

## Tränenbildung auf verzinkten Blechen

Von Hans-Joachim Wiester und Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung; Abhandlung Nr. 576.

Bericht Nr. 4 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung\*)

*Metallographische Untersuchung von verzinkten Blechen mit Tränenbildung. Ursache der Tränenbildung.*

Beim Verzinken treten mitunter Schwierigkeiten durch eine Tränenbildung auf. Diese Fehlererscheinung, die kürzlich auch von H. Bablik<sup>1)</sup> behandelt wurde, äußert sich darin, daß beim Ausziehen des Bleches aus dem Zinkbad das

schieden stark auftreten. Eine Vorstufe der Tränenbildung ist die in *Bild 3* gezeigte ungleichmäßig dicke, in sich wellige Verzinkung. Auf der Blechoberfläche sind in diesem Fall noch Zinkblumen vorhanden; sie sind aber wesentlich kleiner und unansehnlicher als bei einer einwandfreien Verzinkung, wie sie *Bild 1* zeigt. Bei stärkerer Neigung zur Tränenbildung treten in einer solchen welligen Verzinkung bereits örtlich flache Tropfen auf, wobei Zinkblumen immer noch zu erkennen sind (*Bild 4*). Bei starker Tränenbildung ist das gesamte Zink zu dicken Tropfen zusammengelaufen, und die Blumenbildung fehlt vollständig. Gelegentlich sind die Tropfen in der Walzrichtung des Bleches in Reihen angeordnet (*siehe Bild 2*). Ist die Blechoberfläche sehr glatt, so rinnen sie nach unten ab (*Bild 5*). Manchmal beobachtet



Bild 1  
Einwandfreie Verzinkung (0,5 : 1)

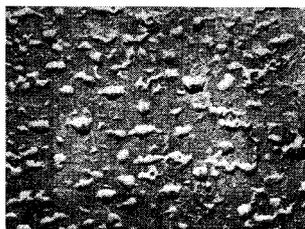


Bild 2  
Starke Tränenbildung (0,5 : 1)

flüssige Zink nicht gleichmäßig auf der Blechoberfläche verläuft, sondern sich zu Tropfen zusammenzieht. In *Bild 1* ist zunächst das Oberflächenansetzen einer einwandfreien Verzinkung wiedergegeben, bei der das an der Blechoberfläche glatt verlaufene Zink die bekannten Zinkblumen gebildet hat. Demgegenüber zeigt *Bild 2* eine Stelle mit starker Tränenbildung; das Zink ist hier örtlich zu Tropfen zusammengelaufen, die auf einer nur dünn verzinkten Grundfläche ohne Blumenbildung liegen. Der Fehler kann ver-

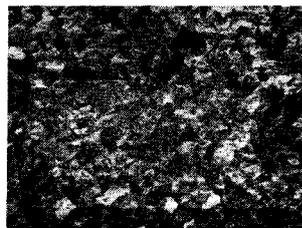


Bild 3. Wellige Verzinkung mit schlechten Zinkblumen (0,5 : 1)

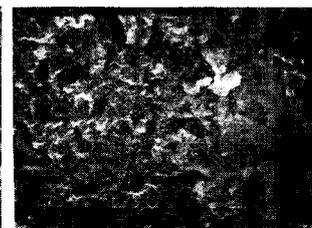


Bild 4. Wellige Verzinkung mit einzelnen flachen Tropfen (0,5 : 1)

man dabei, daß nur das Innere des Tropfens nach unten ausgelaufen ist, während die Oberflächenschicht auf der Blechoberfläche liegengeblieben ist (*Bild 6*). Diese Haut zeigt

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

<sup>1)</sup> Mitt. Mitgl. Forsch.-Ges. Blechverarb. (1953) S. 101/08.

ein grauweißes Aussehen, das dem Oberflächenaussehen korrodierter Bleche ähnlich ist. Die übrige Blechoberfläche ist dagegen metallisch glänzend und nicht oxydiert. Die

kein Hartzink gebildet worden (*Bild 7, links*), oder man findet nur einzelne, nicht zusammenhängende kleine Hartzinkkristalle (*Bild 8, links*). Sind die Oxydreste sehr klein, so können sie auch von einer aufgelockerten Hartzinkschicht bedeckt erscheinen (*Bild 8, rechts*). Mitunter fehlt eine zusammenhängende Hartzinkschicht auch dann, wenn an der betreffenden Stelle keine Oxydreste mehr zu erkennen sind (*Bild 7, Mitte*). Gelegentlich findet man Eisenoxydteilchen, die von einem gröberen Oxydrest ausgehend ins Zinkbad abschwimmen (*Bild 8, oben*). Außerhalb des Zinktropfens zeigt sich, ähnlich wie unter dem Zinktropfen, eine durch Oxydreste mehr oder weniger stark unterbrochene Hartzinkschicht mit einer darüberliegenden, sehr dünnen Reinzinkschicht (*Bild 9*). Diese Beobachtung zeigt, daß also auch das übrige Blech vom flüssigen Zink benetzt worden ist. Im Zinktropfen selbst beobachtet man zahlreiche kleine Hartzinkkristalle (*Bilder 10 und 11*), daneben aber auch, wie in *Bild 10* besonders deutlich zu erkennen ist, feine dunkle Häutchen, die auf den Korngrenzen der Zinkkristalle liegen. Die Anordnung und die Farbe dieser Ausscheidungen zeigen deutlich, daß es sich hierbei nicht um Eisenoxyde handelt. Man kann annehmen, daß diese Häutchen aus Zinkoxyd bestehen, wenn es auch wegen der geringen Menge dieser Häutchen bisher nicht gelungen ist, diese Annahme durch Röntgenaufnahmen zu bestätigen. *Bild 12* zeigt das Gefüge des



Bild 5. Abgeronnene Tropfen (rd. 0,75 : 1)



Bild 6. Oberflächenhäute von abgeronnenen Zinktropfen (rd. 0,75 : 1)



Bild 9. Zinküberzug neben einem Tropfen (250 : 1)

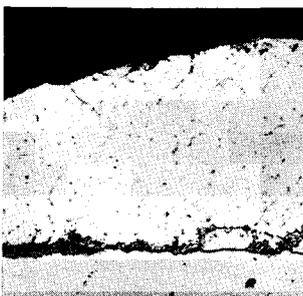


Bild 7. Querschliff durch einen Zinktropfen. Oxydreste am Übergang Eisen—Zink (rd. 150 : 1)

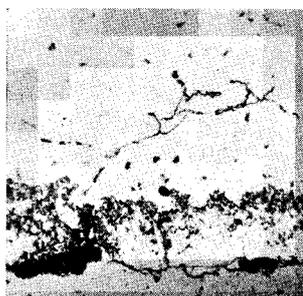


Bild 8. Abschwimmende Eisenoxydteilchen (rd. 350 : 1)

Tropfen können daher nicht schon beim Herausziehen des Bleches aus dem Zinkbad in diesem Ausmaß oxydiert sein. Man wird vielmehr vermuten können, daß die Tropfenoberfläche durch feste Teilchen im flüssigen Zink versteift wird, die sich beim Erstarren an der Oberfläche absetzen.

Um die Ursache dieser Fehlererscheinung zu klären, wurden aus verschiedenen Blechen Schlißproben von Stellen mit Tränenbildung entnommen und auf ihren Gefügeaufbau untersucht. Dabei wurde die Grenze zwischen dem Grundblech und dem Zinktropfen besonders eingehend betrachtet. Die Hartzinkschicht wurde dadurch sichtbar gemacht, daß die Schliße in einem von D. Rowland<sup>2)</sup> angegebenen Ätzmittel (4 Tropfen konzentrierter Salpetersäure in 50 cm<sup>3</sup> Amylalkohol) geätzt wurde. Um darüber hinaus das Gefüge des Grundbleches, besonders an der Blechoberfläche, untersuchen zu können, wurden die Schliße nachträglich noch in verdünnter alkoholischer Pikrinsäure geätzt. Diese zweimalige Ätzung erwies sich als notwendig, da es nicht möglich war, den Gefügeaufbau der Zinkschicht und des Grundbleches zugleich mit einer einzigen Ätzung sichtbar zu machen.

In den *Bildern 7 und 8* ist der Übergang von Eisen zum Zink unterhalb eines Zinktropfens wiedergegeben. Man erkennt darin, daß an der Grenze zwischen Eisen und Zink von einzelnen Stellen noch Reste von Eisenoxyd vorhanden sind. An diesen Stellen findet man keine zusammenhängende Eisen-Zink-Legierungsschicht. Entweder ist hier überhaupt

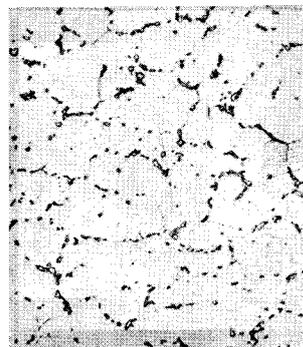


Bild 10. Hartzinkkristalle im Zinktropfen (rd. 150 : 1)

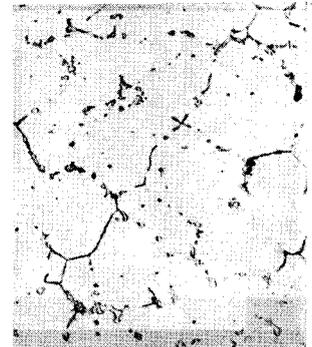


Bild 11. Zinkoxydhäutchen auf den Korngrenzen des Zinks (rd. 350 : 1)

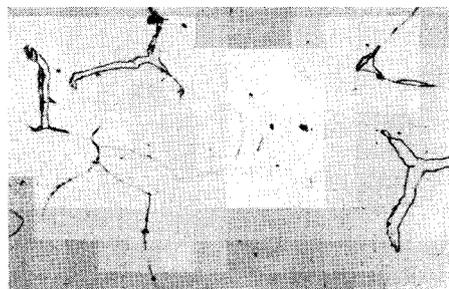


Bild 12. Gefüge des Grundbleches (rd. 500 : 1)



Bild 13. Korngrenzenzementit am Zunderrest (rd. 500 : 1)

Grundbleches nach schwacher Ätzung in Pikrinsäure. Die Verzinkungsschicht ist durch diese Ätzung bereits stark angegriffen worden. Unterhalb der Zunderreste findet man im Eisen nur vereinzelt Ausscheidungen von Korngrenzenzementit in der gleichen Anordnung wie im Grundblech (*Bild 13*). Eine an Zementit stark angereicherte Schicht unterhalb der Zunderschicht, wie sie H. Bablik<sup>1)</sup> auf Grund

<sup>2)</sup> Amer. Soc. Met. 40 (1948) S. 983/1011.

seiner Beobachtungen als Ursache der Tränenbildung ansieht, war in den von uns untersuchten Schliffproben nicht festzustellen.

Dieser Befund, der mehrfach bestätigt werden konnte, läßt im Gegensatz zu H. Bablik<sup>1)</sup> darauf schließen, daß die Tränenbildung durch Reste von Eisenoxyd auf der Blechoberfläche hervorgerufen wird. Nach den Untersuchungen von W. Rädiker und R. Haarmann<sup>2)</sup> werden Eisenoxyde vom flüssigen Zink unter Bildung von Zinkoxyd zu Eisen

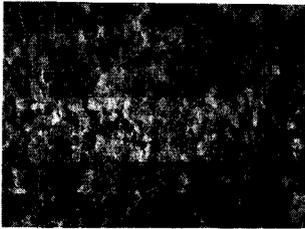


Bild 14. Wellige Verzinkung auf einem ungebeizten Blech (0,5 : 1)

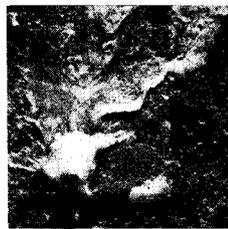


Bild 15. Tropfen hoher Viskosität auf einem ungebeizten Blech (1,5 : 1)

reduziert. Das bei dieser Umsetzung entstehende Eisen verbindet sich sofort mit dem Zink und bildet kleine Hartzinkkristalle. Ist nun die Eisenoberfläche noch an einzelnen Stellen mit Oxydresten bedeckt, so unterbleibt an diesen Stellen infolge der soeben beschriebenen Umsetzung die Ausbildung einer fest zusammenhängenden Eisen-Zink-Legierungsschicht. Die bei der Umsetzung zwischen Eisenoxyd und Zink sich bildenden kleinen Hartzinkkristalle schwimmen, soweit sie nicht fest am Oxyd haftenbleiben, ins Zinkbad ab. Erst wenn das gesamte vorhandene Eisenoxyd vom Zink reduziert worden ist, kann sich eine dichte am Eisen haftende Hartzinkschicht ausbilden. Das bei der Umsetzung entstandene Zinkoxyd erhöht die Oberflächenspannungen des flüssigen Zinks und bewirkt ein Zusammenfließen des am Blech anhaftenden Zinks zu Tropfen. Zugleich erhöht es zusammen mit den abgeschwommenen kleinen Hartzinkkristallen und Eisenoxydteilchen die Flüssigkeit der Zinkschmelze.

Um eine Bestätigung dieser Auffassung zu erhalten, wurden versuchsweise ein nichtgebeiztes und ein nur unvoll-

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 59 (1939) S. 1217/27.

kommen gebeitztes Blech verzinkt. Bei beiden Blechen zeigte die gesamte Blechoberfläche eine mehr oder weniger ausgeprägte Tränenbildung. Diese reichte von einer stark welligen Verzinkung mit vereinzelt Tropfen (Bild 14) bis zu einer sehr starken Tropfenbildung (Bild 15).

Aus diesen Beobachtungen erklärt sich auch die Tatsache, daß Bleche, auf denen sich beim Verzinken Tränen bilden, nach dem Abbeizen der Zinkschicht und erneutem Verzinken häufig frei von diesem Fehler sind. Das wird dann eintreten, wenn die Oxydreste beim ersten Verzinken oder beim nachfolgenden Beizen vollständig von der Blechoberfläche entfernt wurden. Bleiben noch Oxydreste übrig, so werden sich auch beim zweiten Verzinken wieder Tränen bilden.

Das Vorhandensein von Eisenoxydresten an der Blechoberfläche, das nach den Beobachtungen als Ursache für die Tränenbildung anzusehen ist, ist die Folge einer ungenügend gebeizten Oberfläche. Durch eingehende Beobachtung der Blechoberfläche vor und nach dem Verzinken konnte festgestellt werden, daß die Stellen der gebeizten Bleche, an denen sich beim Verzinken Tränen bildeten, vor dem Verzinken einen gelblich bis grünlich schimmernden Belag zeigten. Je nachdem, ob dieser Belag gut oder nur angedeutet zu erkennen war, wiesen die Bleche nach dem Verzinken stärkere oder schwächere Tränenbildung auf.

Nach diesen Beobachtungen scheint die Frage der Tränenbildung eng mit der Ausbildung des Zunders auf den geblühten Blechen und dessen Verhalten beim Beizen verbunden zu sein. Bleche mit festhaftendem Zunder, der beim Beizen schwer zu entfernen ist, werden leichter zu Tränenbildung neigen als solche mit locker ausgebildetem, leicht abspringendem Zunder, der sich durch Beizen leicht entfernen läßt. Daher erscheint es zweckmäßig, beim Glühen der Bleche durch Einstellen einer geeigneten Glühatmosfera von vornherein auf eine gleichmäßig günstige Ausbildung der Zunderschicht zu achten, um beim Beizen eine oxydfreie Oberfläche zu erhalten und damit die Tränenbildung zu vermeiden.

#### Zusammenfassung

Metallographische Untersuchungen der Tränenbildung auf verzinkten Blechen ergaben, daß dieser Fehler durch Oxydreste auf der Eisenoberfläche hervorgerufen wird.