

W. Katzung, R. Rittig
Institut für Stahlbau Leipzig GmbH

Abhängigkeit der Zinkaschebildung und der Zinkauflage beim Feuerverzinken von den Prozeßparametern der Vorbehandlung

Sonderdruck aus der Fachzeitschrift „Metall“, 52. Jahrgang Nr. 5/1998

Bericht Nr. 140
des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V.
GAV-Nr. FB 8



verzinken nach DIN 50976, die Art, der Konzentration, dem pH-Wert und dem pH-Wert des Flußmittels erheblich beeinflusst. Im Ergebnis geführter Versuche mit $ZnCl_2$, H_4Cl - und $ZnCl_2 / NH_4Cl$ /Alkalichlorid-Flußmitteln abgestufter Salzkonzentration, Fe^{2+} -Konzentration und pH 1,7 bzw. 4, wurde festgestellt:

– Zinkascheanfall und Zinkverbrauch sind für alle Fe^{2+} -freien Flußmittel in der Konzentration 300 bis 500 g/l unabhängig vom pH-Wert am geringsten.

– In Fe^{2+} -freien Flußmittellösungen mit pH 4,5 sinkt der Zinkascheanfall mit steigender Flußmittelkonzentration; optimale Werte hinsichtlich Zinkascheanfall und Zinkverbrauch werden mit Flußmitteln, deren Salzkonzentration bei 400 bis 500 g/l liegen, erreicht.

– Für Flußmittellösungen mit einer Salzkonzentration von 300 g/l und Fe^{2+} -Gehalt bis zu 20 g/l werden hinsichtlich Ascheanfall vergleichbar gute Ergebnisse wie in Fe^{2+} -freien Flußmitteln gefunden, der Zinkverbrauch ist jedoch um ca. 5 % höher. Ascheanfall und Zinkverbrauch steigen mit zunehmender Salzkonzentration.

– Flußmittel mit hohem Fe^{2+} -Gehalt (60 bzw. 100 g/l) erhöhen den Ascheanfall auf das 1,5 bis 2,5fache ggü. Fe^{2+} -freien Flußmitteln. Der Zinkverbrauch ist um 10 bis 17 % höher.

Die weitaus schlechtesten Ergebnisse wurden mit „raucharmen“ Flußmitteln erhalten. Der Ascheanfall erhöht sich auf das 3 bis 5fache ggü. $ZnCl_2 / NH_4Cl$ -Flußmitteln, der Zinkverbrauch ist um ca. 12 % höher.

Optimal im Sinne der Qualitätssicherung und Wirtschaftlichkeit sind Flußmittel auf Basis $ZnCl_2 / NH_4Cl$ im pH-Bereich ~ 4. Der Fe^{2+} -Gehalt sollte so niedrig wie in der Praxis möglich gehalten werden, grundsätzlich aber < 20 g/l betragen.

Abhängigkeit von den Prozeßparametern der Vorbehandlung:

Zinkaschebildung und Zinkverbrauch beim Feuerverzinken

W. Katzung*, R. Rittig*

Beim Verzinken nach DIN 50976 sind zum einwandfreien Ablauf der Verzinkungsreaktion – bestehend aus Legierungsbildung und ggf. Aufbau einer Reinzinkschicht – Flußmittel notwendig. Unabhängig von der angewendeten Technologie haben diese letztlich die Aufgabe, das in der Regel entfettete, mindestens aber gebeizte Verzinkungsgut zu aktivieren, d. h. die abschließende Feinbeize unmittelbar vor dem Eintauchen in die Zinkschmelze vorzunehmen. Aus diesem Grunde kommt der Flußmittelbehandlung eine entscheidende Bedeutung zu.

In der Bundesrepublik Deutschland haben sich, insbesondere auch beeinflusst von der Tatsache, daß Feuerverzinkungskessel überwiegend eingehaust sind, Flußmittel auf Basis von $ZnCl_2 / NH_4Cl$ -Salzgemischen weitgehend durchgesetzt. Aber auch sogenannte raucharme Flußmittel, bei denen ein Anteil NH_4Cl durch Alkalichloride – vorwiegend KCl – ersetzt wird, werden angewendet. Beim Vergleich von Verzinkereibetrieben kann man feststellen, daß bei Verwendung dieser Flußmittel höchst unterschiedlich verfahren wird. Das betrifft vor allem

- Verhältnis $ZnCl_2 / NH_4Cl$
- Salzgehalt in der Flußmittellösung (200 bis 500 g/l)
- Eisenionenkonzentration im Flußmittel (< 5 ... 70 g/l)
- pH-Wert der Flußmittellösung (4 ... 5 bis < 1)
- Trocknungsbedingungen der gefluxten Teile

sowie z. T. große Unterschiede in den vorgeschalteten Vorbehandlungsstufen Entfetten und Spülen.

Der Einfluß des Entfettens auf den Beizvorgang und die Benetzungsfähigkeit der zu verzinkenden Teile mit Flußmittellösung [1] sowie der Einfluß der Fe -Ionenkonzentration im Flußmittel auf die Ei-

senbilanz beim Feuerverzinken [2] wurde in jüngster Zeit systematisch untersucht. Die Folgen des unterschiedlichen Herangehens beim Fluxen auf die Zinkaschebildung, den Zinkverbrauch und die Qualität der Zinküberzüge sind nur unzureichend bekannt und letztendlich Ursache für die stark differierende Verfahrensweise in den Verzinkereibetrieben.

Flußmittel sind so konzipiert, daß sie auf einer weitestgehend entfetteten und gebeizten Metalloberfläche die Fähigkeit haben, die Metalloberfläche unmittelbar vor dem Feuerverzinkungsvorgang so zu aktivieren, damit sie ungehindert mit der Zinkschmelze reagieren kann. Die nach dem Beizen durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff gebildeten oxidischen Verunreinigungen auf der Werkstückoberfläche werden auf diese Weise so umgewandelt, daß sie Bestandteil des Flußmittels werden. Gleichzeitig müssen die Flußmittel in der Lage sein, das immer auf der Zinkschmelze vorhandene Zinkoxid aufzunehmen, so daß auch seitens der Zinkschmelze eine einwandfreie Benetzung der Metalloberfläche des zu verzinkenden Bauteiles innerhalb weniger Sekunden möglich ist.

Das Flußmittel muß weiterhin gewisse mechanische Aufgaben erfüllen. Diese bestehen im Verdrängen und Dispergieren anhaftender Feststoffteilchen. Um all diese Aufgaben erfüllen zu können, müssen Flußmittel allgemein folgende Eigenschaften haben:

- In wäßriger Lösung neutral und im Fluß sauer sein, um an der richtigen Stelle im technologischen Prozeß Oxide lösen zu können
- Niedriger Schmelzpunkt, niedrige Viskosität und spezifische Masse, um ein gutes Dispergieren und Abkochen zu ermöglichen
- Eigenschaftskonstanz in einem großen Konzentrations- und Temperaturbe-

*) Dr. rer. nat. Werner Katzung, Dip.-Ing. (FH) Renate Rittig, Institut für Stahlbau Leipzig GmbH, Arno-Nitzsche-Str. 45, 04277 Leipzig

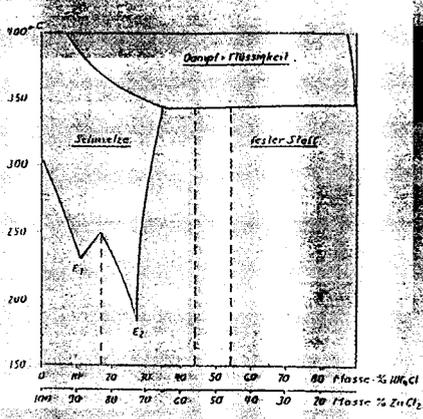


Abb. 1: Das binäre System $ZnCl_2/NH_4Cl$ (nach Hachmeister)

reich, um allen möglichen Fällen während des Feuerverzinkens gerecht werden zu können

- Einfache Handhabung und problemlose analytische Kontrolle
- Niedriger Preis

Die Flußmittelanwendung für das Feuerverzinken von Eisenwerkstoffen konzentriert sich aus diesen Gründen heutzutage im wesentlichen auf die Anwendung von Salzgemischen auf Basis $ZnCl_2/NH_4Cl$, überwiegend $ZnCl_2 \times 2 NH_4Cl$. Flußmittel auf Basis $ZnCl_2$ /Alkalichlorid/ NH_4Cl , sogenannte raucharme Flußmittel, befinden sich ebenfalls in der Anwendung, spielen aber bei weitem nicht die Rolle wie o. g. Typen.

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Mehrstoffsystems $ZnCl_2/NH_4Cl$ wurden bereits 1919 von Hachmeister [3] untersucht und ein Zustandsdiagramm (Abb. 1) abgeleitet. Danach erniedrigt sich der Schmelzpunkt des $ZnCl_2$ - der bis heute einzigsten Basissubstanz jedweden Flußmittels für Feuerverzinkung ganz allgemein - von ca. 280 °C bei NH_4Cl -Zugabe auf etwa 230 °C bei 11 ... 13 Masse-% NH_4Cl , der Erstarrungstemperatur des s. g. ersten Eutektikums E_1 . Ein weiteres Eutektikum E_2 mit einem Schmelzpunkt von ca. 180 °C liegt bei 26 ... 27 Masse-% NH_4Cl .

Salzgemische des Eutektikum E_1 zeigen eine besonders gute Benetzungsfähigkeit im Fluß auf Grund ihrer geringen Viskosität. Bei Salzgemischen des Eutektikum E_2 ist besonders die leichte Kristallwasserabgabe hervorzuheben, wodurch diese Flußmittel relativ unempfindlich gegenüber einem Unterschreiten der Trocknungstemperatur sind. Die Beizwirkung nimmt von E_1 zu E_2 zu, da der NH_4Cl -Anteil steigt. In der Praxis sind beide Salzgemische im Einsatz, aber überwiegend

Salzgemische mit einem höheren Anteil an NH_4Cl , die dann in etwa dem Doppelsalz $ZnCl_2 \cdot 2 NH_4Cl$ bzw. Tripelsalz $ZnCl_2 \cdot 3 NH_4Cl$ entsprechen und NH_4Cl -Gehalte bis zu knapp 45 Masse-% aufweisen.

Die Beizwirkung von $ZnCl_2/NH_4Cl$ -Salzgemisch beruht auf zwei Effekten [4]:

Zunächst bilden sich auf den gefluxten Teilen infolge Aufkonzentration komplexe Hydroxozinksäuren, in etwa der Struktur $H_2 [Zn (OH)_2 Cl_2]$, die außerordentlich starke Säuren darstellen und die bis ca. 200 °C - also z. B. während des Trocknungsprozesses - ausschließlich die Beizwirkung als sogenannte 1. Beizstufe sichern.

Oberhalb 200 °C überwiegt der Angriff von HCl , die aus der thermischen Zersetzung von NH_4Cl bzw. dem bei höheren Temperaturen sich aus $ZnCl_2$ und NH_4Cl bildenden Doppelsalz $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ entsteht. Diese 2. Beizstufe ist verantwortlich für die problemlose Anwendung NH_4Cl -haltiger Flußmittel. Die Auflösung von Zinkascheresten auf der Zinkschmelze erfolgt nach gleichem Mechanismus. Wichtig für das gute Funktionieren des Flußmittels sind

- Verhältnis $ZnCl_2 / NH_4Cl$
- Salzkonzentration in der Flußmittellösung.

Viele Autoren haben sich mit dieser Fragestellung beschäftigt und insbesondere das physikalische und chemische Verhalten der Einzelkomponenten bzw. das unterschiedlicher Salzgemische bei den Bedingungen des Feuerverzinkungsprozesses näher untersucht [4, 5, 6, 7, 8, 9]. Damit sind im wesentlichen für gegebene $ZnCl_2/NH_4Cl$ -Zusammensetzungen die Wirkungsweise und die Reaktionsmechanismen für Flußmittel ggü. Eisenwerkstoffen bzw. der Zinkschmelze bekannt.

Bezüglich optimaler Salzkonzentration des Flußmittels liegen gesicherte Aussagen insofern nicht vor, weil die Sorgfalt bei den dem Fluxen vorgelagerten Prozeßstufen (Entfettung, Beizen) darauf erheblich Einfluß nimmt und somit z.B. 100 g/l optimal sein können oder auch 400 g/l nicht den gewünschten Effekt zeigen. In den Verzinkereibetrieben werden Flußmittellösungen überwiegend mit ca. 400 g/l Salzgehalt angewendet. Als Zinkaschen werden die beim Stückgutverzinken entstehenden festen Oxidationsprodukte verstanden, die spezifisch leichter als Zink sind und auf der Zinkschmelze aufschwimmen.

Lorber [10] untersuchte diese Zinkaschen und stellte fest, daß ihre chemische Zusammensetzung in weiten Grenzen schwankt. Z. B. liegt der Gehalt an Blei

dependence on par
ent in hot dip galvanizing

formation of zinc ash and zinc consumption are decisive influenced on kind of flux solution in hot dip galvanizing. In result of tests with flux solutions of basis $ZnCl_2 / NH_4Cl$ and $ZnCl_2 / NH_4Cl / Alkali$ chlorid with different concentration of salt, Fe^{2+} and pH 1,7 and 4,5 it could be stated:

- Zinc ash formation and zinc consumption are lowest in flux solutions which are Fe^{2+} -free. This fact is independent of pH.
- Formation of zinc ash is reduced with increased flux concentration; optimal results regarding formation of zinc ash and zinc consumption are received, when the salt concentration in the flux solution is 400 to 500 g/l

- Comparable good results regarding formation of zinc ash are also received in flux solution with salt concentration 300 g/l und Fe^{2+} -content up to 20 g/l, however the zinc consumption is about 5 % higher. Increased salt concentration lead to higher ash formation and zinc consumption.

- Flux solutions with high Fe^{2+} -content (60, 100 g/l) increase ash formation by 1,5 to 2,5 times compared with Fe^{2+} -free flux solutions.

The zinc consumption is higher about 10 to 17 %.

- The badest results were received with "fume poor" flux solutions.

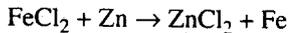
Ash formation in comparison with $ZnCl_2 / NH_4Cl$ -flux solutions increase by 3 to 5 times, the zinc consumption is higher about 12 %.

Optimal regarding quality and economic efficiency is the use of $ZnCl_2 / NH_4Cl$ -flux solutions in the range of pH 4.

The Fe^{2+} -content should be low at practical possible, generally lower than 20 g/l.

zwischen 1,5 und 21 % der an Chlorid zwischen 0,04 und 1,36 % und der von Eisen zwischen 0,10 und 20 %. Cephaneigil [11] gibt an, daß zwischen 70 und 90 % des Flußmittels Bestandteil der Zinkasche werden. Daraus ist ableitbar, daß durch Optimierung des Salzgehaltes die Zinkaschebildung verringert werden kann. Die aus der Reaktion des Flußmittels mit der Eisenoberfläche bzw. der Zinkschmelze entstehenden Produkte und ihr Anteil an der Zinkaschebildung werden nicht betrachtet.

Verschiedene Autoren haben sich im Zusammenhang mit der Eisenbilanz beim Feuerverzinken mit dem Einfluß der Fe-Ionenkonzentration des Flußmittels auf die Hartzinkbildung beschäftigt [2, 12, 13, 14, 15]. Über den direkten bzw. indirekten Einfluß der Fe-Ionenkonzentration im Flußmittel auf die Zinkaschebildung, wie z. B.



wird nicht berichtet. Weitere Parameter, die nach Literaturangaben die Zinkaschebildung nachhaltig beeinflussen, sind die Temperatur [10], der Kesselwerkstoff [16], der Durchsatz [17, 18], die Zinkschmelzeoberfläche / durchgesetzte Oberfläche Eisenwerkstoffe [16] sowie nach [7] die Kombination aller dieser Parameter mit überwiegender Bedeutung des Flußmittels sowie örtliche und lokale Besonderheiten der jeweiligen Feuerverzinkerei (Beheizung, Anordnung der einzelnen Verfahrensschritte).

Die oben angeführten Quellen berücksichtigen jedoch nur ungenügend Fragen der Technologie sowie betriebsspezifische Einzelheiten, die aber in der Praxis die Ursache dafür sind, daß z. B. der Zinkascheanfall in den einzelnen Feuerverzinkereien zwischen 5 und 25 kg/t Verzinkungsgut schwankt und auch der Einfluß auf die Qualität der feuerverzinkten Schicht sehr unterschiedlich gesehen wird. Nach [1] spielt auch der Entfettungsgrad und Zustand der Oberfläche nach dem Beizen eine außerordentlich bedeutende – bisher aber vernachlässigte Rolle für die Wirkung von Flußmitteln in allen Belangen. So ist z. B. die Flußmittelbelegung auf nicht vollständig entfetteten und schlecht gebeizten Teilen um bis zu 80 % niedriger als auf genügend entfetteten, d. h. einwandfrei wasserbenetzbaren Teilen. Im Ergebnis der Auswertung der Literatur zum Stand der Technik und einer Umfrage bei 15 Verzinkereibetrieben ist festzustellen, daß bei den Vorbehandlungsstufen im Verzinkungsprozeß sehr unterschiedlich verfahren wird. Die Ursache dafür ist, daß quantitative Zusammenhänge zwischen den Prozeßparametern und der Zinkaschebildung nicht ausreichend bekannt sind.

Wir untersuchten im Rahmen eines Forschungsvorhabens, das von der Arbeitsge-

meinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) Köln finanziell unterstützt wurde, die Abhängigkeit der Zinkaschebildung und des Zinkverbrauchs von

- Salzgehalt der Flußmittellösung (200/300/400/500 g/l für $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ = 60 : 40) (300/400 g/l für $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$)
- Eisenionenkonzentration der Flußmittellösung
- pH-Wert der Flußmittellösung
- Trocknungsgrad der zu verzinkenden Teile (getrocknet, angetrocknet, naß) in einer Technikumsanlage.

Der Einfluß des Flußmittelzusatzes HA – 85 W (Harnstoff) auf die Reduzierung der Zinkaschebildung wurde bei ausgewählten Versuchsparametern ermittelt. Zur statistischen Absicherung der Praxisrelevanz der erhaltenen Ergebnisse wurden mit gleichen Parametern Betriebsversuche durchgeführt.

1 Versuchsdurchführung und -bedingungen

Die Verzinkung wurde im Verzinkungstechnikum in einem elektrischen widerstandsbeheizten Stahlkessel mit einem Fassungsvermögen von 800 kg Zink und 100 kg Blei durchgeführt. Der Tauchvorgang erfolgte mit einem die Eintauch- und Ausziehgesewindigkeit regelbaren Seilzug. Die Eintauch- und Auszugs-gesewindigkeit betrug 0,75 m/min. Die Vorbehandlung fand in Behältern mit 300 l Fassungsvermögen statt.

Die Einrichtung des Verzinkungstechnikums entspricht den Gegebenheiten einer Verzinkerei im verkleinerten Maßstab. Für die Versuche wurden Gitterrost-Abschnitte der Abmessung 500 x 400 mm aus kaltgewalztem Stahl verwendet. Zur statistischen Absicherung wurden pro Versuch ca. 20 m² Oberfläche durchgesetzt. Die Vorbehandlung des Stückgutes erfolgte in einem Beizentfetter und anschließend in einer Beizlösung

- HCl-Gehalt: 10 ... 15 %
- Fe-Gehalt: ca. 15 g/l
- Temperatur: 20 ... 30 °C

Das Fluxen wurde 1 min in Flußmittellösung bei Salz- und Eisenkonzentration gemäß Tabelle 1 durchgeführt. Als Flußmittelsatz wurde Tegoflux 60 ($\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$) und Tegoflux 69 S verwendet. Die Einstellung des Eisengehalts erfolgte durch Zugabe von $\text{FeCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, techn. Die Gitterrost-Abschnitte wurden zuerst 2,5 min luftgetrocknet (sie tropften nicht mehr) und anschließend entsprechend Tabelle 1 getrocknet. Die Zinkschmelze war bei allen Temperaturen eisen- und bleigesättigt und hatte einen Alu-

Tabelle 1: Zusammensetzung der Flußmittellösung sowie Trockenbedingungen

Versuch Nr.	Flußmittelsatz	Flußmittel			Temp. °C	Trockenbedingungen	
		pH-Wert	Salzgehalt g/l	Eisengehalt g/l		Dauer min	Temp. °C
1	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	4,5	200	0	RT	10	100
2	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	4,5	300	0	RT	10	100
3	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	4,5	400	0	RT	10	100
4	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	4,5	500	0	RT	10	100
5	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	4,5	300	20	RT	10	100
6	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	4,5	400	20	RT	10	100
7	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	300	0	RT	10	100
8	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	400	0	RT	10	100
9	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	500	0	RT	10	100
10	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	300	20	RT	10	100
11	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	300	60	RT	10	100
12	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	300	100	RT	10	100
13	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	400	20	RT	10	100
14	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	400	60	RT	10	100
15	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	400	100	RT	10	100
16	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	300	20	45	15	RT
17	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	1,7	300	20	RT	15	RT
18	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	4,5	300	20	RT	10	100
19	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl +12 g/l Harnstoff +24 g/l Harnstoff	4,5	400	20	RT	10	100
20	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/KCl	4,5	300	20	RT	10	100
21	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/KCl	4,5	400	20	RT	10	100

Tabelle 2: Analysenergebnisse der Zinkaschen¹⁾-Technikumsversuche

	Versuchsnummer									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Zn ges.	93,0000	89,9870	90,3670	90,0105	93,1500	92,8000	92,6475	92,3370	91,6670	88,9035
Zn met.	76,3000	78,1700	79,7800	79,6400	76,4500	78,6000	84,8800	79,9700	80,3500	76,5400
Pb	1,8300	0,7950	0,8496	0,8801	1,2600	0,4738	0,8289	0,8151	0,7250	0,6995
Cd	< 0,0100	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0100	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
Cu	0,1950	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	0,1670	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
Ag	-	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	-	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	-
Sn	< 0,1000	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0100	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
Bi	-	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	-	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
Sb	< 0,1000	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0100	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
As	0,1790	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	0,1900	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
S	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0250	< 0,0200	-	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
FeO	0,1000	0,2180	0,1370	0,1610	< 0,0100	0,2630	0,0970	0,0770	0,0700	0,2750
MnO	-	0,0410	0,0480	0,0400	-	0,0410	0,0540	0,0540	0,0510	0,0760
CaO	-	0,0550	0,0610	< 0,0270	-	< 0,1000	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	0,0730
MgO	-	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	-	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
BaO	-	0,3380	0,3970	-	-	< 0,1000	0,4930	0,4540	0,5370	0,3440
Al ₂ O ₃	0,1360	0,1090	< 0,1000	< 0,0200	< 0,1000	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
SiO ₂	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000
Na ₂ O	< 0,0300	0,0460	0,0570	0,0480	< 0,0300	0,0840	< 0,0200	0,0290	< 0,0200	0,0570
K ₂ O	0,0200	0,0390	0,0550	0,0620	0,0400	0,0240	0,0390	0,0520	0,0220	0,0280
Ni	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
Cl	0,4400	0,8200	1,4000	1,2900	1,0900	1,7600	0,8400	1,3000	1,5300	1,5400
NH ₄	-	-	-	-	-	-	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000
Nässe	0,100	0,000	0,000	-	-	-	-	-	-	0,1000

	Versuchsnummer										
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Zn ges.	83,1555	86,8580	84,9530	83,8540	92,0100	92,2635	86,4835	89,4810	89,1645	86,4595	86,6045
Zn met.	61,0900	73,0500	69,1000	67,2800	77,3200	81,5500	76,0400	80,1000	70,3800	55,1100	46,3500
Pb	0,4552	0,3785	0,3055	0,4304	0,5769	0,6187	0,3446	0,3977	0,3227	0,3345	0,3101
Cd	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
Cu	< 0,0200	< 0,0230	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
Ag	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010	< 0,0010
Sn	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
Bi	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
Sb	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
As	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
S	< 0,0200	0,0427	0,0415	0,0529	-	0,2410	0,0678	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	0,0218
FeO	0,2810	0,8510	0,2260	0,2420	0,3480	0,3980	0,2830	0,1600	0,1450	0,1530	0,1610
MnO	0,0480	0,0660	0,0480	0,0440	0,0370	0,0550	0,0400	< 0,0250	< 0,0230	0,0370	< 0,0220
CaO	< 0,0250	0,0580	0,0680	0,0320	< 0,1000	0,0740	0,0750	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
MgO	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0230	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
BaO	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	0,5650	< 0,1000	< 0,1000	1,0660	1,2030	0,3620
Al ₂ O ₃	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0300	< 0,0200	< 0,1000	0,1218	< 0,0200	< 0,0200
SiO ₂	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000
Na ₂ O	0,0280	0,1160	0,1200	0,0990	0,1070	0,0570	0,1560	< 0,0200	< 0,0200	0,0320	0,0460
K ₂ O	0,0220	0,0270	0,0380	0,0350	0,0250	< 0,0200	< 0,0220	< 0,0210	0,0260	0,4800	0,7240
Ni	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200	< 0,0200
Cl	2,1500	2,1000	2,7200	3,1200	1,9900	0,9500	1,1400	1,2200	1,3100	1,3800	1,9500
NH ₄	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	-	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000	< 0,1000
Nässe	< 0,1000	0,1000	0,4000	< 0,1000	-	< 0,1000	< 0,1000	-	-	-	-

¹⁾ Alle Tabellenangaben in % beziehen sich auf 100 % Asche-Gesamt (inkl. metallisches Zink)

miniumgehalt < 0,0001 Masse-%. Die Verzinkungstemperatur betrug 450 °C und die Tauchzeit 3 min.

Jeder Versuch wurde innerhalb von 3 Tagen durchgeführt. Das Abziehen der Asche erfolgte täglich 3 mal, so daß sich

die Asche eines Versuchs aus 9 Entnahmen zusammensetzt. Zur Ermittlung der eingetragenen Salzmenge wurde die Salzbelegung an Gitterrost-Abschnitten mit den in der Tabelle 1 genannten Flußmittellösungen gravimetrisch bestimmt.

Dazu wurden Gitterrost-Abschnitte nach der Flußmittelbehandlung 2,5 min luftgetrocknet (sie tropften nicht mehr) und anschließend 15 min bei 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Bestimmung des Zinkverbrauchs erfolgte durch Wägen des Stückgutes vor und nach dem Verzinken. Die entnommene Asche wurde in üblicher Verfahrensweise durch Metallgesellschaft AG, MHD „Berzelius“ Duisburg GmbH, analysiert, wobei in einem 2. Schritt zusätzlich der Anteil chemisch gebundenen Zinks in der Asche bestimmt wurde.

Tabelle 3: Ergebnisübersicht (Durchsatz, Salzbelegung, Ascheanfall, Zinküberzugsdicke)

Versuch-Nr.	Durchsatz		Salzbelegung [g/m ²]	Asche		Zink im Überzug [g/m ²]
	[m ²]	[kg]		mit Zn _{met.} [g/m ²]	ohne Zn _{met.} [g/m ²]	
1	20,7	138,4	6,884	248	55,9	625
2	19,5	126,4	7,137	241	52,6	812
3	19,9	129,2	9,374	191	38,6	753
4	20,0	129,8	11,937	188	38,3	719
5	20,6	138,7	15,940	166	39,1	707
6	19,1	120,7	19,927	257	54,9	709
7	19,8	128,7	6,860	192	29,0	682
8	20,0	129,8	10,740	155	31,1	736
9	19,6	127,3	13,500	172	33,9	689
10	19,9	127,5	10,299	191	44,8	702
11	19,9	127,8	19,119	252	68,0	765
12	19,6	119,1	24,937	305	82,2	673
13	19,4	124,7	15,329	222	68,5	753
14	18,8	115,1	25,843	216	70,6	739
15	18,6	126,4	32,817	273	61,8	632
16	20,2	126,1	11,127	232	43,6	737
17	19,8	127,3	12,372	304	72,8	740
18	19,6	124,8	13,431	237	47,1	714
19	19,1	140,9	19,850	250	74,1	683
20	18,3	133,9	11,518	353	158,5	692
21	19,4	121,9	14,742	239	129,4	716

2 Ergebnisse

Es wurde die Abhängigkeit der Zinkaschebildung und der Zinkauflage von Flußmittelart, Salzgehalt, Eisenionen-Konzentration und pH-Wert der Flußmittellösung sowie dem Trocknungsgrad der zu verzinkenden Teile (getrocknet, ange-trocknet, naß) ermittelt. Gleichzeitig untersuchte man den Einfluß des Flußmittel-zusatzes HA-85 W (Harnstoff) auf die Reduzierung der Zinkaschebildung. Betriebsversuche bestätigten die Praxisrele-vanz der im Technikum erhaltenen Ergeb-nisse.

Die Analyseergebnisse der erhaltenen Zinkaschen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vers. Nr.	Flußmittel ZnCl ₂ /NH ₄ Cl [g/l]	Asche [g/m ²]				ZnO/Zn Cl ₂ Flußmittelreaktion		Zinkverbrauch [g/m ²]	
		Gesamt ¹⁾		Zn ²⁺		pH 4,5	pH 1,7	pH 4,5	pH 1,7
		pH 4,5	pH 1,7	pH 4,5	pH 1,7				
1	200	56	—	39	—	3,4	—	752	—
2/7	300	53	29	29	15	4,1	5,4	742	728
3/8	400	39	31	20	19	5,4	8,0	733	732
4/9	500	38	44	20	20	6,2	10,1	733	733

Tabelle 4: Vergleich der Abhängigkeit Gesamtasche/Aschean-teil aus Flußmittel-Reaktion von der Konzentration und dem pH-Wert des Flußmittels

¹⁾ ohne metall. Zink

Tabelle 5: Ergebnisübersicht (Aschebildung und Zinkverbrauch in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen)

Vers.-Nr.	FM-Konz. [g/l]	FM-Art	Aschebildung [g/m ²]				Hartzink [g/m ²]		Zinkverbrauch ¹⁾ [g/m ²]	
			Asche gesamt ²⁾		Zn ²⁺		pH 4,5	pH 1,7	pH 4,5	pH 1,7
			pH 4,5	pH 1,7	pH 4,5	pH 1,7				
1	200	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	56	—	39	—	—	—	752	—
2/7	300	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	53	29	29	15	—	—	742	728
3/8	400	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	39	31	20	19	—	—	733	732
4/9	500	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	38	44	20	20	—	—	733	733
5/10	300/20	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/Fe ²⁺	37	45	26	24	20	13	759	750
11	300/60	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/Fe ²⁺	—	98	—	51	—	54	—	818
12	300/100	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/Fe ²⁺	—	82	—	42	—	93	—	848
6/13	400/20	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/Fe ²⁺	55	69	36	35	19	15	768	763
14	400/60	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/Fe ²⁺	—	71	—	36	—	60	—	809
15	400/100	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/Fe ²⁺	—	62	—	40	—	105	—	858
20	300/20	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/KCl/Fe ²⁺	159	—	111	—	14	—	838	—
21	400/20	ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/KCl/Fe ²⁺	129	—	97	—	14	—	824	—

¹⁾ Zinkverbrauch: — Zn²⁺ in der Asche
— Zn im Überzug (Einheitswert 713 g/m²)
— Hartzink (errechn. aus Fe²⁺-Konzentration im FM)

²⁾ Asche_{gesamt}: — errechn. aus Analysewerten (100 % Zn_{metall} = % Asche von Gesamtasche divid. durch verzinkte Oberfläche [m²])

Tabelle 3 enthält eine Übersicht über die bei den Technikumsversuchen eingesetzte Menge an Gitterrostabschnitten (m^2/kg), die ermittelte Salzbelegung, den Ascheanfall (mit und ohne met. Zn) sowie die Zinküberzugsdicke. In Tabelle 4 ist die Abhängigkeit der Zinkaschebildung und des Zinkverbrauchs von der Salzkonzentration eisenfreier Flußmittel und dem pH-Wert dargestellt. Eine Gesamtübersicht über Aschebildung und Zinkverbrauch in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen sieht man in Tabelle 5. Tabelle 6 zeigt Zinkaschebildung und Zinkverbrauch Fe^{2+} -haltiger Flußmittel in Abhängigkeit vom pH-Wert. Zinkaschebildung und Zinkverbrauch bei steigender Salz- und Fe^{2+} -Konzentration und pH-Wert von 1,7 sind in Tabelle 7 enthalten.

Zinkaschebildung und Zinkverbrauch bei Anwendung von normalen und raucharmeren Flußmitteln bei pH-Wert 4,5 sind vergleichend in Tabelle 8 enthalten. Tabelle 9 beinhaltet die Abhängigkeit der Aschebildung und den Zinkverbrauch bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen. In Tabelle 10 werden Asche und Zinkverbrauch in Beziehung auf Gehalt an Harnstoff im Flußmittel ausgewiesen. Die Ergebnisse des Betriebsversuches sind in Tabelle 11 und der Vergleich der Ergebnisse zwischen Technikums- und Betriebsversuche in Tabelle 12 enthalten. Tabelle 13 zeigt eine zusammenfassende Ergebnisübersicht der Technikumsversuche mit Rangfolge nach steigendem Zinkverbrauch.

Tabelle 6: Asche und Zinkverbrauch Fe^{2+} -haltiger Flußmittel in Abhängigkeit vom pH-Wert

Vers. Nr.	Flußmittel $ZnCl_2/NH_4Cl$ [g/l]	Fe^{2+} -Konz. [g/l]	Asche [g/m ²]				Hartzink [g/m ²]		Zinkverbrauch [g/m ²]	
			Gesamt ¹⁾ pH 4,5	pH 1,7	Zn ²⁺ pH 4,5	pH 1,7	pH 4,5	pH 1,7	pH 4,5	pH 1,7
5/10	300	20	37	45	26	24	20	13	759	750
6/13	400	20	55	69	36	35	19	15	768	763

¹⁾ohne metall. Zink

Tabelle 7: Asche und Zinkverbrauch in Abhängigkeit von der Salz- und Fe^{2+} -Konzentration von $ZnCl_2/NH_4Cl$ -Flußmitteln bei pH-Wert 1,7

Vers. Nr.	Flußmittel $ZnCl_2/NH_4Cl$ [g/l]	Fe^{2+} -Konzentration [g/l]	Asche [g/m ²]		Hartzink [g/m ²]	Zinkverbrauch [g/m ²]
			Gesamt ¹⁾ [g/m ²]	Zn ²⁺ [g/m ²]		
7	300	—	29	15	—	728
10	300	20	45	24	13	750
11	300	60	98	51	54	818
12	300	100	82	42	93	848
8	400	—	31	19	—	732
13	400	20	69	35	15	763
14	400	60	71	36	60	809
15	400	100	62	40	105	858

¹⁾ohne metall. Zink

	Flußmittel/ Fe^{2+} [g/l]			
	normal 300/20	raucharm 300/20	normal 400/20	raucharm 400/20
Asche gesamt ¹⁾ [g/m ²]	37	159	55	129
Asche Zn ²⁺ [g/m ²]	26	111	36	97
Hartzink [g/m ²]	20	14	19	14
Zinkverbrauch [g/m ²]	759	838	768	824

¹⁾ohne metall. Zink

Tabelle 8: Ergebnisvergleich von Asche und Zinkverbrauch für normales und raucharmeres Flußmittel bei pH 4,5

3 Diskussion der Ergebnisse

1 Allgemeines

Als Zinkaschen werden die beim Stückverzinken entstehenden festen Oxidationsprodukte verstanden, die spezifisch leichter als Zink sind und auf der Zinkschmelze aufschwimmen.

In der Praxis versteht man unter Zinkasche die von der Zinkschmelzeoberfläche abgeschöpfte Masse der aufgeschwommenen Oxidationsprodukte w. o. einschließlich der unvermeidbar mit erfaßten Masse an metallischem Zink.

Bei Auswertung der Analyseergebnisse aller untersuchten Aschen ist festzustellen, daß der Anteil metallischen Zinks in der Zinkasche allgemein 60 bis 80 % beträgt (Tabelle 2). Dieser Anteil der Asche ist jedoch lediglich von der Sorgfalt beim Ascheziehen, nicht aber von den ablaufenden Reaktionen abhängig. Im Rahmen unserer Untersuchungen bewerten wir generell nur die Aschen ohne den Anteil an metallischem Zink. Für die Bewertung der

Vers.-Nr.	Flußmittel	Asche [g/m ²]		Hartzink [g/m ²]	Zinkverbrauch [g/m ²]
		Gesamt ¹⁾	Zn ²⁺		
17	Flußmittel RT 15 min Abtropfen	73	32	15	760
16	Flußmittel 45 °C 15 min Abtropfen	43	25	14	752
10	Flußmittel RT 15 min 100 °C	45	24	13	750

¹⁾ohne metall. Zink

Tabelle 9: Asche und Zinkverbrauch in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen. Flußmittel: $ZnCl_2/NH_4Cl$ 300 g/l/ Fe^{2+} 20 g/l

Tabelle 10: Vergleich von Asche und Zinkverbrauch für Flußmittel mit und ohne Harnstoffzusatz bei pH 4,5

Flußmittel pH 4,5 $ZnCl_2/NH_4Cl + Fe^{2+}$ [g/l]	Asche [g/m ²]		Hartzink [g/m ²]	Zinkverbrauch [g/m ²]
	Gesamt ¹⁾	Zn ²⁺		
300 + 20	37	28	20	759
300 + 20 + Harnstoff	47	22	17	752
400 + 20	55	36	19	768
400 + 20 + Harnstoff	74	47	19	779

¹⁾ohne metall. Zink

Tabelle 11: Ergebnisse des Betriebsversuches

Flußmittel ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/Fe ²⁺	pH-Wert	Durchsatz		Asche [g/m ²]		Zinküberzug	
		[kg]	[m ²]	Gesamt ¹⁾	Zn ²⁺	[µm]	[g/m ²]
300/-	4,5	8190	1282	11,2	5,6	106	764
350/-	4,5	4478	701	6,6	2,8	89	639
400/-	4,5	4277	669	6,3	3,3	86	622
400/20	1,7	4242	711	9,6	5,5	107	768
400/40	1,7	4072	703	5,1	2,7	86	616
400/60	1,7	4098	713	9,8	5,2	105	753

¹⁾ ohne metall. Zink

Flußmittel ZnCl ₂ /NH ₄ Cl/Fe ²⁺ [g/l]	pH-Wert	Asche gesamt [g/m ²]	
		Technikum	Betriebsversuch
300/-	4,5	53	11,2
400/-	4,5	39	6,3
400/20	1,7	69	9,6
400/60	1,7	71	9,8

Tabelle 12: Ergebnisvergleich Technikums-/ Betriebsversuch

¹⁾ ohne metall. Zink

Tabelle 13: Ergebnisübersicht: Rangfolge nach steigendem Zinkverbrauch

Vers.-Nr.	Flußmittel Salz/Fe ²⁺ [g/l]	pH-Wert	Asche			Hartzink [g/m ²]*	Zinkverbrauch [g/m ²]**
			Gesamt ¹⁾ [g/m ²]	Zn ²⁺ [g/m ²]	Zn ²⁺ [%]		
7	300/-	1,7	29	15,0	52	-	728
8	400/-	1,7	31	19,2	62	-	732
4	500/-	4,5	38	19,5	51	-	733
9	500/-	1,7	44	19,5	44	-	733
3	400/-	4,5	39	20,2	52	-	733
2	300/-	4,5	53	28,5	54	-	742
10	300/20	1,7	45	23,6	52	13	750
1	200	4,5	56	38,6	69	-	752
5	300/20	4,5	37	25,8	70	20	759
13	400/20	1,7	69	35,1	51	15	763
6	400/20	4,5	55	36,4	66	19	768
14	400/60	1,7	71	35,8	50	60	809
11	300/60	1,7	98	50,6	52	54	818
21	400/20	4,5	129	97,1	75	14	824
20	300/20 raucharm	4,5	159	110,7	70	14	838
12	300/100	1,7	82	42,1	51	93	848
15	400/100	1,7	62	40,0	65	105	858

^{*)} Hartzink aus Fe-Gehalt Flußmittel

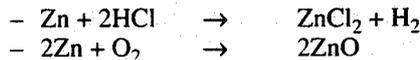
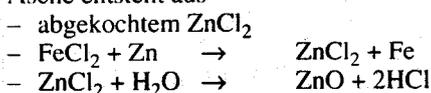
^{**)} Überzug für alle Versuche mit 713 g/m²-Zink

¹⁾ ohne metall. Zink

Ergebnisse ist aber eine weitere Unterteilung unerlässlich:

1. Asche ohne metallisches Zink aber inklusive aller in der Analyse ausgewiesenen Verbindungen

2. Asche in Form von Zn²⁺-Kationen, die aus dem Analyseergebnis aus den Angaben für Gesamtzink / metallisches Zink errechnet werden können. Der aus Zinkverbindungen bestehende Anteil der Asche entsteht aus



FeCl₂ reagiert annähernd zu 100 % zu ZnCl₂, was aus den Analyseergebnissen ableitbar ist, wonach der Fe-Gehalt der Asche mit < 0,1 % annähernd für alle Versuche konstant und nicht von der eingebrachten Menge FeCl₂ abhängig ist. Diese Annahme stützt sich auch auf das Ergebnis der Untersuchung zum Einfluß des Fe-Gehaltes im Flußmittel auf die Hartzinkbildung [2], wo festgestellt wurde, daß dieses Eisen sich zu ca. 25 % im

Zinküberzug und zu ca. 75 % im Hartzink wiederfindet.

Eingetragenes NH₄Cl nimmt zwar in Form seiner Zersetzungsprodukte NH₃ und HCl (2. Beizstufe) an den Reaktionen teil, hat jedoch mengenmäßig auf die Aschebildung nur in Form der HCl-Reaktion Einfluß. Der in der Analyse als gebundenes Zink ausgewiesene Aschegehalt besteht demzufolge aus ZnCl₂ und ZnO. Aus vorgenannten Überlegungen ist es berechtigt abzuleiten, daß die Asche aus ZnCl₂/ZnO resultiert aus

- Reaktionsprodukten der Flußmittelkomponenten, wobei die aus dem Chloridgehalt der Asche erchenbare Masse an ZnCl₂, entstehende aus abgekochtem ZnCl₂, umgesetztem FeCl₂ und der HCl-Reaktion mit schmelzflüssigem Zink, 100 % zuzuordnen ist.

Aus der Differenz zum bekannten Eintrag ZnCl₂/FeCl₂ aus dem Flußmittel ist der hier zuzuordnende Anteil ZnO errechenbar.

- Reaktionsprodukt des schmelzflüssigen Zinks mit O₂ und H₂O in Form von ZnO. Die daraus resultierende Aschemasse ergibt sich aus der Differenz der aus der Analyse errechenbaren Gesamtasche in Form von gebundenem Zink und der w. o. errechneten Aschemasse aus der Flußmittelreaktion.

Die aus den Flußmittelkomponenten entstehende Masse Asche ist von der mit dem Verzinkungsgut eingetragenen Masse Flußmittel direkt abhängig, wie das mit Ergebnissen in Tabelle 4 auch belegt werden kann. Die Reaktion des schmelzflüssigen Zinks mit O₂ und H₂O wird jedoch von der Art und der Masse der Reaktionsprodukte aus der Flußmittelreaktion unterschiedlich beeinflusst. Nur so kann erklärt werden, daß der Gesamtascheanfall aus beiden Reaktionen von der mit dem Verzinkungsgut eingetragenen Flußmittelmasse in keinem aus den Ergebnissen ableitbaren Zusammenhang steht. Besonders auffällig ist das bei Versuchen mit ZnCl₂/NH₄Cl-Flußmitteln unterschiedlicher Konzentration bei pH 4, 5, bei denen mit zunehmender Konzentration des Flußmittels der Ascheanfall kleiner wird (Tabelle 4).

Es ist zu vermuten, daß sich durch die beim Eintauchen der Probekörper sehr schnell aus dem Flußmittel bildende Asche die Oberflächenreaktion der Zinkschmelze mit O₂ und H₂O um so mehr behindert wird, je mehr „Flußmittelasche“ gebildet wird. Interessanterweise wurde durch Analyse von sofort nach dem Eintauchen der Probekörper entnommener Asche (schwarz, schäumend) festgestellt, daß der ZnCl₂-Gehalt dieser Asche mit ca. 50 % im Vergleich zu „normaler“ Asche,

die einmal täglich entnommen wurde, um ein Mehrfaches höher ist.

Das ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß die Reaktion $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2 \text{HCl}$ zeitlich verzögert stattfindet und außerdem ZnCl_2 aus der Umsetzung von $\text{FeCl}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Fe}$ entsteht und zusätzlich wirksam ist.

Es kann deshalb geschlußfolgert werden, daß die Zinkschmelze-Reaktion mit O_2 und H_2O zu ZnO durch Zinkasche im status nascenti, also mit erhöhtem ZnCl_2 -Gehalt, behindert wird und je nach Grad der Behinderung der Gesamtascheanfall aus der Flußmittelreaktion und der Zinkschmelzereaktion beeinflusst wird. Die Auswirkungen auf den Gesamtascheanfall sind vom Verhältnis der Anteile Asche aus Flußmittel- und Zinkschmelze-Reaktion abhängig. Das erklärt auch den Effekt, daß der Ascheanfall bei Fe^{2+} -freien Flußmitteln mit pH 4,5 mit zunehmender Konzentration abnimmt, aber bei pH 1,7 (also Bedingungen, bei denen durch die Flußmittelreaktion mit der Stahloberfläche während des Trockenvorganges erheblich mehr FeCl_2 gebildet wird als bei Flußmittel mit pH 4,5 und eigentlich ein Flußmittel mit nicht definiertem Eisengehalt verwendet wird) zwar weniger Asche als bei pH 4,5 anfällt, aber diese mit zunehmender Flußmittelkonzentration wieder zunimmt (Tabelle 4).

Für die Bewertung optimaler Fluxbedingungen ist neben dem Ascheanfall der Zinkverbrauch von besonderer Bedeutung. Der Zinkverbrauch ergibt sich aus der für die Überzugsbildung benötigten Masse an Zink und den durch Nebenreaktionen (Hartzink, Zinkgehalt in der Asche) bedingten Zinkverbrauch.

Bei den für die Versuche verwendeten Gitterrostabschnitten bzw. Originalgitterrosten im Praxisversuch konnte ein signifikanter Einfluß des Flußmittels auf die Dicke der Zinküberzüge nicht ermittelt werden. Die Überzugsdicken variierten zwischen 85 und 110 μm , ohne daß eine Gesetzmäßigkeit abgeleitet werden konnte. Für die Ermittlung des Zinkverbrauchs wurde deshalb von dem Durchschnittswert für die Überzugsdicke von 713 g/m^2 für alle Versuche ausgegangen. Der Zinkverbrauch wird demzufolge nur noch beeinflusst von

- Zinkverbindungen in der Zinkasche (metallisches Zink in der Asche wurde nicht berücksichtigt)
 - Hartzinkbildung aus dem definiertem Fe^{2+} -Gehalt im Flußmittel, der nach früheren Untersuchungen [2] zu 75 % in Hartzink umgewandelt wird.
- Zinkverbrauch =
 $\text{Zn}_{\text{Überzug}} + \text{Zn}^{2+}_{\text{Zinkasche}} + \text{Zn}_{\text{Hartzink}}$

3.2 Zinkascheanfall und Zinkverbrauch in Abhängigkeit von der Konzentration und dem pH-Wert des Flußmittels ($\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$)

Wie aus den Ergebnissen in Tabelle 4 hervorgeht, sinkt der Ascheanfall in Fe^{2+} -freien Flußmitteln mit zunehmender Konzentration des Flußmittels bei pH-Wert 4,5. Gleiches gilt auch für den Zinkverbrauch. Es ist jedoch festzustellen, daß bei höheren Konzentrationen (400 und 500 g/l) die Unterschiede geringer werden. Gleich zusammengesetzte Flußmittel zeigen bei einem pH-Wert 1,7 diese Tendenz nicht mehr. Sowohl Ascheanfall als auch Zinkverbrauch steigen mit zunehmender Konzentration. Der Ascheanfall bei pH 1,7 ist jedoch im Vergleich zu gleicher Flußmittelkonzentration bei pH 4,5 bis 400 g/l z. T. deutlich niedriger. Erst bei 500 g/l überschreitet der Wert für den Ascheanfall bei pH 1,7 den bei pH 4,5. Der Zinkverbrauch unterscheidet sich nur geringfügig (innerhalb der Fehlergrenze).

In Fe^{2+} -haltigen Flußmitteln beträgt der Ascheanfall bei pH 4,5 nur ca. 80 % ggü. Flußmitteln mit pH 1,7 (Tabelle 6). Vergleicht man jedoch nur den Zn^{2+} -Gehalt der Asche, sind keine wesentlichen Unterschiede festzustellen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Versuchen zur Ermittlung der Abhängigkeit des Ascheanfalls vom Fe^{2+} -Gehalt der Flußmittel (Tabelle 7), ist das auf die nicht definierte Erhöhung des Fe^{2+} -Gehaltes im Flußmittel bei pH 1,7 durch ggü. pH 4,5 verstärkte Reaktion mit der Eisenoberfläche zurückzuführen. Das heißt, daß die Ergebnisse bezüglich der pH-Wert-Abhängigkeit durch Unterschiede im tatsächlichen Fe^{2+} -Gehalt im Flußmittel beeinflusst werden, was bei der Bewertung zu beachten ist. Das gilt insbesondere auch für den Zinkverbrauch. Dieser ist für pH 4,5 leicht höher ausgewiesen als für pH 1,7. Der in den Verbrauch eingerechnete Hartzinkanteil aus dem Fe^{2+} -Gehalt des Flußmittels berücksichtigt nicht den undefiniert höheren Fe^{2+} -Gehalt im Flußmittel bei pH 1,7.

3.3 Zinkascheanfall und Zinkverbrauch in Abhängigkeit vom Fe^{2+} -Gehalt und der Konzentration des Flußmittels bei pH 1,7

Ggü. Fe^{2+} -freien Flußmitteln gleicher Konzentration erhöht Fe^{2+} im Flußmittel sowohl Ascheanfall als auch Zinkverbrauch. Eine eindeutige Abhängigkeit in der Form, daß zunehmender Fe^{2+} -Gehalt

im Flußmittel den Ascheanfall ansteigen läßt, ist nicht ableitbar (Tabelle 7). Bei der Flußmittelkonzentration 300 g/l und auch bei 400 g/l ist der Anstieg in Abhängigkeit vom Fe^{2+} -Gehalt nur bis 60 g/l Fe^{2+} festzustellen, bei 100 g/l Fe^{2+} fallen die Werte für den Ascheanfall wieder ab.

Der Zinkverbrauch steigt mit zunehmender Fe^{2+} -Konzentration. Unter Berücksichtigung aller Untersuchungsergebnisse (Tabelle 5 und 13) kann man jedoch eindeutig feststellen, daß Fe^{2+} -haltige Flußmittel hinsichtlich Ascheanfall und Zinkverbrauch mit Ausnahme niedrig konzentrierter Fe^{2+} -freier (200 g/l) und raucharmer Flußmittel die schlechtesten Ergebnisse brachten. D. h., der Fe^{2+} -Gehalt von Flußmitteln sollte so gering wie möglich gehalten werden und deutlich < 20 g/l betragen.

3.4 Zinkascheanfall und Zinkverbrauch im Vergleich von Flußmitteln auf Basis $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ mit dem raucharmen Flußmittel $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{KCl}$

Sowohl Ascheanfall als auch Zinkverbrauch sind für raucharme Flußmittel im Vergleich zum untersuchten $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Flußmittel gleicher Konzentration deutlich größer (Tabelle 8). Von allen untersuchten Kombinationen und Bedingungen wurden beim raucharmen Flußmittel die schlechtesten Ergebnisse hinsichtlich Ascheanfall erreicht. Aufgrund der unter 3.1 gegebenen Erläuterungen war das insofern zu erwarten, als die aus der Flußmittelreaktion bedingten Ascheanteile bei raucharmen Flußmitteln größer sind als bei solchen auf Basis $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$.

Raucharme Flußmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß ein gewisser Anteil des NH_4Cl normaler Flußmittel durch Alkalichlorid substituiert wird. Während NH_4Cl im wesentlichen während des Verzinkungsvorganges sublimiert bzw. durch Wärme zu NH_3 und HCl -Gas zersetzt wird und an der Gesamtreaktion der Aschebildung nur indirekt durch die HCl -Reaktion mit der Eisenoberfläche und der Zinkschmelze teilnimmt, verbleibt Alkalichlorid länger auf der Stahloberfläche bevor es auf die Zinkschmelzeoberfläche abschwimmt und dort in die Reaktionen der Flußmittelreste mit der Zinkschmelze sowie H_2O und O_2 einbezogen ist.

Während in der Asche im allgemeinen 0,02 bis 0,05 % K_2O gefunden wird, ist das bei dem untersuchten raucharmen Flußmittel 0,5 bis 0,8 %, also mehr als das Zehnfache. Das erklärt aber den hohen Ascheanfall bei raucharmen Flußmitteln

alleine nicht. Im Vergleich zu Aschen aus normalen Flußmitteln ist in Aschen aus dem untersuchten raucharmen Flußmittel der Zn^{2+} -Gehalt außerordentlich hoch, wie das sonst nur bei stark Fe^{2+} -haltigen normalen Flußmitteln annähernd der Fall ist, wie nachstehender Vergleich zeigt:

Salz + Fe^{2+} [g/l]		Zinkasche [g/m^2] Zn^{2+}	Gesamt
300 + 100	pH 1,7 normal	42	82
300 + 20	pH 4,5 raucharm	111	159
400 + 100	pH 1,7 normal	40	62
400 + 20	pH 4,5 raucharm	97	129

Da durch raucharme Flußmittel bei den durchgeführten Untersuchungen kein erhöhender Einfluß auf die Zinküberzugsdicke und auch im Ergebnis der Analyse der Zinkasche kein erhöhter Cl-Gehalt festgestellt werden konnte (Tabelle 2, Versuche 20 und 21), deutet alles darauf hin, daß das auf der Zinkschmelzeoberfläche längere Zeit verbleibende Alkalichlorid die Zinkschmelze-reaktion direkt beeinflusst und ggf. auch während des Verzinkungsvorganges beim Kontakt mit der Stahloberfläche die Bildung von $FeCl_2$ aktiviert.

3.5 Zinkascheanfall und Zinkverbrauch in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen der flußmittelbehandelten Versuchskörper

Auf Grund der idealen Versuchsbedingungen im Technikum ggü. der üblichen Verzinkungspraxis und auch der kleiner dimensionierten Gitterrostabschnitte konnte der Einfluß der Trocknungsbedingungen auf die Qualität der Zinküberzüge (Fehlstellen) nicht nachgestellt werden. Bezüglich Ascheanfall und Zinkverbrauch konnte kein Unterschied für bei 100 °C 15 min getrocknete Versuchskörper zu mit 45 °C warmen Flußmittel behandelten, die 15 min abtropfen konnten, festgestellt werden.

Wie jedoch aus Tabelle 9 zu ersehen ist, wird Ascheanfall und Zinkverbrauch bei Flußmittelbehandlung bei Normaltemperatur (ca. 20 °C) und 15 min Abtropfzeit deutlich größer als bei den beiden anderen untersuchten Varianten. Vermutlich ist der beim Eintauchen der Versuchskörper durch Verpuffung gegebene Verlust an wirksamen Flußmitteln so groß, daß der für Flußmittel mit geringer Konzentration bei pH 4,5 festgestellte Effekt in diesem

Fall wirksam wird, d. h. die Reaktion der Zinkschmelze mit H_2O und O_2 kann weitgehend unbehindert stattfinden.

Der Einfluß erhöhter Fe^{2+} -Gehalte (> 20 g/l) im Flußmittel bei unterschiedlichen Trocknungsbedingungen wurde nicht untersucht. Wie in Untersuchungen von Billiet, J. [20] gefunden wurde, erfordern Fe^{2+} -haltige Flußmittel längere Trocknungszeiten. In der Praxis sind die dafür erforderlichen Bedingungen meist nicht ausreichend gegeben.

3.6 Einfluß von Harnstoff auf Ascheanfall und Zinkverbrauch

Aus den durchgeführten Versuchen (Tabelle 10) ist bezüglich der anfallenden Asche bei Harnstoff-Zugabe zu Flußmitteln mit 300 und 400 g/l Salzkonzentration ein deutlicher Anstieg feststellbar. Hinsichtlich des Zinkgehaltes in der Asche und auch beim Zinkverbrauch ist dieser Effekt nur bei der Flußmittelkonzentration 400 g/l eindeutig gegeben. Bei 300 g/l ist eine geringfügige Reduzierung des Zinkgehaltes der Asche und dadurch auch des Zinkverbrauches festzustellen. Die Differenzen bewegen sich aber in der Fehlergrenze der Meßverfahren. Harnstoff-Zugaben zum Flußmittel führen nicht zu den in [19] beschriebenen Effekt der Senkung des Zinkascheanfalls.

3.7 Betriebsversuch

Der Betriebsversuch wurde in einer Feuerverzinkerei mit den Abmessungen des Verzinkungskessels von $7 \times 1,70 \times 2,60$ m durchgeführt. Für die Versuche wurden Originalgitterroste, von denen kleinere Abschnitte als Versuchskörper im Technikum untersucht wurden, verwendet. Die Versuchsbedingungen und die untersuchten Flußmittelvarianten entsprachen im wesentlichen denen der Technikumsversuche. Hinsichtlich der Trocknungsbedingungen konnte nur die in der Betriebstechnologie vorgegebene Variante, Flußmitteltemperatur 45 °C und 15 min Abtropfen, überprüft werden.

Aus den Technikumsversuchen (Tabelle 9) zur Abhängigkeit des Ascheanfalls von den Trocknungsbedingungen geht hervor, daß diese Technologie ggü. der Variante Flußmittel-Normaltemperatur und 15 min Trocknung bei 100 °C hinsichtlich der Aschebildung gleichzusetzen ist. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Be-

triebsversuche für Flußmittel unterschiedlicher Konzentration und Zusammensetzung bei pH 4,5 und 1,7 aufgeführt. Im Vergleich zu den im Technikum bei gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen Ergebnissen (Tabelle 12) fällt auf, daß der Ascheanfall [g/m^2] im Betriebsversuch deutlich niedriger ist, die Tendenz der Abhängigkeit des Ascheanfalls von der Konzentration, dem Fe^{2+} -Gehalt und dem pH-Wert des Flußmittels der Technikumsversuche jedoch im wesentlichen entspricht. Der im Betriebsversuch deutlich geringere Ascheanfall ist auf die Unterschiedlichkeit der durchgesetzten Oberfläche des Verzinkungsgutes pro Versuch und m^2 Zinkschmelzeoberfläche zurückzuführen. Im Betriebsversuch wurde ca. 27 m^2 zu verzinkende Oberfläche/ m^2 Zinkschmelzeoberfläche, im Technikum 1,14 m^2/m^2 Zinkschmelzeoberfläche durchgesetzt. Daraus ergibt sich eine Bedeckung der Zinkschmelzeoberfläche mit Asche/Versuch

- Betriebsversuch: ~ 300 g/m^2
- Technikum: ~ 60 g/m^2

Die Zinkschmelze-Reaktion mit H_2O und O_2 wurde im Betriebsversuch deutlich stärker behindert als in den Technikumsversuchen, woraus sich der relativ geringe Ascheanfall erklären läßt.

Beim Betriebsversuch mit der Flußmittelkonzentration 300 g/l bei pH 4,5 waren die Traversen so dicht belegt, daß die auf die Zinkoberfläche abgeschwommene Flußmittelmasse in der bis zum Ascheziehen vorgegebenen Zeit (15 min) nicht vollständig umgesetzt wurde. Der Chloridgehalt in der Asche betrug 22,3 %, der NH-Gehalt 2,26 % und unterschied sich von allen anderen Versuchen (Cl-Gehalt: 0 bis 3,0 %, NH-Gehalt < 0,1 %) deutlich. Mit dem Ergebnis des Betriebsversuches konnte nachgewiesen werden, daß die im Technikum ermittelten Abhängigkeiten des Ascheanfalls von der Art, Konzentration und pH-Wert des Flußmittels auf praktische Verzinkungsanlagen übertragen werden können. Die anfallende Asche-Masse/ m^2 Oberfläche des Verzinkungsgutes ist von weiteren Parametern (Oberfläche Zinkschmelze, Traversenbelegung, Verweilzeit der Asche auf der Zinkschmelze u. a.) abhängig und kann weder von der Technikumsanlage noch vom Betriebsversuch auf andere Verzinkereien übertragen werden.

4 Zusammenfassung, Schlußfolgerungen

Im Ergebnis der Untersuchungen kann festgestellt werden, daß Ascheanfall und Zinkverbrauch von der Art, Konzentration

on, dem Fe^{2+} -Gehalt und dem pH-Wert des Flußmittels beeinflußt werden. In Tabelle 13 sind die Versuchsergebnisse nach steigendem Zinkverbrauch aufgelistet. Ascheanfall und Zinkverbrauch sind für alle Fe^{2+} -freien Flußmittel in der Konzentration 300 bis 500 g/l unabhängig vom pH-Wert am geringsten. Fe^{2+} -haltige Flußmittel ergeben für Flußmittel mit 300 g/l Salz und 20 g/l Fe^{2+} ebenfalls unabhängig vom pH-Wert noch zufriedenstellende Ergebnisse. Der Ascheanfall ist nur unwesentlich höher als für o. g. Fe^{2+} -freie Flußmittel, der Zinkverbrauch steigt ggü. diesen Flußmitteln jedoch um ca. 3 %. Bei den in der Praxis üblichen Salzkonzentrationen von > 300 g/l ist sowohl Zinkascheanfall als auch Zinkverbrauch bereits bei einem Fe^{2+} -Gehalt von 20 g/l deutlich höher als bei vergleichbaren Fe^{2+} -freien Flußmitteln. Flußmittel mit 60 bzw. 100 g/l Fe^{2+} erhöhen den Ascheanfall ggü. der Variante 300 g/l Salz + 20 g/l Fe^{2+} auf das 1,5 bis 2fache, den Zinkverbrauch um 9 bis 13 %. Auf die Trocknungsprobleme bei Verwendung erhöht Fe^{2+} -haltiger Flußmittel soll an dieser Stelle noch einmal hingewiesen werden. Die weitaus schlechtesten Ergebnisse hinsichtlich des Ascheanfalls wurden mit beiden Varianten raucharmer Flußmittel erzielt. Ggü. optimal eingestellten Flußmitteln mit 400 bis 500 g/l $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ ohne Fe^{2+} erhöht sich der Ascheanfall auf das 3 bis 4fache, der Zinkverbrauch steigt um 10 bis 13 %.

Auch wenn eisenfreie Flußmittel im praktischen Betrieb nur mit zusätzlichem Aufwand (kontinuierliche oder diskontinuierliche Entfernung des betriebsbedingt in das Flußmittel eingetragenen Eisensalzes über sorgfältiges Spülen des Verzinkungsgutes nach dem Beizen) realisierbar sind, wird aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen deutlich, daß diesen Aufwendungen wirtschaftliche Effekte durch Senkung des Zinkascheanfalls und insbesondere des Zinkverbrauchs gegengerechnet werden können.

5 Wirtschaftliche Bedeutung

Im Ergebnis der Untersuchungen (Tabelle 13) wurden für die Flußmittelvarianten sowohl hinsichtlich Ascheanfall als auch Zinkverbrauch sehr große Differenzen festgestellt. Als optimal im Sinne der Qualitätssicherung und Wirtschaftlichkeit sind weitgehend Fe^{2+} -freie Flußmittel auf Basis $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ mit 400 bis 500 g/l Salzkonzentration zu bewerten. Ggü. z. B. durchaus auch praxisüblichen Flußmitteln mit 300 bis 400 g/l $\text{ZnCl}_2/\text{NH}_4\text{Cl}$ und 60 g/l Fe^{2+} oder auch der Verwendung von

raucharmen Flußmitteln ergeben sich für Ascheanfall (ohne metallisches Zink) und

Zinkverbrauch die nachfolgend aufgeführten Werte:

Vers.-Nr.	Flußmittel Salz/ Fe^{2+} [g/l]	pH-Wert	Asche [g/m ²]		Zinkverbrauch (Überzug, Zn^{2+} -Asche, Hartzink) [g/m ²]		[% von Vers. 10]
			Gesamt ¹⁾	Zn^{2+}			
10	400/0	4,5	39	20	733	100	
11	300/60	1,7	98	51	818	111,6	
14	400/60	1,7	71	36	809	110,4	
20	300/20 (raucharm)	4,5	159	111	838	114,3	
21	400/20 (raucharm)	4,5	129	97	824	112,4	

¹⁾ ohne metallisches Zink

Es ist unzweifelhaft zu erkennen, daß bei den Bedingungen der Versuche 11, 14, 20 und 21 sowohl der Ascheanfall (2,5 bis 5fach) als auch der Zinkverbrauch (10-14 %) ggü. den optimalen Bedingungen beim Versuch 10 erhöht ist. In den Vergleich nicht einbezogen werden konnte der Zinkmehrverbrauch durch Hartzinkbildung aus dem mit der Zinkschmelze bei allen Versuchen umgesetzten Fe-Anteil des Verzinkungsgutes und des Wannwerkstoffes, wodurch die Relationen der vergleichend herangezogenen Werte für den Zinkverbrauch geringfügig verändert werden.

Die Ergebnisse lassen jedoch den Schluß zu, daß durch Wahl optimaler Fluxbedingungen einerseits der Ascheanfall beträchtlich reduziert werden kann und die Wirtschaftlichkeit alleine durch die ausgewiesene Möglichkeit der Senkung des Zinkverbrauchs verbessert werden kann. Zusätzlich – aber nicht quantifizierbar – ist die Verbesserung der Vorbehandlungsprozesse mit einer Erhöhung der Verzinkungsqualität (z. B. weniger anhaftende Zinkasche und Hartzinkpickel) verbunden.

Danksagung

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen AiF Köln für die finanzielle Förderung des abgeschlossenen Forschungsvorhabens „Abhängigkeit der Zinkaschebildung und des Zinkverbrauchs beim Feuerverzinken von den Prozeßparametern der Vorbehandlung“, AiF Nr. 10336 B, für die finanzielle Förderung, ebenso dem Bundesminister für Wirtschaft. Unser Dank gilt auch dem Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V. (GAV) Düsseldorf für seine tatkräftige Unterstützung bei der Koordination, Betreuung und Durchführung dieses Forschungsvorhabens. Ebenso gilt

unser Dank Wiegel Kittlitz Feuerverzinken GmbH & Co. für die Durchführung des Betriebsversuches, der Harz-Metall GmbH für Anfertigung von metallographischen Schliffen und dem M. I. M. Hüttenwerk Duisburg GmbH für Zinkascheanalysen.

Literatur

- [1] Stieglitz, U.; Schulz, W.-D.: Metalloberfläche 47 (1993) 12, S. 610 bis 616
- [2] Katzung, W.; Rittig, R.; Gelhaar, A.: Metalloberfläche 48 (1994) 7, S. 498 bis 501
- [3] Hachmeister, K.: Z. anorg. Chem. 109 (1919) S. 145 bis 186
- [4] Hille, J.: Archiv für das Eisenhüttenwesen 25 (1954) Heft 1/2, S. 19 bis 31
- [5] Daniels, E.-J.: J. Inst. Metals 49 (1932) S. 169 bis 185
- [6] Bablik, H.; Gotzel, F.; Kubaczka, R.: Metall, Berlin 13 (1959) 8
- [7] Schulz, W.-D.; Schmidt, G.-H.: Korrosion, Dresden 16 [1985] 3
- [8] Schmidt, G.-H.; Schulz, W.-D.: Metall, 42., Jhg. Heft 9, Sept. 1988
- [9] Hartmann, D.: Stahl und Eisen, Düsseldorf 87 (1967) 21, S. 1277
- [10] Lorber, G.: Metall 5 (1951) 14
- [11] Cephaneigil, C.: Untersuchungen zur Verringerung der Umweltbelastung beim Feuerverzinken von Stahlteilen; Dissertation, TU Berlin, 1983
- [12] Hiscock, S. A.: Research Report A 1041. The British Non Ferrous Metals Research Association, London 1954
- [13] Sjoukes, F.: Beitrag zur 11. Intern. Verzinkertagung, Oktober 1976, Madrid
- [14] Sehlmeier, E.-A.: MM-Industriejournal, Würzburg, 77 (1971)
- [15] Groisböck, F.; Enöckl, W.: Metalloberfläche 47 (1993) 12
- [16] Puech, M.: Tagungsbericht Centre Technique du Zinc, 1973
- [17] Bablik, H.: Grundlagen des Verzinkens, Berlin 1930
- [18] Maaß, P.; Peißker, P.: Handbuch Feuerverzinken, Leipzig 1970
- [19] WP-Nr. 248 252 (DDR-Patent)
- [20] Billiet, J.: Fluxes in hot dip galvanizing: Back to basics? Intergalva 97, Birmingham, England

M