

Gruppe C
Nr. 311

Gardinenbildung auf verzinkten Blechen und verzinktem Geschirr

Von Hans-Joachim Wiester und Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung; Abhandlung 599

Bericht Nr. 10 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken beim Verein Deutscher Eisenhüttenleute
und der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung*)

Metallographische Untersuchung von verzinkten Blechen mit Gardinenbildung und von unverzinkten Blechen, die beim Verzinken diese Fehlererscheinung zeigen. Ursache der Gardinenbildung.

Beim Verzinken von Blechen und Geschirr beobachtet man gelegentlich, daß das flüssige Zink nicht gleichmäßig auf der Oberfläche verläuft, sondern sich örtlich zu größeren, fladenartigen Gebilden zusammenzieht, aus denen einzelne Tropfen nach unten herauslaufen. Der Untergrund zeigt dann häufig keine Zinkblumen, sondern nur eine gleichmäßig rauhe Oberfläche, wie sie etwa Bleche zeigen, die nach dem Verzinken gegläht worden sind. Das Oberflächenaussehen

*) Vorgetragen in der Sitzung am 7. Mai 1954.

eines Blechabschnittes mit einem solchen Fehler, der als „Gardinenbildung“ bezeichnet wird, ist in einem kennzeichnenden Beispiel in *Bild 1* wiedergegeben. H. Bablik¹⁾, der kürzlich über diesen Verzinkungsfehler berichtet hat, kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Ursache dieser Erscheinung in Siliziumanreicherungen an der Oberfläche des Grundbleches zu suchen sei, die beim Abbeizen des Zunders nicht mit entfernt werden. Diese Silizium-

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

anreicherungen bewirken einen verstärkten Angriff des Zinks auf das Eisen und die dabei in großer Zahl ins Zinkbad abschwimmenden kleinen Hartzinkkristalle erhöhen die Viskosität der anhaftenden Zinkschmelze örtlich so stark, daß diese beim Ausziehen des Bleches aus dem

Verzinkungsschicht sich verdickt, so fließt die verdickte Schicht in Tropfen ab und ergibt Gardinenbildung. Die auf dem gleichmäßig rauhen Untergrund ablaufenden Tropfen sind dabei häufig von einem körnigen Saum umgeben (Bild 3). Gelegentlich beobachtet man auch nur

schmale verdickte Streifen in der Verzinkungsschicht, die in der Walzrichtung der Bleche verlaufen (Bild 4). Die Richtung der hellen Oxydhäutchen in Bild 4, die sich beim Ausziehen des Blechstreifens aus dem Zinkbad auf der Oberfläche abgesetzt haben, zeigt an, daß die verdickten Streifen auch schräg zur Ausziehrichtung angeordnet sein können. Wenn die verdickten Streifen, die zunächst eine gänzlich andere Entstehungsursache vermuten lassen, abrinnen, so ergibt sich auch hier das Bild einer Gardine (Bild 5).

Um die Ursache des Fehlers zu klären, wurden aus verschiedenen Blechen aus unberuhigt vergossenem Stahl Schliffproben von Stellen mit Gardinenbildung entnommen und der Gefügebau der Zinkschicht untersucht. Das Gefüge des Zinküberzuges

wurde dadurch sichtbar gemacht, daß die Schriffe in einer Lösung von vier Tropfen konzentrierter Salpetersäure in 50 cm³ Amylalkohol geätzt wurden²⁾.

In den Bildern 6 bis 8 ist das Gefüge der Zinkschichten an Stellen mit Gardinenbildung wiedergegeben. Man erkennt

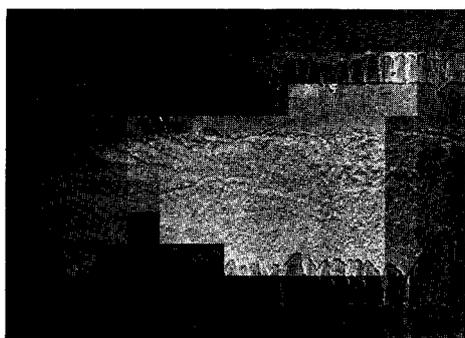


Bild 1. Gardinenbildung auf einem verzinkten Blech (1 : 25)

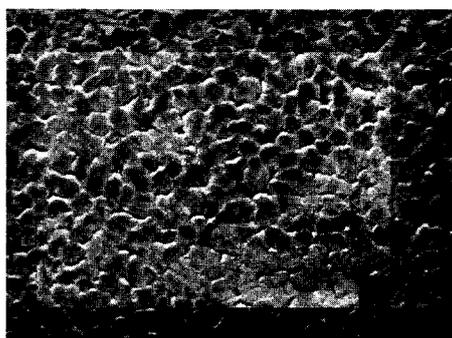


Bild 2. Verdickte, milchig trübe Verzinkung als Vorstufe der Gardinenbildung (1 : 1)

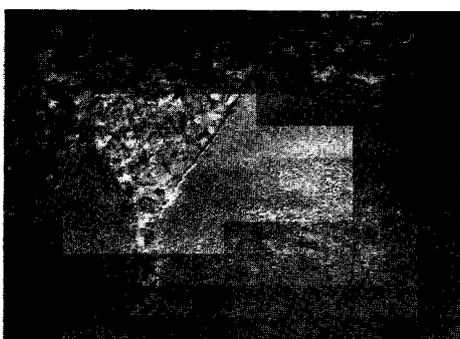


Bild 3. Gardinenbildung mit körnigem Saum (0,5 : 1)

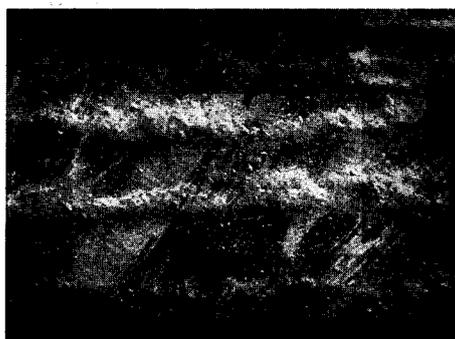


Bild 4. Verdickte Streifen in der Verzinkungsschicht in der Walzrichtung des Bleches (1 : 1)

Ausziehrichtung

Zinkbad nicht mehr gleichmäßig auf der Blechoberfläche verlaufen kann. Die Fehlererscheinung wird aber auch an Blechen beobachtet, die aus unberuhigt vergossenem, praktisch siliziumfreiem Stahl bestehen und bei denen demnach eine Siliziumanreicherung in dem für eine Verstärkung des Zinkangriffs erforderlichen Ausmaß kaum möglich sein dürfte. Es ist daher anzunehmen, daß zumindest auch noch andere Umstände zu einer Gardinenbildung führen können.

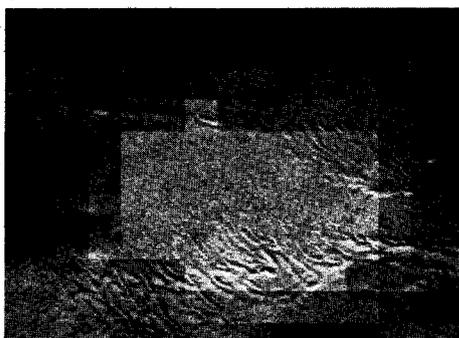


Bild 5. Wie Bild 4, verdickte Streifen nach unten abgeronnen (1 : 5)

Die äußere Erscheinungsform des Fehlers kann von der des in Bild 1 gezeigten Beispiels beträchtlich abweichen. Mitunter beobachtet man nur eine stark verdickte, milchig-trübe Verzinkung mit sehr kleinen Zinkblumen, die man als Vorstufe der Gardinenbildung ansehen kann (Bild 2). Dabei sind die Korngrenzen der einzelnen Zinkkristalle eingefallen, weil die Restschmelze beim Erstarren der Reinzinkschicht in die Korngrenzen eingesogen wird. Wenn die am unteren Rand von Bild 2 erkennbare wellenförmige Ausbildung der

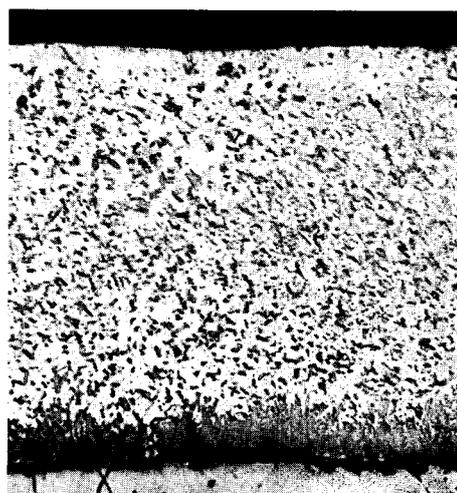


Bild 6. Querschliff durch den Zinküberzug an einer Stelle mit Gardinenbildung (zahlreiche Hartzinkkriställchen in der Zinkschicht; 300 : 1)

darin, daß in der Reinzinkschicht des Zinküberzuges sehr viele kleine Hartzink-Kriställchen vorhanden sind (Bild 6), ein Befund, der mit dem von H. Bablik³⁾ festgestellten übereinstimmt. Darüber hinaus findet man vielfach Gasporen in

²⁾ D. Rowland: Trans. Amer. Soc. Met. 40 (1948) S. 983/1011.

der Verzinkungsschicht (*Bild 7*), die zum Teil auch mit Zink und Hartzink ausgefüllt sind, wobei die Umgrenzung der Pore aber noch erkennbar bleibt (*Bild 8*). Nach dem Abbeizen der verzinkten Schicht zeigten sich nur Aufrauungen an der Blechoberfläche, die keinen Hinweis für die Entstehung des Fehlers geben konnten. Um Aufschluß über die Entstehung der Gardinenbildung zu erhalten, wurden Versuche mit Blechen durchgeführt, deren Neigung zur Gardinenbildung beim Verzinken bekannt war. Abschnitte aus diesen Blechen wurden jeweils zur Hälfte gebeizt und verzinkt, während die

zeigt sich, daß die dunklen Streifen auf dem Blech auch auf der gebeizten Blechoberfläche noch zu erkennen sind. Je nach der Richtung des Lichteinfalls erscheinen sie dunkler oder heller als die übrige Blechoberfläche. In den *Bildern 11 und 12* sind Schliffe durch die Oberfläche des ungebeizten Blechabschnitts an Stellen mit solchem Zunder wiedergegeben. Man erkennt darin, daß über der Zunderschicht noch

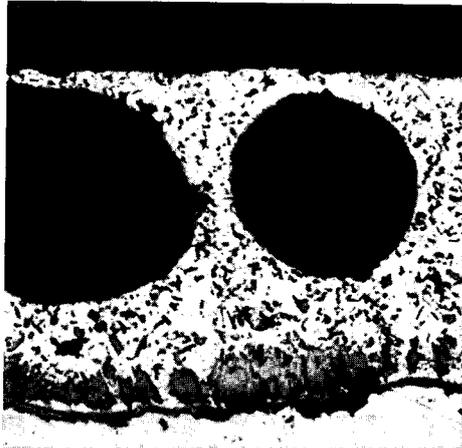


Bild 7. Wie Bild 6, Poren im Zinküberzug (300 : 1)



Bild 8. Wie Bild 6, Pore mit Zink und Hartzink ausgefüllt (500 : 1)

andere Hälfte im geglühten Ausgangszustand belassen wurde. Um den Entstehungsort der Gardinen sicher feststellen zu können, wurden die Blechabschnitte sofort nach dem Verzinken in warmem Wasser abgeschreckt. Aus *Bild 9* ist das Ergebnis eines solchen Verzinkungsversuchs zu ersehen. In dem linken Bild ist das Oberflächenaussehen des geglühten Blechabschnitts wiedergegeben, im rechten

eine sehr dünne Eisenschicht liegt (*Bild 11*). Teilweise erscheint diese Eisenschicht auch noch mit Restzunderresten durchmischt (*Bild 12*). Schliffe durch die Oberfläche des gebeizten Blechabschnitts (*Bilder 13 und 14*) zeigen, daß dieser Eisenschwamm auch nach dem Beizen noch auf der Blechoberfläche vorhanden ist, während die Zunderreste, sobald sie einen Zugang zur Oberfläche haben,

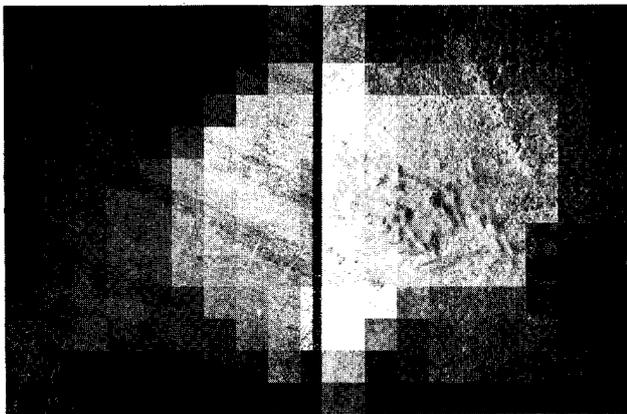


Bild 9. Benachbarte Blechabschnitte nach dem Glühen und nach dem Verzinken (0,5 : 1)

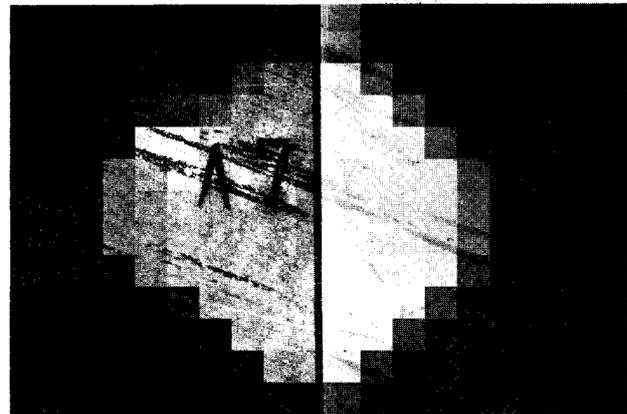


Bild 10. Benachbarte Blechabschnitte ungebeizt und gebeizt (0,5 : 1)

das des unmittelbar anschließenden verzinkten Blechabschnitts. Auf dem nicht gebeizten Abschnitt zeigen sich dunkle Streifen, die auf anhaftenden Zunder zurückzuführen sind. In der Verlängerung dieser Streifen zeigen sich in dem angrenzenden verzinkten Abschnitt verdickte Streifen in der Verzinkungsschicht, die durch das Abschrecken in ihrer Lage festgehalten worden sind und entsprechend den *Bildern 4 und 5* als Vorstufe der Gardinenbildung anzusehen sind. Da dieser Befund sich mehrfach wiederholen ließ, lag es nahe anzunehmen, daß die Neigung zur Gardinenbildung mit diesen dunklen Streifen in ursächlichem Zusammenhang standen. In *Bild 10* sind benachbarte Blechabschnitte im ungebeizten und gebeizten Zustand wiedergegeben. Es

herausgelöst sind (*Bild 13*). Mitunter findet man unter mehr oder weniger zusammenhängenden Eisenhäutchen auch noch größere Mengen von restlichem Eisenoxyd (*Bild 14*).

Das Vorhandensein von schwammigen Eisenhäutchen über dem beim Walzen der Bleche entstandenen Zunder dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Bleche in stark reduzierender Atmosphäre geglüht worden sind. Dabei haben die Glühgase, besonders deren Gehalt an feuchtem Wasserstoff, eine Reduktion des Walzzunders von der Oberfläche her bewirkt. Die so gebildeten dünnen Eisenhäutchen decken den darunterliegenden Zunder weitgehend ab und erschweren den Gaszutritt, so daß sich die Reduktion

verlangsamt und unvollständig bleibt. Die Gardinenbildung ergibt sich dann daraus, daß sich diese Eisenhäutchen infolge ihrer großen Oberfläche sehr schnell mit der Zinkschmelze zu Hartzink umsetzen, das, da die Häutchen nur lose mit dem Blech verbunden sind, nicht fest an der Oberfläche haftet. Die in den Zinküberzügen gefundenen Poren entstehen dadurch, daß sich Flußmittel unter den Eisenhäutchen festsetzt und dampfförmig aus dem Zink entweicht. Wenn der Zinküberzug zu erstarren beginnt, werden diese Dampfblasen festgehalten. Wenn dann noch flüssiges Zink vor-

folgenden Verzinken ohne Abbeizen des Zinküberzuges meist eine einwandfreie Verzinkungsschicht erhalten. Das wird immer dann eintreten, wenn sich die Eisenhäutchen bereits beim ersten Verzinken vollständig mit flüssigem Zink umgesetzt haben. Mitunter zeigt sich aber beim nochmaligen Verzinken statt der Gardinenbildung eine Tränenbildung. In diesem Falle dürften unter den Eisenhäutchen noch größere Reste von Eisenoxyd vorhanden gewesen sein, die beim Beizen nur unvollständig entfernt worden sind. Beim ersten Verzinken werden sich nur die Eisenhäutchen mit dem

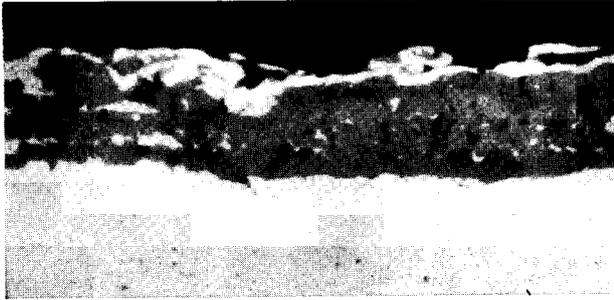


Bild 11. Reduziertes Eisen auf der Zunderschicht (1000 : 1)



Bild 12. Stärker reduzierter Zunder (1000 : 1)



Bild 13. Reduziertes Eisen auf der Blechoberfläche nach dem Beizen (1000 : 1)

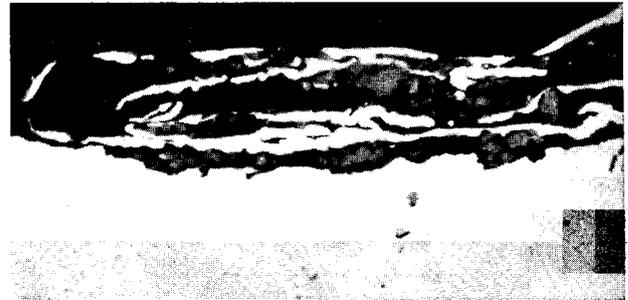


Bild 14. Reduziertes Eisen und Zunderreste auf der Blechoberfläche nach dem Beizen (1000 : 1)

handen ist, füllen sie sich mit hartzinkhaltigem flüssigem Zink, andernfalls bleiben sie hohl. Die bei der Umsetzung zwischen der Zinkschmelze und den Eisenhäutchen gebildeten Hartzinkkristalle erhöhen die Viskosität der an der Oberfläche anhaftenden Zinkschmelze so stark, daß diese nicht mehr gleichmäßig verlaufen kann. Je nach den beim Ausziehen vorliegenden Bedingungen kommt es nur zu verdickten Streifen in der Verzinkungsschicht oder zum Abfließen dieser Streifen in Form der Gardinenbildung. Ein Aluminiumgehalt im Zink scheint die Neigung zum Abfließen in Form von Gardinen zu verstärken. Die beim Beizen nicht entfernten Eisenoxydreste unter den Eisenhäutchen werden sicherlich auch zur Ausbildung des Fehlers beitragen, da sich das Eisenoxyd mit Zink zu Eisen und Zinkoxyd umsetzt und das Zinkoxyd die Oberflächenspannung des flüssigen Zinks erhöht, während das freigewordene Eisen sich mit dem Zink zu Hartzink verbindet und damit die Viskosität des flüssigen Zinks heraufsetzt. Diese Beobachtungen erklären zugleich die Tatsache, daß Geschirrstücke, die beim ersten Verzinken eine Gardinenbildung zeigen, bei einem nach-

Zink umsetzen und das darunterliegende Oxyd freilegen, das dann beim zweiten Verzinken die Tränenbildung hervorruft³⁾.

Ob die Gardinenbildung in allen Fällen auf die hier beschriebene Reduktion des Zunders bei Glühen zurückzuführen ist, muß, schon im Hinblick auf die eingangs erwähnten Untersuchungsergebnisse von H. Bablik¹⁾, offenbleiben. Die hier auf Grund mehrfacher Beobachtungen aufgezeigten Zusammenhänge lassen es aber ratsam erscheinen, der Frage der Anwendung stark reduzierender Glühatmosphären beim Glühen von Blechen, die für Verzinkung bestimmt sind, erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken.

Zusammenfassung

Metallographische Untersuchungen an verzinkten Blechen mit Gardinenbildung ergaben als Ursache des Fehlers feine Eisenhäutchen auf der Oberfläche infolge der Reduktion des anhaftenden Zunders in stark reduzierender Glühatmosphäre.

³⁾ Wiester, H.-J., u. D. Horstmann: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 906/08.