

# Das Verhalten mikrolegierter Baustähle mit höherer Festigkeit beim Feuerverzinken

Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Abhandlung 1309

Bericht Nr. 72 des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V. und Bericht Nr. 1823 des Werkstoffausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute\*)

Untersuchung des Verhaltens mit Titan, Titan und Vanadin, Vanadin, Niob sowie Vanadin und Niob legierter perlitarmer und perlittfreier Baustähle mit Zugfestigkeiten zwischen 470 und 630 N/mm<sup>2</sup> beim Feuerverzinken. Deutung des Einflusses der genannten Elemente und besonders des in diesen Stählen enthaltenen Siliciums auf die Ausbildung und die Eigenschaften der auf diesen Stählen entstehenden Zinküberzüge.

## The behaviour of micro-alloyed high-strength structural steels during hot-dip galvanizing

Investigation of the behaviour during hot-dip galvanizing of low-pearlite and pearlite-free structural steels with tensile strengths between 470 and 630 N/mm<sup>2</sup> alloyed with titanium, titanium and vanadium, vanadium, niobium and also vanadium and niobium. Interpretation of the influence of the named elements and especially of silicon contained in these steels on the formation and the properties of the zinc coatings formed on these steels.

## Comportement à la galvanisation par trempé des aciers de construction micro-alliés à haute résistance

Etude du comportement à la galvanisation par trempé d'aciers de construction à teneur en perlite faible ou nulle et alliés au titane, au titane-vanadium, au vanadium, au niobium et au vanadium-niobium, ayant des résistances à la traction de 470 à 630 N/mm<sup>2</sup>. Importance de l'influence des éléments cités et en particulier du silicium contenu dans ces aciers sur la structure et les caractéristiques des revêtements de zinc formés sur ces aciers.

Im Stahlbau geht man immer mehr dazu über, Baustähle mit höherer Festigkeit, zum Beispiel den Stahl St 52-3, einzusetzen. Daher ist damit zu rechnen, daß in absehbarer Zeit auch mikrolegierte perlitarmer und perlittfreie Feinkornbaustähle im Stahlbau verwendet werden, deren mechanische Eigenschaften durch gezielte Behandlungen beim Warmwalzen und beim Abkühlen nach dem Walzen eingestellt werden. Auch diese Stähle müssen wie die allgemeinen Baustähle im Bedarfsfall gegen Korrosion, zum Beispiel durch Feuerverzinken, geschützt werden. Während sich Bauteile aus unberuhigten Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt im allgemeinen ohne größere Schwierigkeiten einwandfrei verzinken lassen, ist dies

Dreulle<sup>6)</sup> sowie J. M. Sistiaga und A. J. Vázquez<sup>7)</sup> haben gezeigt, daß sich Stähle mit sehr geringen Siliciumgehalten um 0,06 % besonders ungünstig verhalten, während sich solche mit etwas höheren Gehalten von etwa 0,15 bis 0,25 % Si leichter verzinken lassen. Bei noch höheren Gehalten treten dann erneut Schwierigkeiten auf, vor allem wenn bei den beim Stückverzinken üblichen Temperaturen zwischen etwa 450 und 470°C verzinkt wird. Da die mikrolegierten und mit Aluminium beruhigten Baustähle meistens auch Silicium enthalten, schien es angebracht, das Verhalten dieser Stähle beim Feuerverzinken näher zu untersuchen und zu prüfen, ob auch hier die gleichen Erscheinungen auftreten.

Tafel 1. Chemische Zusammensetzung der für die Untersuchung verwendeten Stähle

Table 1. Chemical composition of the steels used for the investigation

Nr.	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Al gesamt	% N	% Cr	% Cu	% Nb	% Ni	% Ti	% V
1	0,064	0,004	0,33	0,013	0,014	0,047	0,0030	0,03	0,04	0,04	0,02	≤ 0,03	≤ 0,01
2	0,067	0,004	0,34	0,010	0,011	0,049	0,0030	0,03	0,03	0,05	0,02	≤ 0,03	≤ 0,01
3	0,068	0,009	0,76	0,015	0,014	0,057	0,0034	0,04	0,04	0,11	0,02	≤ 0,03	≤ 0,01
4	0,001	0,038	1,40	0,014	0,006	0,028	0,0066	0,03	0,02	0,02	0,02	≤ 0,01	0,04
5	0,042	0,070	0,67	0,018	0,021	0,036	0,0070	0,03	0,03	≤ 0,01	0,02	0,14	≤ 0,01
6	0,089	0,090	0,67	0,008	0,019	0,041	0,0073	0,08	0,08	≤ 0,01	0,07	0,22	0,02
7	0,119	0,18	1,28	0,021	0,020	0,048	0,0046	0,06	0,02	0,04	0,02	≤ 0,01	0,05
8	0,065	0,22	1,04	0,006	0,014	0,024	0,0075	0,06	0,17	≤ 0,01	0,08	≤ 0,01	0,06
9	0,075	0,22	0,65	0,016	0,012	0,030	0,0094	0,03	0,02	≤ 0,01	0,01	0,16	≤ 0,01
10	0,127	0,22	1,44	0,023	0,021	0,034	0,0046	0,03	0,05	0,06	0,04	≤ 0,01	≤ 0,01
11	0,180	0,34	1,59	0,013	0,007	0,022	0,0056	0,04	0,14	≤ 0,01	0,05	≤ 0,03	≤ 0,01
12	0,078	0,40	0,97	0,018	0,009	0,080	0,0055	0,03	0,04	0,07	0,02	≤ 0,03	≤ 0,01
13	0,119	0,40	1,74	0,020	0,018	0,045	0,0057	0,04	0,02	0,02	0,03	≤ 0,01	0,06
14	0,088	0,44	1,34	0,024	0,015	0,044	0,0070	0,04	0,03	0,07	0,02	≤ 0,03	≤ 0,01

bei Teilen aus beruhigten Stählen, vor allem wenn der Stahl Silicium enthält, nur unter bestimmten Bedingungen möglich. Diese Bedingungen können in den Verzinkereien nur schwer und nicht in allen Fällen eingehalten werden. Dabei scheint die Höhe des Siliciumgehaltes einen entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der Zinkschicht auszuüben, denn Untersuchungen von R. W. Sandelin<sup>1)</sup> bis <sup>4)</sup>, J. J. Sebesty<sup>5)</sup>, N.

### Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden 300 mm × 500 mm große Proben verwendet, die aus 6 bis 12 mm dicken warmgewalzten Bändern aus 14 verschiedenen Titan-, Titan-Vanadin-, Vanadin-, Niob- und Niob-Vanadin-Stählen entnommen wurden. Die chemische Zusammensetzung dieser Stähle ist in *Tafel 1* zusammengestellt. Bei allen Stählen handelt es sich, mit Ausnahme des perlittfreien Stahles Nr. 4 und des nicht mikrolegierten Vergleichsstahles St 52-3 (Nr. 11), um perlitarmer Stähle. Ihre

\*) Vorgetragen am 13. März 1974 in einer Sitzung von Mitgliedern mehrerer Unterausschüsse des Werkstoffausschusses.

Zugfestigkeiten liegen je nach chemischer Zusammensetzung und den Walzbedingungen zwischen 470 und 630 N/mm<sup>2</sup>.

Die Proben wurden vor dem Feuerverzinken in Salzsäure gebeizt und dann durch eine Zink-Ammoniumchlorid-Flußmitteldecke unter Betriebsbedingungen verzinkt. Die Temperaturen des Zinkbades lagen bei 430 und 460 °C mit Abweichungen von  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Das Zinkbad enthielt 0,02 % Fe, 1,15 % Pb, 0,05 % Sn, 0,01 % Cu und weniger als 0,01 % Al. Das Bad war also an Eisen und Blei gesättigt, und der Aluminiumgehalt reichte nicht aus, um die Reaktion des Zinks mit dem Stahl zu hemmen. Bei beiden Temperaturen wurden Versuchsreihen mit Eintauchdauern von 3, 6 und 9 min und Ausziehgeschwindigkeiten von 0,75, 1,5 und 3,0 m/min durchgeführt. Aus den so behandelten Blechabschnitten wurden in der Mitte Proben entnommen, an denen die Zinkauflage durch Ablösen, der Gefügebau durch lichtmikroskopische Untersuchungen und die Haftung des Zinküberzuges durch Biegeversuche ermittelt wurden.

### V Versuchsergebnisse

Die an den 14 Stählen bei den verschiedenen Verzinkungsbedingungen erhaltenen Zinkauflagen schwanken in ihrer Dicke außerordentlich stark. Auch steigt die Dicke der Zinkauflage bei den einzelnen Stählen verschieden schnell mit der Tauchdauer an. Dabei lassen sich je nach dem Siliciumgehalt des Stahles fünf verschiedene Zusammenhänge erkennen.

Bei den sehr niedrigen Siliciumgehalten der Stähle 1 bis 3 nimmt die Zinkauflage sowohl bei 430 °C als auch bei 460 °C nach einem parabelförmig mit der Zeit abklingenden Gesetz zu, wie es die in den Bildern 1a und b wiedergegebenen Beispiele

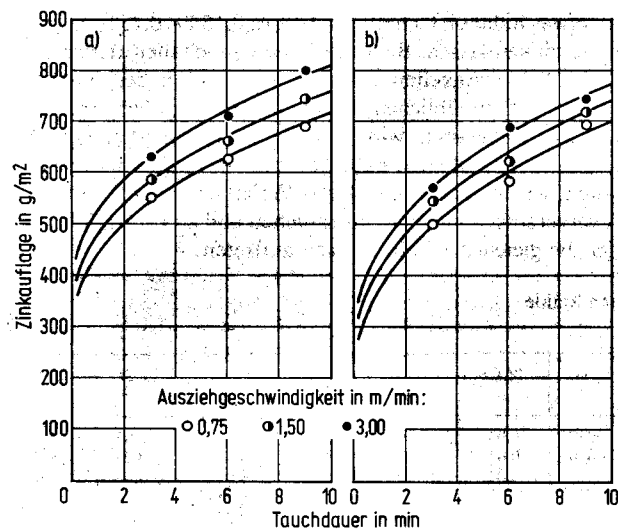


Bild 1. Einfluß der Tauchdauer und der Ausziehgeschwindigkeit auf die Zinkauflage des Stahles 1; Badtemperatur: a) 430 °C, b) 460 °C  
Figure 1. Influence of immersion time and extraction speed on the zinc deposit of steel 1; bath temperature: a) 430 °C, b) 460 °C

zeigen. Die Werte für die Zunahme der Zinkauflage mit der Tauchdauer errechnen sich aus dem Verlauf dieser Parabeln zu 14 000 bis 20 000 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/min bei 430 °C und zu 22 000 bis 34 000 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/min. Mit zunehmender Ausziehgeschwindigkeit steigt die Zinkauflage weiter an, da eine größere Menge an Zinkschmelze mitgerissen wird. Hierfür gelten die in einer früheren Arbeit<sup>8) 9)</sup> gefundenen Zusammenhänge zwischen der Ausziehgeschwindigkeit, der Oberflächenrauheit des Bleches und der Viskosität der Zinkschmelze.

Bei Stählen mit etwas höherem Siliciumgehalt von 0,03 bis 0,1 %, wie bei den Stählen 4 bis 6, nimmt die Zinkauflage bei 430 °C ebenfalls parabelförmig mit der Tauchdauer zu, wie

es das in Bild 2a wiedergegebene Beispiel für den Stahl 6 zeigt. Die Werte für die Zunahme liegen hier mit Werten zwischen 14 000 und 29 000 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/min in der gleichen Höhe wie bei den Stählen mit sehr geringen Siliciumgehalten, aber sonst

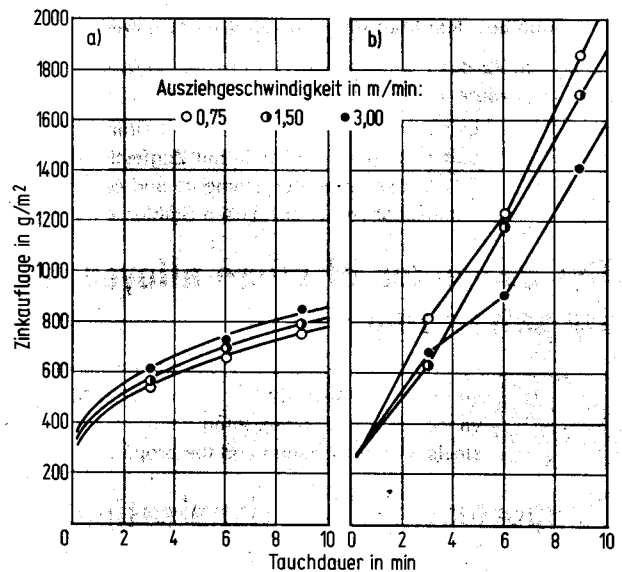


Bild 2. Einfluß der Tauchdauer und der Ausziehgeschwindigkeit auf die Zinkauflage des Stahles 6; Badtemperatur: a) 430 °C, b) 460 °C  
Figure 2. Influence of immersion time and extraction speed on the zinc deposit of steel 6; bath temperature: a) 430 °C, b) 460 °C

ähnlicher Zusammensetzung<sup>8) 9)</sup>. Bei höheren Temperaturen nimmt die Zinkauflage dagegen wesentlich stärker und ungleichmäßiger mit der Tauchdauer zu (Bild 2b). Hier gilt weder ein parabelförmiges Zeitgesetz noch ein geradliniger Zusammenhang, wie es der Verlauf der Kurven, vor allem bei höheren Ausziehgeschwindigkeiten, zeigt.

Bei Stählen mit Siliciumgehalten von etwa 0,1 bis 0,25 % findet man wieder ein Reaktionsverhalten, bei dem die Zinkauflage sowohl bei 430 °C als auch bei 460 °C nach einem parabelförmigen Zeitgesetz zunimmt, wie es die für Stahl 8 gefundenen Meßergebnisse zeigen (Bilder 3a und b). Die Werte für die Zunahme, also die Parabelkonstanten, sind hier jedoch größer als bei den Stählen, die nur Spuren von Silicium enthalten. Aus dem Anstieg der Parabeln ergeben sich Werte

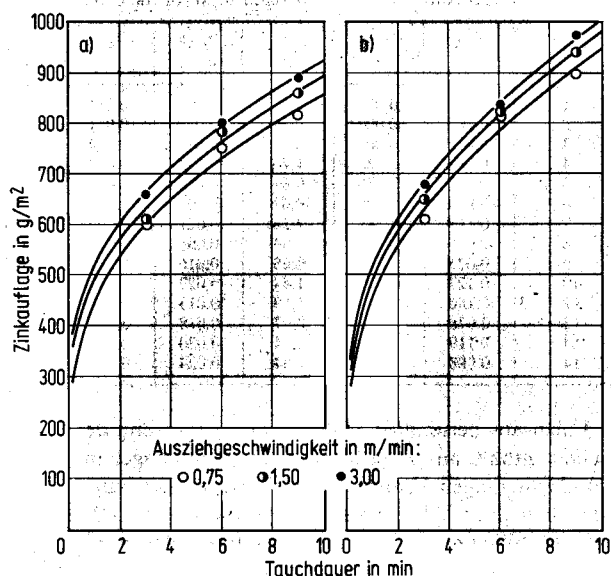


Bild 3. Einfluß der Tauchdauer und der Ausziehgeschwindigkeit auf die Zinkauflage des Stahles 8; Badtemperatur: a) 430 °C, b) 460 °C  
Figure 3. Influence of immersion time and extraction speed on the zinc deposit of steel 8; bath temperature: a) 430 °C, b) 460 °C

zwischen 32 000 und 34 000 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/min für die Zunahme der Zinkauflage bei 430 °C und Werte zwischen 42 000 und 50 000 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/min bei 460 °C. Sie liegen in dem gleichen Bereich, der bei der früheren Untersuchung<sup>8) 9)</sup> für beruhigte Stähle der Sorte R St 42-2 ermittelt wurde, deren Gehalte an Begleitelementen annähernd gleich waren.

Bei Stählen mit Siliciumgehalten bis zu etwa 0,35 % findet man nur bei tieferen Badtemperaturen eine Zunahme der Zinkauflage nach dem parabelförmigen Zeitgesetz, bei höheren Temperaturen steigt sie dagegen geradlinig mit der Zeit an, wie es die Bilder 4a und b zeigen, in denen die Zinkauflage für den

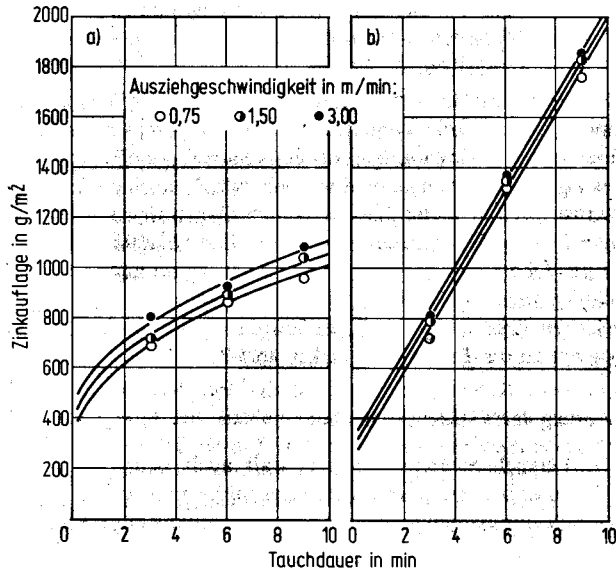


Bild 4. Einfluß der Tauchdauer und der Ausziehgeschwindigkeit auf die Zinkauflage des Stahles 11; Badtemperatur: a) 430 °C, b) 460 °C  
Figure 4. Influence of immersion time and extraction speed on the zinc deposit of steel 11; bath temperature: a) 430 °C, b) 460 °C

Stahl 11 mit 0,34 % Si in Abhängigkeit von der Tauchdauer aufgetragen ist. Dabei liegt der Wert für die Zunahme der Zinkauflage nach dem parabelförmigen Zeitgesetz bei 430 °C bei 51 000 (g/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup>/min und der Wert für die Zunahme nach dem geradlinigen Zeitgesetz bei 460 °C bei 170 (g/m<sup>2</sup>)/min.

Bei noch höheren Siliciumgehalten nimmt die Zinkauflage bei beiden Badtemperaturen geradlinig mit der Tauchdauer zu, wie es das in den Bildern 5a und b wiedergegebene Beispiel für den Stahl 14 zeigt. Hier liegen die Werte für die Zunahme der Zinkauflage zwischen 110 und 130 (g/m<sup>2</sup>)/min bei 430 °C und zwischen 160 und 225 (g/m<sup>2</sup>)/min bei 460 °C.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Stärke der Reaktion dieser Stähle mit der Zinkschmelze und damit die Dicke der Zinkauflage im wesentlichen vom Siliciumgehalt abhängt, während die anderen Begleitelemente des Stahles und auch die absichtlich zugesetzten Legierungsmetalle Titan, Vanadin und Niob, wie einzelne, hier nicht wiedergegebene Untersuchungen zeigten, nur eine untergeordnete, nicht wahrnehmbare Rolle spielen. Die überragende Bedeutung des Siliciums wird besonders deutlich, wenn man die Zinkauflage in Abhängigkeit vom Siliciumgehalt des Stahles für kurze und längere Tauchdauern aufträgt, wie dies in den Bildern 6a und b geschehen ist. Danach nimmt die Zinkauflage bei 430 °C annähernd geradlinig mit steigendem Siliciumgehalt zu, wenn man nur kurzzeitig taucht. Nach längeren Tauchdauern findet man hier bei Stählen mit höheren Siliciumgehalten stärker zunehmende Zinkauflagen, die durch das bei diesen Stählen gefundene geradlinige Zeitgesetz bedingt sind. Bei 460 °C findet man dagegen schon bei sehr niedrigen Siliciumgehalten und kurzer Tauchdauer hohe Zinkauflagen, die bei etwa 0,06 % Si einen Höchstwert durchlaufen, im Bereich zwischen etwa 0,12 und 0,25 % Si wieder

die normalen Werte erreichen, um dann erneut stark anzusteigen. Bei längeren Tauchdauern werden diese Unterschiede erheblich verstärkt.

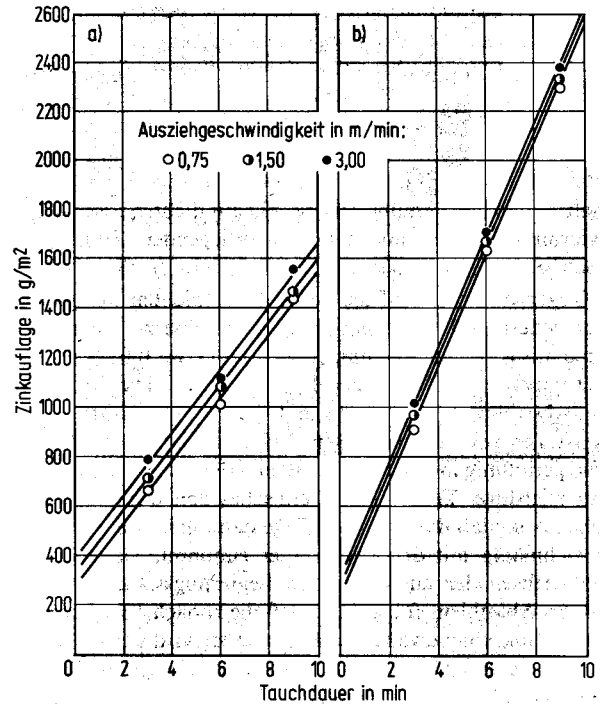


Bild 5. Einfluß der Tauchdauer und der Ausziehgeschwindigkeit auf die Zinkauflage des Stahles 14; Badtemperatur: a) 430 °C, b) 460 °C  
Figure 5. Influence of immersion time and extraction speed on the zinc deposit of steel 14; bath temperature: a) 430 °C, b) 460 °C

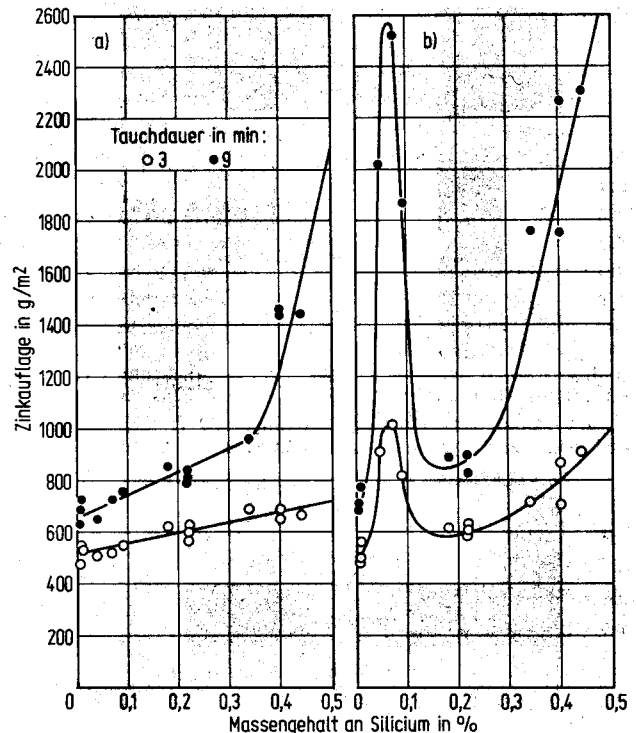


Bild 6. Einfluß des Siliciumgehaltes auf die Zinkauflage; Badtemperatur: a) 430 °C, b) 460 °C  
Figure 6. Influence of the silicon content on the zinc deposit; bath temperature: a) 430 °C, b) 460 °C

#### Aufbau der Zinküberzüge

Die Ursache für die unterschiedlichen Dicken der Zinkauflagen liegt darin, daß sich bei einigen Stählen bei Temperaturen bis zu etwa 470 °C, bei anderen nur bei niedrigeren Tempera-