

Die Wirkung von Legierungszusätzen auf die Eigenschaften von feuerverzinkten Überzügen

Von Wilhelm Rädcker in Mülheim (Ruhr), Friedrich-Karl Peters in Pretoria (Südafrikanische Union) und Werner Friehe in Mülheim (Ruhr)

[Bericht Nr. 1293 des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute*) und Bericht Nr. 39 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken**)]

Untersuchungen über den Einfluß von Aluminium-, Kadmium-, Kupfer- und Zinnzusätzen bis zu rd. 1% allein sowie von Zusätzen an Aluminium und Kupfer zusammen zum Zinkbad auf Dicke, Aussehen, metallographischen Aufbau, Verformbarkeit und Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Überzüge auf Stahlblech.

Legierungszusätze, die absichtlich oder unbeabsichtigt in das für die Herstellung feuerverzinkter Stahlbleche vorgesehene Zinkbad gelangen, können die mechanischen Eigenschaften, das Aussehen, die Haftfestigkeit und schließlich die Witterungsbeständigkeit der Zinküberzüge verändern. Ihre Wirkung kommt dadurch zustande, daß sie die Bildung der Eisen-Zink-Zwischenschichten beeinflussen oder die Eigenschaften der „reinen“ Zinkhaut abwandeln, indem sie im Hinblick auf die Korrosion entweder das Potential der Zinkhaut verändern, Lokalelemente bilden oder den Aufbau der korrosionsschützenden Oberflächenschicht aus Zerfallstoffen des Zinks beeinflussen.

Das System Eisen-Zink ist durch J. Schramm^{1) bis 3)} eingehend untersucht worden. Ebenso waren der Aufbau der Reaktionsschicht am feuerverzinkten Eisen, seine Reaktionskinetik, sowie der Einfluß der Temperatur und einiger dem Eisen sowie dem Zinkbad zulegiert Elemente auf die Reaktionsgeschwindigkeit das Thema zahlreicher Untersuchungen^{4) bis 26)}.

Die im Schrifttum^{10) bis 15) 27) bis 44)} befindlichen Aussagen über den Einfluß der Legierungszusätze auf die Gebrauchseigenschaften der Zinküberzüge sind nicht immer einheitlich und zum Teil sehr allgemein gehalten. In der vorliegenden Arbeit sollte deshalb durch möglichst genaue Versuche festgestellt werden, welchen Einfluß verschiedene Zusätze von Aluminium, Kadmium, Kupfer und Zinn sowie gleichzeitige Zusätze von Kupfer und Aluminium mit wechselnden Mengenverhältnissen zum Zinkbad auf die Ausbildung und Eigenschaften der obersten Zinkhaut und der bekannten Eisen-Zink-Legierungen ausüben. Dabei sollte von den im Verzinkereibetrieb üblichen Arbeitsbedingungen möglichst wenig abgewichen werden. Eine solche Untersuchung hat neben dem rein wissenschaftlichen Interesse auch betriebsnahe Bedeutung im Hinblick auf die Verbesserung der Eigenschaften von Verzinkungen und die Verminderung des Zinkverbrauchs.

Auf eine Anschlußuntersuchung, die noch weitere Zusatzmetalle umfaßt, wird in einem späteren Bericht eingegangen werden.

Versuchsdurchführung und Werkstoffe

Außer den Legierungsmetallen üben noch eine Reihe anderer Einflußgrößen eine Wirkung aus, die man bei Versuchsunterschieden halten muß, da es nicht möglich ist, sie auszuschalten. Zu erwähnen sind hier die Temperatur des Zinkbades, die Tauchdauer, die chemische Zusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit des zu verzinkenden Gutes, der Einfluß des Flußmittels sowie die unbeabsichtigt vorhandenen weiteren Begleitelemente des Zinkbades. Gerade diese machen aber die bisherigen Angaben des Schrifttums

*) Vorgetragen in der Sitzung des Unterausschusses für Korrosion am 19. Dez. 1960 in Düsseldorf.

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

¹⁾ Z. Metallkde. 28 (1936) S. 203/07.

²⁾ Z. Metallkde. 29 (1937) S. 222/24; vgl. Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 1082.

³⁾ Z. Metallkde. 30 (1938) S. 131/35.

⁴⁾ Rädcker, W., u. R. Haarmann: Stahl u. Eisen 59 (1939) S. 1217/27 (Werkstoffaussch. 483).

⁵⁾ Bablik, H.: Korrosion u. Metallschutz 13 (1937) S. 248/54.

⁶⁾ Bablik, H.: Korrosion u. Metallschutz 14 (1938) S. 168/72.

⁷⁾ Bablik, H.: Das Feuerverzinken. Wien 1941. S. 203/06.

⁸⁾ Bablik, H.: Korrosion u. Metallschutz 18 (1942) S. 227/30.

⁹⁾ Bablik, H.: Korrosion u. Metallschutz 19 (1943) S. 53/56.

¹⁰⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Korrosion u. Metallschutz 21 (1945) S. 1/9.

¹¹⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Z. Metallkde. 40 (1949) S. 141/47.

¹²⁾ Z. Metallkde. 40 (1949) S. 176/79.

¹³⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Werkst. u. Korrosion 2 (1951) S. 163/65.

¹⁴⁾ Bablik, H., F. Götzl u. R. Kukaczka: Werkst. u. Korrosion 4 (1953) S. 121/22.

¹⁵⁾ Bablik, H., T. Krystof, F. Götzl u. R. Kukaczka: Metall 7 (1953) S. 313/19.

¹⁶⁾ Bablik, H., T. Krystof, F. Götzl u. R. Kukaczka: Metall 13 (1959) S. 730/34.

¹⁷⁾ Horstmann, D.: Stahl u. Eisen 73 (1953) S. 659/65 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 573).

¹⁸⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 207/13 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 594, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 8).

¹⁹⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 25 (1954) S. 527/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 616, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 13).

²⁰⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955) S. 577/81 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 661, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 18).

²¹⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 85/93 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 655, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 19).

²²⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 161/63 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 657, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 20).

²³⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 231/33 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 664, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 21).

²⁴⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 27 (1956) S. 297/302 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 664, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 22).

²⁵⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 28 (1957) S. 195/99 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 707, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 26).

²⁶⁾ Horstmann, D.: Arch. Eisenhüttenwes. 29 (1958) S. 397/400 (Mitt. Max-Planck-Inst. Eisenforsch., Abh. 770, u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 28).

²⁷⁾ Kravcenko, V.: Dipl.-Arb. Institut der Metallkunde, Bergakademie Clausthal. 1950. Unveröffentlicht.

²⁸⁾ Daniels, E. J.: J. Inst. Metals, Lond., 46 (1931) S. 81/96.

²⁹⁾ Daniels, E. J.: J. Inst. Metals, Lond., 49 (1932) S. 169/85.

³⁰⁾ Rowland, D. H.: Trans. Amer. Soc. Metals 40 (1948) S. 983/1011.

³¹⁾ Hughes, M. L.: J. Iron Steel Inst. 166 (1950) S. 77/84 u. 8 Taf., vgl. Stahl u. Eisen 71 (1951) S. 404/05.

³²⁾ Hughes, M. L.: Prod. Finish. (1953) S. 49/62; vgl. Stahl u. Eisen 74 (1954) S. 1666/67.

³³⁾ Rutte, K.: Korrosion u. Metallschutz 20 (1944) S. 203/06.

³⁴⁾ Rutte, K.: Metall 10 (1956) S. 106/11.

³⁵⁾ Rutte, K.: Metall 13 (1959) S. 735/38.

³⁶⁾ Scheil, E., u. H. Wurst: Z. Metallkde. 29 (1937) S. 224/29; vgl. Stahl u. Eisen 57 (1937) S. 1082.

³⁷⁾ Gilbert, P. T.: J. appl. Chem. 3 (1953) S. 174/81; vgl. Chem. Zbl. 126 (1955) S. 10 129.

³⁸⁾ Haughton, M. A.: Sheet Metal Ind. (1958) S. 453/58.

³⁹⁾ A manual of good practice. Publ. by the Hot Dip Galvanizers Association. London 1957. (General galvanizing.) Vgl. auch: Anti-Corrosion Manual 1959 S. 225/32.

⁴⁰⁾ Nicholls, J. H.: Corrosion Technol. 1959, S. 275/76 u. 284.

⁴¹⁾ Socha, S.: Prace Inst. Minist. Hutn. 9 (1957) S. 269/79; vgl. Stahl u. Eisen 78 (1958) S. 1834.

⁴²⁾ Ellis, O. B.: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 49 (1949) S. 152/70.

⁴³⁾ DRP 165 977 vom 19. Mai 1903.

⁴⁴⁾ DRP 223 190 vom 22. Sept. 1909.

⁴⁵⁾ Kesternich, W.: Stahl u. Eisen 71 (1951) S. 587/88.

unsicher, weil die Ergebnisse an betrieblich genutzten Zinkbädern mit ihren zahlreichen anderen — und manchmal analytisch nicht erfaßten — Legierungsbestandteilen gewonnen wurden. Deshalb wurde bei den hier beschriebenen Versuchen bewußt von der Durchführung im Betrieb abgesehen. Sie wären in der angestrebten Vollständigkeit auch nicht durchführbar gewesen.

Zur Verfügung stand ein durch Strahlung von oben beheiztes, thermostatisch geregeltes Bad, dessen Behälter aus feuerfesten Steinen bestand und deshalb nicht mit dem flüssigen Zink selbst reagierte.

Als Verzinkungsgut wurden Probestücke mit den Abmessungen $100 \times 150 \times 1 \text{ mm}^3$ aus derselben Schmelze eines unberührten Thomasstahles gewählt. Der Werkstoff hatte folgende Zusammensetzung: 0,06% C, 0,00% Si, 0,41% Mn, 0,054% P, 0,049% S, 0,001% Al, 0,07% Cr, 0,06% Cu, 0,016% Sn und 0,013% N.

Alle Proben wurden durch Beizen entzundert und gereinigt, abgespült, getrocknet und gewogen. Sie wurden dann in eine wäßrige Flußmittellösung eingetaucht und anschließend bei 100 bis 120 °C an der Luft aufgetrocknet. Die so vorbehandelten Proben wurden in das jeweilige Zinkbad eingetaucht, verzinkt und anschließend an Luft abgekühlt und gewogen.

Solange ein Gegenstand im Zinkbad ist, d. h. mit flüssigem Zink reagieren kann, kommt es zur Ausbildung der Eisen-Zink-Legierungsschichten, die in ihrer Dicke — von anderen Umständen, wie Badzusammensetzung, Stahlzusammensetzung abgesehen — hauptsächlich von der Länge der Tauchzeit abhängen. Für die Versuche wurde eine einheitliche kurze Tauchdauer von 15 s gewählt, um den Bedingungen im Betrieb bei so geringen Probengrößen und -dicken zu entsprechen. Ferner betrug die einheitliche Tauchtemperatur, den betrieblichen Verhältnissen entsprechend, 440 °C. Es wurden jeweils zehn Parallelversuche ausgeführt, aus denen — soweit dies möglich war — der Mittelwert berechnet wurde.

Für die legierten Bäder wurde von „Reinzink“ ausgegangen, das bei genauer Prüfung die in *Tafel 1* angegebenen,

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der unlegierten Zinkbäder

Versuchsreihe	% Sn	% Pb	% Cu	% Cd	% Bi	% Fe	% Al
A	0,0	0,20	0,07	0,00	0,0	0,02	0,00
S	0,0	0,20	0,02	0,08	0,0	0,01	0,01
C	0,0	0,15	0,02	0,07	0,0	0,01	0,01
K	0,0	0,23	0,01	0,00	0,0	0,01	0,00
KA	0,0	0,20	0,06	0,00	0,0	0,01	0,05
KB	0,0	0,20	0,10	0,00	0,0	0,02	0,05
KC	0,0	0,10	0,20	0,00	0,0	0,01	0,05
KD	0,0	0,15	0,34	0,00	0,0	0,02	0,05

geringen Legierungsbeimengungen an Kadmium, Wismut, Aluminium enthielt. Trotzdem ist die Bezeichnung „Reinzink“ beibehalten worden, im Gegensatz zum Reinstzink mit einem Zinkgehalt von 99,99%, das für übliche Feuerzinkungszwecke selten angewendet wird.

Als beabsichtigte Legierungszusätze wurden die im Handel erhältlichen Reinstmetalle verwendet (Aluminium, Zinn und Kadmium). Für das mit Kupfer legierte Bad erwies sich eine Reinzink-Kupfer-Vorlegierung als zweckmäßig.

Die Legierungsreihen wurden durch schrittweises Lösen der betreffenden Metalle im Zinkbad hergestellt. In den einzelnen Reihen wurden die ersten Proben jeweils als Reinzink bezeichnet; die unterschiedliche Zusammensetzung dieser Reinzinkproben erklärt sich aus den natürlichen Schwankungen des angelieferten handelsüblichen Reinzinks (*Tafel 1*). Die zur Herstellung der Zink-Kupfer-Aluminium-Bäder benutzten Grundmetalle der Versuchsreihen KA, KB,

KC und KD weisen durch Zusetzen bestimmter Kupfergehalte die in *Tafel 2* ersichtlichen Werte auf.

Von jeder Schmelze wurde erst nach dem beendeten Einschmelzen der Zusatzmetalle und sorgfältigem Umrühren eine Schöpfprobe entnommen. Diese wurde mit den zur Zeit

Tafel 2. Legierungszusätze zu den für die Versuche verwendeten Zinkbädern

Lfd. Nr. der Probe	Versuchsreihe							
	A % Al	S % Sn	C % Cd	K % Cu	KA ¹⁾ % Al	KB ²⁾ % Al	KC ³⁾ % Al	KD ⁴⁾ % Al
1	0,018	0,00	0,07	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05
2	0,059	0,01	0,13	0,06	0,10	0,11	0,09	0,10
3	0,084	0,03	0,19	0,08	0,20	0,20	0,20	0,21
4	0,100	0,05	0,25	0,12	0,35	0,35	0,37	0,37
5	0,151	0,07	0,39	0,15	0,55	0,55	0,55	0,52
6	0,198	0,10	0,54	0,19	—	—	—	—
7	0,240	0,13	0,69	0,27	—	—	—	—
8	0,260	0,20	0,85	0,32	—	—	—	—
9	0,320	0,30	0,95	0,42	—	—	—	—
10	0,405	0,40	1,10	0,58	—	—	—	—
11	0,505	0,58	—	0,65	—	—	—	—
12	0,630	0,70	—	0,82	—	—	—	—
13	0,680	0,85	—	—	—	—	—	—
14	0,750	0,93	—	—	—	—	—	—
15	0,890	—	—	—	—	—	—	—
16	0,990	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Mit 0,06% Cu. ²⁾ Mit 0,10% Cu. ³⁾ Mit 0,20% Cu. ⁴⁾ Mit 0,34% Cu.

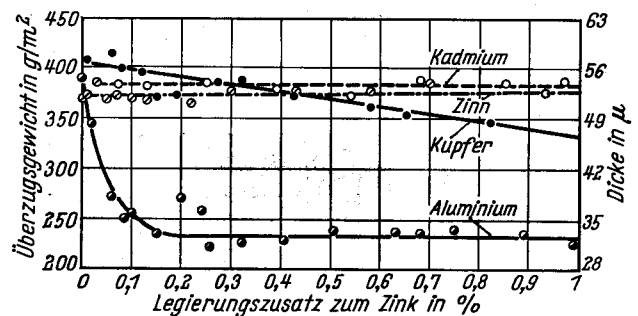
zuverlässigsten Analysenverfahren auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Die erreichte Stufung der Legierungszusätze ist aus *Tafel 2* ersichtlich.

In jedem Bad wurden zehn Einzelproben verzinkt. Die große Zahl der untersuchten Proben ermöglicht eine hinreichende Sicherheit der Aussage, selbst wenn bei einem Einzelwert Abweichungen auftreten sollten.

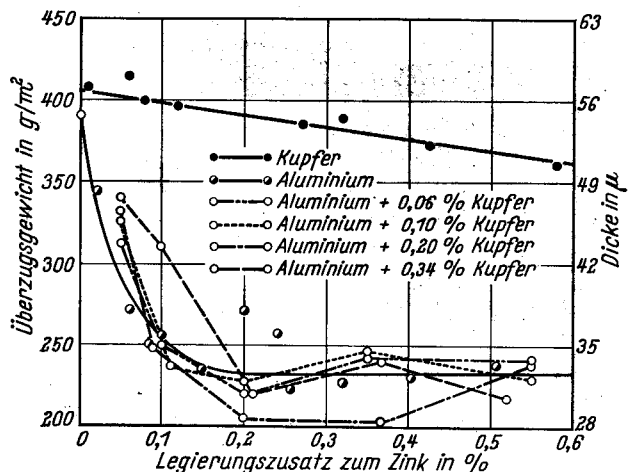
V Versuchsergebnisse

Einfluß von Legierungselementen auf die Dicke der Zinkauflage

Die bei den Verzinkungsversuchen erzielten Überzugsgewichte sind in den *Bildern 1a und b* zusammengestellt. Der Vollständigkeit halber wurde aus den durch Wägung erzielten



a) Einfluß von Kadmium, Zinn, Kupfer und Aluminium



b) Einfluß von Kupfer und Aluminium gleichzeitig
Bilder 1a und b. Einfluß verschiedener Legierungszusätze zum Zink auf das Überzugsgewicht

Ergebnissen auch die Überzugsdicke berechnet, wobei angenommen wurde, daß die Auflage auf der ganzen Fläche gleichmäßig verteilt war. Ein Überzugsgewicht von 10 g/m^2 entspricht hierbei einer Dicke von $1,4 \mu$.

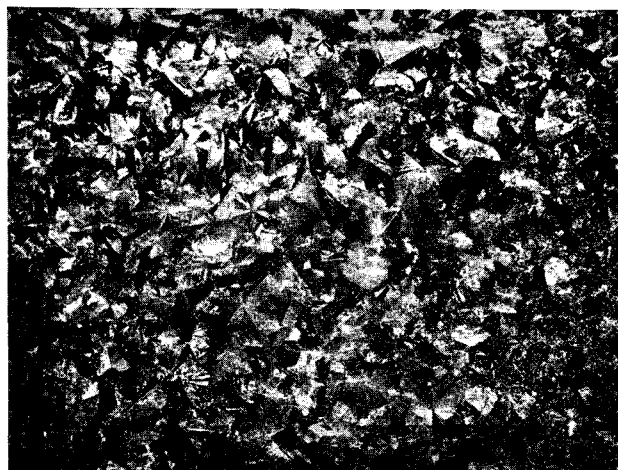
Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß Kadmiun und Zinn in dem untersuchten Bereich keinen Einfluß auf die Zinkauflage ausüben. Mit steigendem Kupfergehalt wird die

dernden Einfluß aus, der bei noch größeren Zusatzmengen unverändert bleibt. Das Auflagegewicht geht hier im Durchschnitt von 390 auf 232 g/m^2 , d. h. um rd. 40% zurück.

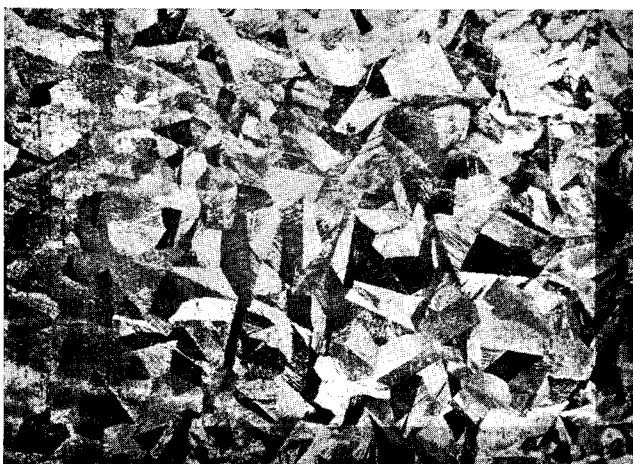
Bei gleichzeitiger Zugabe von Kupfer und Aluminium zum Zinkbad überwiegt der Einfluß des Aluminiums, d. h., das Auflagegewicht fällt bis zu einem Zusatz von $0,2\%$ Al stark ab und bleibt dann unverändert (Bild 1b).



a) Reinzink



b) Probe 6A mit $0,2\%$ Al



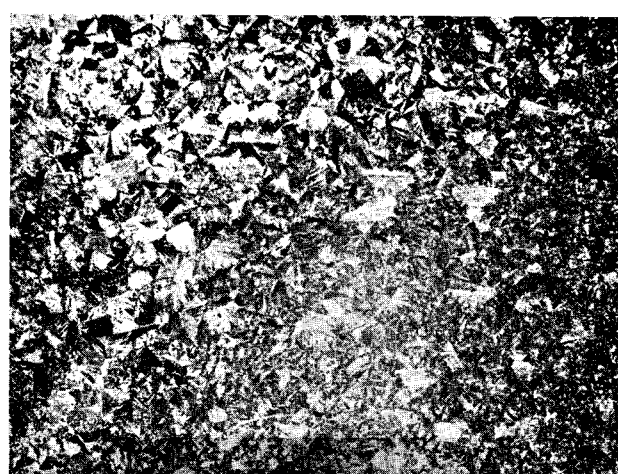
c) Probe 6S mit $0,1\%$ Sn



d) Probe 5C mit $0,4\%$ Cd



e) Probe 7K mit $0,27\%$ Cu



f) Probe 4KA mit $0,6\%$ Cu + $0,35\%$ Al

Bilder 2a bis f. Aussehen der verzinkten Proben in Abhängigkeit vom Legierungszusatz zum Zink (rd. $1:1$)

Auflagedicke verhältnismäßig zur Zusatzmenge verringert. Jedoch ist der Einfluß nicht groß. Ein Zusatz von 1% Cu zum Verzinkungsbad ergibt eine Verringerung des Überzugsgewichtes um rd. 75 g/m^2 . Aluminium dagegen übt bis zu einer Menge von rd. $0,15$ bis $0,25\%$ einen deutlich vermin-

Einfluß von Legierungselementen auf das Aussehen der Zinküberzüge

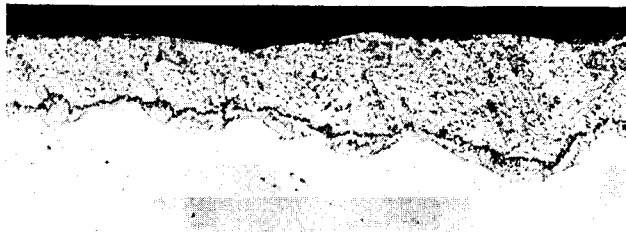
Das Aussehen des durch Feuerverzinken gebildeten Überzuges ist durch die Art der Kristallisation der Reinzinkschicht gegeben. Tauchdauer und Badtemperatur üben darauf einen

beherrschenden Einfluß aus. Die durch die als Zinkblumen in Erscheinung tretende Kristallisationsform ist kein Güte Merkmal, sondern übt nur eine ästhetische Wirkung aus. Durch welche Umstände sie beeinflußt werden kann, ist noch unübersichtlich. Bei Verzinkungsversuchen mit Reinstzink wurde überhaupt keine Blumenbildung beobachtet. Sicherlich übt aber auch die Zusammensetzung und Oberflächenstruktur des Stahlbleches einen Einfluß aus.

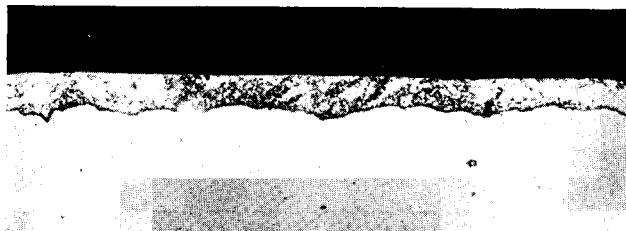
Bei der „Silberglanzverzinkung“ wird die Blumenbildung durch rasches Abkühlen in Wasser unterdrückt. Das meistens angewendete Mittel zum Beeinflussen der Kristallisation ist das durch Versuche erprobte Legieren des Zinks mit geeigneten Elementen, wie Zinn, Kadmium oder Aluminium, wobei man auch den Glanz der Zinkblumen verändern kann.



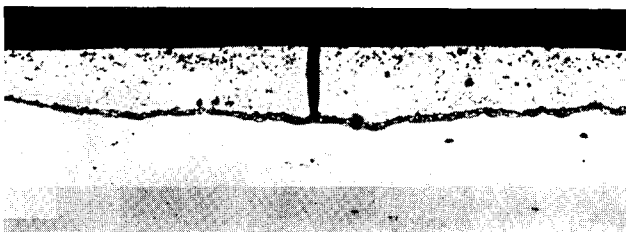
a) Reinstzink



c) Probe 2 A mit 0,059 % Al



e) Probe 9 A mit 0,32 % Al



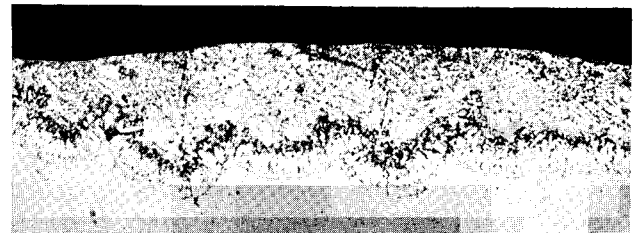
g) Probe 2 KA mit 0,06 % Cu + 0,10 % Al

Das Aussehen einiger kennzeichnender Zinkoberflächen ist in den Bildern 2a bis f wiedergegeben. Leider ist es nicht möglich, durch Photographieren oder durch zahlenmäßige Angaben das Aussehen der Oberflächen allgemeingültig festzulegen. Es soll aber betont werden, daß durch keine der gewählten Legierungen das Aussehen der verzinkten Oberflächen in ungewöhnlicher oder befremdender Weise verändert worden ist, selbst wenn der Auswahl der Bilder trotz allen Willens zur Objektivität eine gewisse Willkürlichkeit nicht abzuspüren ist.

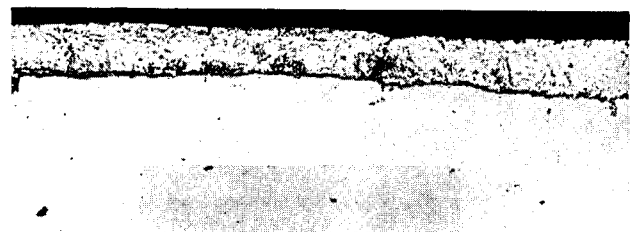
Die Bleche aus den mit Aluminium legierten Bädern hatten ein sehr feinblumiges und glänzendes Aussehen.

Einfluß von Legierungselementen auf den metallographischen Aufbau der Zinküberzüge

Aus den Bildern 1a und b geht hervor, daß eine Legierung des Bades mit Aluminium die Dicke des feuerverzinkten Überzuges vermindert. Offensichtlich wird die Bildung der Eisen-Zink-Legierungsschichten und damit der Zinkangriff durch einen Aluminiumzusatz zur Zinkschmelze unter den gewählten Versuchsbedingungen gehemmt. Aus den Bildern 3a bis c ist zu ersehen, daß Aluminiumzusätze bis zu 0,059% sich in der Ausbildung der Zwischenschicht bereits stark bemerkbar machen. Bei 0,084% Al (Probe 3A) sind nur noch Andeutungen der Bildung einer Eisen-Zink-Schicht erkennbar. Bei höheren Aluminiumgehalten (Bilder 3d und e) baut sich die Reinzinkschicht unmittelbar auf dem durch das



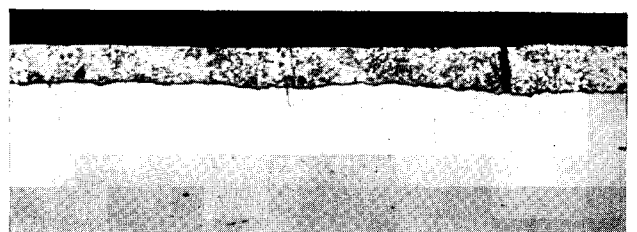
b) Probe 1 A mit 0,018 % Al



d) Probe 3 A mit 0,084 % Al

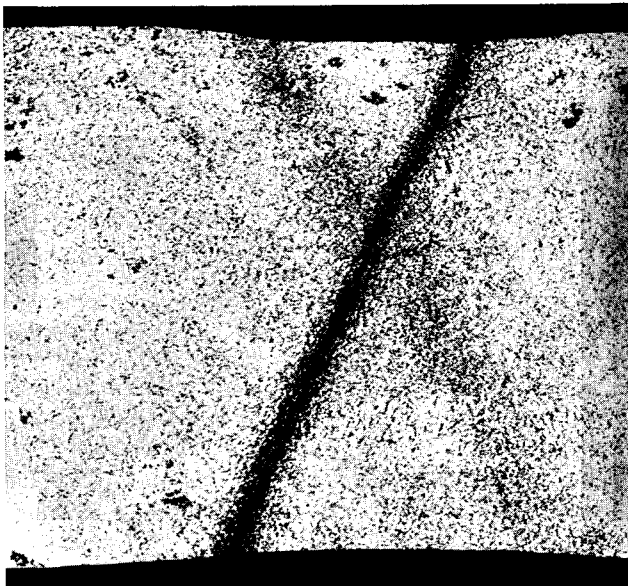


f) Probe 1 KA mit 0,06 % Cu + 0,05 % Al

h) Probe 4 KA mit 0,06 % Cu + 0,35 % Al
Bilder 3a bis h. Einfluß von Aluminiumzusätzen auf den Aufbau der Eisen-Zink-Zwischenschicht (rd. 200 : 1)

Beizen aufgerauten Eisenuntergrund auf. Es erfolgt keine sichtbare Bildung einer Legierungsschicht. Oberhalb 0,5% Al (Probe 11A) erscheint der Überzug im Schliß wegen der entstehenden Eisen-Aluminium- und Eisen-Aluminium-Zink-Verbindungen leicht unsauber.

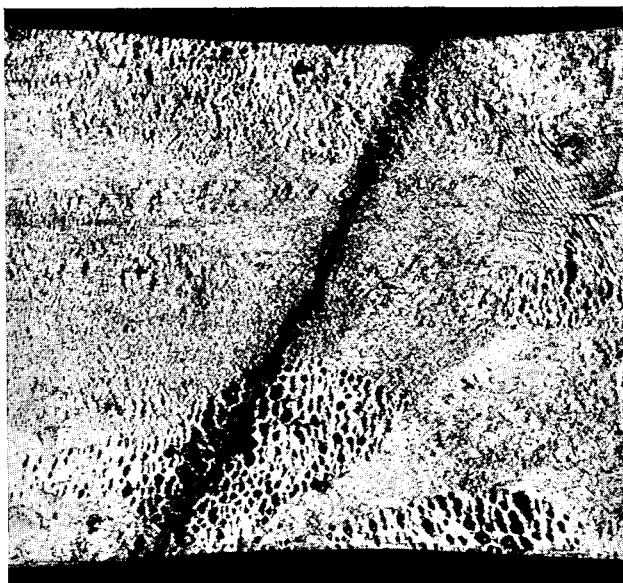
Die Hemmwirkung der Aluminiumzusätze in der Zinkschmelze soll auf der Bildung einer dünnen Al_5Fe_2 -Schicht beruhen, die eine Reaktion zwischen dem Eisen und der Zinkschmelze verhindert und damit die Bildung der Legierungs-Zwischenschicht stört. Diese Trennschicht ist bei den hier durchgeführten Versuchen allerdings so dünn, daß sie sich der üblichen metallographischen Beobachtung entzieht.



Beurteilung 1: sehr feine Risse



Beurteilung 2: feine Risse



Beurteilung 3: große Risse

Bild 4. Beurteilung der Verformbarkeit verzinkter Zugproben mit verschiedenen Legierungszusätzen (rd. 3 : 1)

Wie der Zinngehalt die Auflagendicke nicht verändert hat, ist auch kein Einfluß auf die Ausbildung der Legierungsschicht feststellbar. Das gleiche gilt für den Zusatz von Kadmium, bei dem sowohl bei niedrigen als auch bei höheren Gehalten keine Veränderung der Legierungsbildung zu beobachten war.

Bei Anwesenheit von Kupfer im Zinkbad bilden sich unabhängig vom Kupfergehalt bis rd. 1% die gleichen kennzeichnenden Eisen-Zink-Legierungsschichten, wie sie in Reinzinkschmelzen entstehen.

Auf die Wiedergabe der beim Zulegen von Zinn, Kadmium und Kupfer entstehenden Zwischenschichten kann deshalb verzichtet werden.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aluminium und Kupfer ist wieder die Wirkung des Aluminiums vorherrschend. Denn bei einem Gehalt von 0,2% Al ist keine Hartzinkschicht mehr nachweisbar (Bilder 3f bis h).

Einfluß von Legierungselementen auf die Verformbarkeit der Zinküberzüge

Um die Verformbarkeit und Biegefähigkeit der Zinküberzüge genauer zu untersuchen, wurden zunächst Zugversuche an Proben aus den verzinkten Blechen nach DIN 50 114 mit einer Probenbreite von 20 mm durchgeführt. Die Versuche ergaben, daß der ohne Ribbildung ertragene Verformungsgrad von der Orientierung der Zinkkristalle abhängig ist. Die einzelnen Risse in irgendeinem Kristall lagen alle parallel zueinander.

Die Beschaffenheit der Zinkoberfläche in unmittelbarer Nähe des Bruches — d. h. im Gebiet der Brucheinschnürung — wurde folgendermaßen beurteilt (Bild 4):

- 1 = sehr feine Risse,
- 2 = feine Risse und
- 3 = große Risse.

In Übereinstimmung mit dem Gefügebau der Verzinkungsschicht ist die Verformbarkeit bei Überzügen mit stark entwickelten Legierungsschichten schlecht, was mit den Feststellungen von H. Bablik und Mitarbeitern^{10) bis 13)} übereinstimmt.

Die Verformbarkeit der mit Zinn, Kupfer und Kadmium legierten Zinkhaut ist etwas schlechter als die der Reinzinkhaut, jedoch ist ein Einfluß der Zusatzmenge der Legierungsmetalle nicht bemerkbar.

Das Aluminium übt bei niedrigeren Gehalten bis rd. 0,3% eine verbessernde Wirkung aus, wogegen die Zinkhaut mit mehr als 0,4% Al wieder stärker rissig, d. h. schlechter verformbar wird.

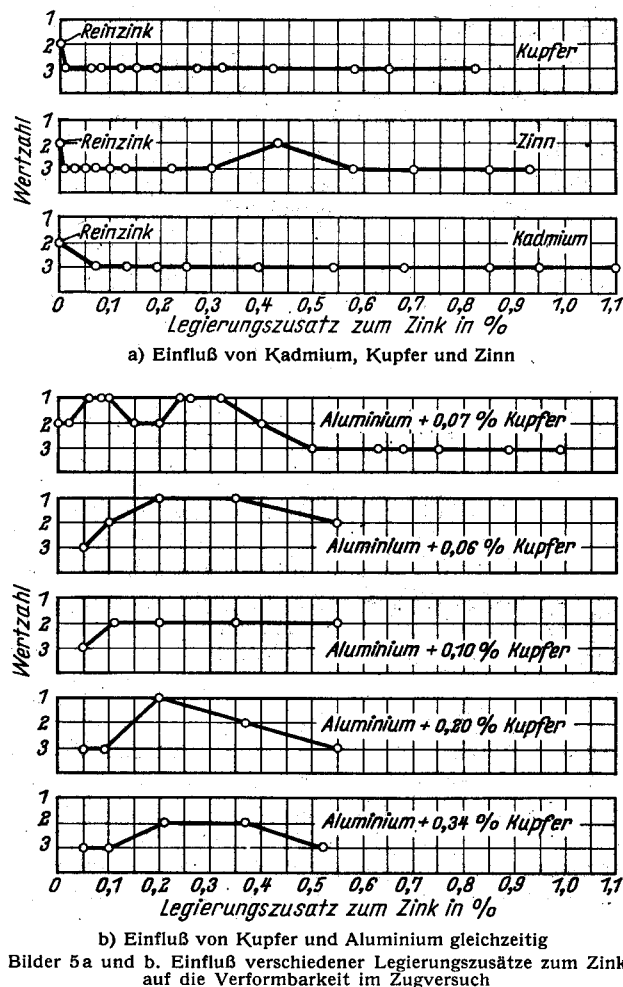
In Bild 5a ist versucht worden, das Verhalten der Zinkoberfläche in Abhängigkeit vom Legierungszusatz darzustellen, wobei verständlicherweise auch Versuchsstreuungen erkennbar werden.

Aus Bild 5b geht der günstige Einfluß des Aluminiumzusatzes ebenfalls klar hervor, der aber bei gleichzeitiger Kupferzugabe von 0,10% Cu ab schon wieder erkennbar beeinträchtigt wird.

Zur weiteren Beurteilung der Verformbarkeit und besonders der Biegefähigkeit der Zinküberzüge wurde der Doppelfaltversuch ausgeführt. Zur Bewertung der Oberfläche der Verzinkung wurde folgende Zahlenreihe aufgestellt (Bild 6):

- 1 = ohne erkennbare Risse,
- 2 = feinrissig,
- 3 = rissig und
- 4 = stark rissig und zum Teil abblätternd.

Das Ergebnis der Beurteilung ist in Bild 7 aufgetragen. Ein Vergleich mit den Bildern 5a und b ergibt eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Zug- und Faltversuche.



Bilder 5a und b. Einfluß verschiedener Legierungszusätze zum Zink auf die Verformbarkeit im Zugversuch

sehen der Oberfläche nach einer einheitlichen Tiefung von 7,5 mm beurteilt (das unverzinkte Blech begann bei einer Tiefung von 8 mm sich einzuschnüren und örtlich zu fließen und bei einer Tiefung von 11 mm zu reißen).

Zur Beurteilung des Verformungsverhaltens wurde die Tiefung gemessen, bei der die ersten Anrisse auf der Zinkhaut erkennbar waren.

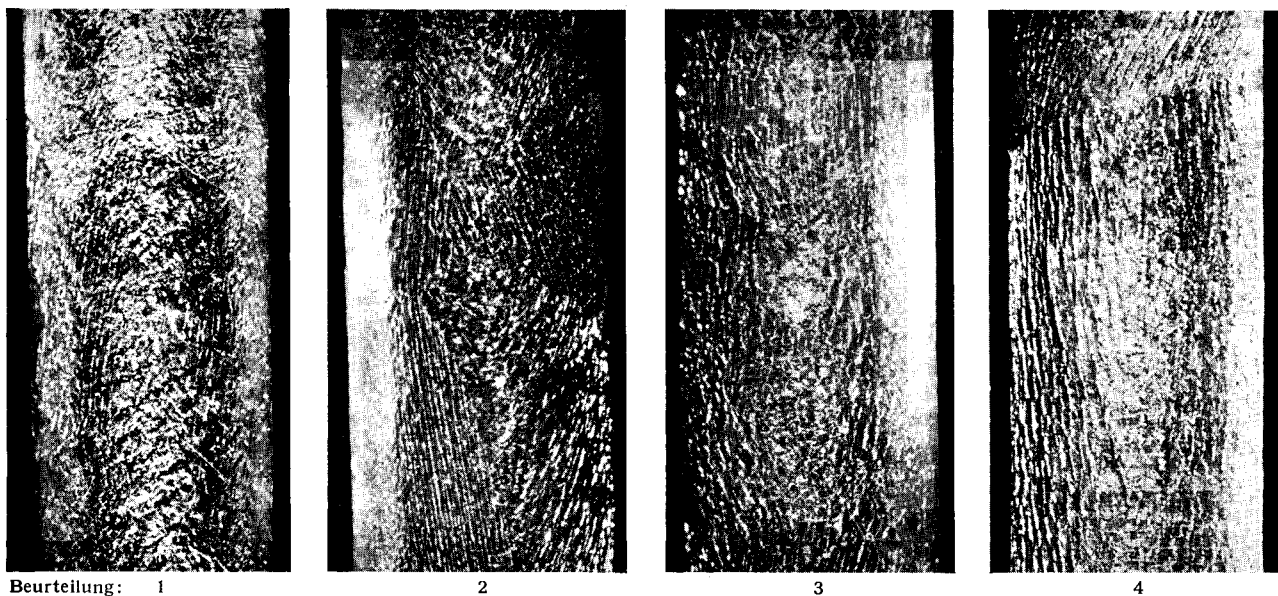
Die Reißempfindlichkeit der Überzüge in Abhängigkeit vom Legierungsgehalt ist in den Bildern 8a und b aufgetragen. In Übereinstimmung mit den vorangegangenen Prüfverfahren nimmt die Verformbarkeit bei einem Zusatz von Aluminium zunächst deutlich zu und wird bei einem Gehalt von $> 0,4\%$ Al schlechter als bei Reinzink. Bei einem Zusatz von Zinn oder Kadmium ist die Verformbarkeit unabhängig vom Zusatzgehalt verhältnismäßig gut. Sie ist dagegen bei einem Zusatz von Kupfer durchweg gering, wird aber langsam mit steigendem Kupfergehalt besser. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Aluminium im Überzug ist die Verformbarkeit unterschiedlich. Sie nimmt mit dem Kupfergehalt langsam ab, wobei der Einfluß des Aluminiums nicht ganz klar erkennbar ist (Bild 8b).

Die verbessernde Wirkung des Aluminiumgehaltes ist ebenfalls auf die Tatsache zurückzuführen, daß sich die spröden Eisen-Zink-Zwischenschichten nicht oder nur wenig ausbilden. Eine Reinzinkschicht ohne Zwischenschicht kann durch Gleitung und Zwillingsbildung der aufgezwungenen Verformung offenbar leichter folgen.

Einfluß von Legierungselementen auf das Korrosionsverhalten der Zinküberzüge

Man hat lange Zeit die Beobachtung des Verhaltens verzinkter Oberflächen im Schwitzwassergerät⁴⁴⁾ in mit Wasserdampf gesättigter Luft als geeignetes Prüfverfahren für das Verhalten der Überzüge an Luft gehalten. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß das Verhalten im Schwitzwassergerät manchmal gegenläufig zu demjenigen an Luft ist⁴⁵⁾.

Trotzdem kann man den Schwitzwasserklimatest nicht entbehren, weil er einen gewissen Rückschluß auf die



Beurteilung: 1

2

Bild 6

3

4

Richtreihe für Beurteilung der Verformbarkeit verzinkter Faltproben nach ihrem Aussehen (rd. 3 : 1)

Zur weiteren Beurteilung der Verformungsfähigkeit wurden die verzinkten Bleche im Tiefziehversuch (nach Erichsen) nach DIN 50 101 geprüft. Da die Wirkung der Verzinkung auf die Tiefziehfähigkeit des Grundwerkstoffes hier nicht untersucht werden sollte, wurde nur das Aus-

Neigung des verzinkten Werkstoffes zur Bildung von „Weißrost“ erlaubt. Diese Eigenschaft übt einen starken Einfluß auf die Veräußerlichkeit der verzinkten Werkstoffe, z. B. nach einem Überseetransport, aus.

⁴⁴⁾ Rädker, W.: Metalloberfläche 12 (1958) S. 102/04.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt. Die verzinkten Blechproben wurden im Schwitzwassergerät über einem Wasserbad von 40 °C in mit Wasserdampf gesättigter Luft, die die Voraussetzung für eine schnelle Weißrostbildung in sich barg, betaut. Die Untersuchungen erstreckten

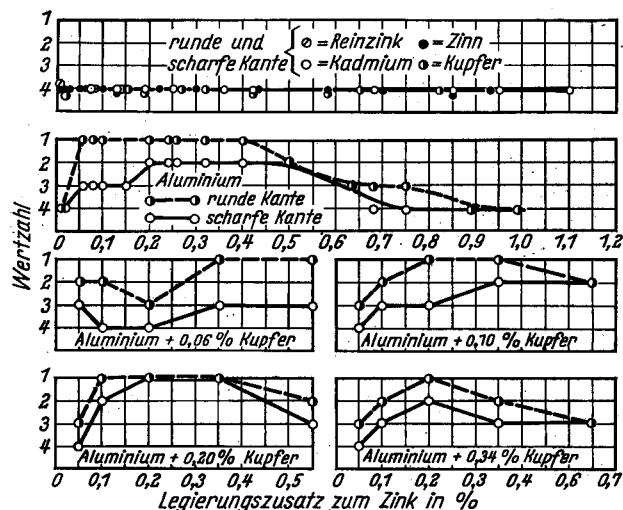
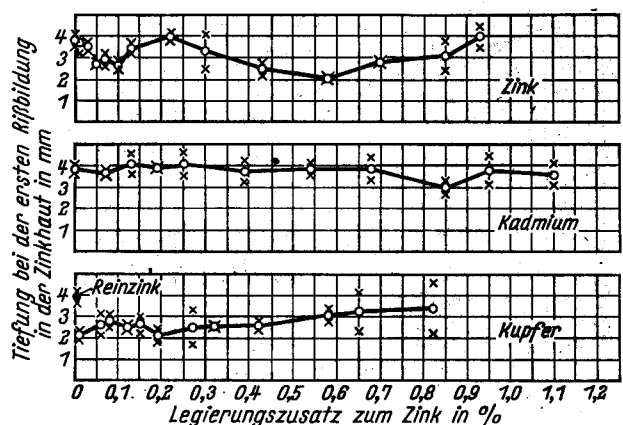
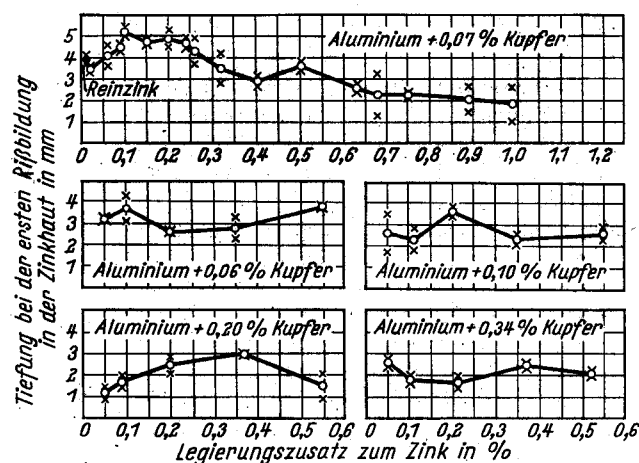


Bild 7. Einfluß verschiedener Legierungszusätze zum Zink auf die Verformbarkeit im Faltversuch



a) Einfluß von Zinn, Kupfer und Aluminium



b) Einfluß von Kupfer und Aluminium gleichzeitig

Bilder 8a und b. Einfluß verschiedener Legierungszusätze zum Zink auf die Verformbarkeit im Tiefungsversuch nach Erichsen

sich über fünf Prüfrunden von jeweils 8 h Betauung und 16 h Belüftung.

In Tafel 3 ist das äußere Erscheinungsbild nach jeder Prüfrunde aufgetragen. Diese Beurteilung ist ziemlich willkürlich, aber im großen und ganzen läßt sich die unterschiedliche Neigung zur Weißrostbildung erkennen und bewerten.

Die Versuchsreihe mit unterschiedlichen Zinnzusätzen kann wegen ihrer Unabhängigkeit von den Zinnzusätzen und der Übereinstimmung mit dem unlegierten Zink als kennzeichnend für das Verhalten der verzinkten Oberfläche in Schwitzwasserklimate betrachtet werden.

Tafel 3. Wirkung von Legierungszusätzen zum Zink auf das Verhalten der Überzüge im Schwitzwassergerät

Probenbezeichnung ¹⁾	Zusatzelement	Beurteilung ²⁾ nach Prüfrunde				
		1	2	3	4	5
1 S bis 14 S	0,0 bis 0,93 % Sn	1	1	2	3	3
1 C bis 10 C	0,07 bis 1,10 % Cd	1	1	2	2	2
1 K bis 2 K	0,01 bis 0,06 % Cu	1	2	2	2	2
3 K bis 12 K	0,08 bis 0,82 % Cu	1	1	2	2	2
Reinznick bis 2 A	0,0 bis 0,059 % Al	1	2	2	3	3
3 A bis 5 A	0,084 bis 0,151 % Al	1	2	3	3	3
6 A bis 9 A	0,198 bis 0,320 % Al	1	2	3	3	4
10 A bis 11 A	0,405 bis 0,505 % Al	1	3	3	4	4
12 A bis 15 A	0,630 bis 0,890 % Al	1	3	4	4	4
16 A	0,990 % Al	2	3	4	4	4
1 KA	0,06 % Cu + 0,05 % Al	1	2	2	2	3
2 KA	0,06 % Cu + 0,10 % Al	1	2	2	3	3
3 KA	0,06 % Cu + 0,20 % Al	1	2	3	3	4
4 KA bis 5 KA	0,06 % Cu + 0,35 bis 0,55 % Al	1	3	4	4	4
1 KB bis 2 KB	0,10 % Cu + 0,05 bis 0,11 % Al	1	2	2	2	3
3 KB bis 4 KB	0,10 % Cu + 0,20 bis 0,35 % Al	1	2	3	4	4
5 KB	0,10 % Cu + 0,55 % Al	1	3	3	4	4
1 KC bis 2 KC	0,20 % Cu + 0,05 bis 0,09 % Al	1	2	2	3	4
3 KC bis 4 KC	0,20 % Cu + 0,20 bis 0,37 % Al	1	2	3	3	4
5 KC	0,20 % Cu + 0,55 % Al	1	2	3	4	4
1 KD bis 2 KD	0,34 % Cu + 0,05 bis 0,10 % Al	1	2	2	2	3
3 KD bis 5 KD	0,34 % Cu + 0,21 bis 0,52 % Al	1	2	3	3	4

¹⁾ Nach Tafel 2.

²⁾ Beurteilung: 1 = Weißrostfilm, dünn, 2 = Weißrostbelag, dünn (bei Handelsware bereits Beanstandung) 3 = Weißrostbelag, stärker, 4 = Weißrostbelag, dick (pelzig).

Damit verglichen, übt das Kadmiun einen leicht verbessernden Einfluß auf die Weißrostbeständigkeit aus. Hier erscheint auch nach der vierten und fünften Prüfrunde immer noch die Bewertung „2“. Wenn die verbessernde Wirkung tatsächlich wiederholbar vorhanden ist, dann genügen geringe Zusätze, denn mit größerer Zusatzmenge wird keine gesteigerte Wirkung beobachtet.

Das gleiche gilt für den Zusatz von Kupfer, obgleich man die Wirkung des Legierungsmetall mit Vorsicht betrachten muß, weil hier die unlegierte Probe bereits das gute Verhalten zeigt.

Deutlich verschlechternd wirkt sich dagegen ein Zusatz von Aluminium aus. Betrachtet man lediglich die fünfte Prüfrunde, so ist oberhalb einer Zusatzmenge von 0,20 % Al die Bewertung „4“, d. h. ein schlechtes Verhalten, festzustellen. Dieses Verhalten wird auch nicht durch steigende Kupferzugaben bis 0,34 % aufgehoben, wenn auch eine gewisse Verbesserung unverkennbar ist.

Einfluß von Legierungselementen auf die Witterungsbeständigkeit der Zinküberzüge

Erfahrungsgemäß greift von allen Bewitterungsarten die Industrieluft die verzinkten Oberflächen am stärksten an. Bei betrieblich verzinkten Oberflächen rechnet man mit einer jährlichen Gewichtsabnahme von rd. 40 g/m². Die Industrieluft kann deshalb als stellvertretend für alle Arten von Bewitterung angesehen werden. Deshalb wurde von allen Proben eine Reihe in Mülheim (Ruhr) der natürlichen Bewitterung ausgesetzt. Die Bleche waren unter 45° geneigt mit Richtung nach Süden isoliert aufgestellt. Sämtliche Bleche wurden am 1. Dezember 1958 gleichzeitig ausgelegt. Diese Durchführung der Prüfung enthält eine gewisse Ungenauigkeit, die beachtet werden muß. Die Oberseite wird deutlich stärker angegriffen als die Unterseite. Da man die Unterschiede nicht trennen kann, sind in der nachfolgenden Auswertung nur die Durchschnittswerte der Abtragung von Ober- und Unterseite enthalten.

Die Proben wurden monatlich abgenommen, unter fließendem Wasser gereinigt, getrocknet und mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01$ g gewogen. Die Gewichtsänderungen wurden in g/m^2 Oberfläche umgerechnet. Die ermittelten Gewichtsänderungen nach einer Auslagedauer von 27 Monaten sind in den Bildern 9 bis 13 als Auswahl zusammengestellt, um eine ausreichende Übersichtlichkeit zu ermöglichen. Die

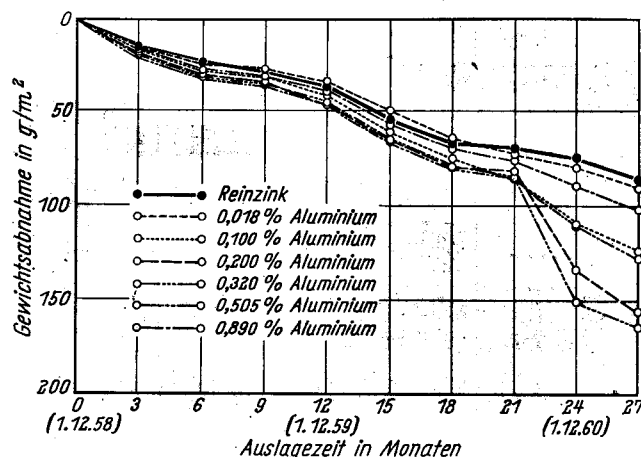


Bild 9. Einfluß von Aluminiumzusätzen zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

1. die Abtragung der noch ungeschützten Zinkoberfläche, ein Vorgang, der eine verhältnismäßig starke Gewichtsabnahme ergeben müßte, und

2. die Umwandlung des korrodierten Zinks in oxydische und karbonathaltige Verbindungen sowie ihre teilweise Ablagerung auf der Oberfläche, ein Vorgang, der der Gewichtsabnahme entgegenwirkt.

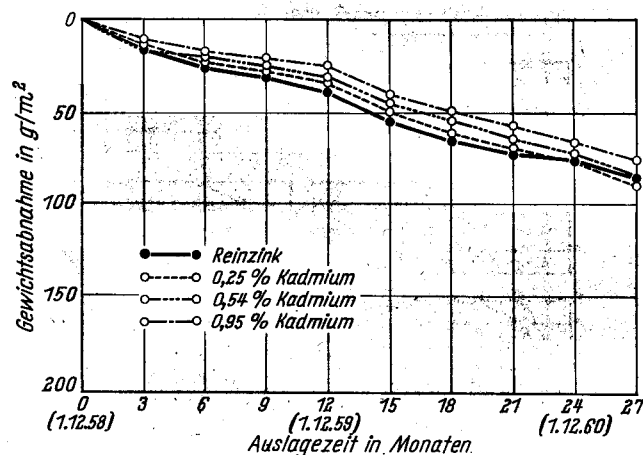


Bild 10. Einfluß von Kadmiumzusätzen zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

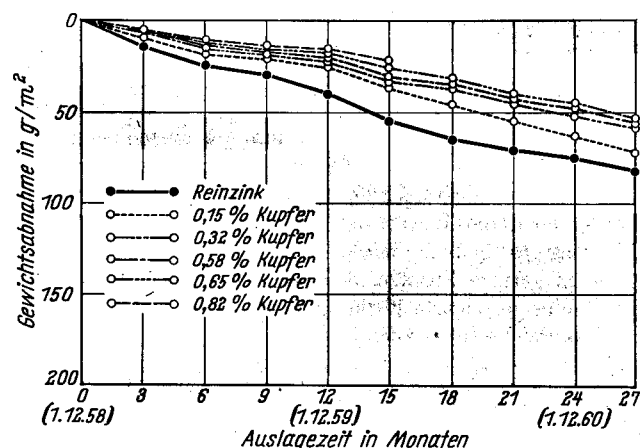


Bild 11. Einfluß von Kupferzusätzen zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

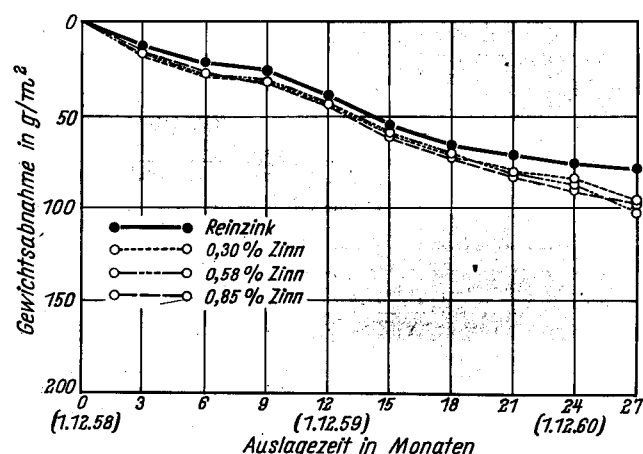


Bild 12. Einfluß von Zinnzusätzen zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

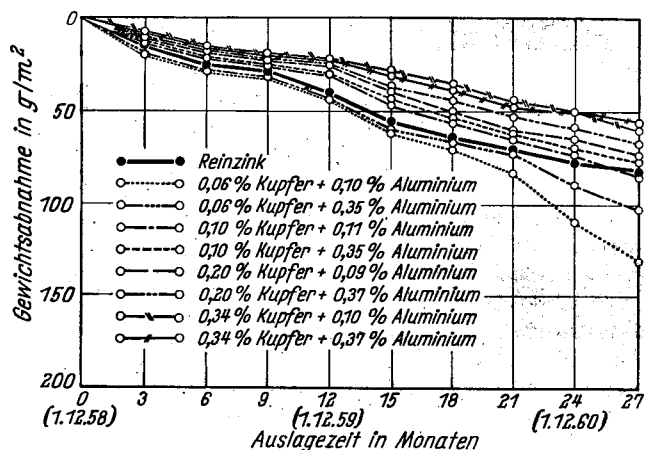


Bild 13. Einfluß von Kupfer-Aluminium-Zusätzen zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

Kurven zeigen zu den verschiedenen Zeiten unterschiedliche Neigungen, d. h. unterschiedliche Gewichtsabnahmen. Fast ausnahmslos sind in den ersten zwei Monaten weniger steil als in der folgenden Zeit. Hier überlagern sich zwei gleichzeitig ablaufende Vorgänge:

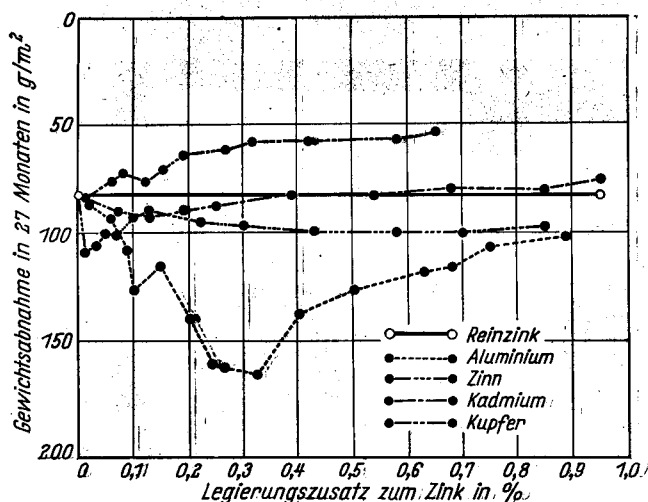
Nach zwei Monaten scheint der Aufbau der Oberhaut aus Korrosionsstoffen, die auf die Dauer eine Schutzwirkung übernimmt, abgeschlossen zu sein. Eine verhältnismäßig starke Gewichtsabnahme ist bis einschließlich April 1959, also fünf Monate lang, zu beobachten. Dann tritt infolge des niederschlagsarmen Sommerwetters im Jahre 1959 eine deutliche Abflachung auf. Von Oktober 1959 ab verlaufen die Kurven wieder steiler, obwohl die Niederschläge in Form von Regen auch in den folgenden Monaten noch verhältnismäßig gering blieben. Für die Abtragung der Zinkoberfläche ist deshalb wohl die relative Luftfeuchtigkeit ebenso wichtig wie die absolute Regenmenge.

Betrachtet man das Verhalten der mit Aluminium legierten Zinküberzüge, so weisen sie fast ausnahmslos eine stärkere Korrosion als die Reinzinkoberfläche auf (Bild 9).

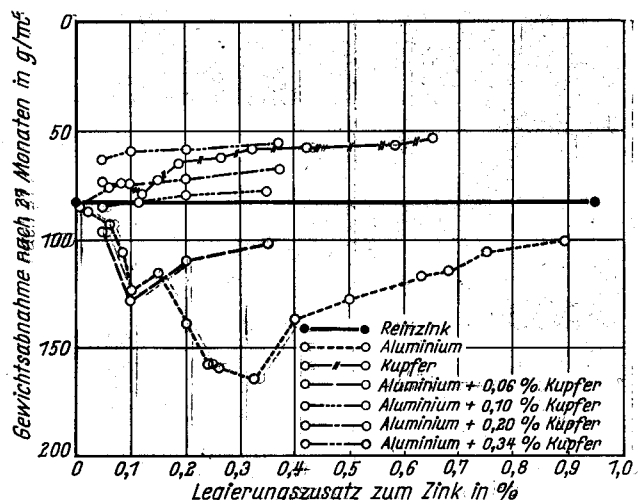
Diese mit der Zusatzmenge zunehmende verschlechternde Wirkung des Aluminiums ist bei einem Gehalt von rd. 0,3 % am größten und wird dann rückläufig (Bild 14a).

Setzt man den jährlichen Korrosionsverlust der Reinzinkschicht gleich 100 %, so wird er durch den ungünstigen Zusatz von rd. 0,3 % Al auf rd. 125 % erhöht.

Der Zusatz von Kadmium setzt dagegen den Korrosionsangriff herab (Bild 10), und zwar in dem untersuchten Konzentrationsbereich ungefähr im Verhältnis zur Zusatzmenge (Bild 14a).



a) Einfluß unterschiedlicher Gehalte von Aluminium, Kadmium, Kupfer und Zinn



b) Einfluß von Kupfer und Aluminium gleichzeitig

Bilder 14a und b. Einfluß verschiedener Legierungszusätze zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

Kupfer wirkt sich ebenfalls verbessernd auf die Korrosionsbeständigkeit der Zinküberzüge aus (Bild 11). Die Wirkung ist bei geringeren Zusätzen bis 0,42% Cu am stärksten. Bei noch höheren Zusätzen wird die Wirkung geringer (Bild 14a).

Die Wirkung des Zinns ist wieder leicht korrosionserhöhend (Bild 12). Doch ist sie offenbar nicht konzentrationsabhängig und im Bereich von 0,1 bis 0,9% mit nur geringen Schwankungen nahezu gleich (Bild 14a).

Es war nun wichtig zu erfahren, ob und wie sich die Wirkungen bei gleichzeitigem Zusatz von mehreren Legierungszusätzen, von denen der eine verbessernd und der andere verschlechternd wirkt, verhielten. Zu diesem Zweck wurden die schon beschriebenen Probreihen hergestellt, bei denen gleichzeitig der Kupfer- und Aluminiumgehalt verändert wurde. Bild 13 zeigt, daß die Legierungen mit 0,06% Cu und 0,10 bis 0,35% Al stärker als Reinzink angegriffen werden. Von 0,10% Cu ab sind alle Legierungen beständiger als Reinzink. Bild 14b läßt die Wirkung des steigenden Aluminiumgehaltes bei den Kupferzusätzen von 0,06 bis 0,34% erkennen.

Die durch Zusatz von Aluminium verstärkte Korrosion (unterste Kurve) wird durch den geringen Zusatz von 0,06% Cu schon deutlich verringert. Bei Gehalten von 0,10% Cu und mehr ist die verschlechternde Wirkung des Aluminiums bereits aufgehoben. Wesentliche Unterschiede bei den Zusatzmengen von 0,1 bis 1% Al wurden hier nicht beobachtet.

Zusammenfassung

An feuerverzinkten Proben aus unberuhigtem Thomasstahl wurde der Einfluß von Aluminium-, Kadmium-, Kupfer- und Zinnzusätzen bis zu rd. 1% sowie von Kupfer-Aluminium-Zusätzen unterschiedlicher Mengenverhältnisse zum Zinkbad auf Dicke, Aussehen, Aufbau, Verformbarkeit und Korrosionsverhalten der Zinküberzüge untersucht. Die Versuchsergebnisse ermöglichen, eine für jedes Zusatzelement getrennte Übersicht über die Wirkung im Zinküberzug zu geben.

Während die Elemente Zinn und Kadmium keine Änderung des Auflagegewichtes bewirken, ergeben Kupfer- und besonders Aluminiumzusätze mit steigenden Gehalten eine Verminderung.

Die für die Verkäuflichkeit eines feuerverzinkten Erzeugnisses bedeutungsvolle Neigung zur Weißrostbildung wird durch Zinnzusätze nicht beeinflusst; dagegen wirken die Elemente Kadmium und möglicherweise auch Kupfer leicht hemmend. Mit steigenden Aluminiumzusätzen wird die Bildung von Weißrost begünstigt.

Ein Einfluß auf den Aufbau der Eisen-Zink-Zwischenschicht ist nur bei Aluminium erkennbar. Gegenüber Reinzink wirken Zusätze von Zinn, Kadmium und Kupfer nachteilig auf die Haftfestigkeit, während Aluminium bis zu rd. 0,3% eine Verbesserung ergibt, jedoch über 0,4% verschlechtert.

An Industrieluft ergeben steigende Zusätze von Kupfer eine deutliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens. Kadmium wirkt sich geringfügig verbessernd aus, während Zusätze von Zinn und Aluminium gegenüber Reinzink verschlechternd wirken.

Bei gleichzeitiger Zugabe von Kupfer und Aluminium zum Zinkbad überlagern sich die Wirkungen beider Elemente.