

U. Stieglitz und W.-D. Schulz, Dresden

FB5

● **Feuerverzinken: Einfluß des Entfettens auf das Beizen**

Flußmittelbehandlung und Ausbildung von Schmelztauchüberzügen
beim Feuerverzinken nach DIN 50976

Sonderdruck aus »Metalloberfläche«, 47. Jahrgang 1993/12

Bericht Nr. 125
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V.



Feuerverzinken:

Flußmittelbehandlung und Ausbildung von Schmelztauchüberzügen beim Feuerverzinken nach DIN 50 976

Einfluß des Entfettens auf das Beizen

Das Entfetten und Beizen spielt beim Feuerverzinken, aber auch bei anderen naß-chemischen Oberflächenvorbereitungsverfahren eine große Rolle [1]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß des Entfettens auf nachfolgende Schritte der Oberflächenvorbereitung untersucht. Ziel war es herauszufinden, wie sich Fehler bei einem Vorbehandlungsschritt auf nachfolgende Verfahrensschritte und letztendlich auf die Ausbildung der Zinküberzüge auswirken.

Hot galvanizing: Influence of degreasing on pickling. Flux treatment and formation of melt-dip coatings with hot galvanizing to DIN 50976. Degreasing and pickling play a major role with hot galvanizing, but also with other wet-chemical surface pretreatment processes [1]. Within the scope of the present article, the influence of degreasing on subsequent steps of surface pretreatment was investigated. The aim was to find out how errors made during a pretreatment step will affect subsequent steps of the process and ultimately the formation of zinc coatings.

Große Bedeutung kommt beim Feuerverzinken der Oberflächenvorbereitung zu. Bei normalen Oberflächen-Fettbelegungen von 500 bis 1000 mg C/m² im Ausgangszustand ist bei kalt- und warmgewalzten Blechen und Profilen das Beizen der ausschlaggebende technologische Schritt für eine qualitätsgerechte Feuerverzinkung. Bei kaltgewalztem Material ist die Wasserbenetzbarkeit ein Kriterium für die Verzinkungsfähigkeit, bei warmgewalztem die Zunderfreiheit. Aus Gründen der Zeit-Ökonomie und der Minimierung des Säureverbrauches ist das Entfetten vor dem Beizen insbesondere bei Kaltband von großer Bedeutung.

Weitgehend fehlerfrei wird Kaltband mit C-Belegungen < 50 mg/m² und zunderfreies Warmband verzinkt. Bei derart vorbereitetem Material arbeiten Flußmittel auch an ihrer unteren Konzentrationsgrenze zuverlässig.

Ausgangszustand

Für die Laboruntersuchungen wurde als Probenmaterial kalt- und warmgewalzter Stahl mit unterschiedlichem Siliciumgehalt eingesetzt. Für die Reinigungs-, Benetzungs- und Beizversuche wurden Probebleche einheitlicher Abmessung (100 mm x 50 mm) verwendet.

Die chemische Zusammensetzung der Stähle gibt Tabelle 1 wieder. Der Ausgangszustand der Blechoberfläche wurde durch chemische Bestimmung der wasserlöslichen Salze sowie des Kohlenstoffes bzw. der Kohlenstoffverbindungen charakterisiert.

Belegung der Oberfläche mit wasserlöslichen Salzen

Die Konzentration der wasserlöslichen Salze wurde an jeweils zwei Probeblechen entsprechend der IKS-Empfehlung 5/93 [2] bestimmt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Belegung der Oberfläche mit Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen (Fett)

Die Materialproben wiesen im Anlieferungszustand eine hohe C-Belegung entsprechend Tabelle 3 auf.

Bestimmung der Oxidaufgabe

Die Bestimmung der Rost- und Zunderaufgabe erfolgte durch Vergleichsmessungen an Proben vor und nach der

Tabelle 1. Probenmaterial

Probenbezeichnung: Lieferform: Dicke in mm:	KB I Kaltband 1,5	KB II Kaltband 1,25	WB I Warmband 2,9	WB II Warmband 2,9
Mn (Anteile in %)	0,19	0,65	0,38	0,38
P	0,005	0,013	0,010	0,014
Si	0,013	0,40	0,010	0,40
Cu	0,020	0,035	0,023	0,021
Al	0,048	0,047	0,035	0,033
Cr		0,036	0,036	0,025
Ni		0,022	0,035	0,023
Ti		0,0023	0,014	0,013
Nb		0,041	0,0005	0,0005

Tabelle 2. Oberflächenbelegung an wasserlöslichen Salzen

Proben-Serie	Benetzung	pH Wert	Leitfähigkeit κ in $\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$	Oberflächenbelegung in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$		
				GS	Chlorid	Sulfat
KB I	- - -	6,48	7,38	15,4	6,0	10
KB II	- - (-)	6,22	45,8	131	7,2	37
WB I	(+) (+) (+)	6,50	8,00	17,3	8,8	10
WB II	(+) (+) +	6,24	14,05	35,5	8,4	11

GS = Gesamtsalz, wasserlöslich. Dest. Wasser pH = $6,2 \pm 0,3$. $\kappa = 1,1 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$. Benetzung: + = vollständige Benetzung; - = keine Benetzung; (+), (-) = Zwischenzustände.

Entfernung der Zunder- bzw. Oxidschicht durch:

- Bestimmung der Massendifferenz (je drei Proben),
- Dickenmessungen mit der Meßschraube (je eine Probe) und
- summarische chemische Bestimmung der abgelösten Eisenmenge.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Diskussion des Ausgangszustandes

Die Belegung der Probenoberfläche durch wasserlösliche Salze kann für die Probenreihe KB I, WB I und WB II als gering eingestuft werden und liegt in dem für den Anlieferungszustand ab Walzwerk üblichen Bereich. Die Probenreihe KB II zeigt eine außergewöhnlich hohe Belegung mit wasserlöslichen Salzen. Der hohe Sulfatanteil läßt auf längere Einwirkung schadstoffbelasteter Luft schließen. Chloridgehalt und pH-Wert des wäßrigen Extraktes liegen im Normalbereich für gering belastete ungereinigte Werkstoffoberflächen.

Die Oberflächenbeschaffenheit des warmgewalzten Materials entspricht dem Rostgrad A nach DIN 55 928. Die Fettbelegung mit C-Werten zwischen 500 und 1000 mg/m^2 entspricht den üblichen Erwartungen für konservierte Bleche ab Walzwerk [3].

Entfetten

Folgende Entfetter wurden verwendet:

- Alkalischer Niedrig- und Hochtemperatur-Reiniger,
- Neutralreiniger und
- Saurer Entfetter.

Die Einsatzempfehlungen der Hersteller zeigt Tabelle 5.

Die Einsatzbedingungen der Reiniger wurden so variiert, daß unabhängig vom Werkstoff und dessen Verunreinigungen im Ausgangszustand, charakteristische Reinheitsstufen (Rest-C-Belegungen) entstanden, da davon auszugehen ist, daß für einen ungestörten Ablauf des Beizvorganges und die Ausbildung einer geschlossenen Salzschrift nach dem Fluxen die Benetzungseigenschaften der Werkstückoberfläche die entscheidende Rolle spielen. Es wurde darauf orientiert, für jeden Werkstoff eine entfettete, vollständig benetzbare Oberfläche und einen schlecht entfetteten, nicht benetzbaren Zustand zu erreichen und miteinander zu vergleichen.

Die Entfettung erfolgt an jeweils drei Parallelproben in elektrisch beheizten Tauchbehältern aus Polypropylen, wobei die Behandlungsbedingungen der wäßrigen Reiniger teilweise von den Einsatzempfehlungen der Hersteller abweichen, um gezielt bestimmte Rest-C-Belegungen und Benetzbarkeitseigenschaften herzustellen. Nach dem Ent-

Tabelle 3. Oberflächenbelegung mit Kohlenstoff bzw. Kohlenstoffverbindungen (Fett)

Proben-serie	C in $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$	
	Mittelwert	$\pm s$
KB I	756	± 82
KB II	933	± 90
WB I	501	± 95
WB II	667	± 219

Tabelle 4. Bestimmung der Oxidaufgabe

Probenserie	Zunderaufgabe bzw. Rostaufgabe in g/m^2
KB I	$0,15 \pm 0,04$
KB II	$0,25 \pm 0,03$
WB I	$49,5 \pm 2,0$
WB II	$53,4 \pm 1,8$

fetten wurden die Proben entweder in einer Spritzspüle oder mit kaltem Leitungswasser 4 min im Tauchverfahren unter Frischwasserzufuhr gespült. Anschließend erfolgte eine Trocknung im Warmluftstrom. Die Benetzbarkeit mit Wasser wurde nach dem Ende des Spülvorganges geprüft. Zur Beurteilung der Reinheit wurde die Rest-C-Belegung ermittelt.

Ergebnisse

Beim Spritzspülen wurden sowohl nach einer alkalischen Entfettung mit etwa 9 $\text{mg}\cdot\text{C}/\text{m}^2$, nach einer Neutralreinigung mit 51 bis 54 $\text{mg}\cdot\text{C}/\text{m}^2$ und nach einer sauren Entfettung mit 13 bis 35 $\text{mg}\cdot\text{C}/\text{m}^2$ überwiegend akzeptable Rest-C-Belegungen gefunden.

Tabelle 5. Eingesetzte Reiniger, Einsatzbedingungen

Produkt	vom Hersteller vorgegebene Einsatzbedingungen		
	c in %	T in °C	t in min
stark alkalischer Hochtemperatur-Reiniger	1 ... 3	50 ... 75	1 ... 5
stark alkalischer Niedrigtemperatur-Reiniger	3 ... 10	bis 60	10 ... 30
Neutralreiniger	0,5 ... 2	bis 95	k. A.
saurer Entfetter	0,5 ... 2 HCL: 5 ... 8	bis 60	k. A.

c = Konzentration der Produkte in der Badlösung in Masse-%; T = Badtemperatur in °C; t = Tauchzeit in min; k. A. = in der Dokumentation des Herstellers sind keine Angaben (in min) enthalten.

Tabelle 6. Vergleich der Reinigungswirkung von Entfetter-Systemen in Abhängigkeit vom Spülverfahren

Reiniger	C-Belegung in mg/m ² (Mittelwert gerundet)				
	Tauchspülen				Spritzspülen
	Kaltband KB I	Kaltband KB II	Warmband WB I	Warmband WB II	alle Werkstoffe
alkalisch	60	60	85	135	10
neutral	130	200	110	210	50
sauer	50	75	80	165	25

Durch praxisnahes Tauchspülen in Kombination mit Tauchentfetten wurden für alle Werkstoffe unter gleichen Bedingungen nach einer alkalischen Entfettung 57 bis 136 mg C/m², nach einer Neutralreinigung 109 bis 213 mg C/m² und nach einer sauren Entfettung 52 bis 165 mg C/m² erhalten (siehe Tabelle 6).

Gegenüber dem Spritzspülen wurden durch Tauchspülen übereinstimmend wesentlich schlechter gereinigte Oberflächen erhalten. Das bedeutet, daß der Entfettungsvorgang innerhalb der eigentlichen Behandlungszeit beim Tauchentfetten noch nicht vollkommen abgeschlossen ist. Das erfolgt erst während des Spülprozesses, und besonders gut dann, wenn durch das Spülen bedingte mechanische Effekte zum Einsatz kommen.

Hinsichtlich der Benetzungsfähigkeit entfetteter Oberflächen wurde gefunden, daß bei kaltgewalzten Stählen (im

wesentlichen ohne Rost) und bei warmgewalzten (verzunderten) Stählen ein grundsätzlich anderes Benetzungsverhalten auftritt. Während Kaltband erst bei Rest-C-Belegungen < 50 mg/m², besser < 40 mg/m², mit Wasser benetzbare Oberflächen liefert, entstehen bei den untersuchten Warmbändern bereits bei < 130 mg C/m² benetzbare Zunderoberflächen. Für die weiteren experimentellen Arbeiten wurden folgende Reinheitsstufen gewählt, auf die im folgenden die Ergebnisse bezogen sind:

- E1: < 50 mg C/m² (gute Entfettung, vollständig wasserbenetzbar).
- E2: 50 bis 150 mg C/m² (schlechte Entfettung, nicht wasserbenetzbar).
- E3: > 500 mg C/m² (Ausgangszustand, nicht wasserbenetzbar).

Da beobachtet wurde, daß mit dem stark alkalischen Hochtemperaturreiniger die Rest-C-Belegung am besten im gewünschten Intervall variiert werden

kann, wurden alle Versuche hierzu mit diesem Reiniger durchgeführt.

Einfluß des Entfettens auf das Beizen

Der Einfluß des Entfettens auf das Beizen wurde für die Reinheitsstufen E1, E2 und E3 untersucht. Folgende Zustände des Beizbades wurden in die bei Raumtemperatur durchgeführten Arbeiten einbezogen:

- 15%ige HCl, 5 g/l Fe;
- 10%ige HCl, 50 g/l Fe;
- 5%ige HCl, 100 g/l Fe.

Die Untersuchungen erfolgten zu den Fragen: Beizdauer, Metallauflösung und Säureverbrauch, Inhibitorwirkung und Restkohlenstoff-Belegung nach dem Entfetten und Beizen.

Das Beizen wurde an jeweils drei vorher je nach Reinheitsstufe entfetteten Parallelproben in Tauchbehältern aus Polyvinylchlorid durchgeführt. Beim Kaltband wurde bis zu einem visuell wahrnehmbaren Metallangriff (Beizdauer 1) bzw. bis zur vollständigen Benetzbarkeit der Oberfläche (Beizdauer 2), d.h. bis zum weitgehenden Entfetten gearbeitet. Beim Warmband erfolgte das Beizen bis zum Entzundern. Zusätzlich wurde die Beizdauer darauf bezogen verdoppelt, um ein mögliches Überbeizen zu simulieren. Nach dem Beizen wurde in einer einstufigen Fließspüle mit kaltem Leitungswasser 2 min im Tauchverfahren unter Frischwasser-

Tabelle 7. Beizen des Kaltbandes mit HCl (ohne Rost, geölt) bis zum visuell wahrnehmbaren Metallangriff (Beizdauer 1) und bis zur Benetzbarkeit (Beizdauer 2)

Entfetten C-Belegung in mg/m ²	Beizen HCl c, %	Beizdauer 1 min		Beizverlust 1 g/m ²		Säurever- brauch 1 g/m ²		Beizdauer 2 h		Beizverlust 2 g/m ²		Säurever- brauch 2 g/m ²		C-Belegung mg/m ²	
		t ₁	\bar{t}_1	m ₁	\bar{m}_1	S ₁	\bar{S}_1	t ₂	\bar{t}_2	m ₂	\bar{m}_2	S ₂	\bar{S}_2	x _i	\bar{x}
		< 50 (ohne Inhibitor)	5 10 15	30 15 4	16,3	5,3 3,5 3,7	4,2	6,9 4,6 4,8	5,4						
< 50 (mit Inhibitor)	5 10 15	35 25 15	25	4,3 3,8 3,7	3,9	5,6 5,0 4,8	5,1							21,9 22,4 24,6	23,0
50-150 (ohne Inhibitor)	5 10 15	120 60 20	66,7	10,1 6,3 4,3	6,9	13,2 8,2 5,6	9,0	27 12 2,5	13,8	52,6 36,7 25,8	38,4	68,8 48,0 33,7	50,2	65,2 49,3 34,3	49,6
50-150 (mit Inhibitor)	5 10 15	120 75 50	81,7	6,7 6,6 2,9	5,4	8,8 8,6 3,8	7,1	25 23 16	21,3	56,7 54,2 25,4	45,4	74,2 70,9 33,2	59,4	41,1 41,0 27,9	36,7
> 500 (ohne Inhibitor)	5 10 15	180 60 30	90	13,2 5,5 5,2	8,0	17,3 7,2 6,8	10,4	35 27 5	22,3	97,1 82,6 34,6	71,4	127,0 108,1 45,3	93,5	52,6 33,9 19,1	35,2
> 500 (mit Inhibitor)	5 10 15	180 75 52	102	7,7 4,9 2,5	5,0	10,1 6,4 3,3	6,6	36 23 17	25,3	55,9 52,1 25,9	44,6	73,1 68,1 33,9	58,4	42,9 38,6 29,0	36,8

Tabelle 8. Beizen des Warmbandes mit HCl, Zunderauflage $m_o = 53,4 \text{ g/m}^2$. $l =$ Mehrverbrauch durch Inhibitoren. + = ja; - = nein

Entfetten C-Belegung in mg/m ²	Beizen HCl c, %	Beizdauer min		Beizverlust g/m ²		Metallverlust $m - m_o$, g/m ²		Säureverbrauch HCl g/m ²			C-Belegung mg/m ²		Benetz- barkeit
		t_1	t	m_1	\bar{m}	x_1	\bar{x}	s_1	\bar{s}	l	x_1	\bar{x}	
< 50 (ohne Inhibitor)	5	30		61,3		7,9		60,8			60,6		+
	10	25	25	55,9	59,4	2,5	6,0	53,8	58,3		45,1	52,1	+
	15	20		60,9		7,5		60,3			50,6		+
< 50 (mit Inhibitor)	5	195		66,6		13,2		67,8			36,9		+
	10	145	145	76,4	67,7	23,0	14,3	80,6	69,3	11,0	54,6	42,6	+
	15	95		60,2		6,8		59,4			36,4		+
50-150 (ohne Inhibitor)	5	23		50,7		0		50,5			67,5		+
	10	15	16	54,6	54,1	1,2	1,6	52,1	52,6		63,6	63,7	+
	15	10		57,0		3,6		55,2			60,1		+
50-150 (mit Inhibitor)	5	165		65,5		12,1		66,3			122,1		z.T. +
	10	83	99	64,6	61,9	11,2	8,5	65,1	61,5	8,9	91,0	86,4	z.T. +
	15	50		55,5		2,1		53,2			46,2		z.T. +
> 500 (ohne Inhibitor)	5	23		53,5		0,1		50,6			58,8		z.T. +
	10	13	16	57,6	54,3	4,2	1,4	56,0	52,4		31,7	40,5	+
	15	13		51,8		0		50,5			30,9		z.T. +
> 500 (mit Inhibitor)	5	133		61,5		8,1		61,1			57,8		z.T. +
	10	88	92	68,2	64,3	14,8	10,9	69,9	64,7	12,3	58,8	81,7	z.T. +
	15	55		63,1		9,7		63,2			128,4		-

zufluß gespült. Getrocknet wurde im Warmluftstrom.

Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und 8 zusammengefaßt wiedergegeben. Im einzelnen ergeben sich folgende verbale Aussagen:

Beizdauer

Bei Kaltband wird eine Verlängerung der Beizdauer mit steigender C-Belegung nach dem Entfetten gefunden. Die durchschnittliche Beizdauer 1 (visuell wahrnehmbarer Metallangriff) erhöht sich für die Reinheitsstufen E1, E2 und E3 von etwa 10 bis 15 min auf 65 min bzw. 90 min. Die durchschnittliche Beizdauer 2 (benetzbare Oberfläche nach dem Beizen) steigt ohne Inhibitor für die Reinheitsstufen E1, E2 und E3 von etwa 15 bis 20 min auf sogar 14 h bzw. 22 h.

In inhibierten Beizlösungen erhöht sich die Beizdauer von etwa 25 min (E1) auf 25 h (E3). Mit zunehmender HCl-Konzentration wird unabhängig von der C-Belegung oder einem Inhibitor-einsatz eine spürbare Veränderung der Beizezeit gefunden. Bei verزندertem Warmband ist die Beizdauer für alle Reinheitsstufen gleich. In inhibierten Beizlösungen verlängert sich die Beizdauer unabhängig von der C-Belegung. In inhibitorfreien Lösungen ist die Beizdauer für alle HCl-Konzentrationen

gleich. Mit Inhibitor fällt die Beizdauer spürbar mit zunehmendem HCl-Gehalt.

Metallauflösung und Säureverbrauch

Für das Kaltband steigt der mittlere Säureverbrauch ohne Inhibitor mit der C-Belegung für die Beizdauer 1 von etwa 5 g/m² auf 10 g/m² HCl und für die Beizdauer 2 von etwa 50 g/m² auf 90 g/m² HCl. In inhibierten Beizlösungen fällt der Säureverbrauch mit steigender C-Belegung. Eine Erhöhung der HCl-Konzentration bewirkt unabhängig von Inhibitor-einsatz und C-Belegung eine Reduzierung des Säureverbrauches.

Tabelle 9. Einfluß der Beizdauer (Beize: 10%ige HCl) auf Beizverlust, Säureverbrauch, C-Belegung und Wasserbenetzbarkeit

Kaltband							
C-Belegung mg/m ² nach dem Entfetten	Beizdauer min			Beizverlust g/m ²	Säure- verbrauch g/m ²	C-Belegung mg/m ²	Benetz- barkeit
	t_1	t_2	t_3				
< 50	10			3,2	4,2	4,5	+
		30		4,8	6,3	12,1	+
			60	6,9	9,0	9,1	+
> 500	30			2,6	3,4	51,7	-
		60		5,6	7,3	47,2	-
			120	8,6	11,2	39,5	-
Warmband							
< 50	25			55,9	56,7	45,1	+
		50		60,1	62,2	38,7	+
> 500	13			57,6	58,9	31,7	+
		40		63,5	66,6	15,7	+

Beim Warmband ist der Säureverbrauch für alle C-Belegungen und HCl-Konzentrationen gleich. In inhibierten Beizlösungen wird der Säureverbrauch einheitlich um etwa 20 % erhöht. Die Verlängerung der Beizdauer führt bei Kaltband zu einer deutlichen Erhöhung des Säureverbrauches, beim Warmband dagegen bleibt der Säureverbrauch relativ gleich (Tabelle 9).

Restkohlenstoff-Belegung nach dem Beizen

An Kaltband wurden C-Belegungen zwischen etwa 20 und 65 mg/m² bei vollständiger Benetzbarkeit gefunden. In 5%iger Salzsäure besteht eine Ten-

Tabelle 10. Flußmittel-Belegung, Kaltband

C-Belegung nach Entfetten	Beizen HCl	Flußmittel	Beizdauer	C-Belegung nach Beizen	Benetzbarkeit	Flußmittel-Belegung g/m ²		Flußmittel-Belegung, %			
								A 100	A 200	A 400	B 160
mg/m ²	c. %	g/l	min	mg/m ²		F	F	g/l	g/l	g/l	g/l
< 50	-	A	-	26,6	+	4,2			91,3		
50-150	-	200	-	84,7	-	1,6	2,2		34,8		
> 500	-		-	756	-	0,9			19,6		
< 50	5	A		12,5	+	4,3			93,5		
	10	200	5	12,1	+	4,3	4,3		93,5		
	15			10,1	+	4,4			95,6		
50-150	5	A		44,4	-	2,6			56,5		
	10	200	10	60,7	-	4,6	3,8		100,0		
	15			60,3	-	4,2			91,3		
> 500	5	A		55,0	-	1,6			34,8		
	10	200	30	62,2	-	3,0	2,0		65,2		
	15			66,7	-	1,5			32,6		
< 50	-	A		26,6	+	7,7				100,00	
> 500	-	400	-	756	-	2,8	5,2			36,4	
< 50	10		5	12,1	+	7,3	5,8			94,8	
> 500	10		30	62,2	-	4,3				55,8	
< 50	-	A		26,6	+	1,6	1,0	84,2			
> 500	-	100	-	756	-	0,4		21,0			
< 50	10		5	12,1	+	1,9	1,4	100,0			
> 500	10		30	62,2	-	1,0		52,6			
< 50	-	B		26,6	+	3,0	1,8				96,8
> 500	-	160	-	756	-	0,6					19,3
< 50	10		5	12,1	+	3,1	2,0				100,0
> 500	10		30	62,2	-	1,0					32,2

denz zu erhöhten Werten. Die bei langen Beizzeiten (Beizdauer 2) beobachteten C-Belegungen treten für die Reinheitsstufe E3 bereits nach 120 min Beizzeit auf, ohne daß vollständige Benetzbarkeit erreicht wird. Daraus läßt sich ableiten, daß nach dem Beizen die Benetzbarkeit nicht wie nach dem Entfetten unmittelbar an die Rest-C-Belegung gekoppelt ist, sondern wesentlich später auftritt als die C-Belegung durch das Beizen gesenkt wird. Offensichtlich sind dafür beim Beizen auftretende Deckschichtbildungen verantwortlich (Beizbast).

Für Warmband entstanden C-Belegungen zwischen 30 und 130 mg/m². Von der Reinheitsstufe E1 (50 mg/m²) zu E3 (500 mg C/m²) nach dem Entfetten nimmt auch nach dem Beizen die Neigung zur Bildung schlechter benetzbarer Oberflächen zu.

Flußmittel-Behandlung

Die Untersuchungen erfolgten an verschiedenen Flußmitteltypen mit abgestufter Konzentration:

- Flußmittel A: ZnCl₂/NH₄Cl. Konzentration: 100 g/l, theoretisches Minimum; 200 g/l, Minimum für Bleche bis zur Reinheitsstufe E1 (< 50 mg C/m²) auf über 4 g/m² erhöht werden konnte. Eine Abhängigkeit der Flußmittel-Belegung von der HCl-Konzentration der Beize trat nicht auf.
- Flußmittel B: raucharm: ZnCl₂ mit abgesenktem NH₄Cl-Gehalt. Konzentration: 160 g/l, Minimum nach Herstellerangaben.

Die Entfettung wurde mit alkalischen Reinigern in den Reinheitsstufen E1, E2 und dem Ausgangszustand E3 variiert. Das Beizen erfolgte mit Salzsäure in den Konzentrationen 5, 10 und 15 % bzw. 5, 50 und 100 g/l Eisen bei Raumtemperatur. Die Flußmittelbelegung wurde durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen der abgelösten Flußmittelmengen bestimmt.

Ergebnisse

Die Tabellen 10 und 11 zeigen die Ergebnisse zur Flußmittel-Belegung von Kaltband und Warmband. Für das Kaltband wurde bei einer Flußmittel-Konzentration von 200 g/l im Ausgangszu-

stand eine Belegung von ca. 1 g/m² gefunden, die durch Entfetten und Beizen bis zur Reinheitsstufe E1 (< 50 mg C/m²) auf über 4 g/m² erhöht werden konnte. Eine Abhängigkeit der Flußmittel-Belegung von der HCl-Konzentration der Beize trat nicht auf.

In Abhängigkeit von der Konzentration des Flußmittels A ergab sich bei einer Konzentration von 100 g/l eine durchschnittliche Belegung von 1,4 g/m², die bei 400 g/l Gesamtsalz auf fast 6 g/m² gesteigert werden konnte. Ohne Entfetten und Beizen fiel die Flußmittel-Belegung für Konzentrationen von 100, 200 und 400 g/l gegenüber dem Maximalwert auf 20 bis 36 % ab. Die Verhältnisse beim raucharmen Flußmittel B liegen ähnlich.

Am Warmband konnte weder eine dominierende Abhängigkeit der Flußmittel-Belegung von der Intensität des Entfettens noch von der HCl-Konzentration des Beizbades festgestellt werden. Die Flußmittel-Belegung wird vor allem von der Salzkonzentration des Fluxbades beeinflusst. Allerdings steigert ein Beizen nach dem Entfetten prinzipiell die Flußmittel-Belegung.

Tabelle 11. Flußmittel-Belegung, Warmband

C-Belegung nach Entfetten	Beizen HCl	Flußmittel	Beizdauer	C-Belegung nach Beizen	Benetzbarkeit	Flußmittel Belegung g/m ²		Flußmittel-Belegung, %			
								A 100	A 200	A 400	B 160
mg/m ²	c. %	g/l	min	mg/m ²		F	F̄	g/l	g/l	g/l	g/l
< 50	-	A	-	47,4	+	3,8			58,5		
50-150	-	200	-	91,0	+	3,8	3,8		58,5		
> 500	-		-	501	z.T. +	3,8			58,5		
< 50	5	A	30	18,3	+	4,8			73,8		
	10	200	33	33,0	+	4,7	4,6		72,3		
	15		28	20,2	+	4,2			64,6		
50-150	5	A	30	37,6	+	4,4			67,7		
	10	200	30	21,3	+	6,5	5,6		100,0		
	15		30	18,3	+	5,8			89,2		
> 500	5	A	35	30,6	+	5,6			86,1		
	10	200	30	11,5	+	5,2	5,5		80,0		
	15		33	2,2	+	5,8			89,2		
< 50	-	A	-	47,4	+	8,7	7,9			77,0	
> 500	-	400	-	501	z.T. +	7,1				62,8	
< 50	10		28	33,0	+	11,3				100,0	
> 500	10		30	11,5	+	10,3	10,8			91,1	
< 50	-	A	-	47,4	+	2,4	2,1	88,9			
> 500	-	100	-	501	z.T. +	1,8		66,7			
< 50	10		25	33,0	+	2,3	2,5	85,2			
> 500	10		33	11,5	+	2,7		100,0			
< 50	-	B	-	47,4	+	2,5	3,3				59,5
> 500	-	160	-	501	z.T. +	4,2					100,0
< 50	10		23	33,0	+	3,6	3,4				85,7
> 500	10		28	11,5	+	3,3					87,6

Technikumsversuche

In mehreren Versuchsserien wurden Proben in einem Technikum feuerverzinkt. Aufeinander aufbauend wurden verschiedene Parameter der Oberflächenvorbereitung variiert. Dabei stand eine Minimierung einzelner Vorbereitungsschritte im Mittelpunkt, um Auswirkungen auf die Ausbildung der Zinkschicht und das Entstehen von Verzinkungsfehlern zu studieren.

- Reinheitsstufen:
- E1: < 50 mg C/m² (benetzbar); E2: < 50 bis 150 mg C/m² (nicht benetzbar); E3: 500 mg C/m² (Ausgangszustand, nicht benetzbar).
- Beizen:

Tabelle 12. Analyse der Zinkschmelze

Element	Gehalt, %
Al	0,0001
Pb	1,03
Fe	0,028
Sn	0,027
Cu	0,013
Cd	0,010

- t₁: verkürzte Beizdauer; t₂: normale Beizdauer bis zur Benetzbarkeit von Kaltband bzw. bis zum Entzundern von Warmband; t₃: verlängerte Beizdauer.

- Flußmittel:
- Flußmittel A: Basis ZnCl₂/NH₄Cl; Konzentration 100, 200, 400 g/l; Flußmittel B: raucharm, Konzentration 160 g/l.

Das Verzinken erfolgte bei einer Temperatur der Zinkschmelze von 450°C und einer Tauchdauer von 1 min. Die Analysedaten der Zinkschmelze in beiden Versuchsserien zeigt Tabelle 12.

Die Abkochdauer wird ausschließlich von der Flußmittel-Belegung beeinflusst. An Kaltband wird die höchste Abkochdauer in der Reinigungsstufe < 50 mg C/m² (benetzbar) gefunden, sie steigt mit der Flußmittelkonzentration. Warmband zeigt statistisch verteilte Abkochzeiten. Die Resultate korrelieren mit der Flußmittel-Belegung.

Ergebnisse

Wertet man die erhaltenen Untersuchungen hinsichtlich der Verzink-

kungsfähigkeit aus, so ergeben sich für die untersuchten Kalt- und Warmbänder verschiedene Aussagen.

Kaltband

Bei Kaltband bestimmt im wesentlichen die Rest-C-Belegung die Verzinkungsfähigkeit. Einwandfrei wasserbenetzbare Kaltbandoberflächen (Rest-C-Belegung < 50 mg/m²) lassen sich in der Regel unabhängig von den angewendeten Vorbereitungsverfahren auch einwandfrei verzinken. Mit schlechter werdender Wasserbenetzbarkeit, d.h. mit steigender C-Belegung, treten immer häufiger Fehlverzinkungen (unverzinkte Stellen) auf.

Durch entsprechendes Beizen kann eine nicht genügend entfettete Oberfläche in der Regel so gereinigt werden, daß sie ausreichend wasserbenetzbar wird und einwandfrei verzinkt werden kann. Dabei ist die Säurekonzentration von wesentlich größerer Wirkung als die Beizdauer. Insgesamt gesehen dominiert bei der Vorbereitung zum Feuerverzinken also der Verfahrensschritt

des Beizens. Unabhängig davon führt aber ungenügendes Entfetten zu einer starken Verlängerung der Beizdauer, so daß aus dieser Sicht das Entfetten ein unverzichtbarer Verfahrensschritt jeder Vorbereitung ist.

Besser gereinigte Oberflächen weisen nach dem Fluxen auch eine höhere Flußmittelbelegung auf, so daß sie auch aus diesem Grund besser verzinken. Die Salzkonzentration im Flußmittelbad kann mit sinkendem C-Gehalt der zu verzinkenden Oberflächen gesenkt werden, um zu gleichen Oberflächenbelegungen an Flußmittel zu kommen.

Warmband

Bei Warmband ist der dominierende Einflußfaktor die Entfernung des Zun-

ders, der unabhängig von der Entfettung durch Beizen vollständig beseitigt werden muß. Durch anhaftenden Zunder bedingte Verzinkungsfehler können auch durch Erhöhung der Flußmittelkonzentration nicht ausgeglichen werden.

(Gefördert mit Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft im Rahmen des AIF-Themas 288 D)

Literatur

- 1 Stieglitz, U.; Schulz, W.-D.: Stahl. Düsseldorf, in Vorbereitung
- 2 Analytische Methoden zur Bestimmung von Restverunreinigungen auf Eisenoberflächen/Bearb.: D. Meyer und J. Sommer - Dresden: Institut für Korrosionsschutz, 1993, (IKS-Empfehlung; 5-93)
- 3 Greßmann, K.; Sommer, J.: Neue Hütte, Leipzig, 36 (1991) 10, S. 385 ff.

Die Autoren dieses Beitrags

Dipl.-Chem. Ulrich Stieglitz, Jahrgang 1951, studierte Chemie an der Martin-Luther-Universität in Halle/Saale und Korrosion und Korrosionsschutz an der TU Dresden. Er arbeitete als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Chemiekombinat Bitterfeld und ist jetzt wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Korrosionsschutz in Dresden.

Dr. rer. nat. Wolf-Dieter Schulz, Jahrgang 1941, studierte Chemie an der TU Dresden; Promotion an der Humboldt-Universität Berlin im Bereich Katalyse. Er arbeitete als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Zentrale für Korrosionsschutz in Dresden, erst als Abteilungsleiter und jetzt als Geschäftsführer des Institutes für Korrosionsschutz in Dresden. (15409)

Bericht Nr. 125
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.