

Zum Fließverhalten von Flußmittelschmelzen für Schmelztauchverfahren in Zink, Zinn und Blei

Von Joseph Hille und Wolfgang Dürrwächter in Ludwigshafen am Rhein

Bericht Nr. 27 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken*)

Das reine Zinkchlorid. Die alkalihaltigen Systeme. Das salmiak- und amminhaltige System. Technische Flußmittelschmelzen. Einfluß der Oxyde.

Neben dem Reaktionsvermögen eines Flußmittels, d. h. seiner Beizfähigkeit, die durch seine chemische Zusammensetzung und Arbeitstemperatur gegeben ist, sind bestimmte physikalische Eigenschaften von Bedeutung. Zu denen, die auf die „Abkochfähigkeit“ einen besonderen Einfluß haben, gehört unter anderem das Fließverhalten der geschmolzenen Salze, das bisher höchstens qualitativ auf Grund von Beobachtung und Erfahrung beurteilt wurde.

Einige Schwierigkeiten bei einer zahlenmäßigen Erfassung der Viskositäten macht die Werkstofffrage für das Meßgerät. Glasgeräte sind der chemischen Zusammensetzung wegen bei den erforderlichen Temperaturen wenig geeignet. Von den Metallen kommen nur solche in Frage, die in dem Bereich zwischen den Schmelzpunkten der Flußmittelsalze und den Arbeitstemperaturen der Metalltauchbäder gegenüber der äußerst harten Korrosionsbeanspruchung durch die Salzschnmelzen völlig beständig sind. Hierzu gehören vor allem Tantal sowie hochnickelhaltige Legierungen, wie Hastelloy oder Monel. Für die Drehkörper des verwendeten Rotationsviskosimeters wurde wegen des geringen spezifischen Gewichts Titan gewählt, das allerdings bei Temperaturen

kurzen Relaxationszeiten, ungeeignet. Deshalb mußte vorläufig darauf verzichtet werden, einige Besonderheiten im Fließverhalten im einzelnen zu analysieren, was für den Zweck der vorliegenden Untersuchungen, die relativen Unterschiede in der Viskosität verschieden zusammengesetzter Flußmittelschmelzen zu vergleichen, zunächst auch entbehrlich erscheint.

Das reine Zinkchlorid

Jede gebräuchliche Flußmittelschmelze enthält als wesentlichen Bestandteil Zinkchlorid. Dieses kristallisiert in einem rhomboedrischen Schichtengitter (Raumgruppe D_{3d}^2)²⁾. Die Zinkschichten sind dabei beidseitig von Chlorschichten kubisch dichtester Packung umgeben. Zwischen den einzelnen Schichtpaketen wird der Kristall durch van-der-Waalsche Bindungskräfte zusammengehalten. Beim Schmelzen lösen sich zunächst nur diese van-der-Waalschen Bindungen, die einzelnen $(ZnCl_2)_x$ -Schichtpakete werden gegeneinander verschieblich, bleiben aber vorerst in gewisser Ausdehnung in der Zinkchloridschmelze erhalten, wie W. Bues³⁾ raman-spektroskopisch nachweisen konnte.

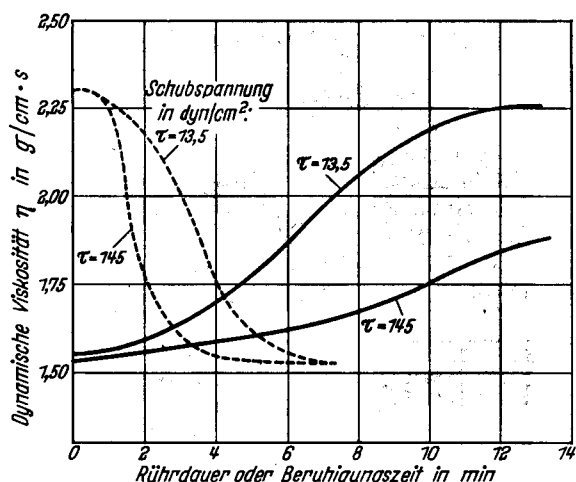


Bild 1. Zeitabhängigkeit der Nahordnung beim Rühren — — — und der thixotropen Wiederverfestigung (Rekristallisation der Nahordnung) — in $ZnCl_2$ -Schmelzen bei 380°

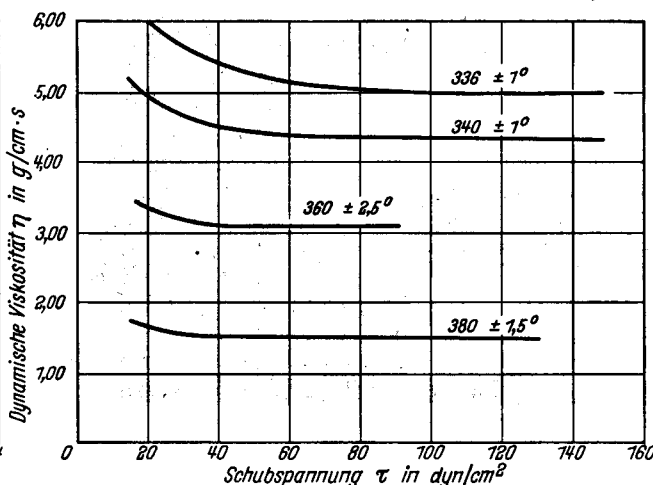


Bild 2. Dynamische Viskositäten von $ZnCl_2$ -Schmelzen bei verschiedenen Temperaturen

oberhalb 350 bis 400° durch alkalihalogennidhaltige Schmelzen entpassiviert und zerstört wurde, unter gleichzeitiger Reduktion des Zinkchlorids zu metallischem Zink¹⁾. Alle Messungen wurden mit einem für die Versuchszwecke umgebauten Rotationsviskosimeter Bauart Kämpf^{1a)} durchgeführt. Ein Nachteil bei diesem Gerät ist der unvermeidliche Zeitaufwand für jeden Meßvorgang, während dem zwangsläufig ein ständiger Rühreingriff am Meßgut stattfindet, bedingt durch den Antrieb mit Fallgewichten. Dies macht das Gerät zum Erfassen mancher rheologischen Anomalien, besonders bei

Das geschmolzene Zinkchlorid neigt zu Unterkühlungen. Dementsprechend streuen die Schmelzpunktangaben im Schrifttum von 250 bis 365°. Als wahrscheinlichste Werte werden dabei diejenigen zwischen 313 bis 318° anzusehen sein. Die Zinkchloridschmelze läßt sich in der Nähe ihres Fließpunktes als Glas beschreiben, das in großen Bereichen Nahordnung zeigt.

In den technischen Flußmittelschmelzen ist als wichtiger Reaktionspartner stets freies und als Hydrat gebundenes Wasser zugegen. Dadurch werden die Verhältnisse noch unübersichtlicher. Auch wasserhaltige Schmelzen oder hoch-

*) Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung e. V. und der Fachvereinigung Draht e. V.
1) Straumanis, M. E., u. Ch. Chiou: Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 62 (1958) S. 201/09.
1a) Kämpf, A.: Kolloid-Z. 51 (1930) S. 165/67. — Patat, F. u. G. Seydel: Chem. Fabr. 14 (1941) S. 415/21.

2) Bruni, G. u. A. Ferrari: Z. phys. Chem. 130 (1927) S. 488/94. — Pauling, L.: Proc. nat. Acad. Sci. USA, Washington 15 (1929) S. 709/12. — Yamaguchi, S.: Nature 146 (1940) S. 333.
3) Z. anorg. allg. Chem. 279 (1955) S. 104/14.

konzentrierte Lösungen des Zinkchlorids zeigen noch eine gewisse geordnete Verteilung der Zn^{++} -Ionen, die sich röntgenographisch nachweisen läßt, solange die Zinkchlorid- und Wassermoleküle in vergleichbaren Größenordnungen nebeneinander vorliegen⁴⁾.

Diese verwinkelten Möglichkeiten kommen auch im Fließverhalten zum Ausdruck. So zeigt geschmolzenes Zinkchlorid eine Art von „Thixotropie“, d. h. einen Anstieg der Viskosität nach Abklingen der Scherbeanspruchung. Ein Beispiel für die ungefähre Zeitfunktion dieser Verfestigung zeigt Bild 1. Da es sich hierbei um eine Art Rekristallisationsvorgang handelt, geht diese „thixotrope“ Verfestigung mit steigender Temperatur allmählich in dem Maße zurück, wie die Nahordnung innerhalb der Schmelze durch die wachsende thermische Bewegungsenergie abgebaut wird. Bild 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Zähigkeit von Zinkchloridschmelzen, die vor jeder Messung so stark durchgerührt wurden, daß die Viskositäten bei der jeweiligen Schubspannung Minimalwerte erreichten (vgl. dazu die punktierten Kurven in Bild 1). Nur für diesen willkürlich erzwungenen Sonderfall, bei dem die Restordnung vorher mechanisch zerstört wurde, erhält man bei genügend hohen Verformungsgeschwindigkeiten vom Tangentialdruck unabhängige Viskositäten, wie sie die Kurven in ihrem linearen Ast zeigen. Die Fließgrenze verschiebt sich dabei mit steigender Temperatur nach kleineren Schubspannungswerten hin. Dabei ist zu beachten, daß die Messungen, je nachdem, welchen Schmelzpunkt für das reine Zinkchlorid man als richtig annehmen will, teilweise in den Bereich der unterkühlten Schmelzen fallen.

Das alkalihaltige System

Alkalihalogenidzusätze verbessern die Fähigkeit des Zinkchlorids zur Glasbildung, weil sie die Nahordnung innerhalb der Zinkchloridschmelze⁵⁾ unter Bildung der auch in konzentrierter Lösung auftretenden Komplexe $[\text{ZnCl}_3]^-$ und $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ⁶⁾ zerstören. Dementsprechend verschwindet die „Thixotropie“, und die Viskositäten erniedrigen sich beträchtlich. Der geringe Anstieg der Viskositäts-Schubspannungskurven weist auf eine gewisse Neigung der Schmelzen zur Verfestigung mit steigender Scherbeanspruchung hin. Eichsubstanzen mit Newtonschem Fließverhalten zeigten unter den gleichen Meßbedingungen im nämlichen Zähigkeitsbereich tatsächlich von der Schubspannung unabhängige Viskosität. Der Kurvenverlauf ist also nicht von der Versuchsanordnung bestimmt. Die Zusammensetzung wurde dabei stets in der Nähe des tieftschmelzenden Eutektikums des betreffenden binären Systems gewählt. Die Temperatur der Messung lag jeweils 50° über den vorher gemessenen Schmelzpunkten der verwendeten Mischung, die nicht in allen Fällen mit den Werten des Schrifttums genau übereinstimmen.

Im System Natriumchlorid–Zinkchlorid fanden sowjetische Forscher⁷⁾ ein Eutektikum mit 23,3 Gew.-% NaCl und Schmelzpunkt 262°, im System Kaliumchlorid–Zinkchlorid das tiefst schmelzende Eutektikum bei 228° mit 30,8 Gew.-% KCl. Bessere Übereinstimmung zeigen die Werte der vorliegenden Untersuchung mit den Angaben von I. Fischer⁸⁾, der im natriumchloridhaltigen System das tiefst schmelzende Eutektikum bei etwa 24 Gew.-% NaCl mit 245° und für das kaliumchloridhaltige System, für das er ein wesentlich einfacheres Schaubild angibt als die russische Arbeit, ein Eutek-

tikum mit etwa 35 Gew.-% KCl bei 229° beschreibt. Im System Lithiumchlorid–Zinkchlorid ermittelten N. N. Jessejewa und A. G. Bergman⁹⁾ ein Eutektikum mit 8,5 Gew.-% LiCl bei 294°. Bild 3 zeigt die Meßergebnisse; die verhält-

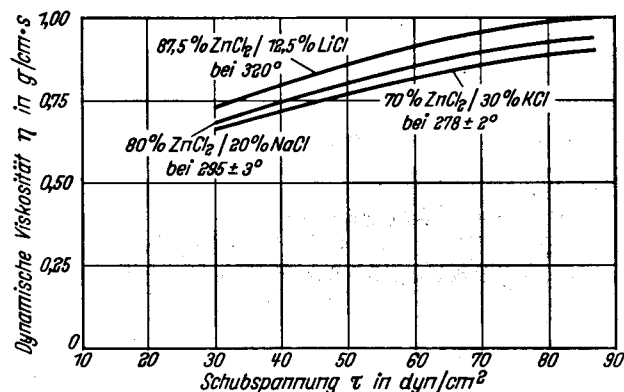


Bild 3. Dynamische Viskositäten der binären Eutektika ZnCl_2 -Alkalichlorid jeweils 50° oberhalb der Schmelzpunkte

nismäßig stärkste Viskositätserniedrigung bringt das Kaliumchlorid, das freilich infolge seines hohen Molekulargewichtes auch eine besonders starke Magerung des Flusses bedingt. Am geringsten ist der Einfluß des Lithiumchlorids, dessen eutektische Schmelztemperatur mit Zinkchlorid auch von allen drei untersuchten Alkalichloriden am höchsten liegt. Zudem tritt das Eutektikum schon bei sehr geringer Lithiumchloridkonzentration auf.

Das salmiak- und amminhaltige System

Für den Verzinker, dem es vor allem auf gute Beizwirkung ankommt, ist das salmiakhaltige System am wichtigsten. Im Zustandsdiagramm Ammonchlorid–Zinkchlorid¹⁰⁾ interessiert dabei vor allem das zinkchloridreiche Eutektikum mit etwa 11 Gew.-% NH_4Cl . Das Ammonchlorid beeinflusst das Fließverhalten des Zinkchlorids im gleichen Sinne wie ein Alkalihalogenid. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität gibt Bild 4 wieder. Höhere Ammonchloridkonzentrationen lassen sich in dem verwendeten Meßgerät bei den erforderlichen Temperaturen nicht mehr ohne Salmiakverlust handhaben, auf ihre Messung mußte deshalb vorerst verzichtet werden. Die Viskositäten von Schmelzen auf der salmiakärmeren Seite des Schaubildes liegen naturgemäß etwas

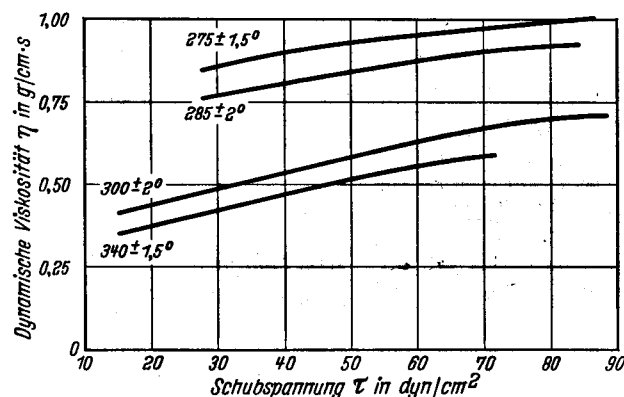


Bild 4. Dynamische Viskositäten des binären Eutektikums mit 89% ZnCl_2 und 11% NH_4Cl bei verschiedenen Temperaturen

höher, wie das Beispiel einer Zusammensetzung mit 7 Gew.-% NH_4Cl in Bild 5 zeigt.

H. Bablik¹¹⁾ und Mitarbeiter haben als erste experimentelle Angaben zum Auftreten der Zinkchloridamminkompo-

⁴⁾ Prins, I. A. u. K. Fonteyne: Physica 2 (1935) S. 1016/28.

⁵⁾ Schulz, I.: Naturwiss. 44 (1957) S. 536.

⁶⁾ Sillén, L. G. u. B. Andersson: Svensk kem. T. 55 (1943) S. 13/18. — Stokes, R. H., u. R. A. Robinson: J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948) S. 1870/80.

⁷⁾ Nikonowa, J. N. u. S. P. Pawlenko u. A. G. Bergman: Izwestija Akademii Nauk SSSR, Otdelenije chimicheskich Nauk, 1941, Nr. 3, S. 391/99.

⁸⁾ Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwes. 6 (1953) S. 298/302; s. bes. S. 300.

⁹⁾ Jessejewa, N. N. u. A. G. Bergman: Shurnal obschei Chimii 21 (1951) S. 1765.

¹⁰⁾ Hachmeister, K.: Z. anorg. allg. Chem. 109 (1919) S. 145/86.

¹¹⁾ Bablik, H., F. Götzl u. K. Kukaczka: Metallwirtsch. 22 (1943) S. 463/66.

nente in Flußmittelschmelzen veröffentlicht. Sie untersuchten dabei besonders die Entstehung von $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ aus Zinkoxyd und Ammoniumchlorid. Die Zinkchloridammine verhalten sich im Schmelzfluß praktisch idealviskos, d. h., ihre sehr geringe Viskosität ist fast unabhängig von der Schubspannung. Bild 6 zeigt ein aus Lösung hergestelltes Diammin neben einem nach Bablik erschmolzenen Mon-

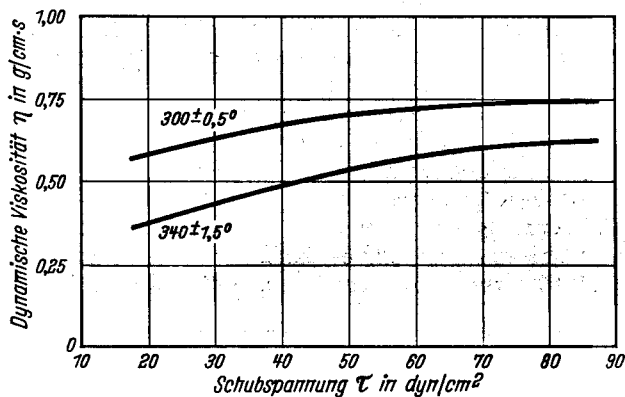


Bild 5. Dynamische Viskositäten von ZnCl_2 mit 7% NH_4Cl bei verschiedenen Temperaturen

ammin. (Dazu ist zu bemerken, daß das Röntgendiagramm der erstarrten Schmelze dieses „Monamins“ neben den Linien des $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ diejenigen des ZnO sowie des $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, letzteres allerdings nur schwach, zeigte.) In ihrer Wirkung auf die Viskosität eines Flußmittels sind die Ammine demnach den alkalichloridhaltigen Systemen zu vergleichen. Sie haben gegenüber diesen den Nachteil chemischer und thermischer Instabilität, d. h., sie erschöpfen sich in ihrer Wirksamkeit im Fluß mit steigender Erhitzungs-

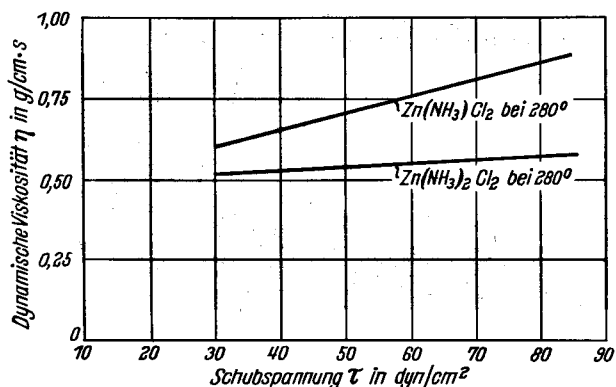


Bild 6. Dynamische Viskositäten verschiedener Zinkchloridamine

dauer und Temperatur¹²⁾, während die Alkalizinktetrachloride davon weitgehend unbeeinflusst bleiben. Dazu kommt, daß die Löslichkeit der niedrigen Zinkchloridamine in wäßrigen Zinkchloridlösungen auch bei Anwesenheit von Ammoniumchlorid verhältnismäßig gering bleibt¹³⁾.

Technische Flußmittelschmelzen

In den praktisch vorkommenden Flußmittelschmelzen liegen naturgemäß stets Vielstoffkombinationen vor, die während des Beizvorganges zudem laufende Veränderungen durchmachen. Vereinigt man etwa eine Zusammensetzung, wie sie den von H. Bablik und Mitarbeitern¹¹⁾ beschriebenen Schmelzen entspricht, mit einem Eutektikum aus dem Chlorzink-Salmiak-System in geeigneten Verhältnissen, so liegen die Viskositäten solcher Schmelzen, z. B. für den Fall des zweiten Eutektikums (mit dem Doppelsalz $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$)

¹²⁾ Krassnow, A. S.: Shurnal prikladnoi Khimii 12 (1939) S. 1595/97.

¹³⁾ Fuseya, G., Y. Saito u. K. Simasaki: J. Soc. chem. Ind. Japan., Suppl., 42 (1939) S. 100 B.

gemäß Bild 7, etwas tiefer, als es den reinen Amminen entsprechen würde. In diesem Bereich, bis um ungefähr 1 Poise, sind auch die Viskositäten der meisten frischen technischen Flüsse, soweit sie noch nicht mit Oxyden überladen sind, zu finden.

Für spezielle Zwecke, etwa in der Verzinnung, wo die Tauchbadtemperaturen nicht hoch genug sind, um in der

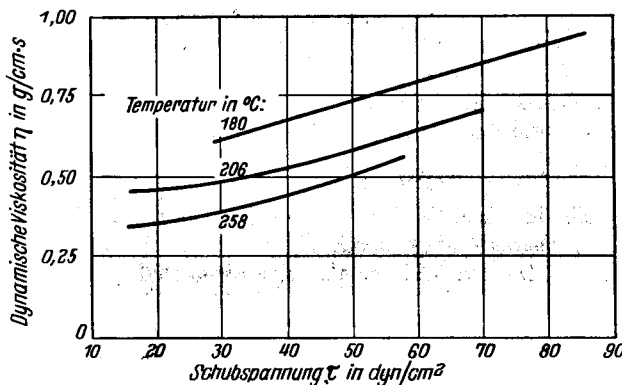


Bild 7. Dynamische Viskositäten von aminhaltigen Mischungen mit dem binären Eutektikum aus 73% ZnCl_2 und 27% NH_4Cl

zersäumten Decke mit Sicherheit eine Reaktion einzuleiten, bei der Ammine entstehen¹⁴⁾, etwa diejenige zwischen Zinkoxyd und Ammonchlorid, wird man solche aminhaltigen Zusammensetzungen von vornherein vorgebildet auflegen. Beim Zinkbad mit seiner höheren Temperatur, die eine Aminbildung aus den normalen Flußmittelkomponenten auf jeden Fall gewährleistet, wird man auf das rasantere Beizvermögen verhältnismäßig aminarmer, dafür aber salmiakreicher Mischungen nicht verzichten wollen, d. h., man wird eine „Mutterdecke“ in der Naßverzinkung beim Wiederauflegen mit Salmiak oder salmiakreichen Produkten aufstärken und die Viskositäts- oder Schmelzpunktserniedrigung gegebenenfalls durch Alkalichloridzusätze zu erreichen suchen, besonders weil hier eine zinkoxydalkalische Neutralisation des Systems durch die Ammine unerwünscht ist. Bild 8 gibt den Viskositätsverlauf von zwei ternären und einer quaternären Mischung aus Zinkchlorid-Ammoniumchlorid-Alkalichlorid für die jeweils tiefst schmelzenden Mischungen mit dem Eutektikum E I aus 89% Zinkchlorid und 11% Salmiak wieder. In solchen Flußmitteln bleiben die günstigen Eigenschaften der thermisch beständigen und

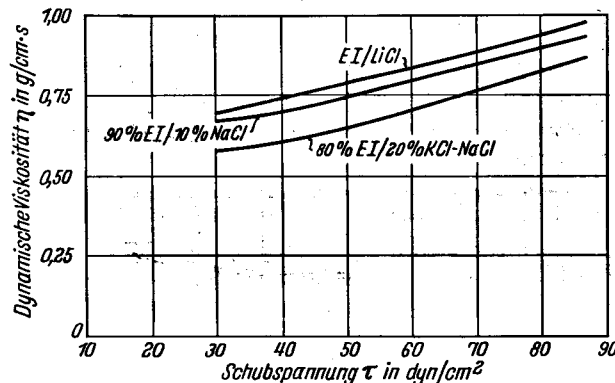


Bild 8. Dynamische Viskositäten von ternären und quaternären Mischungen aus dem Eutektikum E I mit 89% ZnCl_2 und 11% NH_4Cl sowie Alkalichloriden bei $280^\circ \pm 1,5^\circ$

leicht löslichen Alkalizinktetrachloride unverändert wirksam erhalten, vor allem die für das Auftrocknen wesentliche sehr geringe in der wäßrigen Lösung weitgehend konzentrations-

¹⁴⁾ Vgl. dazu Hille, J. u. W. Dürrwächter: Die Grundlagen der Flußmitteltechnik bei Schmelztauchverfahren in Zink, Zinn und Blei. In: Jahrbuch der Oberflächentechnik. 13. Aufl. Berlin 1957. S. 332/60.

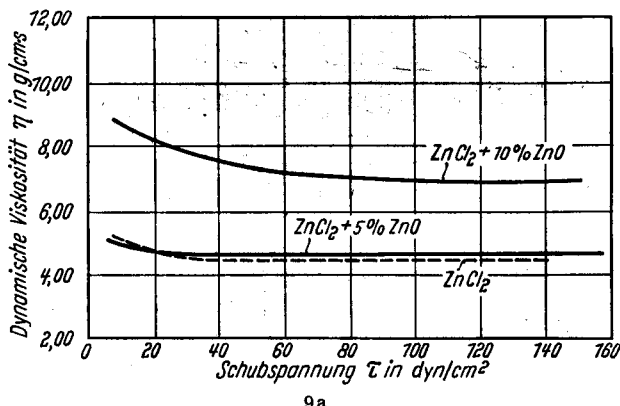
unabhängige Dampfdruckerniedrigung, neben einer auch im Schmelzfluß noch wirksamen milden Pufferwirkung¹⁴⁾.

Aus diesen Gründen haben sich solche alkalichloridhaltigen Flußmittel beispielsweise in der Drahtindustrie mit ihren durch die sehr hohen Ziehgeschwindigkeiten und die geringe Wärmekapazität der Drähte bedingten besonderen Betriebsbedingungen bereits weitgehend durchgesetzt. Aber auch für die Verbleiung, wo man angesichts der erwünschten geringen Beizfähigkeit normalerweise mit reiner Zinkchloridlösung als Lötmittel arbeitet und dabei die Schmelzpunkts- und Viskositätsniedrigung durch erhöhten Wassergehalt zu erreichen sucht, dürfte die Verwendung von Alkalichlorid-Zinkchlorid-Flußmitteln vorteilhaft sein.

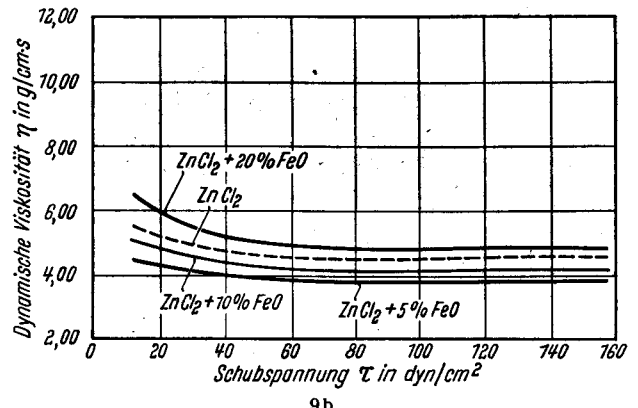
Der Einfluß der Oxyde

Ein in seiner Wirksamkeit abklingender Fluß ist vor allem charakterisiert durch einen steigenden Gehalt an Oxyden. Diese verschieben alle seine Eigenschaften nach un-

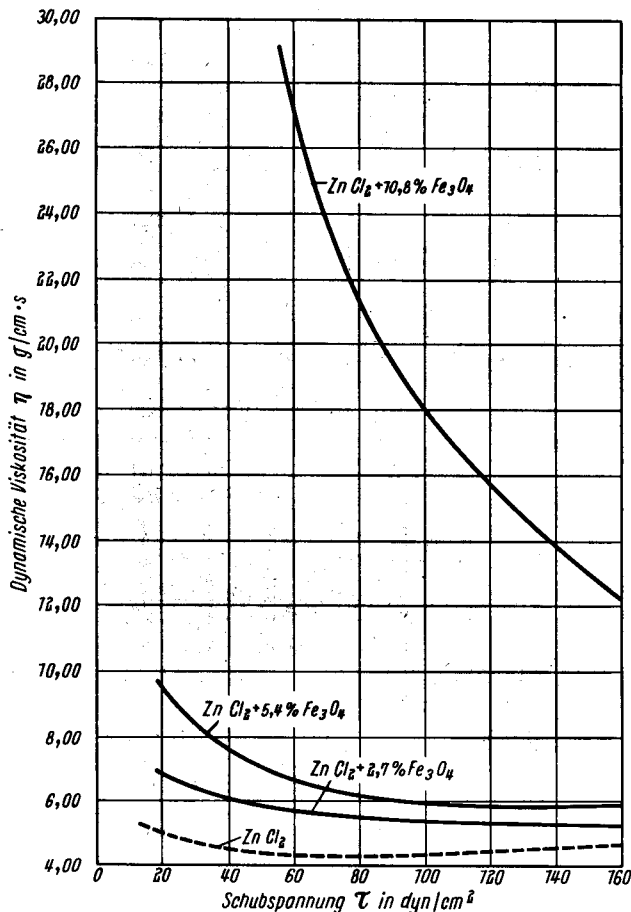
günstigeren Werten hin, vorab Dichte, Schmelzpunkt und Viskosität. Dabei ist vor allem von Belang, in welcher Oxydationsstufe die Hauptverunreinigung, das Eisen, im Fluß vorliegt. Zweiwertiges Eisen folgt in seinem Verhalten, entsprechend der weitgehenden Isotypie zwischen Zn^{++} und Fe^{++} in chloridischen Verbindungen, auch in seinem Einfluß auf die Viskosität der zinkoxydhaltigen Schmelze. Oxydiert sich das Eisen jedoch zur dreiwertigen Stufe auf, so werden die Schmelzen sehr rasch stockig und unbrauchbar. Die Bilder 9a bis 9d geben den Viskositätsanstieg von Chlorzinkschmelzen mit Zinkoxyd bzw. Eisenoxiden steigender Oxydationsstufe in Abhängigkeit von der Konzentration wieder. Dabei ist bemerkenswert, daß das ZnO und entsprechend auch das FeO erst nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze in der Zinkchloridschmelze viskositätssteigernd wirken. Beim Zinkoxyd tritt erst von etwa 5 bis 6% an aufwärts eine merkbare Viskositätssteigerung des Zinkchloridschmelzflusses ein, das FeO wirkt bis zu einer Konzentration von 10% sogar



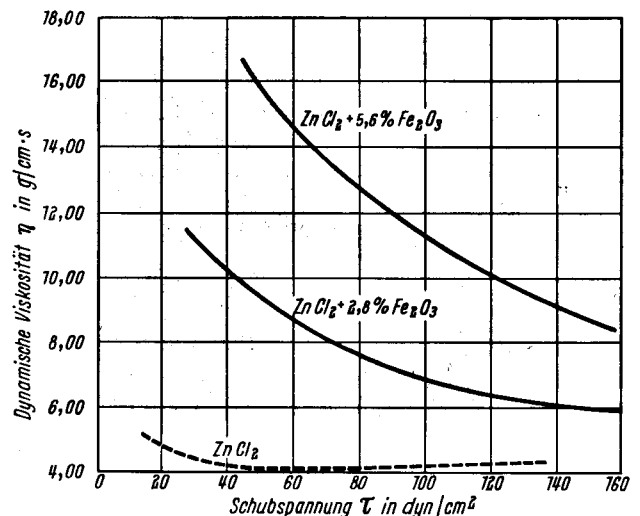
9a



9b



9c



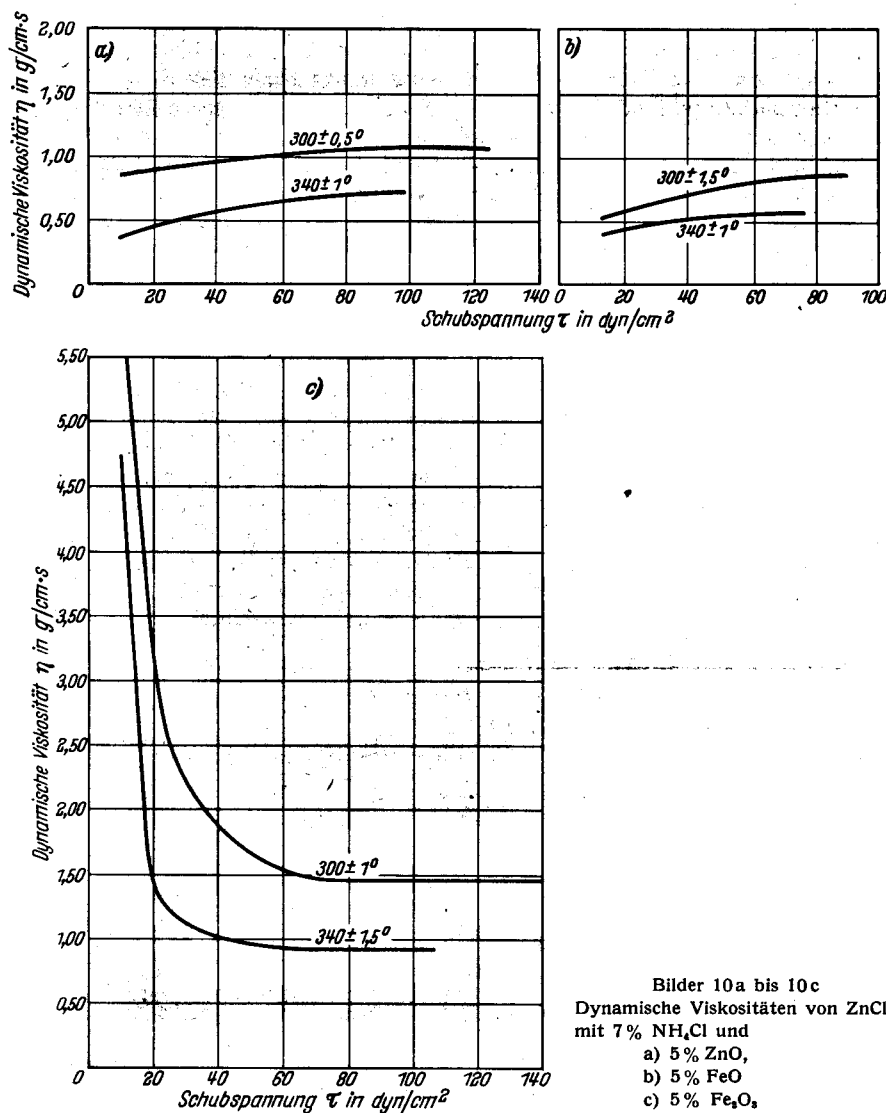
9d

Bild 9. Dynamische Viskositäten bei 340° von $ZnCl_2$ mit verschiedenen hohen Beimischungen von a) ZnO , b) FeO , c) Fe_3O_4 , d) Fe_2O_3 .

deutlich viskositätsniedrigend. Die spezifischen Viskositätsanomalien der Chlorzinkschmelze bleiben durch den Oxydzusatz zunächst unberührt, werden aber mit steigender Oxydkonzentration in ihrer Auswirkung durch die schließlich als ungelöste Feststoffkörner in der Schmelze suspendierten Oxydteilchen verwischt, d. h., man hat bei höheren Oxydkonzentrationen das Existenzgebiet des „molekular dispersen“ Systems bereits verlassen. Die Eigenschaften des suspendierten Oxydes bezüglich Teilchengröße und Teilchenform gewinnen damit Einfluß auf den Viskositätsverlauf. Bei den

Abschnitt besprochenen Kombinationen. Allerdings sind die Eisenchloridamine, die sich analog zu den Zinkchloridaminen dabei gleichfalls bilden, für die eigentliche Flußreaktion völlig nutzlos und für die Verzinkung infolge der durch ihren Eisengehalt hervorgerufenen erhöhten Hartzinkbildung durchaus unerwünscht.

Die Bilder 10a bis 10c bringen drei solcher Beispiele für salmiakhaltige Zinkchloridschmelzen, welche ursprünglich der in Bild 5 analysierten Zusammensetzung genau entsprachen und denen dann je 5% Oxyd zugesetzt wurden.



Bilder 10a bis 10c
Dynamische Viskositäten von ZnCl₂
mit 7% NH₄Cl und
a) 5% ZnO,
b) 5% FeO
c) 5% Fe₂O₃.

höherwertigen Oxyden Fe₃O₄ und Fe₂O₃ dagegen, deren Zusatzmengen jeweils auf den gleichen Fe-Gehalt wie beim FeO eingestellt wurden, beginnt der Viskositätsanstieg schon bei geringen Oxydanteilen und ist desto stärker ausgeprägt, je mehr dreiwertiges Eisen vorliegt.

Eine Verbesserung des Fließverhaltens durch Zugabe frischer Reagenzien, etwa von Salmiak, ist dabei nur in dem Maße möglich, wie es gelingt, die Oxyde tatsächlich in andere Verbindungen überzuführen, beispielsweise in Chloride, Oxychloride oder Amminchloride. Dies hängt jedoch neben Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Konzentration usw., von der Oxydationsstufe und vom Mineralisierungsgrad, also von der kristallographischen Modifikation des Oxyds ab, besonders bei den Sesquioxiden Fe₂O₃ und Al₂O₃. Sofern eine Rückbildung von Amminen eintritt, ändert sich der Charakter der Schmelze auch in bezug auf das Fließverhalten wieder additiv in Richtung auf die im vorhergehenden

Sowohl ZnO als auch FeO reagieren — in der erstarrten Schmelze röntgenographisch nachweisbar — unter Amminbildung mit dem Ammonchlorid. Trotzdem ändern sich die Zähigkeiten nicht wesentlich. Vor allem bleibt der Kurventyp des Systems mit gestörter Nahordnung erhalten. Andersartig wirkt das Sesquioxid Fe₂O₃: die Kurven zeigen hier den für die oxydhaltige Schmelze mit Fließgrenze kennzeichnenden Viskositätsverlauf, den Bildern 9a bis 9d entsprechend.

Bei der Beurteilung der tatsächlichen Viskositäten in technischen Flußdecken, denen synthetische, oxydhaltige Chlorzink-Salmiakprodukte gemäß den Bildern 10a bis 10c immerhin als Modell nahekommen, ist zu berücksichtigen, daß in diesen Schmelzen neben den reinen Salzkomponenten, wie sie oben besprochen wurden, stets noch wechselnde Mengen der verschiedensten Feststoffteilchen unterschiedlicher Form und Größe in Gestalt von Schlacken, Asche, Metallkörnchen usw. suspendiert sind, welche alle in der

gleichen Weise die innere Reibung erhöhen, wie die oben behandelten ungelösten Oxyde. Einen weiteren Faktor, dessen Auswirkungen schwer zu beurteilen sind, stellen die Gasokklusionen in der zerschäumten Decke dar.

Die vorliegenden Untersuchungen sollen einen ersten Einblick bieten in das Fließverhalten einiger Schmelzen aus Mehrstoffsystemen, die für die Flußmitteltechnik bei Schmelztauchverfahren Bedeutung haben. Als Grundlage für die Erläuterung der technisch interessierenden Zusammensetzungen wurden reine Komponenten und binäre Mischungen aus technischen Produkten mitberücksichtigt. Für eine umfassendere Erörterung wird es notwendig sein, auch wasserhaltige Systeme, wie sie bei der Verwendung von Flußmitteln im Betrieb stets gegeben sind, in die Betrachtungen einzubeziehen. Ebenso wird noch der Einfluß von Bad-schäumen und ähnlichen Hilfsstoffen zu studieren sein. Auch wäre ein über die bisher erhobenen Befunde hinaus-

gehendes Eindringen in Einzelheiten der beobachteten rheologischen Anomalien bei verschiedenen Stoffen wünschenswert.

Zusammenfassung

Es wurden die dynamischen Viskositäten einiger in der Flußmitteltechnik für Schmelztauchverfahren bedeutender Mehrstoffgemische im Schmelzfluß untersucht. Die Viskositätsanomalie der reinen Zinkchloridschmelze verschwindet auf Zusatz von Alkalihalogeniden oder Salmiak unter gleichzeitiger starker Erniedrigung der Viskositätswerte. Im NH_3 -haltigen System ist die Viskosität neben dem Salmiakgehalt stark von der Amminbildung abhängig. Oxyde wirken in allen untersuchten Fällen viskositätssteigernd, sobald sie nicht mehr in homogener Lösung vom Fluß aufgenommen werden können. Beim Eisenoxyd ist im besonderen die Oxydationsstufe des Eisens einflußreich.