

## Wirkungsweise und Handhabung der Flußmittel für das Feuerverzinken

Von Joseph Hille in Ludwigshafen (Rhein)

**Bericht Nr. 6 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute  
und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung**

*Chemische und physikalische Eigenschaften der Flußmittel für die Feuerverzinkung. Wirkungsweise der Flußmittel in wäßriger Lösung wie im Schmelzfluß. Zweckmäßige Auswahl der Flußmittel und ihre günstigste Handhabung beim Naß- und Trockenverzinken. Möglichkeit der Naßverzinkung in aluminiumlegierten Zinkbädern. Hinweise für die Auswahl von Flußmitteln für das Feuerverzinnen und -verbleien.*

## Eigenschaften und Wirkungsweise der Flußmittel

Wenn man die entzundernde Säurebeize als eine grobe Reinigung der zu verzinkenden eisernen Gegenstände betrachten will, so darf man die Wirkung der Flußmittel sowohl in wäßriger Lösung als auch im Schmelzfluß als eine letzte Feinreinigung und aktivierende Behandlung der dem Auge blank erscheinenden metallischen Oberflächen kurz oder unmittelbar vor der Reaktion zwischen Eisen und flüssigem Zink ansprechen. Im beizenden Schmelzfluß werden die schwer schmelzenden Oxyde in die leicht schmelzenden Chloride übergeführt, die von dem chloridischen Fluß homogen aufgenommen werden. Dabei handelt es sich nicht nur um die Beseitigung von oxydischen Mikroschichten wie bei der Säurebeize, sondern auch um die Aufnahme der bei dieser entstandenen unerwünschten Reaktionsprodukte; das sind vorzüglich Eisensalze und Kohlenstoff aus der Zersetzung des Eisenkarbids.

Die Wirkungsweise der Flußmittel, sei es in wäßriger Lösung oder im Schmelzfluß, ist sowohl chemischer als auch physikalischer Natur, indem z. B. Eisensalze aus ihren wäßrigen Lösungen ausgefällt werden, die eiserne Oberfläche im Schmelzfluß gebeizt und damit aktiviert wird, die metallischen Oberflächen benetzt und anhaftende Feststoffteilchen dispergiert und abgeschwemmt werden. Ein Flußmittel soll dementsprechend bestimmte chemische Eigenschaften haben, z. B. in wäßriger Lösung schwach alkalisch, im Fluß dagegen sauer reagieren, darüber hinaus aber auch eine Anzahl von physikalischen Eigenschaften haben, die im Schmelzfluß die „Abkochfähigkeit“, d. h. die durch den Auftrieb bedingte Separation des Flußmittels vom verzinkten eisernen Gegenstand im metallischen Zinkbad ausmachen. Ein ideales Flußmittel sollte zur Erzielung der günstigsten Abkochfähigkeit einen möglichst tiefen Schmelzpunkt im Verein mit einer möglichst hohen spezifischen Wärme gegenüber Eisen haben, dazu ein niedriges spezifisches Gewicht aufweisen zur Erhöhung des Auftriebes beim Eintauchen in das flüssige Zink und zur Erzielung eines guten beständigen Schaumes beim Naßverzinken. Es sollte nicht zuletzt eine niedrige Viskosität im Schmelzfluß und eine geringe Oberflächenspannung sowohl in wäßriger Lösung als auch in geschmolzenem Zustand, d. h. eine vorzügliche Benetzungsfähigkeit der eisernen Oberflächen und eine gute Dispergierfähigkeit auf anhaftende Feststoffteilchen haben.

Die Flußmittel der Feuerverzinkung sind chloridischer Natur und bestehen in der Hauptsache immer aus Zinkchlorid und Salmiak, wenngleich es nicht an Versuchen gefehlt hat, über diese beiden tragenden Hauptbestandteile hinaus weitere, vor allem Alkalihalogenide, d. h. Chloride und Fluoride, sowie auch Erdalkalichloride in Form von mehr oder weniger verwickelten schmelzflüssigen Mehrstoffsystemen zur Verbesserung der verschiedenen physikalischen

Eigenschaften heranzuziehen, ohne daß damit die grundlegenden Eigenschaften der Bestandteile Zinkchlorid und Salmiak umwälzend hätten überboten werden können.

Die wichtigste physikalische Eigenschaft des Zinkchlorid-Salmiak-Flusses, der Schmelzpunkt, erhellt aus der Betrachtung des in *Bild 1* wiedergegebenen Zweistoffsystems  $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ , wie es erstmals von K. Hachmeister<sup>1)</sup> untersucht und dargestellt worden ist.

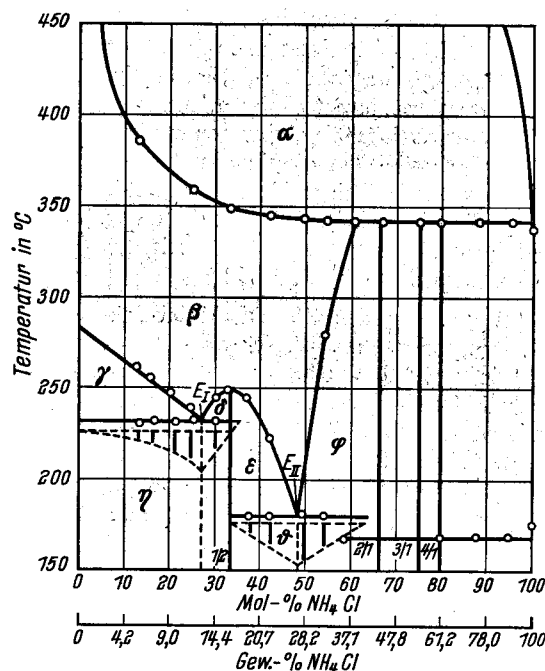


Bild 1. Gleichgewichts-Schaubild  $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$  (nach K. Hachmeister)

Von diesem Gleichgewichtsschaubild sei in diesem Zusammenhang vor allem die linke Hälfte betrachtet. Danach wird der Schmelzpunkt des Zinkchlorids von etwa 280° mit bis auf 11 bis 13 Gew.-% ansteigendem Salmiakgehalt auf rd. 230°, die eutektische Erstarrungstemperatur der Schmelze  $E_I$ , erniedrigt. Mit auf 26 bis 27 Gew.-% steigendem Salmiakgehalt tritt noch ein zweites bei etwa 180° schmelzendes Eutektikum  $E_{II}$  auf. Die verhältnismäßig hohe Viskosität geschmolzenen reinen Zinkchlorids wird durch steigende Gehalte von Ammoniumchlorid erheblich erniedrigt, wobei allerdings Schmelzen mit über 15 % Ammoniumchlorid eine sinkende Benetzungsfähigkeit gegenüber Eisen aufweisen. Zinkchlorid-Salmiak-Produkte der erstgenannten eutektischen Zusammensetzung  $E_I$  haben wegen ihrer günstigsten Summe verschiedener Flußeigenschaften, das sind niedriger Schmelzpunkt, niedrige Viskosität, gute Benetzungsfähigkeit

<sup>1</sup>) Z. anorg. Chem. 109 (1919) S. 145/86.

und hinreichende chemische Beizfähigkeit des Flusses, als Standardflußmittel für das Trockenverzinken besondere technische Bedeutung gewonnen.

Die zusätzliche Einführung von im Gegensatz zu den Erdalkalichloriden unter den hydrothermalen Bedingungen der Naßverzinkung unzersetzlichen Alkalichloriden mit ihren gegenüber Zinkchlorid günstigeren Werten für das spezifische Gewicht und die spezifische Wärme in den Schmelzfluß ermöglichen es, die eutektische Erstarrungstemperatur von  $E_1$  noch weiter zu senken. Lithiumchloridhaltige Flußmittel dürften für den technischen Einsatz aus Gründen der Wirtschaftlichkeit im allgemeinen entfallen. Die günstigste Kombination der Tiefpunkte in dem Zweistoffsystem KCl-NaCl ( $E_A$  665°) einerseits und  $ZnCl_2-NH_4Cl$  ( $E_1$  230°) andererseits ergibt einen Fluß, der mit dem quaternären tiefsten Schmelzpunkt von rd. 180° ( $E_1 : E_A = 4$  bis 3 : 1) die Bestsumme verschiedener physikalischer und chemischer Flußeigenschaften dieser vier Bestandteile in sich vereinigt und unter Umständen für den einen oder anderen Verwendungszweck beim Naßverzinken von Wert sein dürfte. Seine gegenüber dem reinen Zinkchlorid-Salmiak-Fluß anderen physikalischen Eigenschaften, das sind niedrigerer Erstarrungspunkt, niedrigere Viskosität, größere spezifische Wärme, kleineres spezifisches Gewicht, niedrigere Oberflächenspannung, verbunden mit stärkerer Zerschaubarkeit und besserer Wärmedämmfähigkeit, bedingen andere, teils günstigere, teils auch ungünstigere anwendungstechnische Eigenschaften, die von Fall zu Fall versuchsmäßig abgewogen werden müssen [siehe auch die diesbezügliche Bemerkung unter Naßverzinkung]. Ein Zusatz von Alkalihalogeniden zum Schmelzfluß hat überdies noch die Eigenschaft, daß dank der dadurch bewirkten Dampfdruckerniedrigung die Flüchtigkeit des Zinkchlorids verringert wird<sup>2)</sup>.

Führt man in den Zinkchlorid-Salmiak-Fluß Alkalifluoride ein, indem man beispielsweise in dem quaternären System  $ZnCl_2-NH_4Cl-KCl-NaCl$  einen kleinen Teil (1 bis 5 %) der Alkalichloride durch die mit ihnen isomorphen Alkalifluoride ersetzt oder indem man nach T. Liban<sup>3)</sup> ein Zinkchlorid/Salmiakprodukt der eutektischen Zusammensetzung  $E_1$  mit 0,5 bis 6 % Alkalifluorid versetzt, so erfährt der Fluß neben einer weiteren geringen Erniedrigung des Erstarrungspunktes eine gesteigerte Benetzungs- und Dispergierfähigkeit gegenüber unlöslichen Oxyden im allgemeinen und Aluminiumoxyd im besonderen. Auf diese Tatsache, die aus metallurgischen Verfahren allgemein bekannt sein dürfte, machte — ohne dafür eine Erklärung zu geben — erstmals T. Liban in Anwendung auf die chloridischen Flußdecken der Feuerverzinkung aufmerksam. Die chemische Verwandtschaft des Flusses zum Sauerstoff, die in der aus der Metallurgie des Aluminiums bekannten Löslichkeit des Aluminiumoxyds in Natriumaluminiumfluorid-Schmelzen bei 950 bis 1000° ihren besonderen Ausdruck findet, äußert sich offenbar auch noch bei der Temperatur des geschmolzenen Zinks in einer Erniedrigung der Oberflächenspannung des fluoridhaltigen Flusses gegenüber Aluminiumoxyd. Daneben läuft zweifellos ein Umsatz des aus der Reaktion des metallischen Aluminiums mit Zinkammoniumchlorid gebildeten Aluminiumchlorids zu Aluminiumfluorid einher, das bei der Temperatur des geschmolzenen Zinks im Gegensatz zu Aluminiumchlorid nur schwer hydrolysierbar ist. Die Schwermetallfluoride, Zinkfluorid, Eisenfluorid und auch Aluminiumfluorid, lösen sich in dem chloridischen Schmelzfluß bei der Temperatur des flüssigen Zinks nur begrenzt. Da der „Liban-Effekt“ jedoch bereits mit verhältnismäßig kleinen Mengen von Fluoriden erreicht wird, dürfte der Reaktionsmechanismus der Alu-

miniumfluoridbildung allein für seine Erklärung nicht ausreichend sein.

Die chemische Beize im Schmelzfluß von Zinkchlorid-Salmiak-Produkten wird bewirkt durch die besondere Azidität der konzentrierten Zinkchloridlösungen einerseits und den bei der thermischen Dissoziation der Zinkammoniumchloride abgespaltenen Chlorwasserstoff andererseits.

Bild 2 nach E. Schiedt<sup>4)</sup> zeigt die besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften konzentrierter Zinkchloridlösungen, die sich in bezug auf ihre Azidität je nach

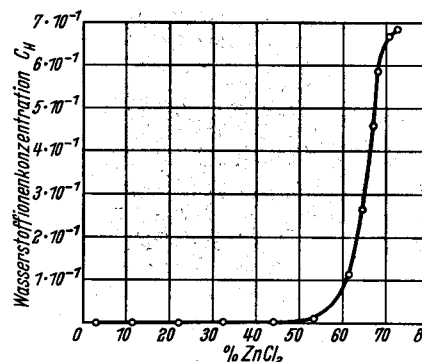
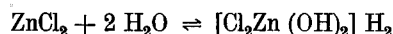


Bild 2  
Aziditätsverlauf in konzentrierten Zinkchloridlösungen (nach E. Schiedt)

Konzentration verschieden verhalten. Die  $p_H$ -Messungen von Schiedt, die sich mit den diesbezüglichen Messungen der Zuckerinversionskonstanten durch H. Meerwein<sup>5)</sup> praktisch decken, zeigen, daß reine Zinkchloridlösungen unterhalb von 45 %  $ZnCl_2$  nahezu neutral sind. In wäßrigen Lösungen höherer Konzentration als 45 %  $ZnCl_2$  bilden sich, einem umkehrbaren Gleichgewicht folgend, unter Addition von Wassermolekülen an das Zinkchloridmolekül komplexe Hydroxozinksäuren. Das sind starke Säuren, von denen die wichtigste die Dichlorodihydroxozinksäure sich nach folgendem Schema bildet:



Deshalb sind Zinkchloridlösungen mit 50 bis 70 %  $ZnCl_2$  stets sauer und entsprechen in ihrer Azidität etwa einer 1-n-Salzsäure, wobei die Hydroxozinksäuren durch ihre Temperaturbeständigkeit auch bei Temperaturen oberhalb 100° von intensiver Wirkung sind. Die von alters her als Lötlösung bekannte saure Eigenschaft von Zinkchloridlösungen beruht darauf, daß die vor dem heißen Lötkolben nichtflüchtigen Hydroxozinksäuren Oxyde unter Metallsalzbildung zu lösen vermögen. Z. B. wurde das Zinksalz der Dichlorodihydroxozinksäure von H. Hennecke<sup>6)</sup>, das Kupfersalz von P. Hausmann<sup>7)</sup> beschrieben. Die chemische Beizwirkung eines Flusses auf einen eisernen, nassen Gegenstand beruht bei Temperaturen unterhalb 200° vorzüglich auf der Einwirkung der nichtflüchtigen komplexen Hydroxozinksäuren, die anschließend bei höheren Temperaturen durch den bei der thermischen Spaltung von Zinkammoniumchlorid entstehenden Chlorwasserstoff intensiviert und ergänzt wird. Die Intensität der chemischen Beizwirkung durch Chlorwasserstoff-Abspaltung im Schmelzfluß kann mit seinem Salmiakgehalt in gewissen Grenzen geändert werden, wie E. J. Daniels<sup>8)</sup> gezeigt hat. Danach ist der chemische Angriff von Eisen bei 475° durch einen an  $NH_4Cl$  rd. fünfprozentigen Zinkchlorid-Salmiak-Fluß etwa dreimal so groß, durch einen rd. zehnprozentigen Zinkchlorid-Salmiak-Fluß

<sup>4)</sup> Überführungsmessungen in Zinkchloridlösungen. Dipl.-Arb. Stuttgart 1928.

<sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. 455 (1927) S. 227/53.

<sup>6)</sup> Phasentheoretische Studien über die Salze der Chlorhydroxozinksäuren. Dr.-Ing.-Dissertation Stuttgart 1930.

<sup>7)</sup> Phasentheoretische Untersuchungen über Metallsalze der Chlorhydroxozinksäuren. Dipl.-Arb. Stuttgart 1928.

<sup>8)</sup> Daniels, E. J.: J. Inst. Metals 49 (1932) S. 169/85.

<sup>1)</sup> Fischer, J.: Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw. 6 (1953) S. 298/302.

<sup>2)</sup> z. B. US-Pat. 1 914 269 vom 13. Juni 1933.

rund fünfzehnmal größer und durch einen rd. siebzehnprozentigen Fluß nahezu vierzigmal so stark wie durch geschmolzenes Zink. Die Steigerung des chemischen Angriffs des Flusses mit steigendem Gehalt an Salmiak verbleibt grundsätzlich auch gegenüber dem Metallbad, sei es, daß das Bad aus Zink, aluminiumlegiertem Zink, Blei, Antimon- oder Zinn-Blei-Legierung oder Zinn besteht. [Siehe auch die diesbezügliche Schlußbemerkung dieses Aufsatzes.]

Die Wirkung der Hydroxozinksäuren ist — mehr noch als die Zersetzung der Zinkammoniumchloride — integrierend an die Anwesenheit von Wasser gebunden, eine Tatsache, die jedem Verzinker geläufig ist. Daraus ergibt sich ein gewisser Unterschied in der chemischen Beizwirkung des Flusses der Naßverzinkung gegenüber dem Fluß der Trockenverzinkung. Die stärkere, zweifache Beizwirkung des Flusses der Naßverzinkung findet ihren sinnfälligen Ausdruck in dem höheren durchschnittlichen Hartzinkanfall (bei der Naßverzinkung rd. 10 bis 15 %, bei der Trockenverzinkung rd. 5 bis 10 % vom eingesetzten Hüttenroh-zink). Allerdings wird der Unterschied auch noch durch verschiedene miteingeschlossene Umstände bewirkt, u. a. durch die weitgehende Ausfällung der Eisensalze in der beim Trockenverzinkungsverfahren seit jeher üblichen Flußmittelwäsche (Lötwasserbad), sowie durch die verschiedenen Verweilzeiten der eisernen Gegenstände in den verschiedenen hohen Flüssen der beiden zu vergleichenden Verfahren.

Zinkchlorid und Salmiak reagieren sowohl in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur als auch in Feststoffgemischen in der Nähe der eutektischen Temperaturen des binären Systems leicht miteinander unter Bildung von Zinkammoniumchloriden, das sind Additionsverbindungen von Zinkchlorid und Salmiak der Formel  $\text{ZnCl}_2 \cdot a \text{NH}_4\text{Cl}$  ( $a = 0,5$  bis 3). Das Zinkammoniumchlorid der Formel  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{NH}_4\text{Cl}$  ist bekannt unter der Bezeichnung „Tripelsalz“, das Zinkammoniumchlorid der Formel  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  unter dem Vulgärnamen „Doppelsalz“. Salmiak ist auf dem Zinkbad nur als Zinkammoniumchlorid-Additionsverbindung beschränkt beständig, da Salmiak selbst bereits unterhalb der Schmelztemperatur des Zinks sublimiert und der Salmiakdampf einem umkehrbaren Gleichgewicht folgend bereits bei 250 bis 300° vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfallen ist nach der Gleichung  $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ . Die Zinkammoniumchloride beginnen bereits kurz oberhalb der eutektischen Temperatur von 230° leicht Chlorwasserstoff abzuspalten unter Bildung von Zinkchloridamminen der Formel  $\text{ZnCl}_2 \cdot a \text{NH}_3$ , wobei  $a$  bei den vorliegenden Temperaturen Werte von 1 bis 2 haben kann. Bei Steigerung der Temperatur eines Zinkammoniumchlorid-Flusses auf rd. 300° wird die Chlorwasserstofftension erheblich, und bei längerem Verweilen des Schmelzflusses auf rd. 350 bis 400° ist die Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Amminbildung fast quantitativ. Bei rd. 400° dissoziieren auch die Zinkchloridammine schon merklich, so daß ein Fluß, der längere Zeit auf rd. 450° erhitzt worden ist, auch den größten Teil seines ursprünglichen Ammoniakgehaltes abgestoßen hat.

Ein Fluß der Naßverzinkung, der längere Zeit, womöglich unter Verwendung eines minderwertigen Badschäumers, auf dem flüssigen Zinkbad ohne genügende Ergänzung durch Salmiak war, hat praktisch seinen gesamten Chlorwasserstoff sowie den größten Teil seines Ammoniaks abgestoßen. Seine auch dann immer noch vorhandene chemische Beizwirkung verdankt der Fluß, sofern er nicht mit Metalloxyden gesättigt ist, den mit dem Wasser auf den eisernen Gegenständen sich immer wieder regenerierenden starken Hydroxozinksäuren. Daneben hat ein solcher Fluß auch noch eine Flußwirkung mechanisch-physikalischer Art, indem er anhaftende Feststoffteilchen dispergiert und abschwemmt.

Ein Fluß der Trockenverzinkung dagegen, der während der Trocknung über seine Schmelztemperatur von 230° hinaus erhitzt wurde und damit vorzeitig einen Teil seines Chlorwasserstoffes entwickelt und abgegeben hat, hat fast immer eine ungenügende Beizwirkung und meist eine mangelhafte Verzinkung zur Folge, da hier die intensive Wirkung der Hydroxozinksäuren praktisch fehlt.

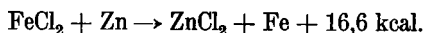
Will man die chemische Beizwirkung einer Flußdecke und ihre Alterung auf dem Zinkbad analytisch nachprüfen, so ist es nach dem Vorgesagten einleuchtend, daß der  $\text{NH}_3$ -Gehalt des Flusses nur bedingt ein Maß für seine Güte darstellt. Richtiger beurteilt man einen Fluß, wenn man über die empirische Beurteilung hinaus eine Analyse in „Anschlag bringen will, nach dem Verhältnis von  $\text{Cl}/\text{Zn}$ , das bei einem guten frischen Fluß etwa 1 bis 1,2 sein dürfte und bei einem schlechten, mit Oxyden beladenen Fluß bis auf 0,7 sinkt.

Die chlorwasserstoffsauere Beizwirkung eines Zinkchlorid-Salmiak-Flusses ist also temperaturbedingt und hat ihre günstigste Temperatur bei 300 bis 350°, während das metallische Zinkbad nicht unter 430° hat. Um eine Flußdecke auf dem heißen Metallbad halbwegs auf einer Temperatur von nur 300 bis 350° zu halten und eine überschnelle Zersetzung zu verhindern, gibt man dem Fluß Badschäumer zu. Es sind das Produkte mit geeigneten physikalisch-chemischen Eigenschaften: oberflächenspannungserniedrigend, hochsiedend und krackfest. Sie zerschäumen den Fluß, d. h., sie erzeugen im Fluß eine Unzahl von mit Gas erfüllten Hohlräumen und bewirken dadurch eine Wärmedämmung an der Grenzfläche zwischen Fluß und Zinkbad einerseits sowie zwischen Fluß und dem einzuführenden nassen, kalten, zu verzinkenden Gegenstand andererseits. Auf diese Weise nur ist es möglich, die nassen, kalten, eisernen Gegenstände gefahrlos in das heiße Bad einzuführen. Der Flußmittelschaum bildet eine gewisse Vorwärmzone und damit einen Spritzschutz. Die aufgegebenen Badschäumer wirken im wesentlichen nur erniedrigend auf die Oberflächenspannung, während das zum Zerschäumen notwendige Treibgas von den sich zersetzenden Zinkammoniumchloriden geliefert wird. Im idealen Falle, bei Vorliegen eines hochwertigen saueren Flusses, besteht dieses Treibgas neben Wasserdampf aus Chlorwasserstoff, bei einem abklingenden Fluß dagegen aus Ammoniakgas. In diesem Zustand der Flußdecke pflegt der Verzinker fälschlicherweise, anstatt genügend groben Salmiak in Verbindung mit einem hochwertigen Badschäumer nachzugeben, vielfach konzentrierte wäßrige Salzsäure auf die Decke zu gießen, um die chlorwasserstoffsauere Atmosphäre im Fluß wiederherzustellen. Diese halbe Maßnahme, die dann gewöhnlich noch dadurch unterstützt wird, daß man die zu verzinkenden eisernen Gegenstände, unter Verzicht auf eine schwache Zwischensäuerung in rd. 0,5prozentiger Salzsäure, unmittelbar aus der starken Salzsäurebeize tauf frisch in das Zinkbad einführt, bewirkt eine unerwünscht lebhaft Flußbeize, ist nicht von nachhaltiger Wirkung und geht wesentlich auf Kosten eines überhöhten Hartzinkanfalls.

Als Badschäumer werden von alters her verschiedene mehr oder weniger gut oder schlecht wirkende Stoffe wie Glucoside, Kohlehydrate, Seifen, Xylose, Saponine, Talg, Fette, Alkaloide, harzreiche Sägespäne, Glycerinablaugen aus der Seifenherstellung usw. verwendet. Dagegen haben sich als hochwirksame Badschäumer vorzüglich die reinen mehrwertigen Alkohole: Glykol (Siedepunkt 197°) und vor allem Glycerin (Siedepunkt 290°), bewährt, die man bei ihrer Anwendung (rd. 1 kg je 100 kg Flußmittel) zweckmäßigerweise mit Wasser oder besser mit niedrigprozentiger Zinkchloridlauge verdünnt.

Das Flußmittel hat in seiner Eigenschaft als Feinreinigungsmittel u. a. auch die Aufgabe, Eisensalze, die aus der

Säurebeize trotz nachgeschalteter Wasserspülung noch anhaften, auszufallen. Werden die Eisensalze nicht in der wäßrigen, zinkoxydalkalischen Lösung des Flußmittels ausgefällt und gelangen sie unmittelbar in den Schmelzfluß, so setzen sich die Eisenchloridsalze mit dem flüssigen Zink praktisch quantitativ zu Zinkchlorid und Eisen oder Hartzink um nach der Gleichung:



Eisensulfatsalze aus der Schwefelsäurebeize sind wesentlich schwieriger, da sie durch das metallische Zink zu Sulfiden reduziert werden. Während die Eisensulfate und Sulfide im Schmelzfluß der Naßverzinkung in kleinen Mengen verhältnismäßig leicht zersetzt und abgeschwemmt werden, können sie in größeren Mengen, jedoch vorzüglich beim Trockenverzinken mit der geringeren Flußhöhe und Verweilzeit des Eisens im Fluß, leicht zu Ausfallerscheinungen Anlaß geben.

Eine praktisch völlige Entfernung der Eisensalze, die durch eine intensive Wasserspülung nach der Säurebeize nicht unbedingt gewährleistet ist, erfolgt erst durch Ausfällen der Eisensalze in der wäßrigen, schwach zinkoxydalkalischen Flußmittellösung bestimmter Konzentration, und zwar unterhalb von 45 %  $\text{ZnCl}_2$ , der unteren Existenzgrenze der Hydroxozinksäuren. Zur Aufrechterhaltung des schwach zinkoxydalkalischen Titers der wäßrigen Zinkchlorid-Salmiak-Lösungen gibt man unter Kontrolle mittels Indikatorpapiers (z. B. Kongorotpapier mit Farbumschlag von Blau nach Rot bei  $p_H$  5) etwas Ammoniakwasser (Salmiakgeist) in gewissen Zeitabständen in geringem Überschuß zu. Bei zinkoxydalkalischem Titer werden die Eisensalze, soweit sie als dreiwertiges Eisen vorliegen, als braunes Eisenhydroxyd ausgefällt, vorausgesetzt, daß die Flußmittelwäsche in der Hitze bei 60 bis 65° und einer Konzentration von nicht über 45 %  $\text{ZnCl}_2$  vorgenommen wird. Unter diesen Bedingungen hydrolysieren die Eisen-3-Salze der Hydroxozinksäuren quantitativ. Eine vollständige Ausfällung des Eisens aus den Flußmittellösungen kann jedoch erst nach Oxydierung der zweiwertigen Eisensalze zu Eisen-3-Salzen erfolgen. Der Grund dafür ist die verhältnismäßig starke Basizität des Eisen-2-Hydroxyds gegenüber dem Eisen-3-Hydroxyd. Bei der pfleglichen Aufarbeitung der Flußmittelwaschlösungen unter völliger Ausfällung der Eisensalze empfiehlt es sich daher, neben der Zugabe von Ammoniak Wasserstoffsuperoxyd zuzugeben, bis in einer zinkoxydalkalischen, klaren Probe auf Zusatz weiterer Tropfen von Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme praktisch kein weiteres Flocken von braunem Eisenhydroxyd mehr erfolgt.

Diese Flußmittelwäsche in wäßriger Lösung, die beim Trockenverzinken im Grunde seit jeher (allerdings meist in der unvollkommenen Form eines sauren Lötlwasserbades) zum Aufbringen der wäßrigen Flußmittellösung auf die eisernen Gegenstände gebräuchlich ist, hat sich in den letzten Jahren, wenngleich zögernd, auch beim Naßverzinken eingeführt. Man setzt den Flußmittel-Waschlösungen in der Größenordnung von etwa 0,5 g je Liter synthetische Netzmittel zur Herabsetzung der Oberflächenspannung und Erhöhung der Emulgier- und Dispergierwirkung zu. Zusätze guter, geeigneter synthetischer Netzmittel bewirken durchschnittlich eine Erniedrigung der Oberflächenspannung der wäßrigen Flußmittellösungen bis um etwa die Hälfte (70/60 Dyn/cm gegen 35/30 Dyn/cm nach du Nouy). Ihre Dispergierwirkung vermindert die Neigung der ausgeschiedenen schlammartigen Eisenoxydhydrate und des Kohlenstoffs zum Haften auf den eisernen Oberflächen.

Als Badschäumer für die Naßverzinkung dagegen sind die synthetischen Netzmittel durchweg unbrauchbar, da ihre

Schaumwirkung im Fluß praktisch gleich Null ist und die mehr oder weniger komplizierten Fadenmoleküle der synthetischen Netzmittel bei den im Fluß vorhandenen physikalisch-chemischen Bedingungen im Gegensatz zu dem verhältnismäßig einfach gebauten Glykol und Glycerin nicht genügend krackfest sind. Die mehrwertigen Alkohole Glykol und Glycerin, als Badschäumer für die Flußdecke der Naßverzinkung unübertroffen, können unter Umständen in ihrer Schaumwirkung durch kleine, im Fluß angereicherte Mengen der gekrackten synthetischen Netzmittel mehr oder weniger ungünstig beeinflusst werden. Badschäumer und Netzmittel sollten tunlich aufeinander abgestimmt sein. Wenngleich Glykol und Glycerin keine nennenswerte Emulgier- und Dispergierwirkung in wäßrigen Lösungen haben, so vermögen sie doch als einfachste polar gebaute Netzmittel, in den üblichen kleinen Mengen von etwa 0,5 g je Liter, die Oberflächenspannung der wäßrigen Flußmittellösungen wesentlich zu erniedrigen. Man dürfte daher im allgemeinen beim Einsatz von Glycerin oder Glykol als Badschäumer auf die Verwendung von synthetischen Netzmitteln in der Flußmittelwäsche der Naßverzinkung verzichten und dafür einem Zusatz von etwa 0,5 g Glycerin oder Glykol je Liter Flußmittellösung den Vorzug geben.

Für die Zwecke der Flußmittelwäsche, vor allem beim Trockenverzinken, sind die nichtionogenen synthetischen Netzmittel vom Typ der Polyäthylenäther bestens geeignet, da sie nicht nur die Oberflächenspannung auf rd. die Hälfte erniedrigen, darüber hinaus ausgezeichnet löslich wie auch völlig unempfindlich gegen Schwermetallsalze sind und eine sehr gute Dispergierwirkung auf die schlammartigen Feststoffteilchen (Eisenoxydhydrate und Kohlenstoff) bei mäßiger Schaumentwicklung sowohl im alkalischen als auch im sauren  $p_H$ -Bereich haben. Diese Eigenschaften machen die synthetischen Netzmittel vom Typ der Polyäthylenäther neben einer gewissen Inhibitorwirkung auch als Zugabe zur Salz- und Schwefelsäurebeize als Aktivatoren geeignet. Die Mehrzahl der synthetischen Netzmittel sind anionaktive Produkte (vom Typ der Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate und Alkyl-naphthalinsulfonate), für andere Zwecke entwickelt und genügen — ebenso wenig wie die kationaktiven Produkte — nicht in allen Punkten den besonderen und vielfältigen Ansprüchen, die Flußmittelwäsche und Säurebeize stellen.

Mit der in angelsächsischen Ländern geläufigen Beigabe des Netzmittels und Badschäumers zum handelsüblichen Flußmittel-Einheitsprodukt sowohl für die Flußmittelwäsche als auch für die Flußdecke des Zinkbades erreicht man natürlich eine gute Verkaufswirkung, indem man einem verständlichen Wunsch des Verzinkers nach einfachsten tischfertigen Spezialitäten entgegenkommt, ohne daß man damit von vornherein allen technischen Spielarten und Erfordernissen immer bestens genügen dürfte. [Siehe auch unter Naßverzinken.]

Der besondere Wert der zinkoxydalkalischen Flußmittelwäsche dürfte aber weniger im Gebrauch des das Waschen und Füllen sicher noch intensivierenden Netzmittelzusatzes liegen, als in ihrer Handhabung als solche überhaupt, d. h. wesentlich in der Ausfällung der Eisensalze mit ihren offensichtlichen Vorteilen für den Gefügebau der Zinkauflage und die verminderte Hartzinkbildung zu erblicken sein. Eine wie oben beschrieben richtig geführte Flußmittelwäsche erzielt leicht Hartzink-Ersparnisse von durchschnittlich 5 % vom eingesetzten Hüttenroh-zink und eine Erniedrigung der Zinkauflagen in mindestens der gleichen Größenordnung, Werte, die bei großflächigem Einsatz, z. B. Draht oder auch Geschirren, besonders eindrucksvoll sein können.

### Die Handhabung der Flußmittel beim Trockenverzinken

Das Arbeiten mit einem auf 0,15 bis 0,2 % Al legierten Zinkbad zum Erzielen einer weitgehend zwischengefüglosen Zinkauflage mit bestimmten mechanischen Eigenschaften, vor allem guter Falzbarkeit, ist wegen der Reaktionen von Zinkchlorid und dem aus den Zinkammoniumchloriden entwickelten Chlorwasserstoff mit dem unedlen Aluminium unter einer Flußdecke schlechtweg unmöglich. Diese Reaktionen bewirken sowohl eine störende Verarmung des Zinkbades an Aluminium als auch eine Zerstörung der Flußdecke auf dem Zinkbad. Eine Betrachtung der Wärmetönungen der beiden Reaktionen zeigt, daß die Reaktion zwischen Aluminiummetall und Chlorwasserstoff besonders lebhaft verläuft:



Das aus der Reaktion von Aluminiummetall mit Chlorwasserstoff und Zinkchlorid entstehende dampfförmige Aluminiumchlorid oder die ebenfalls flüchtigen Ammine des Aluminiumchlorids, wobei es sich bei den vorliegenden Temperaturen meist um das Monamin-Aluminiumchlorid der Formel  $\text{AlCl}_3 \times \text{NH}_3$  handeln dürfte, werden unter den im Fluß herrschenden hydrothermalen Bedingungen leicht in Chlorwasserstoff und schwach basisches Aluminiumhydroxyd gespalten, das in der salzsauerer Atmosphäre zu  $\alpha$ -Aluminiumoxyd (Korundmodifikation) mineralisiert wird. Dieses  $\alpha$ -Aluminiumoxyd wird vom Fluß nicht gelöst und nur mangelhaft benetzt, so daß eine geringe Anreicherung des schlecht benetzbaren  $\alpha$ -Aluminiumoxyds den Fluß weißlich krümelig erscheinen läßt und unwirksam macht. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, hat man bei der Entwicklung des Trockenverzinkungs-Verfahrens aus dem wesentlich älteren Naßverzinkungs-Verfahren die Flußdecke auf dem Zinkbad zu einer Einweg-Decke auf dem zu verzinkenden Gegenstand umgebildet, indem man auf jeden Quadratzentimeter der Eisenoberfläche das Flußmittel für nur einen einmaligen Gang als dünnen Film aufbrachte, dadurch, daß man es aus wäßriger Lösung aufnähte und dann auftrocknete. Das Flußmittel wird also bereits nach einmaligem Gebrauch verworfen, ohne daß das Trockenverzinkungs-Verfahren in seinem Flußmittelverbrauch unwirtschaftlicher wäre als das Naßverfahren. Im Gegenteil übertrifft darin das Trockenverfahren mit rd. 1 bis 3 kg Flußmittel je Tonne Fertiggut das Naßverfahren mit rd. 3 bis 5 kg Flußmittel je Tonne Fertiggut.

Wegen der unvermeidlichen lebhaften Reaktion zwischen dem Salmiak des Flußmittels und dem schmelzflüssigen Aluminium glaubte man noch vor 30 Jahren, für das Trockenverzinken nur reine Chlorzinklauge benutzen zu können. Es wurde oben allgemein dargelegt, daß die chemische Beize im Fluß im wesentlichen eine doppelte ist: nämlich die Beize durch die in Gegenwart von Wasser sich stets regenerierenden Hydroxozinksäuren einerseits und durch den aus den Zinkammoniumchloriden abgespaltenen Chlorwasserstoff andererseits. Es liegt in der Eigenart der Trockenverzinkung mit dem auf dem eisernen Gegenstand aufgetrockneten Flußmittel, daß die erstgenannte intensive Beizwirkung der Hydroxozinksäuren, die integrierend auf die Gegenwart von Wasser angewiesen ist, praktisch entfällt, da ihre obere Existenzgrenze bei richtig geführtem Trocknen bereits überschritten ist, bevor der eiserne Gegenstand mit dem schmelzflüssigen Zink in Berührung kommt. Die chemische Beize des Flusses ist beim Trockenverzinken im wesentlichen auf den bei der Zersetzung der Zinkammoniumchloride entstehenden Chlorwasserstoff angewiesen. Daher hat man folgerichtig auch für das Trockenverzinken, um eine genügende

chemische Beizwirkung im Fluß zu haben, trotz der unerwünschten Reaktion zwischen Aluminiummetall und Ammoniumchlorid oder dem daraus abgespaltenen Chlorwasserstoff dennoch in bestimmtem Umfang salmiakhaltige Produkte eingesetzt. Salmiakhaltige Flußmittel der eutektischen Zusammensetzung  $E_1$  mit ihrem verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt, ihrer niedrigen Viskosität und guten Benetzungsfähigkeit in geschmolzenem Zustand gegenüber Eisen haben sich als Standardflußmittel für das Trockenverzinken bewährt. Die Praxis hat bewiesen, daß bei den üblichen kurzen Tauch- oder Berührungszeiten die Beeinträchtigung eines Flußmittels der eutektischen Zusammensetzung  $E_1$  durch die unvermeidliche Bildung von Aluminiumchlorid oder Aluminiumoxyd immerhin in tragbaren Grenzen verläuft, so daß das Flußmittel einwandfrei seine Wirkung tut. Würde man den Salmiakgehalt zugunsten einer stärkeren chemischen Beizwirkung im Fluß über 15 % hinaus steigern, so könnte es, wie die Praxis gezeigt hat, leicht vorkommen, daß der Fluß seine Abkochfähigkeit vermindert oder gar verliert, bevor er seine volle Wirkung getan hat.

Das eutektische Flußmittel  $E_1$  für das Trockenverzinken wird je nach dem zu verzinkenden Gut (ob groß- oder kleinflächig) oder den Ansprüchen an das Aussehen der Zinkoberfläche aus wäßrigen Lösungen von 10 bis 15 % (z. B. bei Draht) bis höchstens 40 bis 45 % bei großflächigem Gut (z. B. bei Blechen und Geschirren) aufgenäht, so daß auf jeden Fall die untere Konzentrationsgrenze der Hydroxozinksäuren vermieden wird. Ein Flußmittel für das Trockenverzinken soll zum Ausfällen der aus der Säurebeize trotz des zwischengeschalteten Spülens (in fließendem kaltem Wasser) mit eingeschleppten Eisensalze schwach zinkoxydalkalisch eingestellt sein. Die Behandlung der rd. 60° warmen, wäßrigen, gegebenenfalls genetzten Flußmittellösung für die quantitative Eisenausfällung wurde oben bereits beschrieben, desgleichen die Wahl des Netzmitteltyps besprochen. Der Zusatz von synthetischen Netzmitteln zur Flußmittellösung erzeugt neben einer Intensivierung des Waschens und einer Dispergierung von Feststoffteilchen einen gleichmäßigen, auch während des nachfolgenden Trocknens nicht zusammenlaufenden und abrinnenden Flüssigkeitsfilm auf den eisernen Oberflächen. Das in der Hitze ausgefallte braune Eisen-3-Hydroxyd wird durch Filtration durch ein Baumwollfilter abgetrennt und die klare enteiseute Lösung in den Herstellungsgang zurückgeführt, nachdem sie, auf ihr spezifisches Gewicht mittels Spindel geprüft, entweder durch Zugabe von frischem Flußmittel aufgestärkt oder mit Wasser verdünnt worden ist. Eine Zusammenstellung der Dichten von Zinkchlorid-Salmiak-Lösungen der Zusammensetzung  $E_1$  89/11 verschiedener Konzentrationen bei 20 und 55° zeigt *Tafel 1*. In technischen Größenlagen kann man die

Tafel 1. Dichten von Lösungen aus Zinkchlorid-Salmiak-Produkt  $E_1$  89/11

kg $E_1$ 89/11 je l Wasser	% $E_1$ 89/11 in Lösung	$d_{20}^{4^{\circ}}$ *)	$\rho_{B\epsilon}$	$d_{55}^{4^{\circ}}$ *)	$\rho_{B\epsilon}$
0,1	9,1	1,076	10,2	1,061	8,2
0,2	18,7	1,138	17,2	1,119	15,2
0,3	23,1	1,197	23,0	1,172	21,0
0,4	28,6	1,246	28,0	1,225	26,0
0,5	33,3	1,296	33,0	1,270	31,0
0,6	37,5	1,341	37,0	1,316	35,0
0,7	41,2	1,380	40,0	1,354	38,0
0,8	44,4	1,425	43,0	1,396	41,5
0,9	47,3	1,458	46,0	1,426	44,0
1,0	50,0	1,495	48,0	1,463	46,0
1,1	52,4	1,525	50,0	1,495	48,0
1,2	54,5	1,557	52,0	1,525	50,0
1,3	56,5	1,586	53,5	1,553	51,5
1,4	58,3	1,610	55,0	1,580	53,0
1,5	60,0	1,635	56,5	1,603	54,5
1,6	61,5	1,663	57,5	1,625	55,5
1,7	63,0	1,684	58,5	1,652	57,0
1,8	64,3	1,709	60,0	1,669	58,0
1,9	65,5	1,730	61,0	1,690	59,0
2,0	66,7	1,747	62,0	1,706	60,0

\*) Dichten der Lösungen bei 20 oder 55°, bezogen auf Wasser von 4°.



Reinigung über ein mit Rührer ausgestattetes gummiertes Zwischengefäß mit nachgeschaltetem gummiertem Scheibelfilter kontinuierlich oder halbkontinuierlich gestalten, sofern man nicht eine diskontinuierliche Aufbereitung mit Filterkasten oder Absatzbehälter vorzieht. Die laufende Prüfung der Flußmittellösung erstreckt sich also auf das spezifische Gewicht oder die Konzentration, die Temperatur, den zinkoxydalkalischen Titer und, bei etwa gewünschter quantitativer Enteisung, den Oxydations-Reduktions-Grad mittels Wasserstoffsuperoxyds, wie oben beschrieben.

Für das Auftrocknen des Flußmittels ist folgendes zu beachten: Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß beim Eindampfen der aufzutrocknenden Zinkchlorid-Salmiak-Lösung — in diesem Falle unerwünscht — das Existenzgebiet der Hydroxozinksäuren durchlaufen wird. Das bedeutet, daß eine schädliche Beizwirkung, gegebenenfalls sogar unter übermäßigem Angriff des Eisenuntergrundes, mit schädlicher Eisensalzbildung stattfinden kann. Daher hat ein Trocknen bei zu niedrigen Temperaturen um 100° zuletzt stets erhöhten Hartzinkanfall zur Folge. Das Trocknen sollte daher möglichst rasch und intensiv erfolgen, ohne daß das zu verzinkende, mit aggressiven Hydroxozinksäuren bedeckte eiserne Gut längere Zeit in dem kritischen Temperatur- oder Konzentrationsgebiet den ungünstigen Bedingungen ausgesetzt wird. Den Trocknungstemperaturen sind bestimmte Grenzen gesetzt: nach oben durch den Schmelzpunkt des Flußmittels mit rd. 230° und die damit einsetzende thermische Aufspaltung der Zinkammoniumchloride, nach unten durch die notwendige weitgehende Entwässerung der Zinkchloridhydrate. Das Zinkchloridmolekül vermag in wechselnder Anzahl Wassermoleküle als feste Hydrate der Formel  $\text{ZnCl}_2 \cdot a \text{H}_2\text{O}$  ( $a = 1$  bis 3) zu binden, deren Anzahl mit steigender Temperatur abgebaut wird. Eine Temperatur von 150° sollte tunlich nicht unterschritten werden, da sonst das dann größtenteils noch verbleibende Zinkchloridmonohydrat beim hastigen Eintragen in das heiße Zinkmetall mangels ausreichender Vorwärmzone sein Kristallwasser leicht unter Spratzen des Flusses abstößt, wodurch dann von Zink nicht benetzte Stellen zurückbleiben können. Aus dem gleichen Grunde sollte man auch vermeiden, die richtig getrockneten, mit einer stark hygroskopischen Flußmittelkruste bedeckten eisernen Gegenstände vor dem Einbringen in das Zinkbad längere Zeit an der feuchten Luft lagern zu lassen. Als obere Temperatur sollte man 200° keinesfalls überschreiten. Die Praxis hat bewiesen, daß die Flußwirkung auch durch eine zu scharfe Dehydratisierung, ohne daß dabei der Schmelzpunkt des Flusses erreicht worden wäre, ähnlich ungünstig beeinträchtigt werden kann wie durch mangelhaftes Trocknen bei zu tiefer Temperatur. Für die chemische Beizwirkung im Fluß ist grundsätzlich (also nicht nur beim Naßverzinken) ein gewisser Mindestgehalt an Hydratwasser, sowohl für die Existenz restlicher Hydroxosäuren als auch für die thermische Zersetzung der Zinkammoniumchloride, notwendig und förderlich. Darüber hinaus bewirkt ein geringer Hydratwassergehalt eine gewisse Schmelzpunktniedrigung des Flusses und fördert somit seine Abkockfähigkeit.

Für das sachgemäße Auftrocknen des Flußmittels ist nicht nur die Temperaturspanne von 150 bis höchstens 200° — diese Zahlenangaben beziehen sich auf die im Trockengut wirklich erreichten Temperaturen — einzuhalten, man muß auch wissen, daß der Wasserdampfdruck der Zinkchloridhydrate bei diesen Temperaturen nur Bruchteile einer Atmosphäre beträgt. Das heißt, es muß zum Abführen des Wasserdampfes für eine hinreichende Konvektion gesorgt werden. Das ist zwar im allgemeinen bei Heißluft-Umwälztrocknern der Fall, es muß jedoch darauf geachtet werden,

daß unbewetete Winkel vermieden werden. Zum Beispiel sind Rohre axial zu durchlüften und nicht nur von außen mit Heißluft anzublasen. Dasselbe gilt auch für das Aufstellen von Geschirren und Hohlkörpern auf dem Trockenband. Das kann auch besagen, daß gebogene Rohre sowie Hohlkörper mit kleinen Öffnungen im Trockenverfahren nicht einwandfrei verzinkt werden können und daß hier das Naßverfahren mit vorgeschalteter Flußmittelwäsche überlegen sein kann. Es bleibe an dieser Stelle nicht unerwähnt, daß das Trockenverzinken ebensowenig wie das Naßverzinken den Konstrukteur von Geschirren u. a. keineswegs der Forderung enthebt, Ritzen und Winkel zu vermeiden, die der Säurebeize, dem Flußmittel und dem flüssigen Zink Ein- und Austritt erschweren. Ultrarottrockner dürften ihrer Eigenart entsprechend die vorgenannten Bedingungen bezüglich der Temperaturgrenzen und Konvektion im allgemeinen weniger gut oder nur bei gleichförmigen Gegenständen ohne große Tiefe erfüllen.

Beim Einhalten der vorgenannten Bedingungen in Konzentration, Temperatur, Alkalität, Oxydations-Reduktions-Grad der wäßrigen Flußmittellösung, Trocknung im Temperaturbereich von 150 bis höchstens 200° im Trocknungsgut, bei hoher Trocknungsgeschwindigkeit und genügender Konvektion arbeitet das Trockenverzinken flußmittelseitig einwandfrei, sofern der Aluminiumgehalt des Zinkbades 0,15 % Al nicht wesentlich übersteigt. Erfahrungsgemäß ist dieses praktisch nie der Fall, sondern der Aluminiumgehalt der Zinkbäder liegt meist bei 0,1 % Al. Wenngleich damit auch keine völlig zwischengefügelose Zinkauflage erreicht wird, so dürfte das bei rd. 0,1 % Al noch verbleibende dünne Zwischengefüge für die Biegefähigkeit ohne Nachteil, für die Haftfestigkeit der Überzüge von unbedingtem Wert sein.

Abschließend sei nochmals darauf hingewiesen, daß das Trockenverzinken im Verhältnis zum Naßverzinken eine geringere chemische Beizwirkung im Fluß hat, bedingt durch die fehlenden Hydroxozinksäuren, die geringere Höhe des Flusses und geringere Verweilzeit des eisernen Gegenstandes im sauren Fluß. Zu der verringerten chemischen Beizwirkung im Fluß, d. h. der verringerten Aktivierung der eisernen Oberfläche, kommt noch erschwerend hinzu die scheinbare Verminderung der Affinität des Metallpaares Eisen/Zink durch die Beilegierung des unedleren Aluminiums mit seiner besonders hohen Affinität zum Eisen. Deshalb kann es bei kritischer Beladung der Eisenoberfläche mit das Gitter blockierenden Verunreinigungen von Kohlenstoff (Walzfette), d. h. Zementit, Silizium, d. h. Silikaten, Phosphor, d. h. Phosphaten, zu jenen gefürchteten Ausfallerscheinungen kommen, die der Trockenverzinker als mangelhafte Benetzung der Eisenoberfläche unter verschiedenen Bezeichnungen, wie Gerinnen, Abtränen u. a., kennt. Das bedeutet, daß das Trockenverzinken gegenüber dem Naßverzinken an eine einwandfreie und peinliche Vorbereitung der eisernen Gegenstände in der vorausgehenden (alkalischen) Entfettung und in der anschließenden Säurebeize besondere Ansprüche stellt. Eine Umstellung von Naßverzinken auf Trockenverzinken bedingt erfahrungsgemäß immer ein Umlernen in der sorgfältigeren Führung des Säurebeizvorganges, der ohnedies in seinem überragenden Wert für die Oberflächenbehandlung in der Metallveredlung meist unterschätzt wird. Um trotz sorgfältiger Auswahl des zu verzinkenden eisernen Gutes allen Möglichkeiten begegnen zu können, sollte der Trockenverzinker neben einer Entfettung auf eine doppelte Säurebeize immerhin eingerichtet sein: Kurze intensive Vorbeize mit heißer Schwefelsäure, u. U. unter Zusatz von etwas Flußsäure, gegebenenfalls ohne Sparbeizzusatz, um die mechanische Sprengwirkung der Wasserstoffentwicklung auszunützen und, nach Zwischenspülen mit Wasser, gründliche

Nachbeize mit Salzsäure, wie üblich mit Sparbeizzusatz, etwa unter Zusatz von Netzmitteln (Aktivatoren). Von H. Bablik<sup>9)</sup> ist neuerdings für die Beseitigung inselartiger Ansammlungen von Zementit auf der Eisenoberfläche eine Nachbeize mit verdünnter Salpetersäure vorgeschlagen worden.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle noch ein Arbeitsverfahren ohne Flußdecke erwähnt, das oftmals von Verzinkern schlechtweg als „Trockenverzinken“ bezeichnet wird und meist bei größeren sperrigen Gegenständen, z. B. Behältern, längeren Trägern, Schienen und dergleichen, angewandt wird, besonders wenn keine Trockenkammer zum Auftrocknen des aus wäßriger Lösung aufgenäßten Flußmittels zur Verfügung steht. Man pflegt die salzsauer gebeizten feuchten Gegenstände entweder mit feinem Salmiak so gut wie möglich einzupudern oder mit einem Brei von Salmiak und wäßriger Salzsäure einzustreichen, den man in der Abhitze des Zinkbades auftrocknen läßt. Es braucht nicht betont zu werden, daß es sich hierbei um ein primitives Arbeitsverfahren ohne Rücksicht auf Hartzinkbildung und günstigste Flußwirkung handelt. Zur Verbesserung der Flußwirkung dürfte es vorteilhaft sein, wenigstens an Stelle von reinem Salmiak ein salmiakreiches pulverförmiges Zinkchlorid-Salmiak-Produkt der eutektischen Zusammensetzung  $E_{II}$  oder Mischungen dieses mit pulverförmigem Salmiak zu verwenden. H. Rückemesser<sup>10)</sup> empfiehlt das Standardflußmittel  $E_I$  mit seiner Bestsumme chemischer und physikalischer Flußeigenschaften auch für Streuzwecke, obgleich es sehr hygroskopisch ist.

#### Die Handhabung der Flußmittel beim Naßverzinken

Die Flußwirkung beim Trockenverzinken erfolgt kurz und rasch, ohne besondere Vorwärmzone, nahe der Temperatur des Zinkbades in weitgehender Abwesenheit von die Beize fördernden Hydroxosäuren. Der wesentliche Vorteil des Naßverzinkens gegenüber dem Trockenverzinken besteht, vom Flußmittel her gesehen, darin, daß die Beizwirkung in der Flußdecke der Naßverzinkung doppelt ist, daß sich die gesamte Beize über einen großen Temperaturbereich von rd. 100° bis auf Zinkbadtemperatur erstreckt und daß infolge der Höhe der Flußdecke das zu verzinkende Gut eine weitaus längere Verweilzeit im Fluß hat. Die besonderen hydrothermalen und chemischen Bedingungen in der Flußbeize der Naßverzinkung sind bei richtiger Führung von solch intensiver Wirkung, daß sie selbst eine mangelhafte Vorbehandlung, d. h. (alkalische) Entfettung und Säurebeize in den meisten Fällen auszugleichen vermögen. Der Nachteil des Naßverzinkens gegenüber dem Trockenverzinken besteht darin, daß der Naßverzinker immer mit einem nicht mehr frischen, teilweise verbrauchten Fluß arbeiten muß. Dazu kommt, daß der Naßverzinker, meist ohne nähere Kenntnis der chemischen Zusammenhänge, aus einer mißverständenen Sparsamkeit heraus es sich vielfach angewöhnt hat, mit einem ausgemergelten, oxydreichen, kaum mehr salzsauerem Fluß von mangelhafter Abkochfähigkeit zu arbeiten, einen billigen Badschäumer zu kaufen, sich dafür aber mit einem überhöhten Salmiakverbrauch abfindet.

An Flußmitteln werden für die Naßverzinkung neben Salmiak Zinkchlorid-Salmiak-Produkte mit den verschiedensten Verhältnissen von Zinkchlorid zu Salmiak benutzt, da hier verständlicherweise Erfahrung und Augenschein des Einzelnen weiter Spielraum gegeben ist. Im allgemeinen sind die Flußmittel für das Naßverzinken, deren Decke der ununterbrochenen Temperatureinwirkung des Zinkbades ausgesetzt ist, von Natur aus wesentlich salmiakreicher als die Trockenverzinkens. Der im Fluß durch die laufende Zersetzung des

Salmiaks oder, richtiger gesagt, der Zinkammoniumchloride entwickelte Chlorwasserstoff dient ja nicht nur der chemischen Beize der eingeführten nassen Gegenstände, sondern dient zum größeren Teil als salzsauerer Treibgas unter Zuhilfenahme von Badschäumern der Zerschäumung des Flusses zum Zwecke der Wärmedämmung und Erniedrigung der Temperaturen in der Baddecke sowie der Aufrechterhaltung eines Spritzschutzes für die Einführung der kalten, nassen Gegenstände. Solange das Zinkbad nicht mit Aluminium legiert ist oder nur in sehr geringem Umfang, d. h. mit etwa 0,02 bis höchstens 0,03 % Al im Bad, was für die erwünschte Desoxydierung im Sinne eines dünnflüssigen Metallbades und der Vermeidung gelblich anlaufender Zinkoberflächen hinreichend sein dürfte, äußert sich ein Zuviel an Salmiak schlimmstenfalls in einer unerwünschten Umsetzung mit dem metallischen Zink unter Zinkchloridbildung, ohne daß dadurch die Güte des Flusses beeinträchtigt würde. Erst bei weiterem Heraufsetzen des Aluminiumgehaltes im Bad, wie das zur Erzielung eines Zwischengefüges geringeren Umfanges, verbunden mit niedrigeren Zinkauflagen bei höherer Biegefähigkeit, angestrebt wird, wird der übliche Zinkchlorid-Salmiak-Fluß durch die unerwünschten Reaktionsprodukte des dann in stärkerem Umfang entstehenden Aluminiumchlorids oder Alkalialuminiumchlorids in seiner Abkochfähigkeit negativ beeinflusst oder gar unbrauchbar.

Der Salmiakbedarf des Naßverzinkens kann nicht einheitlich angegeben werden und ist von mancherlei Einflüssen abhängig, z. B. der Temperatur des Bades und der Beschaffenheit des angewandten Badschäumers, wodurch die laufende thermische Aufspaltung der Zinkammoniumchloride wesentlich beeinflusst wird. Von Einfluß ist ferner der Durchsatz des zu verzinkenden Gutes, seine Beschaffenheit, ob groß- oder kleinflächig, und ob die eisernen Oberflächen einwandfrei nassem und nicht halbtrockenem Zustand sind. Es dürfte heute jedem Verzinker geläufig sein, daß man mit Salmiak allein weder eine neue Flußdecke ansetzt noch unterhält, und daß es nicht gleichgültig ist, in welcher Form man den Salmiak als wesentlichen Bestandteil des Flusses der Baddecke einverleibt, ob als pulverförmigen oder grobkristallisierten Salmiak oder in chemischer Bindung an Zinkchlorid in Form von Zinkammoniumchlorid-Tripelsalz oder -Doppelsalz. Das Einsatzverhältnis von Zinkchlorid zu Salmiak schwankt beim Naßverzinken leicht von 1 : 1 bis 1 : 2 und darüber. Schon aus diesem Grund sind Flußmittel mit einem natürlichen oder künstlichen konstanten Gewichtsverhältnis von Zinkchlorid zu Salmiak, wie sie in den stöchiometrischen Zinkammoniumchloriden (Tripelsalz,  $ZnCl_2 : NH_4Cl = 46 : 54$  oder Doppelsalz,  $ZnCl_2 : NH_4Cl = 56 : 44$ ) von Natur aus vorliegen oder in Form von synthetischen briktierten Mischungen von Zinkchlorid und Salmiak vom Fachhandel zum Teil herausgestellt werden, keineswegs von vornherein ideale Universalflußmittel für das Naßverzinken. Dagegen kann das beim Trockenverzinken bewährte Standardflußmittel der eutektischen Zusammensetzung  $E_I$  mit seinen günstigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften in Verbindung mit grobkristallisiertem Salmiak allen Spielarten des Naßverzinkens mit allen Möglichkeiten leicht gerecht werden. Vor allem aber läßt sich mit diesen beiden Grundstoffen der Flußmitteleinsatz beim Naßverzinken sicher und elastisch nicht nur in beliebigen Verhältnissen von Zinkchlorid zu Salmiak, sondern auch unter steter Wahrung der günstigsten Flußwirkung handhaben. Man muß nämlich unterscheiden zwischen dem Verbrauchs- oder Einsatzverhältnis von Salmiak zu Zinkchlorid gegenüber dem günstigsten Salmiak-Zinkchlorid-Gehalt des Flusses.

Ist z. B. unter bestimmten Gegebenheiten ein Einsatzverhältnis von  $ZnCl_2$  zu  $NH_4Cl =$  rd. 1 : 1, wie es praktisch

<sup>9)</sup> Mitt. Mitgl. Forsch.-Ges. Blechverarb. 1953, S. 101/08.

<sup>10)</sup> Metall 6 (1952) S. 695/99.

im Zinkammoniumchlorid-Tripelsalz (46:54) vorliegt, für richtig befunden worden, so ist es keineswegs gleichgültig, das gleiche Einsatzverhältnis von  $\text{ZnCl}_2$  zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vorausgesetzt, ob man 100 kg Flußmittel in Form von Zinkammoniumchlorid-Tripelsalz (enthaltend 46 kg  $\text{ZnCl}_2$  + 54 kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) oder in Form von 52 kg Standardflußmittel  $E_1$  (enthaltend 46 kg  $\text{ZnCl}_2$  + 6 kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) zusätzlich 48 kg Salmiak, grobkristallisiert, einsetzt.

Ist, um ein anderes Beispiel zu geben, unter anderen Bedingungen ein Einsatzverhältnis von  $\text{ZnCl}_2$  zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  = rd. 1:2 für zweckmäßig erachtet worden, so ist es keineswegs gleich, ob man 100 kg eines briktierten Produktes (enthaltend 33 kg  $\text{ZnCl}_2$  + 67 kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) oder 37 kg Standardflußmittel  $E_1$  (enthaltend 33 kg  $\text{ZnCl}_2$  + 4 kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) zusätzlich 63 kg Salmiak, grobkristallisiert, einsetzt.

In beiden Beispielen werden in den erstgenannten Fällen Zinkchlorid-Salmiak-Produkte mit mangelhafter Flußwirkung, weil unbestimmt, hohem Schmelzpunkt, eingesetzt, wohingegen die Verwendung von Standardflußmittel  $E_1$  + Salmiak, grobkrist., stets einen Fluß mit praktisch günstigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften ergibt. Das gilt um so mehr, wenn man Standardflußmittel  $E_1$  vorgibt und den groben Salmiak möglichst nach und nach zusetzt oder gar beide als Gemisch aufgibt. Der Unterschied der erwähnten Flußmittel tritt um so stärker in Erscheinung, je weniger von der zinkchloridreichen, gegenüber der hohen Salmiakmenge verdünnend wirkenden Mutterdecke auf dem Zinkbad liegt (was ja nach dem Entschlacken des Flusses vor Aufgabe neuer Flußmittel meist der Fall sein dürfte), und äußert sich besonders eindrucksvoll beim Auflegen einer neuen Flußdecke ohne Mutterdecke. Ob man die Zugabe des sich in der Flußmittelreaktion verbrauchenden Salmiaks in Form von reinem, grobkristallisiertem Salmiak oder in Form eines an Salmiak hochprozentigen, briktierten Zinkchlorid-Salmiak-Produktes vornehmen möchte, mag dem Verzinker überlassen bleiben; man sollte jedoch stets etwas Standardflußmittel  $E_1$  mit vorgeben, je nach den Umständen davon mehr oder weniger, zweckmäßigerweise beide als Gemisch.

Entsprechend der Verbindung mit dem bei rd. 230° schmelzenden Zinkchlorid-Salmiak-Produkt  $E_1$  kann man den grobkristallisierten Salmiak auch mit dem oben erwähnten, bei rd. 180° tiefst schmelzenden alkalihalogenidhaltigen vier oder fünf Bestandteile enthaltenden Mehrstoff-Flußmittel einsetzen, ohne dadurch die an ein bestimmtes Verhältnis der Bestandteile gebundene günstigste Flußwirkung zu beeinträchtigen.

In Ergänzung der beiden obigen Beispiele wäre noch zu bemerken, daß auch der feinpulverisierte Salmiak unter Umständen ein ungeeignetes Flußmittel für die Ergänzung einer Flußdecke sein kann, da er, selbst zusammen mit Standardflußmittel  $E_1$ , dank seiner großen spezifischen Oberfläche bei nicht genügend langsamer Aufgabe auf die Flußdecke unwillkürlich zu einem Zinkammoniumchlorid-Produkt mit ungünstigen physikalischen und chemischen Flußeigenschaften führen kann. Dagegen geht der grobkristallisierte Salmiak dank seiner kleineren spezifischen Oberfläche und der ihm eigenen, aus der Mutterlauge des Kristallisationsvorganges angestammten Summe von den Schmelzfluß fördernden alkalichloridischen Zusätzen wesentlich langsamer unter Ergänzung des sich in der Flußreaktion verbrauchenden Salmiakgehaltes in die homogene Schmelze ein, ohne deren günstigste physikalische und chemische Flußeigenschaften praktisch zu beeinträchtigen. Das „Einbrennen“ des Flusses bei Verwendung von pulverförmigem Salmiak unter überschneller Zugabe findet damit seine Erklärung.

Die Flußdecke sollte im Hinblick auf die unerwünschte fortlaufende Reaktion ihrer Bestandteile mit dem Metallbad oder dem darin enthaltenen metallischen Aluminium nicht größer als unbedingt notwendig gehalten und bei längeren Arbeitspausen vom Metallbad abgenommen werden. Der Flußmittelverbrauch ist je nach Menge und Art des durchgesetzten Gutes verschieden hoch und dürfte beim Naßverzinken im allgemeinen zwischen 3 und 5 kg je t Fertiggut liegen. Die Zugabe von frischen Flußmitteln sollte so bemessen sein, daß je Schicht immerhin eine 100prozentige Erneuerung der Baddecke stattfindet. Auf diese Weise dürfte unter Verwendung bester Badschäumer mit Sicherheit eine laufende gute Abkochfähigkeit und ein saurer Charakter des Flusses gewährleistet sein.

Nur mit einer nicht zu gering bemessenen laufenden Zuführung von frischen geeigneten Flußmitteln, nach vorheriger Entschlackung des Flusses, läßt sich beim Naßverzinken der Vorteil des Trockenverzinkens, auf jeden Quadratzentimeter Eisenoberfläche unverbrauchtes frisches Flußmittel ansetzen zu können, wenigstens in etwa einholen. Das gelingt in erhöhtem Maße, sofern man die zu verzinkenden Gegenstände nicht, wie das vielfach noch üblich ist, aus einer dünnen, rd. 0,5prozentigen Salzsäurelösung unmittelbar zum Verzinken bringt, sondern indem man die Gegenstände nach dem Beizen und gründlichen Spülen in kaltem fließendem Wasser in eine wäßrige 15- bis 25prozentige, zweckmäßig mit einem Netzmittel versetzte Lösung des schwach zinkoxydalkalischen Standardflußmittels der eutektischen Zusammensetzung  $E_1$  eintaucht und darin schwenkt und erst dann mit den nassen Gegenständen durch die Flußdecke in das Zinkbad geht. Auf diese Weise erhält, ähnlich wie beim Trockenverzinken, auch beim Naßverzinken jeder Quadratzentimeter der eisernen Gegenstände, wenn auch nur in Form eines dünnen Flüssigkeitsfilms, reines unverbrauchtes Flußmittel mit günstigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften. Bei der schwach alkalischen Einstellung des Standardflußmittels  $E_1$  und einer pfleglichen Überwachung dieser Flußmittellösung, wie oben beschrieben, wird gleichzeitig ein Ausfällen der Eisensalze auf dem zu verzinkenden Gut bewirkt.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß es tunlich ist, das Netzmittel der Flußmittelwäsche auf den Badschäumer abzustimmen, um nicht Gefahr zu laufen, die Badschäumerwirkung ungünstig zu beeinträchtigen, und daß bei Verwendung von Glycerin als Badschäumer im allgemeinen auch Glycerin als Zusatz (rd. 0,5 g/l) zur Flußmittelwäsche bevorzugt werden dürfte. Der besondere Wert der mit Zusatz eines Netzmittels arbeitenden Flußmittelwäsche besteht neben einer Intensivierung des Wasch- und Fällvorganges darin, daß dank der herabgesetzten Oberflächenspannung die wäßrige Flußmittellösung das eiserne Verzinkungsgut mit einem dünnen, geschlossenen Flüssigkeitsfilm überzieht, der auch bei einer oftmals unvermeidlichen kurzen Zwischenlagerung vor dem Zinkkessel nicht so leicht zusammenfließt und abrinnt. Dadurch wird in höherem Maße bewirkt, daß auch wirklich nur ganz genäßtes und, wenn schon angetrocknetes, dann mit einer gleichmäßig verteilten hygroskopischen hydrathaltigen Salzkruste bedecktes Gut die Flußdecke durchläuft. Feuchtigkeit auf dem Verzinkungsgut ist eine wesentliche Forderung für den Fluß des Naßverzinkens. Trockene Gegenstände lassen die Flußdecke in ihrer chemischen und physikalischen Wirkung nicht einwandfrei arbeiten. Das Wasser auf den nassen eisernen Gegenständen hat beim Naßverzinken (und Verzinnen sowie Verbleien) eine doppelte Aufgabe: Eine chemische, indem es mit dem Zinkchlorid des Flusses Hydroxozinksäuren bildet und dadurch die aktivierende Beize fördert, eine physikalische,



indem es als Hydratwasser den Schmelzpunkt des Flusses herabdrückt und dadurch die Abkochfähigkeit des Flusses erhöht oder die Ziehzeit verkürzt. Trockenheit beeinträchtigt ein schnelles und quantitatives Abkochen und erhöht den Flußmittelbedarf, indem anhaftende Flußmittelreste in größerer Menge unter der Barriere mit durchgeschleppt werden. Trockenes Verzinkungsgut im Verein mit einem schlecht wirkenden Badschäumer zeitigt einen besonders hohen Flußmittelverbrauch unter Verminderung der Abkochfähigkeit.

Der gute Wärmeübergang zwischen flüssiger, glatter Schmelze und dem eingeführten kalten, nassen Verzinkungsgut bewirkt ein verhältnismäßig starkes Aufkrusten von Flußmittel, das dann, entsprechend der Menge der aufgekrusteten Schmelze — diese ist natürlich auch abhängig vom Wärmeinhalt des Gegenstandes —, eine längere Verweilzeit im flüssigen Zink, d. h. längere Ziehzeit, verlangt. Bei einem gut zerschäumten Fluß dagegen sind die Aufkrustungen von Flußmittel, entsprechend dem schlechteren Wärmeübergang, geringer, die notwendige Ziehzeit für das Abkochen entsprechend kürzer. Sinngemäß wäre noch zu ergänzen, daß, sowohl aus diesem Grunde als auch mit Rücksicht auf den oben erwähnten erheblichen Angriff des salmiakhaltigen Flusses auf das Eisen, die Eingabe der nassen, zu verzinkenden Gegenstände durch die schaumige Flußdecke in das flüssige Zink so rasch erfolgen sollte, wie das mit Rücksicht auf ein Vermeiden des Spritzens möglich ist. Es sollte also der größere Teil seines Wärmeinhalts auf den kalten zu verzinkenden Gegenstand im flüssigen Zink und nicht im Fluß übertragen werden. Das gilt vor allem für schweres Gut, das zudem, im Gegensatz zu leichten Gegenständen, wie Geschirren, nicht dazu neigt, sich beim plötzlichen Anwärmen im Zinkbad zu verziehen und zu werfen. In genetischer Flußmittellösung vorbehandelte eiserne Gegenstände gestatten höchste Eingabe- oder Ziehgeschwindigkeiten.

Diese Zusammenhänge zwischen der Zerschäumung eines Flusses, seiner Aufkrustung und der scheinbaren Abkochfähigkeit oder Ziehzeit im Zinkbad schließen, näher betrachtet, bestimmte physikalische Flußeigenschaften mit ein. Das sind vor allem die Viskosität, die Oberflächenspannung und der Erstarrungspunkt. Bei Änderung dieser Eigenschaften, selbst zu niedrigeren, günstigeren Werten, brauchen sich die anwendungstechnischen Eigenschaften und ihre dargelegten Zusammenhänge nicht gleichsinnig zu ändern, sondern können sich sogar ins Gegenteil verkehren. Das Verhalten von verschieden aufgebauten Flußmitteln gegenüber Spalten und Ritzen an Geschirren läßt diese Zusammenhänge besonders kraß in Erscheinung treten. Aus diesem Grunde dürfte auch die anwendungstechnische Bewertung der oben erwähnten alkalihalogenidhaltigen Flußmittel gegenüber den üblichen Zinkchlorid-Salmiak-Produkten schwierig sein und stets dem sorgfältigen Versuch von Fall zu Fall vorbehalten bleiben. Von einer Beherrschung dieser Zusammenhänge nach Maß und Zahl sind wir weit entfernt, zumal da planmäßige Messungen der Viskosität, der Oberflächenspannung und anderer Eigenschaften in geschmolzenen chloridischen Mehrstoffsystemen ausstehen.

Für die Flußmittelwäsche beim Naßverzinken kann man auch andere Zinkchlorid-Salmiak-Produkte, z. B. Zinkammoniumchlorid-Tripelsalz oder -Doppelsalz, einsetzen. Allerdings haben diese Produkte, im Gegensatz zu dem Standardflußmittel  $E_1$ , nicht die Bestsumme der physikalischen und chemischen Flußeigenschaften und sind auch nicht von vornherein auf einen gewissen zinkoxydalkalischen Titer einstellbar. Dagegen sind Salzaufkrustungen aus dem kaum hygroskopischen Zinkammoniumchlorid-Tripelsalz, wie sie aus der heißen Flußmittelwäsche heraus leicht erzielt

werden können, aus arbeitstechnischen Gründen als ein gewisser, wenn auch kurzfristiger, zeitweiliger Rostschutz manchmal erwünscht. Eine Aufstellung über die Dichten von wäßrigen Lösungen von Zinkammoniumchlorid-Tripelsalz und Zinkammoniumchlorid-Doppelsalz verschiedener Konzentrationen bei 20 und 55° zeigen *Tafeln 2 und 3*.

Tafel 2. Dichten von Lösungen aus Zinkammoniumchlorid-Tripelsalz ( $\text{ZnCl}_2 \times 3 \text{NH}_4\text{Cl}$ )

kg Tripel- salz je l Wasser	% Tripel- salz in Lösung	$d_{20^\circ}^{4^\circ}$ *)	° Bé	$d_{55^\circ}^{4^\circ}$ *)	° Bé
0,1	9,1	1,049	6,5	1,035	5,0
0,2	16,7	1,087	11,5	1,071	10,0
0,3	23,1	1,116	15,0	1,100	13,0
0,4	28,6	1,141	18,0	1,127	16,5
0,5	33,3	1,165	20,5	1,149	19,0
0,6	37,5	1,190	23,0	1,173	21,5
0,7	41,2	1,213	25,5	1,200	24,0
0,8	44,4	1,231	27,0	1,217	26,0
0,9	47,4	1,245	28,5	1,230	27,0
1,0	50,0	1,263	30,0	1,249	28,5

Tafel 3. Dichten von Lösungen aus Zinkammoniumchlorid-Doppelsalz ( $\text{ZnCl}_2 \times 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ )

kg Doppel- salz je l Wasser	% Doppel- salz in Lösung	$d_{20^\circ}^{4^\circ}$ *)	° Bé	$d_{55^\circ}^{4^\circ}$ *)	° Bé
0,1	9,1	1,055	7,5	1,040	5,2
0,2	16,7	1,096	12,5	1,080	10,5
0,3	23,1	1,132	16,5	1,114	14,5
0,4	28,6	1,162	20,0	1,144	18,0
0,5	33,3	1,190	23,0	1,171	21,0
0,6	37,5	1,218	26,0	1,198	24,0
0,7	41,2	1,239	28,0	1,220	26,0
0,8	44,4	1,259	29,5	1,240	28,0
0,9	47,4	1,278	31,0	1,258	29,5
1,0	50,0	1,300	33,0	1,280	31,5

\*) Dichten der Lösungen bei 20 oder 55°, bezogen auf Wasser von 4°.

In den angelsächsischen Ländern pflegt man für das Naßverzinken, d. h. sowohl für die Ergänzung der Flußdecke auf dem Zinkbad als auch für die Flußmittelwäsche, Zinkammoniumchlorid-Produkte (Tripelsalz) zu verwenden, auf die sowohl der Badschäumer für das Zinkbad als auch das synthetische Netzmittel für die Flußmittelwäsche aufpräpariert sind, in der Annahme, mit derartigen Einheitspräparaten allen betrieblichen Erfordernissen ohne weiteres gerecht werden zu können. In Deutschland hält man allgemein an dem getrennten und beliebig bemeßbaren Zusatz von Netzmitteln zur Flußmittelwäsche (soweit überhaupt durchgeführt) und von Badschäumern zu dem Fluß auf dem Metallbad fest und verwendet als bestens bewährten, unübertroffenen Badschäumer vorzüglich Glycerin. Reines Glycerin ist in seiner Wirksamkeit keineswegs gleichbedeutend mit glyzerinhaltigen Ablaugen aus der Fettspaltung. Diese sind meist dünne, mehr oder weniger alkalische, uneinheitliche Lösungen. Sie sollten zum mindesten vor Gebrauch mit Salzsäure abgesäuert werden (Indikatorpapier verwenden), da sie sonst den sauren Fluß in schädlicher Weise neutralisieren und den Salmiakbedarf in unerwünschtem Maße erhöhen. Der Wert eines guten Glycerinbadschäumers in seiner Wirkung auf die Arbeitsweise der Flußdecke und ihren Flußmittelverbrauch wird selten richtig gewürdigt. Die teuerste Markenware ist, schlechtweg gesagt, die billigste, da sie den niedrigsten Flußmittelverbrauch gewährleistet.

Der Flußmittel-Waschvorgang, in den angelsächsischen Ländern als „flux-wash“ geläufig, konnte bislang bei den deutschen Naßverzinkern, obgleich unabhängig von amerikanischen Erfahrungen, bereits seit fünf Jahren immer wieder empfohlen, nur in begrenztem Umfang eingeführt werden. Der deutsche Verzinker sieht zunächst einmal den unerwünschten, wenn auch nicht sehr umfangreichen, zusätzlichen Arbeitsteilvorgang der zinkoxydalkalischen Flußmittelwäsche mit seiner Betreuung; er übersieht dabei aber ihren besonderen Vorteil, daß nämlich der Hartzinkanfall dabei durchschnittlich rd. 5 % vom eingesetzten Hüttenroh-zink geringer und die Zinkauflage um mindestens den

gleichen Betrag gegenüber der alten Arbeitsweise niedriger ist. Diese Ergebnisse haben ihre Ursache darin, daß die Befreiung der gebeizten und gespülten eisernen Gegenstände von Eisensalzen ein besonders gleichmäßiges Eisen-Zink-Zwischengefüge schafft, das in Ermangelung größerer Anteile von abschwimmenden Hartzinkkristallen weniger mechanisch anhaftendes Zink zurückhält.

#### Das Naßverzinken im aluminiumlegierten Zinkbad

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, eine zwischengefügte Zinkauflage, wie sie im aluminiumlegierten Zinkbad der Trockenverzinkung erreicht wird, auch unter einer Flußdecke nach Art des Naßverzinkens ohne die höheren Anlagewerte des Trockenverzinkungs-Verfahrens zu erzielen. Für diesen Zweck ist bereits vor etwa 25 Jahren von T. Liban<sup>11)</sup> ein Zusatz von 0,5 bis 6 % Alkalifluorid im Fluß vorgeschlagen worden, um den Zerfall der üblichen Zinkchlorid-Salmiak-Decke auf dem aluminiumlegierten Zinkbad hintanzuhalten. Über die Wirkungsweise der Fluoridzusätze zum Fluß als Benetzungs- und Dispergiereffekt wurde bereits oben gesprochen. H. Bablik, F. Götzl und R. Kukaczka<sup>12)</sup> haben den Chemismus der Reaktion zwischen aluminiumlegiertem Zinkbad und dem Zinkchlorid-Salmiak-Fluß grundsätzlich dargelegt, ohne die Netzwirkung von Fluoridzusätzen auf im Fluß unlösliches Aluminiumoxyd zu erwähnen. Diese physikalisch-chemische Wirkung, die auch von Liban nicht klar erkannt und als solche ausgesprochen worden ist, kann, wenn auch nur in eng begrenztem Maße, die Grundlage einer gewissen Verfahrenstechnik „unter einer Flußdecke im aluminiumlegierten Bad zu verzinken“ bilden, ohne daß damit die zweifellos übersetzten Patentansprüche von Liban in Einklang stünden. Die in Verzinkerkreisen viel beredeten Liban-Patente haben leider falsche Hoffnungen erweckt und mehr versprochen, als sie je halten konnten. Denn die Fluoridzusätze vermögen keineswegs die ursächlichen und unerwünschten Reaktionen von Salmiak oder Chlorwasserstoff und Chlorzink mit Aluminiummetall zu Aluminiumchlorid oder Aluminiumoxyd zu stoppen. Daher kann trotz der Benetzung der Tonerde fördernden Fluoridzusätze die schädliche Wirkung der sich im Fluß anreichernden Reaktionsprodukte Tonerde und Alkalialuminiumchlorid grundsätzlich nur durch geeignete Verdünnung, d. h. stärkere Aufgabe von frischen, unverbrauchten, fluoridhaltigen Flußmitteln, ausgeglichen werden.

Während man mit der üblichen Zinkchlorid-Salmiak-Decke bei guter Abkochfähigkeit des Flußmittels einen Aluminiumspiegel von 0,01 bis höchstens 0,03, im Mittel 0,02 % Al, im Zinkbad halten kann, ohne daß die Tonerde auf dem Fluß als weißer, krümeliger Belag erscheint, der Fluß seine Schaumfähigkeit verliert und den eisernen nassen Gegenstand nur noch unvollkommen benetzt, kann man unter einer geeigneten fluoridhaltigen Decke, bei starker Verringerung der notwendigen Salmiakmengen auf das eben nötige Mindestmaß, den Aluminiumspiegel auf rund das Doppelte, also 0,04 bis höchstens 0,06, im Mittel 0,05 % Al, im Zinkbad erhöhen. Man muß dabei die laufende Zugabe von frischem Flußmittel gegenüber der üblichen Zinkchlorid-Salmiak-Decke allerdings um etwa 50% erhöhen. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Zugabe von Flußmittel und Aluminium (dieses zweckmäßig in Form von Aluminiumblech oder von niedrigprozentigen Aluminium-Zink-Legierungen) in gleichmäßig wiederholtem Vorgang erfolgt, um die unvermeidlichen Aluminiumschwankungen in Grenzen zu halten. Die Erhöhung des Aluminiumgehalts auf 0,06 bis höchstens 0,08, im Mittel 0,07 % Al, im Zinkbad ist zwar durchaus möglich, bedingt aber neben entsprechend weiter erhöhter Aluminium-

zugabe eine noch weitere Erhöhung des Flußmittelverbrauchs auf nahezu das Doppelte der üblichen Zinkchlorid-Salmiak-Decke und stellt an die pflegliche gleichmäßige Betreuung so hohe Ansprüche, daß diese Arbeitsweise alles in allem keineswegs mehr als betriebsgerecht angesprochen werden kann. Damit dürften sich übrigens die unkontrollierbaren Verlautbarungen über die umständliche und minutiöse Arbeitsweise des Liban-Verfahrens bestätigt haben.

Die hier beschriebenen Versuche wurden, außer mit einem Zinkchlorid-Salmiak-Fluß nach Liban, vor allem mit dem oben erwähnten alkalihalogenidhaltigen Mehrstoffflußmittel  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} - \text{KCl} - \text{NaCl} - \text{KHF}_2$  ausgeführt, da sein Fluß infolge seiner stärkeren Zerschaumbbarkeit in besonderem Maße gegen den flüssigen Zinkspiegel abisoliert wird und weniger Qualmbildung durch Aluminiumchloriddämpfe aufweist. Die verminderte Qualmbelästigung durch Aluminiumchlorid oder Aluminiumchloridamin- und Salmiaknebel, die in der Reaktion des Zinkchlorid-Salmiak-Flusses mit dem metallischen Aluminium des Zinkbades entstehen, beruht, außer auf einer teilweisen Umwandlung des leicht flüchtigen Aluminiumchlorids in das schwer flüchtige Aluminiumfluorid, auf einer Addition des dampfförmigen Aluminiumchlorids an die Alkalichloride des Flusses zu Alkalialuminiumchloriden der Formel  $\text{NaAlCl}_4$  bzw.  $\text{KAlCl}_4$ . Während das reine Aluminiumchlorid bei etwa 160° siedet, siedet die bei höherer Temperatur nur schwer dissoziierbaren Alkalialuminiumchloride erst bei Rotglut. Mit der Fixierung des dampfförmigen Aluminiumchlorids in der Schmelze ist gleichzeitig aber auch eine ungünstige Wirkung auf den Fluß verbunden, da die reinen Alkalialuminiumchloride zwar günstige Schmelzpunkte ( $\text{NaAlCl}_4$  rd. 150°,  $\text{KAlCl}_4$  rd. 175°), jedoch keinerlei Flußwirkung haben, in größerer Beimengung die Güte des Flusses ungünstig beeinflussen und, weil sie bei der Temperatur des Zinkbades nicht abdampfen, das Aluminiumchlorid leichter der hydrolytischen Spaltung und Mineralisierung zu  $\alpha$ -Aluminiumoxyd zugänglich machen. Dennoch hat die alkalihalogenidhaltige Flußdecke bei diesen Versuchen, unter Berücksichtigung ihrer gewissen Schwächen, im allgemeinen befriedigt, ohne daß man daraus ihre allgemeine Beurteilung ableiten wollte. Um die neben der unvermeidlichen Reaktion zwischen Zinkchlorid und metallischem Aluminium besonders rasch verlaufende Reaktion zwischen Salmiak oder Chlorwasserstoff und metallischem Aluminium weitgehend zu unterdrücken, wurden die zusätzlichen Salmiakmengen (in Form von grobem Salmiak oder besser noch in Form eines dem alkalihalogenidhaltigen Mehrstoffsystems entsprechenden niedrigprozentigen zinkammoniumchloridhaltigen Salmiakspenders) auf das tiefstmögliche Maß gesenkt, was bei der spezifisch leichteren alkalihalogenidhaltigen Zinkchlorid-Salmiak-Schmelze mit ihrer niedrigeren Oberflächenspannung und geringeren Viskosität weitergetrieben werden konnte als bei der üblichen Zinkchlorid/Salmiakdecke. Die Senkung der Salmiak-Treibgasmengen darf jedoch einen gewissen Betrag nicht unterschreiten, da sonst mit dem Nachlassen der isolierenden Schaumwirkung die innige Berührung von Fluß und Metallbad und damit die unerwünschten Reaktionen zwischen Aluminium und Fluß wieder gesteigert werden.

Erwähnenswert ist noch der Einfluß der Badgröße auf den Gang des Aluminiumspiegels. Der Verzehr des Aluminiums in einem Zinkbad unter einer Flußdecke ist vorab auf die unerwünschten Reaktionen mit Zinkchlorid-Salmiak-Chlorwasserstoff zurückzuführen. In Abstand davon ist der Aluminiumverbrauch durch die Reaktion mit den eingeführten eisernen Gegenständen zu nennen. Die Verarbeitung von groß- oder kleinflächigem Gut ist bei Verfolg des Aluminiumspiegels erkennbar. Merkwürdigerweise kommt der

<sup>11)</sup> z. B. US-Pat. 1.914.269 vom 13. Juni 1933.

<sup>12)</sup> Werkstoffe u. Korrosion 4 (1953) S. 121/22.

Aluminiumverlust im Zinkbad durch Oxydation durch den Sauerstoff erst an letzter Stelle. Der Schutz des Metallbades durch die gebildete Oxydhaut ist trotz des dauernden Abstreifens intensiver, als man schlechthin annehmen möchte. Die beiden in Tagschicht benutzten Bäder hatten folgende Daten.

Bad 1: Badinhalt 32 t Zink, Flußkasten  $1,10 \times 1,00 \text{ m} = 1,10 \text{ m}^2$ . Durchsatz je Schicht rd. 4 t Fertiggut, Zinkeinsatz je Schicht 400 bis 450 kg, Aluminiumeinsatz je Schicht bis rd. 6,5 kg in Form von 20prozentiger Legierung, Flußmitteleinsatz je Schicht 20 bis 24 kg = 5 bis 6 kg je t Fertiggut.

Bad 2: Badinhalt 9 t Zink, Flußkasten  $0,80 \times 0,70 \text{ m} = 0,56 \text{ m}^2$ . Durchsatz je Schicht rd. 2 t Fertiggut, Zinkeinsatz je Schicht 200 bis 250 kg, Aluminiumeinsatz je Schicht bis rd. 2,5 kg in Form von 20prozentiger Legierung, Flußmitteleinsatz je Schicht rd. 16 bis 18 kg = 8 bis 9 kg je t Fertiggut.

Während die Inhalte der Zinkbäder um das 3,5fache, die Auflageflächen des Flusses nur um das 2fache verschieden waren, näherte sich der beiderseitige wirkliche Flußmittelverbrauch beträchtlich: 20 bis 24 kg gegenüber 16 bis 18 kg. Während im großen Bad der Aluminiumspiegel mit rd. 0,02% Al-Zugabe je Zinkinhalt und Schicht (6,5 kg Al je Schicht je 32 t Zn) auf der Höhe von 0,04/0,06% Al leidlich gut gehalten werden konnte, brauchte das kleine Bad dazu bei unvergleichlich größeren Schwankungen des Aluminiumspiegels schon rd. 0,03% Al-Zugabe je Zinkinhalt und Schicht (2,5 kg Al je Schicht je 9 t Zn). Im großen Bad standen bei gleichem Aluminiumspiegel 1 kg Flußmittel rd. 0,3 kg Al gegenüber, im kleinen Bad unter gleichen Bedingungen nur rd. 0,15 kg Al. Diese Zahlen machen es verständlich, daß die Führung eines größeren Zinkbades unter den angegebenen Versuchsbedingungen mit möglichst gleichmäßigem Aluminiumspiegel leichter und elastischer bewerkstelligt werden kann als der Betrieb einer kleinen Einheit. Die Zahlen zeigen aber auch, daß die technische und wirtschaftliche Bewertung derartiger Versuche schwierig ist und grundsätzlich mit Vorbehalten zu geschehen hat. Die über ein Jahr währenden Betriebsversuche wurden in jeweils mehrwöchigen Versuchsreihen unter täglicher spektralanalytischer Überwachung des Badinhaltes nebst mikroskopischer Gefügeuntersuchung des erzielten Eisen-Zink-Zwischengefüges gemeinsam mit G. Schanzenbach, Mannheim, durchgeführt.

Die mit einem Gehalt von rd. 0,05% Al im Bad unter einer fluoridhaltigen Decke erzielbare Zinkauflage ist keineswegs zwischengefügelos (dies ist erst bei 0,2% Al im Bad der Fall). Jedoch dürfte das Eisen-Zink-Zwischengefüge auf immerhin zwei Drittel der sonst beim Naßverzinken mit rd. 0,02% Al im Zinkbad üblichen Dicke erniedrigt sein, womit, offenbar als Folge der besonderen Verringerung der abschwimmenden Hartzinkschicht, eine Erniedrigung der Zinkauflage in der Größe von 5 bis 10% einhergeht. Außerdem ist das Eisen-Zink-Zwischengefüge bei 0,05% Al in seinem Habitus etwas feinkörniger und polykristalliner als bei 0,02% Al, was auf die Biegefähigkeit nicht ohnegünstigen Einfluß sein dürfte. Die Bewertung des verringerten Eisen-Zink-Zwischengefüges im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften, besonders die Biegefähigkeit der so verzinkten Gegenstände, muß jedoch offenbleiben und kann nur von Fall zu Fall beurteilt werden. Auf jeden Fall läßt sich mit der fluoridhaltigen Decke eine Hochglanzverzinkung nach dem Naßverzinkungsverfahren erreichen. Voraussetzung für die erfolgreiche Hemmung der Reaktion Zink/Eisen durch so geringe Aluminiumzusätze ist, daß die Summe der die Affinität dieser Reaktion scheinbar erhöhenden unvermeidlichen Verunreinigungen in der Eisengrundlage, das sind besonders Kohlenstoff, Silizium und Stickstoff, den Wert von insgesamt 0,12% nicht wesentlich überschreitet (Thomas-

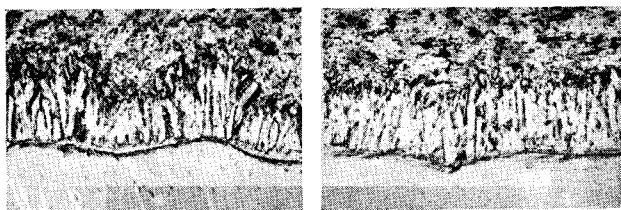
Stahlbleche St III 23 mit Gewähr für Eignung zum Emaillieren, Verzinken, Verzinnen und Verbleien).

Eine kritische experimentelle Betrachtung des Trocken- und Naßverzinkens flußmittelseitig mit dem Ziele, festzustellen, ob und wie weit eine zwischengefügelose Zinkauflage auch unter einer Flußdecke im aluminiumlegierten Zinkbad erreicht werden kann, läßt erkennen, daß es auch mit verbesserten und fluoridhaltigen Flußmitteln nicht möglich ist, die beiden Verzinkungsverfahren in ihrer Wirkung einander anzugleichen, wenngleich eine gewisse erste, aber leider nicht weiter zu entwickelnde Annäherung nicht abzustreiten ist. Der praktische Wert der Fluoridzusätze — und das mag eine gewisse Rechtfertigung Libans sein — liegt wohl wesentlich im folgenden: Bei einer Zinkchlorid-Salmiak-Decke ohne Fluoridzusatz liegt der tragbare Aluminiumgehalt im Bad bei etwa 0,02% Al. Beim Überschreiten der Grenze von 0,03% Al zerfällt die Decke ziemlich plötzlich zu einer krümeligen, schaumlosen Masse, wobei die Tonerde als weißlicher Belag ausgestoßen wird. Ein geringer Fluoridzusatz, in diesem Augenblick dem Fluß beigemischt, vermag die Tonerde wieder zu dispergieren und die Decke gebrauchsfähig zu erhalten. Eine fluoridhaltige Decke gestattet Aluminiumgehalte, bei gleichen Ansprüchen an die Abkochfähigkeit des Flusses, bis rd. 0,05% Al im Bad, d. h. also den doppelten Aluminiumzusatz wie bei einer nicht fluoridhaltigen üblichen Zinkchlorid-Salmiak-Decke. Bei Erschöpfung durch die angereicherten, unerwünschten Reaktionsprodukte Tonerde und Alkalialuminiumchlorid zerfällt die fluoridhaltige Decke keineswegs plötzlich, sondern wird zähflüssig und läßt langsam und merklich in ihrer Abkochfähigkeit nach. Wenn man an diesem Punkt die Aluminiumzugaben unterbricht und die Flußmittelzugabe verstärkt oder die Decke gar erneuert, vermag man ohne die sonst üblichen betrieblichen Schwierigkeiten, wenn auch unter zeitweiliger Herabsetzung der gewohnten Abkochfähigkeit, weiterzuarbeiten. Mit anderen Worten: Die fluoridhaltige Decke ist elastischer zu handhaben, weil weniger empfindlich gegen eine Überbemessung des Zinkbades mit Aluminium. In Anbetracht der Tatsache, daß der Verzinker den Aluminiumgehalt seines Bades meist nur nach Schätzung und Zugabe zum Zinkmetall oder Badinhalt bemißt und nicht analytisch nachprüfen kann (andere Untersuchungsverfahren als die spektrochemische Analyse dürften entfallen), bedeutet das sehr wohl einen praktischen Vorteil.

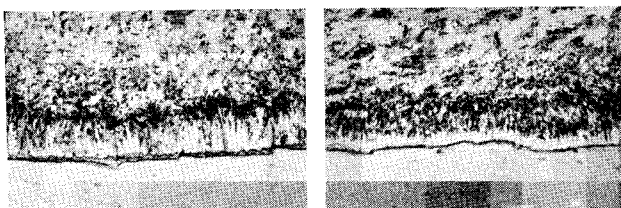
Die fünf Bildreihen in Bild 3 zeigen jeweils zwei kennzeichnende Eisen-Zink-Zwischengefüge. Die oberste Reihe zeigt ein Gefüge, wie es mit Hüttenroh-zink ohne Aluminium-Beilegierung, Reihe zwei eine solche, wie es mit einem Aluminiumgehalt von 0,01 bis 0,03% Al im Bad unter einer bei der Naßverzinkung üblichen Zinkchlorid-Salmiak-Decke erhalten wird. Die dritte Bildreihe zeigt zwei Eisen-Zink-Zwischengefüge, wie sie sich bei Aluminiumgehalten von 0,04 bis 0,06% Al im Bad unter einer fluoridhaltigen Decke ausbilden. Die vierte Reihe zeigt Eisen-Zink-Zwischengefüge, erhalten mit 0,06 bis 0,08% Al im Zinkbad als Spitzenleistung unter nicht mehr betriebsgerechten Bedingungen. Bildreihe fünf endlich zeigt zwei Eisen-Zink-Zwischengefüge, wie sie beispielsweise bei der technischen, reihenmäßigen Herstellung von trockenverzinkten Blechen im aluminiumlegierten Bad mit 0,06 bis 0,08% Al entstehen<sup>13)</sup>. Es wäre falsch, aus den Bildern Schlüsse auf die tatsächlich erreichbare Dicke der Reinzinkschichten bei den verschiedenen Aluminiumgehalten ziehen zu wollen, da die Probebleche der oberen vier Reihen aus kleinen Blechstreifen mit verhältnismäßig kleinem Wärmeinhalt bestanden, der das

<sup>13)</sup> Den Herren Dr. Blaurock und Winkel, Finttentrop, danke ich an dieser Stelle für die überlassenen Proben V mit Zahlenangaben des Aluminiumgehalts, der Tauchdauer und Zinkbadtemperatur.

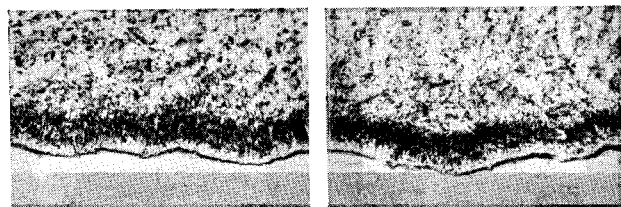
Ablauf des anhaftenden flüssigen Reinzinks natürlich ungünstig beeinflusste. Die Proben der untersten Reihe dagegen entstammten Blechtafeln mit gewöhnlichen technischen Maßen. Der Vergleich der oberen oder zweiten Bildreihe mit der dritten Bildreihe zeigt sinnfällig die Leistungsfähigkeit von Fluoridzusätzen zum Fluß der Naßverzinkung



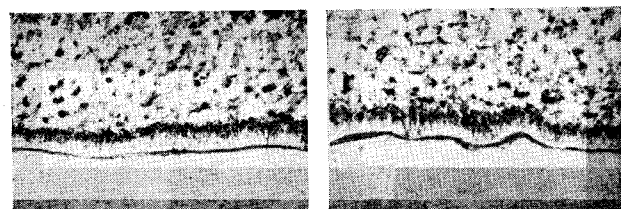
I: Naßverzinken ohne Aluminiumzusatz



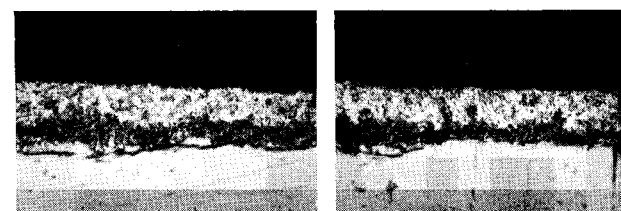
II: Naßverzinken mit 0,01 bis 0,03 % Al



III: Naßverzinken mit 2 % Fluorid und 0,04 bis 0,06 % Al



IV: Naßverzinken mit 2 % Fluorid und 0,06 bis 0,08 % Al



V: Trockenverzinken, technisch, mit 0,06 bis 0,08 % Al

Bild 3. Eisen-Zink-Zwischengefüge bei verschiedenen Aluminiumgehalten, Temperatur 450°, Tauchdauer 20 s (rd. 1 : 400)  
Thomas-Stahlbleche St III 23 mit 0,08 bis 0,09 % C, < 0,01 % Si

in bezug auf die Verringerung der Eisen-Zink-Zwischengefüge. Der Vergleich der dritten mit der untersten Bildreihe zeigt ebenso anschaulich, was die in Verzinkerfachkreisen soviel beredeten Fluoridzusätze nicht zu leisten vermögen.

Das Naßverzinken mit Aluminiumgehalten von über 0,02 bis 0,03 % Al vom Zinkbadinhalt stellt flußmittelseitig gesehen einen mehr oder weniger untechnischen Kompromiß dar und kann innerhalb gewisser Grenzen mit Erfolg wohl nur von einem aufmerksamen und geschulten, peinlich genau arbeitenden Verzinker, der die vielfältigen Zusammenhänge klar übersieht, praktisch gehandhabt werden. Man darf auch hier die mit viel Zeitaufwand, Mühe und Sorgfalt erworbenen

Erfahrungen eines Einzelnen nicht schlechtweg verallgemeinern wollen. Daher dürfte das Arbeiten mit dem über 0,02 bis 0,03 % Al legierten Zinkbad im allgemeinen dem deckenlosen Trockenverzinken vorbehalten sein.

Unter dem wirtschaftlichen Druck der vergangenen letzten Jahre und bedingt durch die zeitweilig hohen Zinkpreise wurde in Deutschland in Kreisen der Naßverzinker wohl zuviel von den im aluminiumlegierten Bad erzielbaren niedrigen Zinkauflagen gesprochen. Im Ausland spricht man dafür um so mehr vom Starkverzinken. Es sei hier weiterhin allgemein festgestellt, daß der Verzinker meist schwer belehrbar ist und aus einer gewissen Unkenntnis der Chemie heraus zu einer Überschätzung der Flußmittel neigt, oftmals darin gefördert durch eine unsachliche Händlerpropaganda.

#### Ausweitung auf andere Metallisierungsvorgänge

Das Problem der Beherrschung der unerwünschten chemischen Reaktionen zwischen Flußmittel und dem flüssigen Metallbad, das beim aluminiumlegierten Zinkbad sich unter dem besonderen Gesichtswinkel der gefügelosen Trocken- oder Naßverzinkung stellt, ist keineswegs einmalig und besteht im Grunde auch bei anderen schmelzflüssigen Metallisierungsvorgängen, beispielsweise bei der Verbleiung.

Bei der chemischen Reaktion von Blei mit Salmiak oder Chlorwasserstoff entsteht Bleichlorid, das einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt von rd. 500° hat und, im Schmelzfluß angereichert, den Fluß zähflüssig und mangelhaft abkochend macht. Beim Arbeiten mit einer Decke verwendet daher der Verbleier gern ein salmiakfreies Flußmittel, nämlich reines, schwach zinkoxydalkalisches Zinkchlorid. Beim Arbeiten im blanken Bleibad dagegen, d. h. unter Benutzung einer Einwegflußdecke in Form eines aufgenähten dünnen Flüssigkeitsfilms, kann man ohne weiteres ein schwach salmiakhaltiges, untereutektisches Flußmittel verwenden, was an sich für die chemische Beizwirkung, d. h. die Aktivierung der Oberfläche der eisernen Gegenstände, durchaus erwünscht ist. Denn bei der ausgesprochenen Reaktionsträgheit des Metallpaares Eisen-Blei, die durch die Beilegierung von Antimon oder Zinn nur bis zu einem gewissen Grad scheinbar behoben werden kann, sind an die aktivierende Säurebeize, die daher möglichst intensiv und ohne Sparbeizzusatz geführt wird, schon hohe Ansprüche gestellt. Einer chlorwasserstoffsäuren Beize im Fluß unter Zuhilfenahme von salmiakhaltigen Flußmitteln sind jedoch im Hinblick auf das unerwünschte Reaktionsprodukt Bleichlorid Grenzen gesetzt. Das schwach zinkoxydalkalische Zinkchlorid oder salmiakarme, untereutektische Zinkchlorid-Salmiak-Produkt wendet man in Form von konzentrierten, 40- bis 50prozentigen wäßrigen Lösungen (0,7 bis 1 kg Flußmittel auf 1 Liter Wasser) an, gegebenenfalls mit Zusatz von Glykol oder Glycerin als Badschäumer. Mit Rücksicht auf das verhältnismäßig hochschmelzende und in wäßriger Lösung schwerlösliche Bleichlorid hält man beim Verbleien die Konzentration der Flußmittellauge etwas schwächer als beim Verzinken. Um beim ersten Aufgießen der wäßrigen Flußmittellösung auf das heiße Metallbad das lästige Spritzen zu vermeiden, bestreut man tunlich vorher den blanken Metallspiegel mit einer dünnen Schicht des wasserfreien Flußmittelpulvers.

Das Zinn ist verhältnismäßig unempfindlich gegen einen sauren, d. h. salmiakreichen Fluß, wenn es gilt, Zinn mit Zinn zu verbinden, wie das beim Lötten oft der Fall ist (Schmelzpunkt von  $\text{SnCl}_2$  rd. 240°). Hier nimmt man mit Vorliebe stark salmiakhaltige Produkte nach Art des Eutektikums  $E_{II}$  als Flußmittel, z. B. Lötmaschinenfluß. Beim Verzinnen von Eisen dagegen ist, selbst bei einem Blech mit weniger als 0,1 % C, ein stark salmiakhaltiger Fluß falsch

am Platze. Denn die ungünstige Oberflächenspannung von flüssigem Zinn gegenüber Graphit erschwert eine Benetzung der Eisengrundlage, die aus der Eisenkarbidzersetzung in der saueren Flußbeize mit feinem Kohlenstoff bedeckt ist. Das wirkt sich um so störender aus, als die Affinität des Metall-paars Eisen—Zinn wesentlich geringer als die des Metall-paars Eisen—Zink ist. Daher verwendet der Verzinner im allgemeinen nur leicht salmiakhaltige, schwach zinkoxyd-alkalische Flußmittel, möglichst noch unter teilweiser Vorgabe der stark zinkoxydalkalischen Mutterdecke, die vorher entschlackt oder mit wenig Wasser wieder aufgenommen und von dem darin Unlöslichen abgetrennt ist. Bei Ergänzung des Flusses auf diese Weise kann man ein schwach zinkoxydalkalisches Zinkchlorid-Salmiak-Produkt der eutektischen Zusammensetzung  $E_1$  verwenden. Sonst setzt man zweckmäßig als Flußmittel auch für das Verzinnen ein schwach zinkoxydalkalisches, salmiakarmes, untereutectisches Zinkchlorid-Salmiak-Produkt ein. Beide Flußmittel werden sowohl beim Arbeiten mit einer Baddecke (und Barriere) als auch beim Arbeiten im blanken Zinnbad unter Benutzung eines dünnen, aufgenähten Flüssigkeitsfilms in Form von konzentrierten 50- bis 60prozentigen wäßrigen Lösungen (1 bis 1,5 kg Flußmittel auf 1 Liter Wasser) angewandt. Dabei drückt man den Schmelzpunkt der Flußdecke, dem niedrigen Schmelzpunkt des Zinns (Schmelzpunkt rd.  $230^\circ$ ) entsprechend, durch kontinuierlich zugesetztes oder mit den nassen Gegenständen eingebrachtes Wasser herab. Man kann auch hier nach Bedarf Glykol oder Glycerin in Mengen von rd. 1 % (auf festes Flußmittel gerechnet) als Badschäumer zusetzen. Für die Verzinnung von Eisen unter einer Flußdecke sind auch ternäre Produkte mit niedrigem Erstarrungspunkt gebräuchlich, die neben Zinkchlorid hohe Anteile von Zinkoxyd und Salmiak enthalten. Im Fluß reagieren zunächst die beiden letzten Bestandteile unter Bildung von Zinkchlorid, Wasser und Ammoniak miteinander, so daß der Fluß im ersten Zustand nicht salzsauer, sondern schwach alkalisch ist. Dadurch wird neben einer gewissen, erwünschten Schaumentwicklung eine besonders milde Beizwirkung im Fluß erreicht. Im Endzustand jedoch gleicht auch dieser Fluß in seinem chemischen Verhalten und seiner Zusammensetzung den zuerst genannten zinkoxydalkalischen, salmiakhaltigen Produkten. Auch beim Verzinnen (und Verbleien) ist beim Arbeiten mit Flußdecke eine Flußmittelwäsche in 15- bis 25prozentiger, möglichst mit einem Netzmittel versetzter Lösung empfehlenswert. Alkalichloridhaltige Mehrstoffflußmittel sind dank ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften, vor allem ihres niedrigen Erstarrungspunktes halber, auch für die Tauchverzinnung vorgeschlagen worden, u. a. von W. E. Hoare<sup>14</sup>). Grundsätzlich gilt auch in diesem

Zusammenhang für die alkalichloridhaltigen Flußmittel das oben Gesagte.

Auch gegen Kupfer wäre, entsprechend dem Blei, z. B. beim Verzinnen, ein saurer, d. h. salmiakreicher Fluß falsch gewählt. Die Ursache dafür liegt in dem hohen Schmelzpunkt der Kupferchloride (Schmelzpunkt von  $\text{CuCl}$   $425^\circ$ , von  $\text{CuCl}_2$   $630^\circ$ ), die in der chlorwasserstoffsäuren Flußbeize als unerwünschte störende Reaktionsprodukte entstehen.

\*

Herrn Professor Dr. H. Bablik, Wien, danke ich für seine Anregung zur Abfassung dieses Aufsatzes. Den Herren Dr. R. Haarmann, Mülheim (Ruhr), und K. Lewus, Gelsenkirchen, danke ich für ihre Anregung zur Untersuchung der alkalifluoridhaltigen Flußdecken. Herrn G. Schanzenbach, Mannheim, fühle ich mich für die tatkräftige Mitarbeit bei der Durchführung langwieriger Betriebsversuche zu Dank verpflichtet. Herrn J. Mayr, Hagen (Westf.), danke ich für seine Anregung, meine Ausführungen im Sinne einer erweiterten anwendungstechnischen Beratung der Flußmittel-Verbraucher dem Verzinker-Fachkreis zugänglich zu machen.

\*

### Zusammenfassung

Vor 20 Jahren gehörte es noch zu den selbstverständlichen Obliegenheiten eines tüchtigen Betriebsleiters einer Verzinkerei oder Verzinnerei, sich seine Flußmittel und Löt-wässer selbst herzustellen durch Neutralisation von Salzsäure mit Zinkaschen, Hartzink oder Hüttenroh-zink unter bestimmter Temperierung und besonders langem Stehenlassen. Um die ausgegorenen zinkoxydalkalischen Laugen weitgehend vom gelösten Eisen zu befreien, pflegte man die Lösungen zu oxydieren, indem man sie längere Zeit in der Wärme in möglichst innige Berührung mit der Luft brachte. Zum Schluß gab man dann noch willkürlich etwas Salmiak hinzu. Allen diesen verschiedenen, meist streng geheimgehaltenen Rezepten lag zuletzt die Absicht zugrunde, ein neutrales Zinkchlorid-Salmiak-Gemisch mit bestimmtem zinkoxydalkalischem Titer und Salmiakgehalt sowie möglichst arm an gelöstem Eisen für den jeweiligen Verwendungszweck zu schaffen. Der moderne Chemiker mit seiner erweiterten Kenntnis der mehr oder weniger verwickelten Reaktions- und Phasengleichgewichte, wie sie in den verschiedenen Mehrstoffsystemen der Flußmittelschmelzen auf dem Metallbad vorliegen, hat in den vergangenen Jahren manches bewährte Erfahrungsgut geläutert und vermehrt, aber auch manchen alchimistischen Aberglauben beseitigt. Auf jeden Fall dürfte es heute für den Verzinker selbstverständlich sein, seine Flußmittel, sorgfältig abgestimmt für die verschiedenen Zwecke, in Standardqualität als Spezialitäten aus der Hand des Chemikers zu beziehen, dem seine verschiedenen technischen, chemischen und metall-physikalischen Probleme geläufig sind.

<sup>14</sup>) Price, J. W., u. W. E. Hoare: Determining the thickness of tin coatings. Greenford 1949.