

## Verteilung und Wirkung von Aluminium in einem Blechverzinkungsbad

Von Rolf Haarmann in Geisweid und Dietrich Horstmann in Düsseldorf

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Abhandlung 792.

[Bericht Nr. 31 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken\*)]

*Untersuchungen über die Verteilung von Aluminium in einem gewerblichen Blechverzinkungsbad. Wirkung des Aluminiums auf Aussehen, Zinkauflage, Gefügebau und Haftfestigkeit des Zinküberzuges*

Vielfach wird die Ansicht vertreten, daß sich das Aluminium im Zinkbad an der Oberfläche anreichert. Diese Meinung ist dadurch entstanden, daß das Aussehen der Zinkbadoberfläche schon bei Zugabe kleinster Mengen Aluminium wesentlich verändert wird. Außerdem schwimmen bei höhe-

bei seinen Untersuchungen über die Aluminiumverteilung gewerblicher Feuerverzinkungsbäder tatsächlich in einem Fall Aluminiumanreicherungen dicht unter der Badoberfläche fest, Bild 1. An der Badoberfläche selbst war der Aluminiumgehalt jedoch wieder geringer, was sich mit einer bevorzugten Oxydation des Aluminiums an der Oberfläche erklären läßt. Auf Grund seiner Berechnungen kommt N. B. Rutherford<sup>1)</sup> zu dem Schluß, daß sich Aluminiumanreicherungen solcher Größe nur durch Thermodiffusion erklären lassen, für die in diesem Fall schon geringe Temperaturunterschiede von etwa 3° genügen sollen. Da eine Aluminiumanreicherung in einem zweiten Verzinkungsbad von N. B. Rutherford<sup>1)</sup> jedoch nicht gefunden wurde, erschien es angebracht, die Verteilung von Aluminium in einem Blechverzinkungsbad nochmals zu untersuchen. Gleichzeitig sollte dabei auch die Wirkung verschiedener Aluminiumgehalte auf Aussehen, Zinkauflage, Gefügebau und Haftfestigkeit des Zinküberzuges der in diesem Bad verzinkten Bleche festgestellt werden.

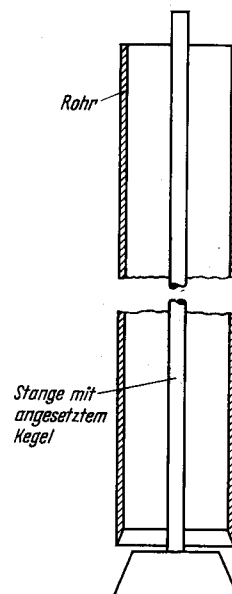


Bild 2. Einrichtung zur Probenahme

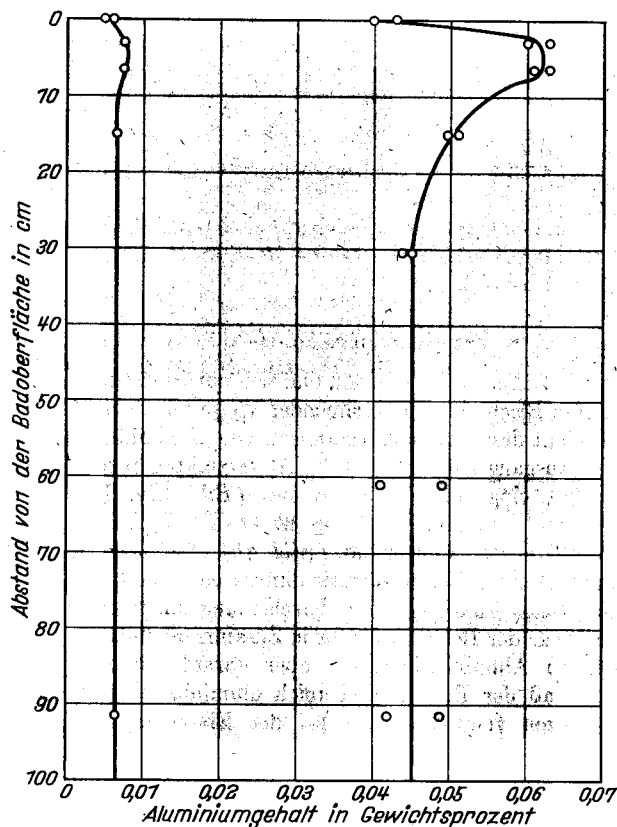


Bild 1. Aluminiumverteilung im Zinkbad nach N. B. Rutherford

ren Aluminiumgehalten gelegentlich Kristalle von Eisen-Aluminium- oder Eisen-Zink-Aluminium-Verbindungen auf dem Zinkbad, die sich bei stärkerem Auftreten zu einer teigigen Masse zusammenballen. N. B. Rutherford<sup>1)</sup> stellte

\*) Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung e. V. und der Fachvereinigung Draht e. V.

<sup>1)</sup> Sheet Metal Ind. 30 (1953) S. 891/98; vgl. Stahl u. Eisen 74 (1954) S. 177/78 u. 788/89.

Rohr mit dem Kegel unten abgeschlossen und langsam senkrecht aus dem Zinkbad herausgenommen. Durch diese Versuchsanordnung war es möglich, mit einer Probenahme die Verteilung des Aluminiums im oberen Teil des Zinkbades zu bestimmen. Nach Erkalten des Rohres und Erstarren der Zinkschmelze wurde der eiserne Rohrmantel entfernt und der Zinkkern in je 3 cm lange Stücke aufgeteilt, an denen dann der Aluminiumgehalt spektralanalytisch ermittelt wurde.

Nach der ersten Probenahme wurden in dem Zinkbad zehn Blechtafeln der Güte St 23 von 2000 mm × 1000 mm × 0,60 mm mit einem Flußmittel auf Zinkammonchlorid-Grundlage (Flux 11) trockenverzinkt. Um die Wirkung verschiedener Aluminiumgehalte festzustellen, wurde dem Zinkbad anschließend mehrere Male Aluminium zugesetzt. Nach jeder Aluminiumzugabe wurden dem Zinkbad Proben zur Bestimmung der Aluminiumverteilung entnommen und jeweils zehn weitere Blechtafeln verzinkt. Die Zinkbadtemperatur schwankte bei diesen Versuchen zwischen 425 und 432°. Die mittlere Tauchzeit der Bleche im Zinkbad betrug 16 s und die Ausziehgeschwindigkeit der Bleche aus dem Zinkbad 0,1 m/s.

Nach dem Verzinken aller Bleche wurde das Oberflächen- aussehen des Zinküberzuges begutachtet. Außerdem wurde die Zinkannahme aller Bleche aus ihrem Gewichtsunterschied vor und nach dem Verzinken ermittelt. Von je drei der zehn zu einer Gruppe gehörenden Bleche wurde dann durch Abbeizen des Zinküberzuges von je zwölf herausgeschnittenen Proben von 50 mm × 50 mm Größe mit Salzsäure mit Sparbeizzusatz die Zinkauflage ermittelt. Außerdem wurde die Dicke der Zinkschicht an drei weiteren Blechen einer jeden Gruppe mit dem Leptoskop an 100 Stellen gemessen, um Dickenschwankungen zu erfassen. Von den drei Blechen wurden neben den Proben für die Bestimmung der Zinkauflage weitere Proben für Falzversuche zur Ermittlung der Haftfestigkeit des Zinküberzuges und für die Anfertigung von Querschliffen zur Untersuchung des Gefüges des Zinküberzuges herausgeschnitten, wobei als Ätzmittel eine Lösung von vier Tropfen konzentrierter Salpetersäure in 50 cm<sup>3</sup> Amylalkohol<sup>2)</sup> verwendet wurde.

### Die Verteilung des Aluminiums im Zinkbad

In Bild 3 ist die Verteilung des Aluminiums in Abhängigkeit von der Badtiefe für einige der Versuchsreihen wiedergegeben. Vor der ersten Probenahme war das Zinkbad längere Zeit nicht in Betrieb und hatte unbewegt gestanden. Man sieht, daß in diesem Fall geringe Schwankungen im Aluminiumgehalt in einem Abstand von 10 bis 20 cm von der Badoberfläche auftreten (Kurve 1). Allerdings sind diese Unterschiede nicht so stark ausgeprägt wie bei den Untersuchungen von N. B. Rutherford<sup>1)</sup>. Sie liegen an der Grenze der Analysengenauigkeit. Da bei dem hier vorliegenden höheren Aluminiumgehalt des Zinkbades größere Konzentrationsunterschiede zu erwarten gewesen wären, ist es zweifelhaft, ob die gefundenen Unterschiede auf eine Thermosdiffusion zurückzuführen sind. Es ist auch möglich, daß ein Teil des Aluminiums als Oxyd vorliegt, das sich in dieser Schicht abgesetzt hat.

Bei den weiteren Probenahmen war das Zinkbad dagegen in Betrieb und wurde durch die eingetauchten Bleche durchgewirbelt. Bei diesen Versuchsreihen beobachtete man keine Aluminiumanreicherung in der von N. B. Rutherford<sup>1)</sup> beschriebenen Art (Kurven 2 bis 6). Zum Teil schwankt der Aluminiumgehalt hier sehr stark (Kurven 3, 5 und 6), zum Teil beobachtet man aber auch eine verhältnismäßig gleichmäßige Aluminiumverteilung (Kurven 2 und 4). Man kann

annehmen, daß die hier auftretenden Unterschiede im Aluminiumgehalt dadurch hervorgerufen worden sind, daß durch das Aufschmelzen des Aluminiums entstandene aluminiumreiche Schlieren der Zinkschmelze durch die Bewegung der Bleche im Zinkbad wellenförmig von der Aufschmelzstelle in

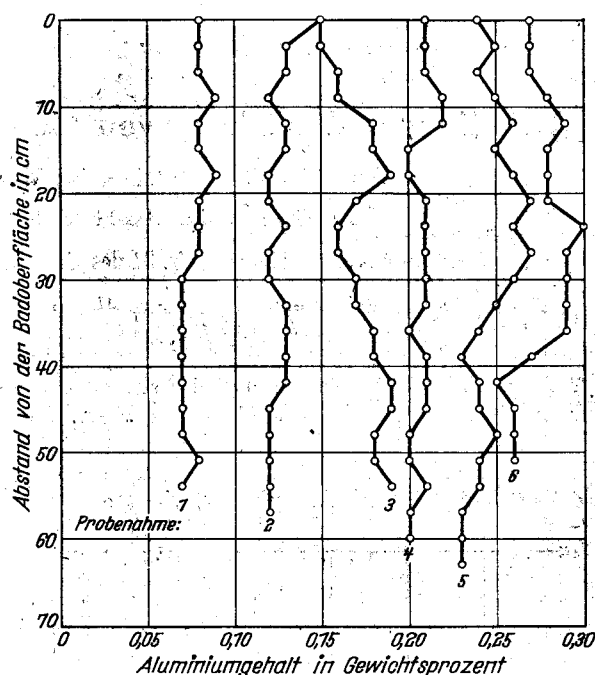


Bild 3. Aluminiumverteilung in einem Blechverzinkungsbad

das Zinkbad gespült worden sind. Bei einem größeren Durchsatz dürften sich diese Konzentrationsunterschiede sehr schnell ausgleichen.

### Die Wirkung des Aluminiums auf die Güte verzinkter Bleche

Die Bilder 4a bis f zeigen, daß sich das Aussehen der verzinkten Bleche in kennzeichnender Weise mit dem Aluminiumgehalt des Zinkbades verändert. Die „Zinkblume“ des in dem Ausgangsbad mit 0,077% Al verzinkten Bleches zeigt deutlich eingefallene Korngrenzen (Bild 4a). Bei etwas höherem Aluminiumgehalt bis zu etwa 0,15% heben sich diese Grenzen weniger ab (Bild 4b). Bei noch höheren Aluminiumgehalten werden sie dann wieder deutlicher sichtbar (Bilder 4c bis f). Diese Erscheinung dürfte einmal mit der Dicke der Reinzinkschicht in Zusammenhang stehen, bei höheren Aluminiumgehalten aber darauf zurückzuführen sein, daß der Erstarrungsbereich aluminiumhaltiger Zinkschmelzen vergrößert und bei der Erstarrung die Restschmelze in die zuerst dendritisch erfolgte Ausscheidung der „Zinkblume“ eingesogen wird. Außer dieser Erscheinung beobachtet man mit steigendem Aluminiumgehalt im Zinkbad eine verstärkte Neigung zur Gardinen- und Tränenbildung. Diese Oberflächenformen treten besonders stark in einem bestimmten Abstand vom Blechrand auf, wo sich beim Glühen der Bleche unter Schutzgas ein Glührand aus einer dünnen Oxydschicht gebildet hat. Die Gardinenbildung beruht in diesem Fall, da sie eine gewisse Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt des Zinkbades zeigt, offensichtlich auf einer Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Häutchen beim Abfließen der am Blech beim Ausziehen anhaftenden Zinkschmelze. Auch die Tränenbildung dürfte hier auf ähnliche Ursachen zurückzuführen sein. Für den Verzinkungsbetrieb ergibt sich aus diesen Befunden, daß der Aluminiumgehalt ein bestimmtes Maß nicht überschreiten sollte, um diese Erscheinungen zu vermeiden.

<sup>2)</sup> Rowland, D. H.: Trans. Amer. Soc. Metals 40 (1948) S. 983/1011.

Ebenso wie sich das Aussehen der verzinkten Bleche mit dem Aluminiumgehalt verändert, hängt auch die Dicke der Zinkauflage vom Aluminiumgehalt ab. In Bild 5 ist der Mittelwert der Zinkaufnahme von je zehn Blechen und die an

mit in das Meßergebnis eingeht. Das Bild zeigt, daß die Zinkauflage mit steigendem Aluminiumgehalt zunächst abnimmt, bei etwa 0,20% Al am niedrigsten ist und dann wieder zunimmt.



a) 0,077 % Al



b) 0,125 % Al



c) 0,169 % Al



d) 0,208 % Al



e) 0,246 % Al



f) 0,275 % Al

Bilder 4a bis f. Aussehen der verzinkten Bleche bei verschiedenen Aluminiumgehalten (1 : 1)

Abschnitten eines Bleches durch Ablösen des Zinküberzuges ermittelte Zinkauflage in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt wiedergegeben. Die Unterschiede zwischen Zink-

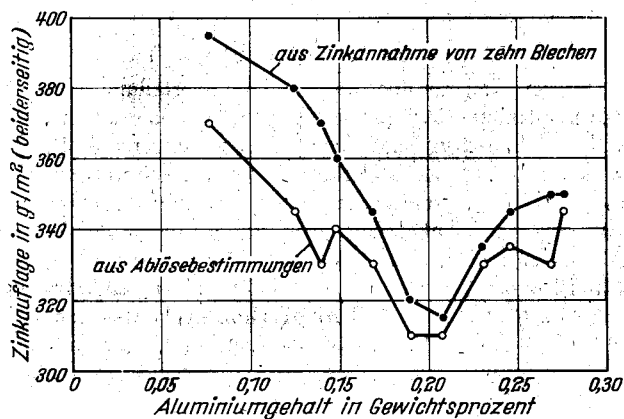


Bild 5. Zinkauflage in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt

annahme und Zinkauflage dürften zum Teil dadurch begründet sein, daß bei der Zinkaufnahme der Mittelwert von zehn ganzen Blechen eingesetzt ist, während sich die Werte der Zinkauflage auf Abschnitte eines Bleches beziehen. Zum anderen dürfte dieser Unterschied auch darauf beruhen, daß beim Ablösen das Eisen der Eisen-Zink-Legierungsschicht

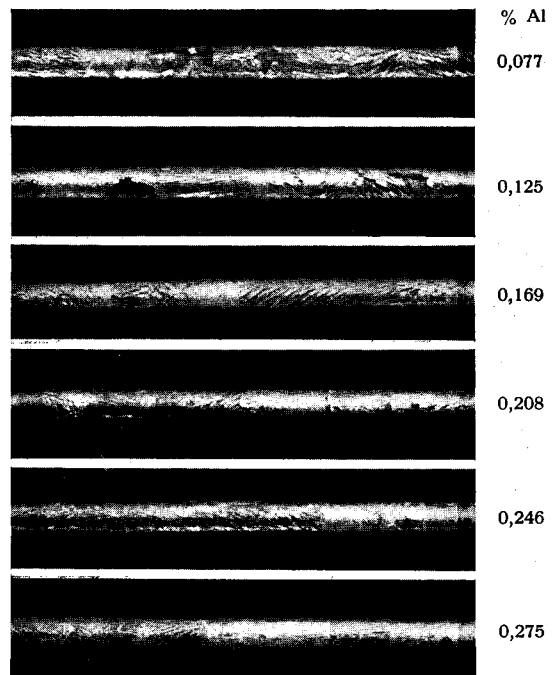


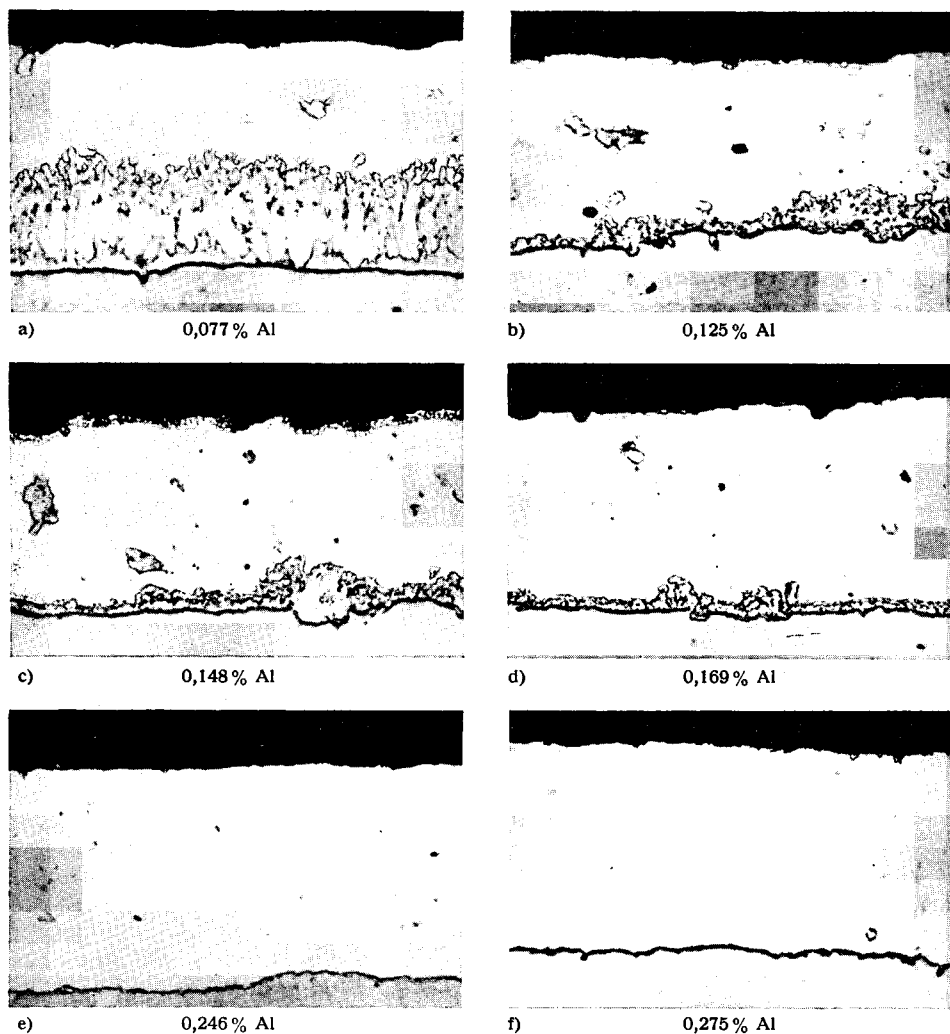
Bild 6

Aussehen der Falzproben bei verschiedenen Aluminiumgehalten

Die zunächst zu beobachtende Abnahme der Zinkauflage dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Bildung von Eisen-Zink-Legierungsschichten mit steigendem Aluminium-

zuges und grobe Risse beobachtet, findet man bei höheren Aluminiumgehalten nur noch feine Risse im Zinküberzug. Diese Zunahme der Haftfestigkeit mit steigendem Aluminiumgehalt dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich bei höheren Aluminiumgehalten keine spröden Eisen-Zink-Legierungsschichten mehr auf der Eisenoberfläche ausbilden.

In den Bildern 7a bis f ist das Gefüge von Zinküberzügen einiger in Zinkbädern mit verschiedenen Aluminiumgehalten verzinkter Bleche wiedergegeben. Bis etwa 0,10% Al beobachtet man im Zinküberzug eine durchgehende Eisen-Zink-Legierungsschicht, bestehend aus einer dünnen  $\delta_1$ -Schicht und einer sich daran anschließenden dickeren  $\zeta$ -Schicht (Bild 7a). Bei Aluminiumgehalten von 0,10 bis 0,17% ist ebenfalls noch eine durchgehende Eisen-Zink-Legierungsschicht zu finden, die hier jedoch nur noch aus  $\zeta$ -Kristallen aufgebaut ist. An einzelnen Stellen beobachtet man Verdickungen der Legierungsschicht. Mit steigendem Aluminiumgehalt nimmt die Dicke der Legierungsschicht ab (Bilder 7b bis d). Bei noch höheren Aluminiumgehalten beobachtet man keine Eisen-Zink-Legierungsschicht im Zinküberzug (Bilder 7e und f); statt dessen bildet



Bilder 7a bis f. Gefüge der Zinküberzüge bei verschiedenen Aluminiumgehalten (500 : 1)

gehalt stärker gehemmt und schließlich ganz unterbunden wird. Außerdem erhöht Aluminium die Dünnschmelze, wodurch die beim Ausziehen am Blech anhaftende Schmelze stärker abfließt und die Reinzinkschicht mit steigendem Aluminiumgehalt dünner wird. Die beobachtete Zunahme der Zinkauflage bei mehr als 0,20% Al beruht vermutlich auf der hier auftretenden verstärkten Gardinen- und Tränenbildung, die dazu führt, daß größere Mengen Zinkschmelze in Form von Streifen und Tropfen am Blech haften bleiben. Aus örtlichen Schichtdickenmessungen ergibt sich, daß diese Schwankungen mit steigendem Aluminiumgehalt im Zinkbad zunächst kleiner und bei hohen Aluminiumgehalten wieder größer werden. Die Ursache dieser Erscheinungen dürfte darin zu suchen sein, daß sich durch den Einfluß des Aluminiums auf das Verfließen der Zinkschmelze zunächst ein glatterer und gleichmäßiger Zinküberzug, bei höheren Aluminiumgehalten durch Oxydbildung ein sehr ungleichmäßiger Zinküberzug durch unregelmäßiges Verfließen der Zinkschmelze bildet.

In Bild 6 ist das Aussehen einiger Falzproben wiedergegeben. Wie die Bilder zeigen, wird die Haftfestigkeit des Zinküberzuges durch steigenden Aluminiumgehalt verbessert. Während man bei niedrigen Aluminiumgehalten noch an einigen Stellen der Falzproben ein Abplatzen des Zinküber-

sich eine äußere dünne Schicht von  $Al_3Fe_2$  auf der Eisenoberfläche. In den Schliffbildern ist diese Schicht nur an einzelnen Stellen zu sehen.

#### Zusammenfassung

Untersuchungen über die Aluminiumverteilung in einem Blechverzinkungsbad haben ergeben, daß das Aluminium während und kurz nach seiner Zugabe schlierenförmig im Zinkbad verteilt ist. Bei größeren Durchsätzen dürften sich diese Konzentrationsunterschiede aber sehr schnell ausgleichen. Die Zinkauflage wird durch einen steigenden Aluminiumgehalt zunächst geringer und nimmt bei höheren Aluminiumgehalten über 0,2% wieder zu. Der Zinküberzug selbst wird bis zu 0,2% Al gleichmäßiger. Bei höherem Aluminiumgehalt findet man Gardinen- und Tränenbildung auf der Blechoberfläche. Die Haftfestigkeit des Zinküberzuges nimmt mit steigendem Aluminiumgehalt zu, was darauf zurückgeführt wird, daß die Bildung der Eisen-Zink-Legierungsschichten durch Aluminium gehemmt wird.

\*

Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Ministeriums für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen und aus dem Forschungsfonds des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute durchgeführt, für die wir auch an dieser Stelle danken.