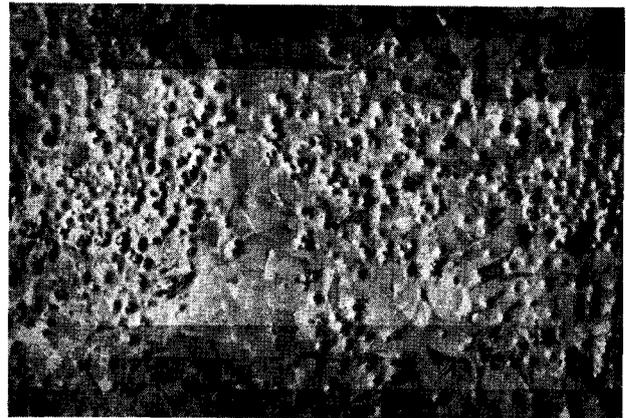


Bild 1. Körnige Pickelbildung auf einem verzinkten Blech durch Kesselhartzink (1:1)

der Oberfläche festgesetzt und damit die pickelförmige Aufwölbung der Zinkschicht bewirkt haben. Dazu ist notwendig, daß die im Zinkbad schwimmenden und auf der Blechoberfläche sich absetzenden Hartzinkkristalle eine Ausdehnung haben, die mindestens in der Größenordnung der Dicke der Reinzinkschicht liegt. Nur dann wird eine Aufwölbung der Zinkschicht in der Oberfläche überhaupt zu erkennen sein.

*) Vorgetragen in der Jahreshauptversammlung des Gemeinschaftsausschusses Verzinken in Düsseldorf am 9. Juli 1953.

Eine solche Pickelbildung durch Kesselhartzink tritt durchweg nur an den Blechrändern auf, die am tiefsten in das Zinkbad eintauchen. Sie ist ein Zeichen dafür, daß das Zinkbad zuviel Hartzink enthält und der untere Blechrand

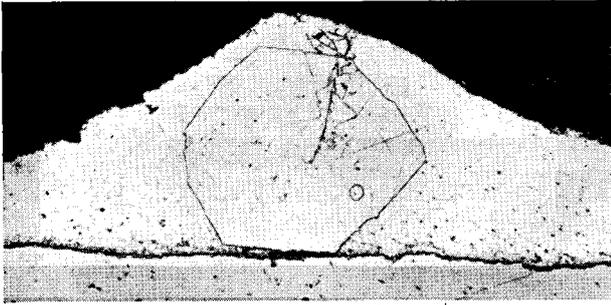


Bild 2. Schliff durch einen Pickel; großer Hartzinkkristall in der Reinzinkschicht (100:1)

bereits in die am Boden des Bades sich bildenden Hartzinkablagerungen eintaucht. Durch Abschöpfen des überschüssigen Kesselhartzinks läßt sich dieser Fehler leicht abstellen. Wird das am Boden liegende Hartzink aufgerührt, z. B. beim Abschöpfen oder durch fehlerhaft angeordnete Bodenrollen in Verzinkungsmaschinen, so kann dieser Fehler auch an anderen Teilen des Bleches auftreten.

Auch andere feste Teilchen, die im Zinkbad herumswimmen, wie z. B. nicht aufgeschmolzene Aluminium-

Zinkschicht diese Pickel auftreten, winzig kleine Überwalmungen (Bilder 5 bis 8). Wie klein diese Oberflächenfehler sind, ist aus den Bildern 5 und 6 zu erkennen, die die Oberfläche der abbeizten Bleche in natürlicher Größe zeigen. Je nachdem ob die Pickel auf der Oberfläche des verzinkten Bleches unregelmäßig oder strichförmig angeordnet sind, sind diese Überwalmungen breit und gedrunge oder schmal und langgestreckt, wie aus den in den Bildern 7 und 8 wiedergegebenen Aufnahmen der abbeizten Oberfläche in höherer Vergrößerung zu ersehen ist. Die durch die Überwalmung gebildeten Walzungen sind an den Kanten



Bild 3. Unregelmäßig angeordnete Pickel auf einem verzinkten Blech (rd. 1:1)

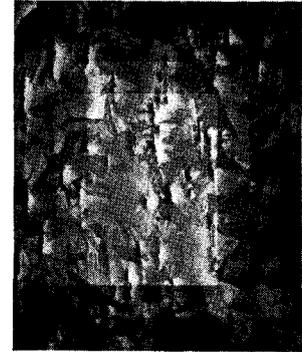


Bild 4. Strichförmig angeordnete Pickel auf einem verzinkten Blech (rd. 1:1)

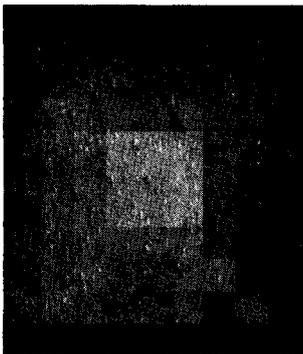


Bild 5. Blechoberfläche nach dem Abbeizen des Zinküberzuges eines Bleches mit unregelmäßig angeordneten Pickeln (rd. 1:1)

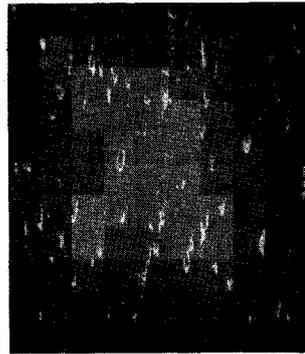


Bild 6. Blechoberfläche nach dem Abbeizen des Zinküberzuges eines Bleches mit strichförmig angeordneten Pickeln (rd. 1:1)

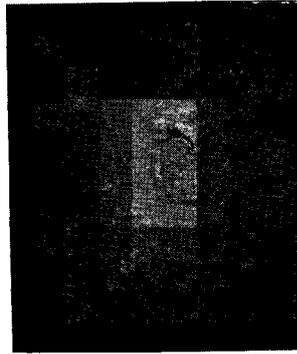


Bild 7. Walzungen auf einem Blech mit unregelmäßig angeordneten Pickeln (rd. 10:1)

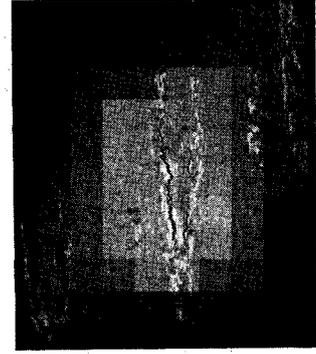


Bild 8. Walzungen auf einem Blech mit strichförmig angeordneten Pickeln (rd. 10:1)

teilchen, Oxyde oder Kristalle anderer, höher als Zink schmelzender Metalle oder Verbindungen, können eine ähnliche Erscheinung hervorrufen. Dieser Fall ist aber nur verhältnismäßig selten zu beobachten.

2. Pickelbildung durch Oberflächenfehler im Blech

Eine Pickelbildung kann auch durch Oberflächenfehler des Blechwerkstoffs hervorgerufen werden, wobei verschiedene Erscheinungsformen zu beobachten sind.

a) Unregelmäßig und strichförmig angeordnete Pickel

Diese Form der Pickelbildung ist gekennzeichnet entweder durch einzelne unregelmäßig angeordnete Pickel (Bild 3) oder auch durch strichförmig angeordnete Pickel, die stets in der Walzrichtung und damit senkrecht zur Richtung des Ausziehens der Bleche aus dem Zinkbad liegen (Bild 4). Diese Fehlererscheinungen sind allgemein nur auf einer Blechseite zu beobachten, wobei die fehlerhafte Blechseite dann manchmal vollkommen, meist aber nur teilweise mit kleinen Pickeln besetzt ist. Wenn die Erscheinung nur teilweise auftritt, so erstreckt sie sich aber doch immer über größere Bereiche ohne scharf abgesetzte Grenzen. Nach dem Abbeizen des Zinküberzuges beobachtet man dort, wo in der

vielfach hochgebogen und manchmal sogar aufgerollt. Mitunter findet man auch nur noch die durch den Zinkangriff zerfressenen Überreste solcher Walzungen. Die an den Rändern der Walzungen vielfach zu beobachtenden hellen Säume (siehe Bilder 6 und 8) sind darauf zurückzuführen,

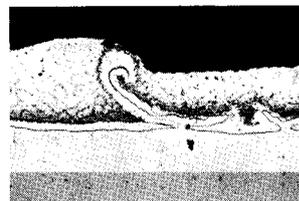


Bild 9. Längsschliff durch die Zinkschicht eines Bleches mit unregelmäßig angeordneten Pickeln (rd. 100:1)



Bild 10. Längsschliff durch die Zinkschicht eines Bleches mit strichförmig angeordneten Pickeln (rd. 100:1)

daß das Abbeizen der Oberfläche absichtlich so vorsichtig vorgenommen wurde, daß das Zink, das sich unter diesen Zungen befindet, nicht vollständig entfernt wurde. Durch diese hellen Säume treten die Zungen besonders deutlich in Erscheinung.

In den Bildern 9 und 10 sind Längsschliffe durch Zinküberzüge mit unregelmäßig verteilter und strichförmiger

Pickelbildung wiedergegeben. In beiden Fällen erkennt man die mit dem Blechwerkstoff in Verbindung stehenden Eisen- zungen der Überwalzung, deren Spitze durch das darunter eingedrungene Zink hochgebogen wurde. Unter diesen Eisen- zungen ist sowohl die Zungeninnenseite als auch die Ober- fläche des Grundbleches jeweils mit einer Hartzinkschicht bedeckt. Diese doppelte Hartzinkschicht wird durch eine an der Zungenspitze sehr breite, nach innen zu sehr schmal werdende Reinzinkschicht getrennt. In der Verlängerung der Grenzschrift zwischen den beiden Hartzinkschichten kann man unter den Zungen mitunter noch eine dünne

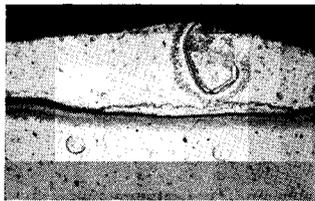


Bild 11. Querschnitt durch die Zink- schicht eines Bleches mit strich- förmig angeordneten Pickeln (75 : 1)

Zunderschicht erkennen. Die unter den Zungen lie- genden beiden Hartzink- schichten sind wesentlich dicker als die auf den Zun- gen oder auf dem übrigen Blech liegende Hartzink- schicht. Außerdem er- kennt man an der hochge- bogenen Spitze der Zunge kleine einzelne Hartzink- kristalle in der Reinzinkschicht. Bild 11 zeigt die hoch- gebogene und an den Rändern aufgewölbte Spitze einer solchen Walzunge im Querschnitt. Die dünne Zunge ist von allen Seiten mit einer Hartzinkschicht und vielen kleinen einzelnen Hartzinkkristallen umgeben. Auch hier beobachtet man auf dem Grundblech unterhalb der Zunge eine besonders dicke Hartzinkschicht.

Aus diesen Beobachtungen läßt sich die Bildung der Pickel wie folgt erklären: Die auf der Blechoberfläche vorhandenen winzigen Walzungen sind zunächst vom Walzen und Glühen her mit einer Zunderschicht bedeckt. Außerdem ist zwischen Zunge und Grundblech eine Oxydschicht vorhanden, die beide voneinander trennt. Beim Beizen wird nur die Oxyd- schicht an der äußeren Oberfläche und an den Rändern und Spitzen der Zunge entfernt. In die dadurch unter der Zunge entstehenden Hohlräume dringt das flüssige Zink beim Ein- tauchen des Bleches in das Zinkbad ein, und die dann dort einsetzende Hartzinkbildung drückt die Zunge an den Rän- dern infolge der beim Wachsen der Hartzinkschicht auf- tretenden erheblichen Kräfte vom Grundblech ab. Diese Kräfte werden unter der Zunge besonders wirksam, da die dort gebildeten Hartzinkschichten vollständig erhalten bleiben und nicht teilweise in Form von einzelnen kleinen Hartzinkkristallen ins Zinkbad abschwimmen, wie es an der Blechoberfläche der Fall ist. Daraus erklärt sich auch die unterschiedliche Dicke der Hartzinkschicht unter der Zunge und an der Blechoberfläche. Durch das Abheben der Zunge vom Grundblech infolge der Hartzinkbildung reißt die Zunderschicht auf, und es entstehen neue Hohlräume, in die Zink nachfließen oder kapillar nachgesaugt werden kann. Anzunehmen ist, daß das unter der Zunge noch vorhandene Eisenoxyd durch das eingedrungene Zink teilweise reduziert wird, wodurch noch weitere Hohlräume entstehen. Die Zunge wird durch die in diesen Hohlräumen einsetzende Hartzink- bildung noch weiter vom Grundblech abgedrückt. Da das Zungenende zuerst hochgehoben wird, kann es vorkommen, daß die Zunge von der Spitze her sich aufrollt. Beim Aus- ziehen der Bleche aus dem Zinkbad ist die Blechoberfläche infolge der hochgedrückten Zungenkanten und -spitzen nicht mehr glatt, so daß sich das beim Ausziehen am Blech an- haftende flüssige Zink an diesen Stellen verfangen kann. Die von der Blechoberfläche ins Zinkbad abschwimmenden kleinen Hartzinkkristalle bleiben an diesen aus der Blech- oberfläche hervorragenden Zungen besonders leicht hängen und erhöhen an diesen Stellen die Flüssigkeit des anhaftenden

Zinks. Beim Erstarren des Zinks bilden sich dann die auf der Oberfläche sichtbaren Pickel.

Die Überwalzungen, die diese Erscheinungen bewirken, sind so fein, daß sie auf der gebeizten Blechoberfläche vor dem Verzinken noch nicht zu erkennen sind. Sie werden erst nach dem Verzinken sichtbar, wenn durch das Verzinken ihre Ränder und Spitzen hochgewölbt sind. Die Verzinkung erweist sich somit hier als eine sehr empfindliche Prüfung auf Oberflächenfehler. Nach der Form und Größe der Über- walzungen sowie ihrer Anordnung auf der Blechoberfläche ist anzunehmen, daß sie beim Blechwalzen entstanden sind. Aus Betriebsbeobachtungen ging hervor, daß diese Über- walzungen bevorzugt auftreten, wenn das Walzen der Bleche auf Walzen mit besonders rauher Oberfläche erfolgte. Anzu- nehmen ist, daß sich die Rauigkeiten der Walzenoberfläche im Blech abdrücken und beim Weiterwalzen zu diesen Über- walzungen führen. Da das Walzen der Bleche im Pack er- folgt, erklärt sich daraus auch, daß die Fehler bevorzugt nur auf einer Seite des Bleches auftreten.

Aus Betriebsversuchen ging weiterhin hervor, daß diese Fehlererscheinung bei den kistengeglühten Blechen am häufigsten und bei normalgeglühten Blechen weniger häufig auftritt. Wenn man berücksichtigt, daß die normalgeglühten Bleche natürlich am stärksten und die kistengeglühten Bleche am wenigsten verzundert sind, läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß durch eine etwas stärkere Verzunderung der Blechoberfläche diese Oberflächenfehler bereits so weit ab- gezundert werden können, daß beim Beizen die Walzungen vollständig entfernt und damit die Fehler vermieden werden können. Durch starkes Beizen der Bleche sollte es ebenfalls möglich sein, von der Blechoberfläche eine so dicke Eisen- schicht abzubeizen, daß die Überwalzungen vollkommen entfernt werden. Damit ist jedoch immer die Gefahr des Überbeizens gegeben, das zu Versprödung und Beizblasen- bildung führt, so daß dieser Weg wohl kaum gangbar ist. Auch eine Wiederholung der Verzinkung nach dem Abbeizen des Zinküberzuges wird in der Regel keine fehlerfreie Ober- fläche ergeben, es sei denn, daß die Walzungen beim ersten Verzinken bereits vollständig zerstört wurden.

b) Wolkenförmig angeordnete Pickel

Auch die in ihrer Erscheinungsform in Bild 12 wiederge- gebene wolkenförmige Pickelbildung wird durch Oberflächen- fehler des Bleches verursacht. Die Fehlererscheinung tritt in



Bild 12. Wolkenförmige Pickel- bildung auf einem verzinkten Blech (0,5 : 1)



Bild 13. Die gleiche Stelle wie Bild 12 nach dem Abbeizen des Zinküberzuges (0,5 : 1)

kleineren Bezirken auf, die unregelmäßig, aber scharf be- grenzt und durch viele feine Pickel aufgeraut sind. An diesen Stellen ist die Blumenbildung auf der Oberfläche des verzinkten Bleches vielfach weniger deutlich ausgeprägt oder fehlt sogar vollkommen. Während die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen unregelmäßig oder strichförmig an- geordneten Pickel in der Regel nur auf einer Blechseite beob- achtet werden, tritt die wolkenförmige Pickelbildung fast immer gleichzeitig auf beiden Seiten auf. Sie liegt dann aber auf beiden Blechseiten an verschiedenen Stellen und tritt in unterschiedlicher Form auf.

Nach dem Abbeizen der Zinkschicht von einer solchen fehlerhaften Stelle erkennt man in der Oberfläche des Bleches feine Aufrauungen in der gleichen wolkenförmigen Anordnung. Durch das nach vorsichtigem Abbeizen in den

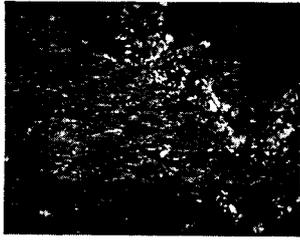


Bild 14. Kraterförmige Anfrassungen in einem abgebeizten Blech (5 : 1)



Bild 15. Schalenförmige Erhebungen auf einem abgebeizten Blech (5 : 1)

aufgerauhten Stellen anhaftende Zink werden diese besonders deutlich sichtbar (Bild 13). Bei höherer Vergrößerung sieht man teils kraterförmige Anfrassungen (Bild 14), teils schalenförmige Erhebungen (Bild 15). Die Ränder dieser Krater und Schalen sind meistens etwas hochgewölbt. In Bild 16 ist ein Schliff durch einen solchen fehlerhaften Zink-



Bild 16. Schliff durch die Zinkschicht eines Bleches mit wolkenförmiger Pickelbildung (100 : 1)

überzug wiedergegeben. Ähnlich wie bei der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Fehlererscheinung erkennt man auch hier im Zinküberzug dünne Eisenzungen, unter die das Zink eingedrungen ist und die durch die Hartzinkbildung hochgebogen wurden. Auch hier zeigen sich unter den Zungen in Verlängerung der Hartzinkschicht oft noch Eisenoxydreste.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, daß diese Erscheinung eng mit der im vorausgegangenen Abschnitt beschriebenen verwandt ist. Auch hier sind Überwalzungen die Ursache der Fehlererscheinung. Diese Überwalzungen sind vielfach schon vor dem Verzinken auf der Oberfläche des gebeizten Bleches zu erkennen. Sie heben sich dann als teils dunkler, teils heller erscheinende Stellen von der übrigen Blechoberfläche ab. Mitunter werden sie allerdings auch erst nach dem Verzinken in Form dieser wolkenförmigen Pickelbildung sichtbar. Nach der Erscheinungsform wird man annehmen können, daß es sich um überwalzte Fehlstellen der Platinenoberfläche handelt, wie auch durch Auswalzen von Platinen mit fehlerhafter Oberfläche nachgewiesen werden konnte. Die durch die Überwalzung gebildeten Eisenhäutchen sind so dünn, daß sie teilweise schon beim Beizen aufreißen. Bleibt der Zusammenhang beim Beizen noch gewahrt, so werden sie im Zinkbad durch die Hartzinkbildung angegriffen und aufgerissen. Daraus erklärt sich die Beobachtung, daß die fehlerhaften Stellen nicht in jedem Falle auf den gebeizten Stellen sichtbar sind. Auch bei dieser Fehlererscheinung konnte beobachtet werden, daß sie bei normalgeglühten Blechen am wenigsten und bei kistengeglühten Blechen am häufigsten auftritt. Durch eine etwas stärkere Verzunderung der Blechoberfläche können

demnach auch diese Fehlstellen durch Abzundern beseitigt werden.

3. Pickelbildung durch mechanische Verletzungen der Blechoberfläche

Bei kalt gewalzten, unter Schutzgas geglühten und in einem aluminiumhaltigen Bad verzinkten Blechen beob-



Bild 17. Pickelbildung durch Verletzung der Blechoberfläche (1 : 1)

achtet man mitunter, daß sich mechanische Oberflächenverletzungen in der verzinkten Schicht in Form von strichförmigen, teilweise pickelartig verdickten Oberflächenaufwölbungen abzeichnen (Bild 17). Nach dem Abbeizen des Zinküberzuges erkennt man an diesen Stellen deutlich die Oberflächenverletzungen, die den Anlaß zu diesem Fehler gegeben haben (Bild 18). Zum Unterschied von den in Abschnitt 2a besprochenen strichförmig angeordneten Pickeln, die stets in der Walzrichtung liegen, sind die hier gezeigten Fehler willkürlich angeordnet. In Bild 19 ist der Zinküberzug an einer solchen Oberflächenverletzung im Querschliff wiedergegeben. Man erkennt darin, daß die durch die Verletzung entstandene Vertiefung mit einer dicken Hartzinkschicht ausgefüllt ist, an die sich zur Zinkseite hin viele kleine

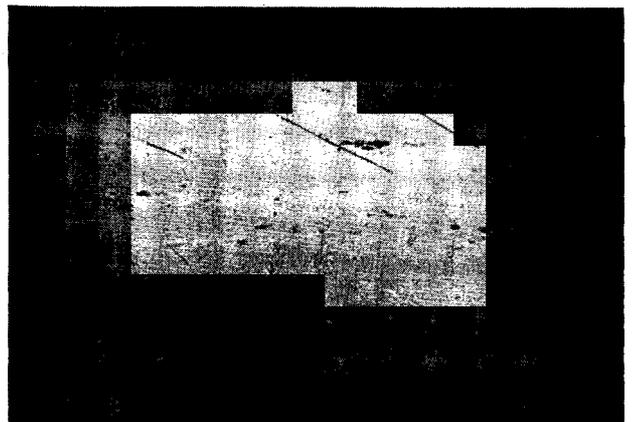


Bild 18. Blechoberfläche nach dem Abbeizen des Zinküberzuges (1 : 1)



Bild 19. Querschliff durch eine verletzte, nachträglich mit einem Zinküberzug versehene Blechoberfläche (200 : 1)

lose Hartzinkkristalle anschließen. Die übrige Blechoberfläche ist dagegen nur von einer äußerst dünnen Hartzinkschicht bedeckt. Die kleinen an der Fehlstelle in die Reinzinkschicht abschwimmenden Hartzinkkristalle erhöhen die Flüssigkeit der Zinkschmelze an diesen Stellen, so daß hier mehr Zink festgehalten wird und die Oberfläche aufgewölbt erscheint.

In einer Untersuchung über die Wirkung von Aluminium im Zinkbad auf den Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten hat M. A. Haughton¹⁾ bereits gezeigt, daß bei bestimmten Aluminiumgehalten im Zinkbad das Eisen an den Stellen verstärkt angegriffen wird, die nach dem Glühen mechanisch verletzt wurden, während auf der übrigen Blechoberfläche fast kein Angriff des Zinks auf das Eisen erfolgt. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in Übereinstimmung mit M. A. Haughton darin zu suchen sein, daß die Hemmwirkung, die ein geringer Aluminiumgehalt im Zinkbad auf den Angriff des Zinks auf das Eisen ausübt, an den Stellen, wo die Oberfläche des Bleches nach dem Glühen mechanisch verletzt und damit stark kalt verformt worden ist, nicht mehr ausreicht, die Hartzinkbildung zu verhindern. Diese Vorstellungen geben auch eine Begründung dafür, daß die beschriebene Fehlererscheinung, wie eingangs erwähnt, nur beim Verzinken in einem aluminiumhaltigen Bad auftritt. Durch einen erhöhten Aluminiumgehalt des Zinkbades sollte es möglich sein, die verstärkte Hartzinkbildung an diesen Stellen zu unterdrücken und damit die Fehlererscheinung zu

beseitigen. Der Fehler könnte auch durch eine Verringerung des Aluminiumgehaltes abgestellt werden, da dann auch an der übrigen Blechoberfläche eine stärkere Hartzinkbildung eintritt und damit der Unterschied im Zinkangriff weitgehend aufgehoben wird. Da aber eine Veränderung des Aluminiumgehaltes im Zinkbad zugleich die Dicke der Zinkauflage weitgehend beeinflußt, wird es in der Regel nicht möglich sein, den Fehler auf diesem Wege abzustellen.

Zusammenfassung

Durch Abbeizen der verzinkten Oberfläche und durch metallographische Untersuchungen wurde die Ursache der Pickelbildung in der Oberfläche verzinkter Bleche in ihren verschiedenen Erscheinungsformen untersucht. Eine Pickelbildung kann einmal durch im Zinkbad schwimmende feste Bestandteile, zum anderen durch Oberflächenfehler im Blechwerkstoff und auch durch mechanische Verletzungen der Blechoberfläche nach dem Glühen entstehen. Je nach der Ursache ist die Ausbildungsform der Pickel unterschiedlich. Während eine Pickelbildung durch im Zinkbad schwimmende feste Bestandteile durch Entfernen dieser Teilchen aus dem Bad leicht beseitigt werden kann, ist die durch Oberflächenfehler des Blechwerkstoffes bewirkte Pickelbildung nur durch Beseitigung der fehlerhaften Oberflächenschicht, z. B. durch Abzundern, zu vermeiden. Eine Pickelbildung durch mechanische Verletzungen der Blechoberfläche tritt nur unter besonderen Bedingungen auf. Sie läßt sich, soweit die Verletzungen selbst nicht zu vermeiden sind, durch Änderung der Verzinkungsbedingungen abstellen.

¹⁾ International Conference on Hot Dip Galvanizing, Düsseldorf 1952. Preprint No. 3.