

Die Wirkung von Legierungszusätzen auf die Eigenschaften von feuerverzinkten Überzügen

Von Wilhelm Rädeler und Werner Friehe in Mülheim (Ruhr)

Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Phoenix-Rheinrohr AG, Düsseldorf, Werk Thyssen

[Bericht Nr. 1413 des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute
und Bericht Nr. 48 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken*)]

Untersuchungen über den Einfluß von Silber-, Magnesium-, Antimon-, Wismut- und Bleizusätzen bis zu rd. 1% zum Zinkbad auf Dicke, Aussehen, Aufbau, Verformbarkeit und Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Überzüge auf Stahlblech.

The effect of alloying additions on the properties of hot-dip galvanized coatings. Investigations on the effect of silver, magnesium, antimony, bismuth and lead additions of up to app. 1% to the galvanizing bath on the thickness, appearance, plasticity and weather resistance of hot-dip galvanized coatings on steel plate.

L'effet des éléments d'alliage sur les propriétés des revêtements galvanisés par trempé. Recherches sur l'influence d'additions au bain de galvanisation, d'argent, de magnésium, d'antimoine, de bismuth et de plomb, jusqu'à environ 1%, sur l'épaisseur, l'aspect, la structure, la résistance à la déformation et aux intempéries de revêtements sur tôles d'acier galvanisées à chaud.

Bei der betrieblichen Feuerverzinkung ist es unvermeidlich, daß das geschmolzene Zink gewisse Mengen fremder Metalle als Beimengung enthält. Da die Aussage des Schrifttums über ihre Wirkung nicht immer einheitlich ist, wurden planmäßige Untersuchungen zur Klärung dieser Frage durchgeführt. In einer früheren Arbeit wurde über die Wirkung von Aluminium-, Kupfer-, Zinn- und Kadmium-

werden. Eine Änderung der Arbeitsweise war an keiner Stelle notwendig.

Da sich die Arbeiten über einen längeren Zeitraum erstreckten, entstammten die zum Verzinken verwendeten Stahlbleche in einer Dicke von 1 mm verschiedenen Lieferungen, die sich aber in ihrer chemischen Zusammensetzung nur wenig voneinander unterschieden (Tafel 1).

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der verwendeten Stahlbleche

Lfd. Nr.	Versuchsreihe ¹⁾	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Al	% Cu	% Cr	% Sn	% N
1	A, B 2, D . . .	0,04	0,00	0,29	0,082	0,050	0,006	0,04	0,04	0,01	0,016
2	B 1, C	0,04	0,00	0,40	0,060	0,033	0,003	0,05	0,04	0,02	0,012
3	A, E	0,04	0,00	0,39	0,042	0,019	< 0,001	0,05	0,03	0,02	0,009

¹⁾ Vgl. Tafel 3.

Tafel 2. Chemische Zusammensetzung des für die Versuchsreihen verwendeten handelsüblichen Reinzinks

Versuchsreihe	% Sn	% Pb	% Cu	% Cd	% Bi	% Fe	% Al
A	0,00	0,67	0,01	Spuren	Spuren	0,01	0,02
B 1	0,07	0,68	Spuren	Spuren	Spuren	0,02	0,03
B 2	0,00	Spuren	Spuren	0,00	0,00	0,01	Spuren
C	0,03	0,69	0,00	Spuren	Spuren	0,02	0,02
D	0,00	0,67	0,01	Spuren	Spuren	0,01	0,02
E	0,00	0,57	0,01	Spuren	Spuren	0,01	0,03

zusätzen bis zu rd. 1% auf die Dicke, das Aussehen, den metallographischen Aufbau, die Verformbarkeit und die Witterungsbeständigkeit der feuerverzinkten Überzüge auf Stahlblech berichtet¹⁾.

Es erwies sich als wünschenswert, die Untersuchungen in der bereits festgelegten Weise fortzusetzen und die Wirkung von Zusätzen von Silber, Magnesium, Antimon, Wismut und Blei zum Zinkbad ebenfalls zu untersuchen.

Versuchsdurchführung und Versuchswerkstoffe

Hinsichtlich des Legierens der Zinkbäder, des Verzinkens und der Prüfung kann auf die frühere Arbeit¹⁾ verwiesen

*) Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, der Forschungsgesellschaft Blechverarbeitung e. V. und der Fachvereinigung Draht e. V.
¹⁾ Rädeler, W., F. K. Peters, u. W. Friehe: Stahl u. Eisen 81 (1961) S. 1313/21 (Werkstoffaussch. 1293 u. Gemeinschaftsaussch. Verzinken 39).

Es handelt sich in allen drei Fällen um einen weichen Thomasstahl ohne Silizium, wie er in großem Umfang für Verzinkungszwecke verwendet wird.

Für die Legierungsreihen wurde von handelsüblichem Reinzink ausgegangen, dessen Zusammensetzung aus Tafel 2 hervorgeht. Die geringen Gehalte an Begleitelementen mußten in Kauf genommen werden.

In neuerer Zeit ist eine Arbeit bekannt geworden, wonach ein Magnesiumzusatz von 0,04 bis 0,05%, wenn es mit 0,003 bis 0,005% Al vergesellschaftet ist, die Eigenschaften, besonders die Korrosionsbeständigkeit von Zinküberzügen, günstig beeinflussen soll. Deshalb wurde eine besondere Reihe mit niedrigen Magnesiumzusätzen angesetzt (B 2). Um hier alle Einflüsse durch dritte Metalle auszuschalten, wurde Reinstzink (99,99% Zn) als Ausgangszink verwendet.

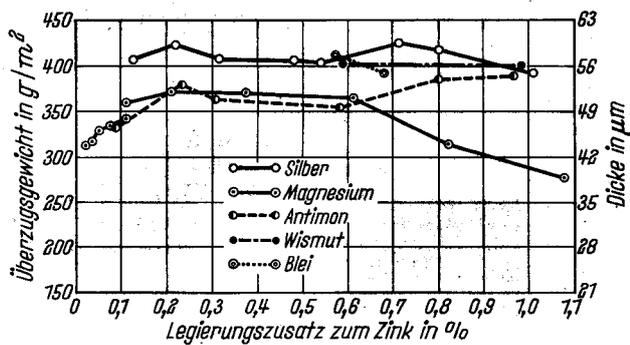


Bild 1. Einfluß verschiedener Legierungszusätze zum Zink auf das Überzugsgewicht

Es wurde angestrebt, die Legierungselemente in Stufen von 0,1% zuzugeben. Die tatsächlich erzielten Gehalte sind in *Tafel 3* zusammengestellt. Die Gehalte der Magnesium-

Tafel 3. Gehalte an Legierungszusätzen zu den für die Versuche verwendeten Zinkbädern

Lfd. Nr.	Versuchsreihe					
	A % Ag	B 1 % Mg	B 2 % Mg	C % Sb	D % Bi	E % Pb
1	0,13	0,11	—	0,09	—	—
2	0,22	0,21	0,025	0,24	—	—
3	0,31	—	—	0,31	—	—
4	0,47	0,38	0,040	—	—	—
5	0,54	—	—	—	—	—
6	—	0,61	0,058	0,58	0,59	0,57
7	0,71	—	—	—	—	0,68
8	0,80	0,82	0,078	0,80	—	—
9	—	—	—	—	—	—
10	1,01	1,08	0,106	0,97	0,99	—



a)



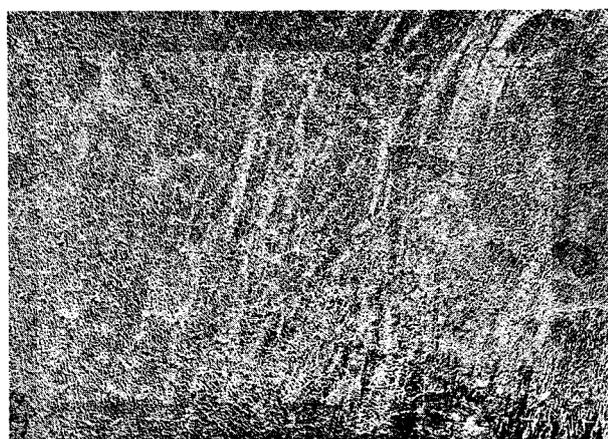
b)



c)



d)



e)



f)

Bild 2. Aussehen der verzinkten Proben in Abhängigkeit vom Legierungszusatz zum Zink (1:1)
a) Reinzink; b) mit 0,80% Ag; c) mit 0,60% Mg; d) mit 0,80% Sb; e) mit 0,70% Pb und f) mit 0,99% Bi

reihe B 2 sind gegenüber der Ursprungsreihe B 1 um eine Zehnerpotenz vermindert.

Die Verzinkung der sorgfältig gebeizten, gespülten und getrockneten Blechproben in einer Größe von $150 \times 100 \times 1 \text{ mm}^3$ erfolgte nach Auftrocknen eines geeigneten Flußmittels bei einer Badtemperatur von 440°C . Die Tauchdauer betrug einheitlich 15 s.

Versuchsergebnisse

Einfluß der Legierungszusätze auf die Dicke der Zinkauflage

Aus der Wägung der Versuchsbleche vor und nach der Verzinkung konnte das mittlere Überzugsgewicht sehr genau ermittelt werden. Die erzielten Ergebnisse, bei denen jeder Wert das Mittel aus zehn Einzelmessungen darstellt, werden in *Bild 1* gezeigt. Auf der rechten Seite wurden die Auflagen-gewichte — unter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung — auch in die Dicke umgerechnet. Nach den Ergebnissen üben Wismut und Silber keinen Einfluß auf die Dicke der Zinkauflage aus, wogegen sich Antimon leicht steigernd auswirkt. Magnesium hat zunächst einen steigernden, oberhalb von 0,6% aber wieder einen vermindernenden Einfluß auf die Dicke ausgeübt.

Einfluß der Legierungszusätze auf das Aussehen der Zinküberzüge

In den *Bildern 2a bis f* sind einige kennzeichnende Oberflächenstellen wiedergegeben. Darüber hinaus ist versucht worden, die auffälligsten Einflüsse der Legierungszusätze auf das Aussehen der Zinküberzüge in *Tafel 4* zusammenzustellen.

stalle angeordnet, die häufig im Begriff sind, den Kontakt mit der Unterlage zu verlieren und in das Reinzink abzu-schwimmen. Die Begrenzungslinie der ζ -Kristalle nach der

Tafel 4. Wirkung der Legierungszusätze auf das Aussehen der Verzinkungs Oberfläche

Versuchsreihe	Zusatz	Aussehen
Reinzink	—	hellglänzende, etwas körnige Zinkoberfläche, keine Blumen
A	0,13 bis 0,47% Ag 0,54 bis 1,01% Ag	hellglänzende Zinkoberfläche mit reliefartigen Blumen, rd. 15 bis 20 mm Dmr. wie vorher, Blumengröße wird mit steigendem Ag-Gehalt kleiner
B 1	0,11 bis 1,08% Mg	gleich große Blumen, 5 bis 8 mm Dmr., mit steigendem Magnesiumgehalt stärker werdende mattgraue Tönung
B 2	0,025 bis 0,106% Mg in Reinzink	mattglänzende Verzinkung, keine Blumen
C	0,09% Sb 0,24% Sb 0,31% Sb 0,58% Sb 0,80 bis 0,97% Sb	keine Blumen, wie bei Reinzink hellglänzende Zinkoberfläche, großblumig, rd. 20 bis 40 mm Dmr. wie vorher, 25 bis 45 mm Dmr. wie vorher, 30 bis 50 mm Dmr. wie vorher, noch größer erscheinend, aber durch Körnung verwischt
D	0,59 und 0,99% Bi	hellglänzende Zinkoberfläche mit reliefartigen Blumen
E	0,57 bis 0,68% Pb	hellglänzende Zinkoberfläche, reliefartige Blumenansätze

Zinkseite hin ist sehr ungleichmäßig und keineswegs glatt. Darüber liegt eine Decke aus Reinzink, die die starken Tiefenunterschiede ausgleicht. Die *Bilder 3a bis c* zeigen Schnitte durch einige kennzeichnende Proben.

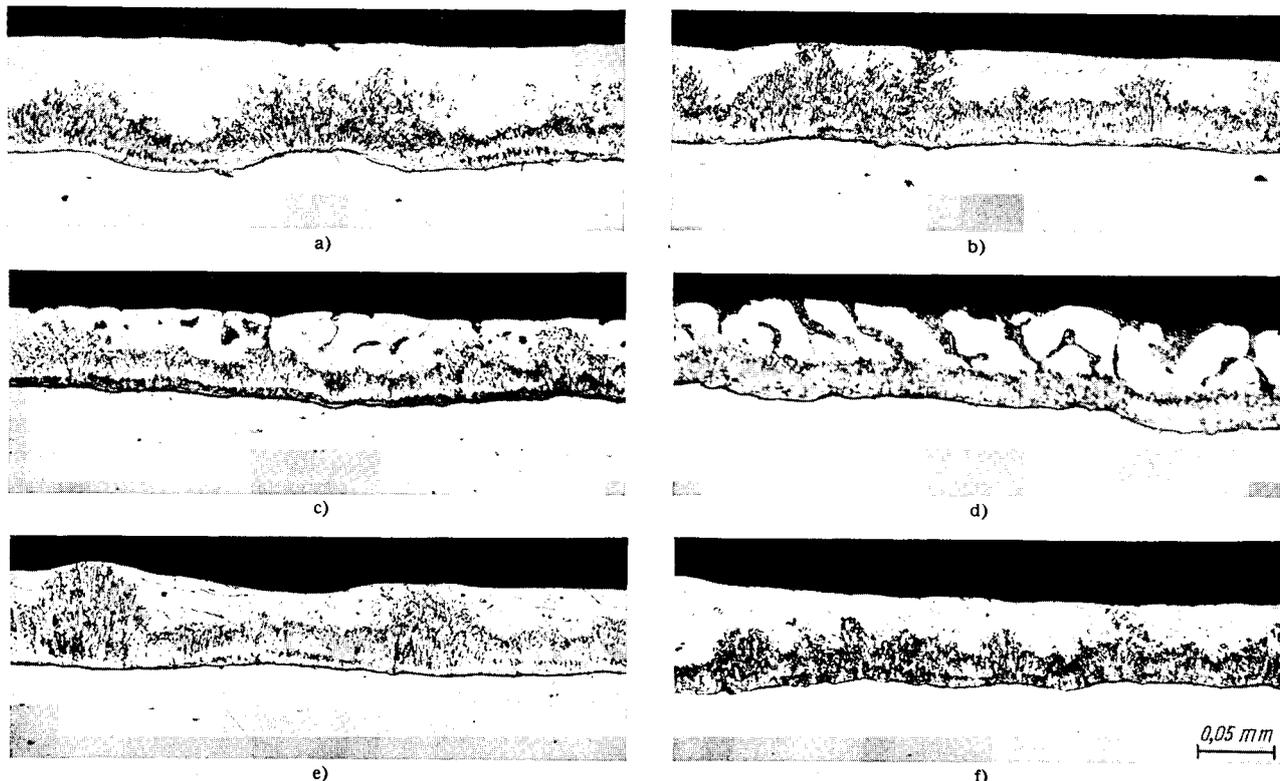


Bild 3. Einfluß verschiedener Legierungszusätze auf den Aufbau des Zinküberzuges (200:1)
 a) Reinzink; b) mit 0,22% Ag; c) mit 0,38% Mg; d) mit 1,08% Mg; e) mit 0,80% Sb und f) mit 0,59% Bi

Einfluß der Legierungszusätze auf den metallographischen Aufbau der Zinküberzüge

Der Aufbau der Überzüge wurde in allen Fällen auch metallographisch an geeigneten Schlifften untersucht. Im allgemeinen befindet sich auf der Eisenoberfläche eine verhältnismäßig dünne Lage, die möglicherweise aus der Γ -Phase besteht. Darüber sind pallisadenförmig die ζ -Kri-

Ein so deutlicher Einfluß, wie er beispielsweise durch Aluminium¹⁾ bewirkt wird, konnte hier nicht beobachtet werden. Lediglich die mit Magnesium legierten Überzüge zeigten ein etwas anderes Bild als die übrigen (*Bilder 3c und d*). Ein die Eisen-Zink-Reaktion wesentlich verändernder Einfluß wurde aber von keinem der untersuchten Zusatzmetalle ausgeübt.

Einfluß der Legierungszusätze auf die Verformbarkeit der Zinküberzüge

Wie bei den früheren Versuchen, so wurde auch hier die Verformbarkeit der Überzüge durch Zugversuche nach DIN 50 114, Biege- und Tiefungsversuche (nach Erichsen)

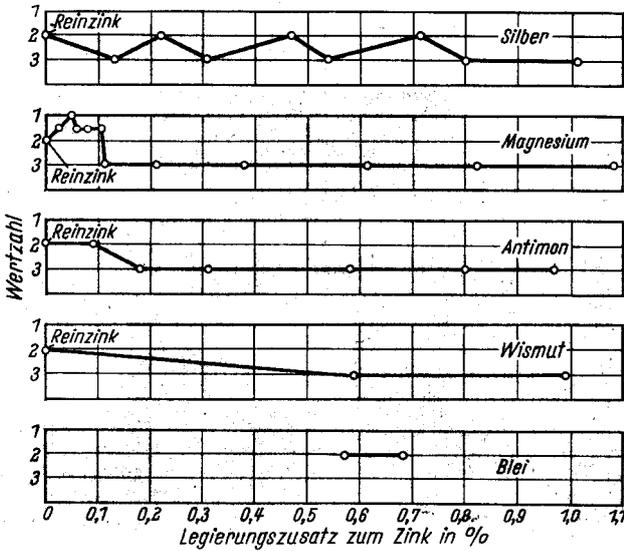


Bild 4. Einfluß verschiedener Legierungszusätze zum Zink auf die Verformbarkeit im Zugversuch (Wertzahl 1 = sehr feine Risse, 2 = feine Risse, 3 = große Risse)

nach DIN 50 101 nachgeprüft. Das Verhalten wurde durch Wertzahlen nachgewiesen, wobei die niedrigste Zahl stets die beste Bewertung darstellt.

Bei den Zugproben wurde das Oberflächenaussehen im Bereich des Bruches bewertet. Die Wertzahlen bedeuten: 1 = sehr feine Risse, 2 = feine Risse, 3 = große Risse.

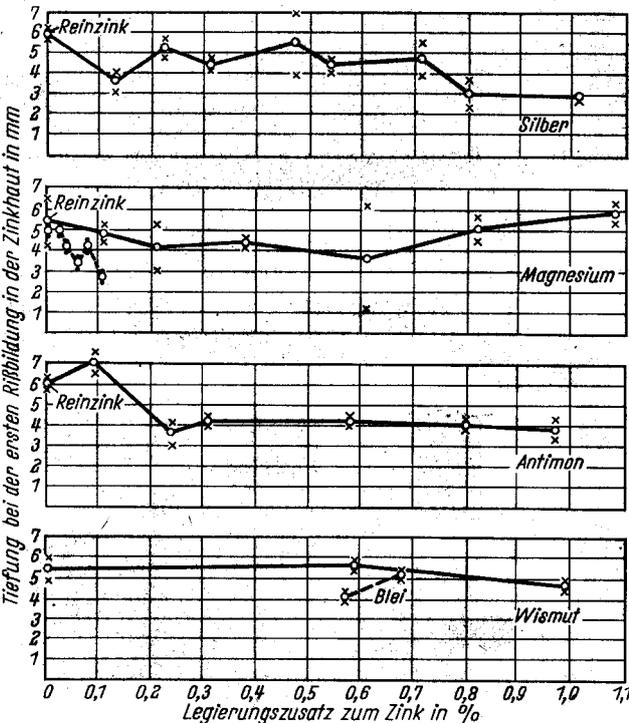


Bild 5. Einfluß verschiedener Legierungszusätze zum Zink auf die Verformbarkeit im Tiefungsversuch nach Erichsen

Das Verhalten der legierten Zinkauflagen geht aus Bild 4 hervor.

Gegenüber Reinzink ist die Wirkung aller Legierungszusätze leicht verschlechternd, wobei Silber und Blei offenbar noch den geringsten Einfluß ausüben, was auch aus

Bild 4 hervorgeht. Eine eindeutige Abhängigkeit von dem Gehalt des Zusatzelementes ist jedoch nicht erkennbar. Das bessere Verhalten der Versuchsreihe B 2 ist offenbar auf die Verwendung des Reinzinkes zurückzuführen. Weiterhin

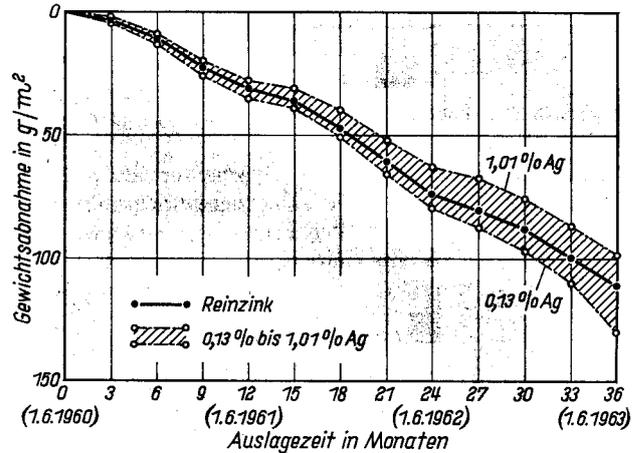
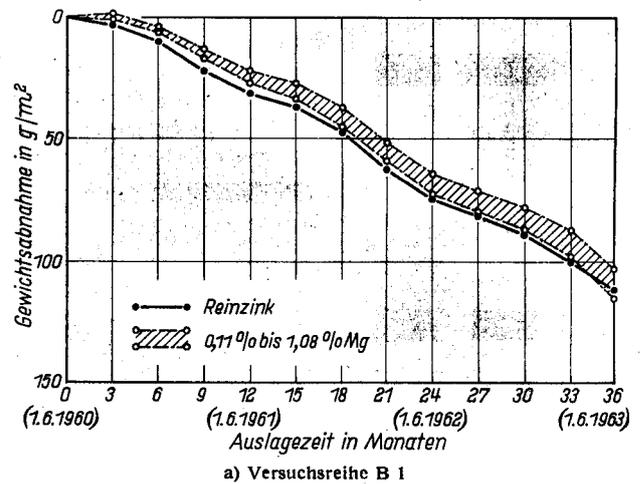
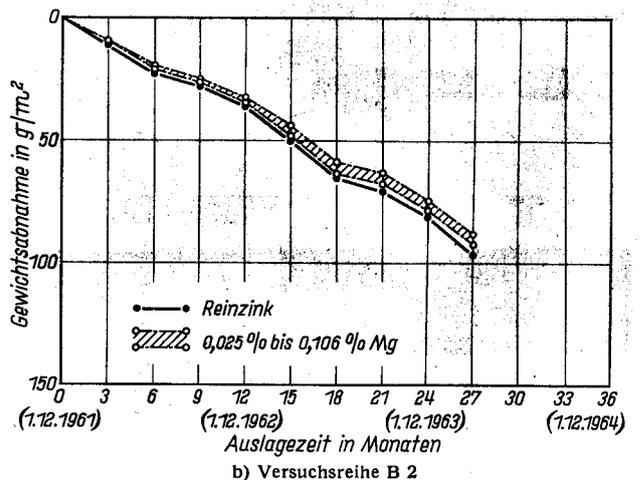


Bild 6. Einfluß von Silberzusätzen zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft



a) Versuchsreihe B 1



b) Versuchsreihe B 2

Bild 7. Einfluß von Magnesiumzusätzen zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

wurde zur Erkennung der Verformbarkeit der Doppelfaltversuch unter Anlehnung an DIN 1605 und 1623 durchgeführt. Die Beanspruchung war jedoch so stark, daß der Überzug an allen Proben stark rissig wurde und abblätterte. Ein Legierungseinfluß war nicht erkennbar.

Der Tiefungsversuch wurde nach DIN 50 101 durchgeführt. Da das unverzinkte Blech bei einer Tiefung von 9,6 mm sich örtlich einschnürte und bei 10,5 mm riß, wurde

in allen Fällen bei den verzinkten Blechen nur bis 9 mm gezogen. Die Tiefung, bei der die erste Rißbildung in der Zinkhaut auftrat, wurde als Wertmaßstab betrachtet. Je tiefer das Blech gezogen werden konnte, um so besser wurde die Verformbarkeit des Überzuges bewertet. Das Ergebnis

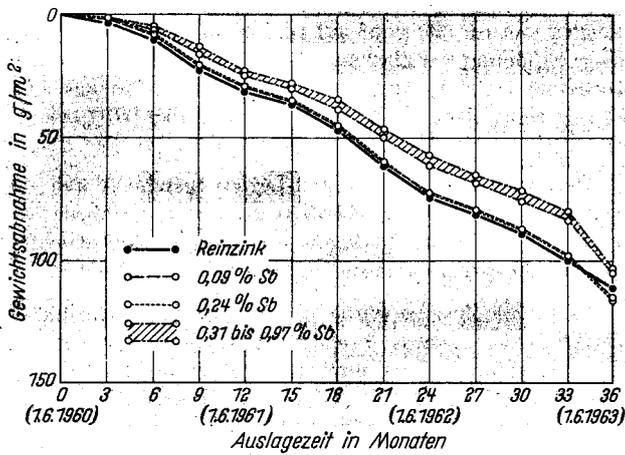


Bild 8. Einfluß von Antimonzusätzen zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

ist in Bild 5 dargestellt. Es ist zu bemerken, daß die Verformbarkeit mit der Dicke der Zinkauflage abnimmt, wie ein Vergleich mit Bild 1 erkennen läßt. Dieser Zusammenhang ist besonders deutlich bei Magnesium und Antimon ausgeprägt.

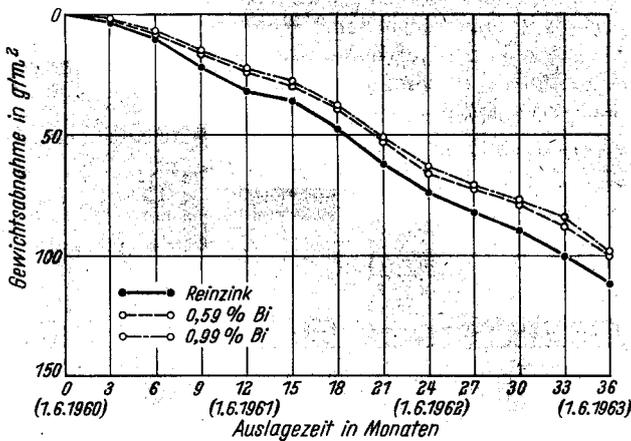


Bild 9. Einfluß von Wismutzusätzen zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

Einfluß der Legierungszusätze auf das Korrosionsverhalten in feuchter Luft

Um die Empfindlichkeit der Zinküberzüge gegenüber Schwitzwasserbildung nachzuprüfen, wurden sie entsprechend DIN 50 018 einem fünfmaligen Wechsel von je 8 h Betauung über Wasser von 40 °C und nachfolgender 16-h-Belüftung ausgesetzt. Die Beurteilung, die nicht ganz frei von subjektiven Einflüssen sein kann, ist in Tafel 5 zusammengestellt.

Die Zusammenstellung zeigt, daß das Verhalten des Zinküberzuges durch keinen der genannten Legierungszusätze nach der günstigen Seite hin nachhaltig beeinflusst werden kann. Die am wenigsten ungünstige Wirkung hat Antimon und danach Magnesium, wogegen Silber einen deutlich verschlechternden Einfluß ausübt. Aber auch hier ist, wie bei den übrigen Metallen, eine deutliche Abhängigkeit von der Menge nicht erkennbar.

Einfluß der Legierungszusätze auf die Witterungsbeständigkeit der Zinküberzüge

Die verzinkten Proben wurden in gleicher Art wie früher der Einwirkung der Industrieluft in der Umgebung eines Hüttenwerkes ausgesetzt, in der mit einer jährlichen Ge-

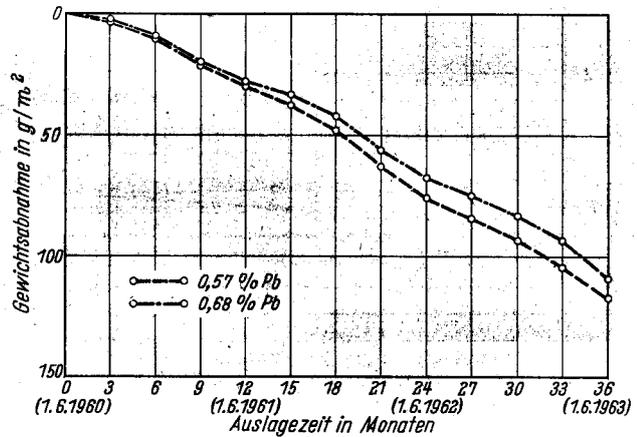


Bild 10. Einfluß von Bleizusätzen zum Zink auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

wichtsabnahme von rd. 40 g/m² zu rechnen ist, wobei der Mittelwert aus der stärker beaufschlagten Ober- und der weniger beaufschlagten Unterseite gebildet wird.

Der Verlauf der Gewichtsänderungen ist in den Bildern 6 bis 10 dargestellt. Danach übten die Metalle Magnesium,

Tafel 5. Wirkung der Legierungszusätze zum Zink auf das Verhalten der Überzüge im Schwitzwassergerät

Versuchsreihe	Zusatz	Beurteilung ¹⁾ nach Prüfrunde				
		1	2	3	4	5
A	0,0 % Ag	2	3	3 bis 4	4	4 bis 5
	0,13 % Ag	3	3 bis 4	4	4	4 bis 5
	0,22 % Ag	2	3	3 bis 4	4	4 bis 5
	0,31 % Ag	3 bis 4	4	4 bis 5	4 bis 5	5
	0,47 % Ag	2	3	3 bis 4	4	4 bis 5
	0,54 % Ag	3 bis 4	4	4 bis 5	4 bis 5	5
	0,71 % Ag	2	3	3 bis 4	4	4 bis 5
	0,80 % Ag	3 bis 4	4	4 bis 5	4 bis 5	5
	1,01 % Ag	3 bis 4	4	4 bis 5	4 bis 5	5
	B 1	0,0 % Mg	1 bis 2	2 bis 3	3	3 bis 4
0,11 % Mg		1 bis 2	2 bis 3	3	3 bis 4	4
0,21 % Mg		3	4	4 bis 5	5	5
0,38 % Mg		3	4	4 bis 5	5	5
0,61 % Mg		1	2 bis 3	3 bis 4	4 bis 5	4 bis 5
0,82 % Mg		1	2 bis 3	3 bis 4	4 bis 5	4 bis 5
1,08 % Mg		1	2 bis 3	3 bis 4	4 bis 5	4 bis 5
B 2	0,0 % Mg	1	1 bis 2	2	2	2 bis 3
	0,025 % bis	1	1 bis 2	2	2	2 bis 3
	0,106 % Mg					
C	0,0 % Sb	2	3	3	3 bis 4	4
	0,09 % Sb	1 bis 2	2 bis 3	3	3 bis 4	4
	0,24 % Sb	1 bis 2	2 bis 3	3	3 bis 4	4
	0,31 % Sb	1 bis 2	2 bis 3	3	3 bis 4	4
	0,58 % Sb	1 bis 2	2 bis 3	3	3 bis 4	4
	0,80 % Sb	1 bis 2	2 bis 3	3	3 bis 4	4
	0,97 % Sb	1 bis 2	2 bis 3	3	3 bis 4	4
	D	0,0 % Bi	2	3	3	3
0,59 % Bi		2 bis 3	3	3	3 bis 4	4
0,99 % Bi		2 bis 3	3	3	3 bis 4	4
E	0,57 % Pb	2	3	3	3 bis 4	4
	0,68 % Pb	2 bis 3	3 bis 4	3 bis 4	4	4

¹⁾ 1 = Weißrostfilm, dünn; 2 = Weißrostbelag, dünn; 3 = Weißrostbelag; 4 = Weißrostbelag, dichtpelzig; 5 = Weißrostbelag, schuppig.

Antimon und Wismut einen leicht verbessernden Einfluß aus, wogegen Silber teils verbessernd, teils verschlechternd wirkte.

Beides äußert sich auch deutlich in der Darstellung der Gewichtsabnahmen nach einer dreijährigen Bewitterung in Abhängigkeit vom Legierungsgehalt der Verzinkung (Bild 11). Danach läßt sich die Wirkung der einzelnen Zusatzelemente folgendermaßen beschreiben. Durch Silberzusatz zum Zinkbad wird oberhalb rd. 0,7% eine mit zu-

nehmendem Gehalt besser werdende Witterungsbeständigkeit des Zinküberzuges erreicht. Die Elemente Magnesium, Antimon und Wismut ergeben eine leichte Verbesserung,

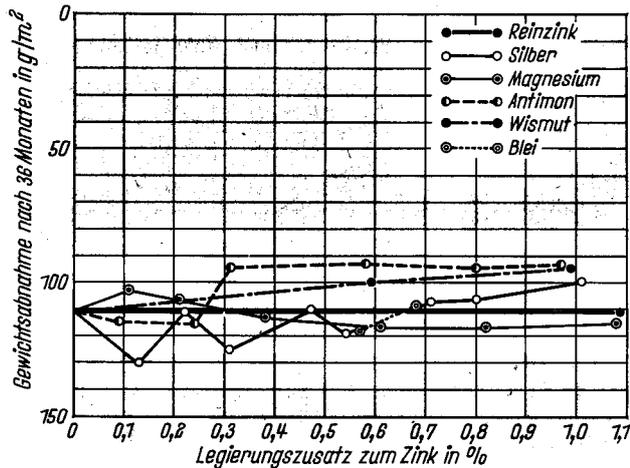


Bild 11. Einfluß verschiedener Legierungszusätze auf die Witterungsbeständigkeit feuerverzinkter Bleche in Industrieluft

dagegen zeigt Blei keinen Einfluß auf die Witterungsbeständigkeit.

Zusammenfassung

Im Anschluß an eine frühere Untersuchung wurde an feuerverzinkten Blechproben der Einfluß von Silber-, Magnesium-, Antimon-, Wismut- und Bleizusätzen bis zu rd. 1% untersucht.

Die Aufschlaggewichte wurden durch geringe Zusatzmengen von rd. 300 g/m² auf rd. 350 bis 425 g/m² erhöht. Diese Erhöhung war aber nur beim Antimon in etwa proportional zur Zusatzmenge. Beim Magnesium nahm das Aufschlaggewicht sogar bei einem Zusatz von über 0,6% wieder ab.

Der Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschicht und die Blumenbildung erfuhren ebenfalls keine grundsätzliche Änderung. Lediglich die mit Magnesium legierten Zinkschichten hatten ein etwas verändertes Aussehen im Schlibbild.

Durch alle Zusätze wurde im Vergleich zum Reinzink die Verformbarkeit etwas beeinträchtigt. Die Neigung zur Weißrostbildung wurde durch die Zusätze nicht wesentlich verändert. Das Korrosionsverhalten an Industrieluft wurde gegenüber Reinzink in allen Fällen leicht verbessert. Am günstigsten durch Antimon, das bei einem Gehalt von über 0,3% den Gewichtsverlust von 100 auf 80% verminderte.