

Prof. Dr.-Ing Ralf Feser, David Karutz-Wolf
IFINKOR gGmbH, Iserlohn

Schichtbildungsverhalten von bleifreien Cr-haltigen Zinklegierungen mit höheren Korrosionsbeständigkeiten für das Stückverzinken

Bericht Nr. 171
Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V.
2021

Forschungsnetzwerk
Mittelstand



Industrielle
Gemeinschaftsforschung



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Dieser Bericht stellt die Ergebnisse eines Forschungsprojektes der AiF-Forschungsvereinigung GAV dar. Die Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) gefördert; AiF-Forschungsvorhaben IGF 19819 N/1.

**Schichtbildungsverhalten von bleifreien Cr-haltigen
Zinklegierungen mit höheren Korrosionsbeständigkeiten
für das Stückverzinken
- IGF-Vorhaben Nr. 19819 N/1 -**

Ralf Feser, David Karutz-Wolf

1 Einleitung

Seit mehr als 100 Jahren ist das Feuerverzinken ein bewährtes Verfahren, um Stahl vor Korrosion zu schützen. Eine ständige Anpassung des Verfahrens an sich ändernde ökologische und ökonomische Anforderungen ist notwendig.

Der Anspruch an das heutige Feuerverzinken stellt sich somit wie folgt dar: Die Korrosionsbeständigkeit soll weiter verbessert werden, um z.B. den Eintrag von Zink in die Umwelt zu minimieren. Gleichzeitig soll eine Schichtdickenreduzierung der Zinkschicht erfolgen, um beispielsweise die Kosten zu senken, aber auch das Gewicht von Bauteilen zu reduzieren. Die geringere Schichtdicke der Feuerverzinkungsschicht könnte die Ressourceneffizienz steigern, wenn gleichzeitig eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit realisiert wird.

Die überragenden Eigenschaften von chromhaltigen Verzinkungsüberzüge für das Stückverzinken haben sich bereits im Vorgängerprojekt, IGF-Vorhaben 17836 N / 1, gezeigt. In diesem Forschungsvorhaben sollen die im abgeschlossenen Projekt gezeigten Eigenschaften der verzinkten Bauteile in einen verfahrenstechnisch sicheren Prozess überführt werden. Dabei sollen die bestehenden Vorbehandlungsschritte ohne Einbußen bei der Qualität der Verzinkungsüberzüge beibehalten werden und die Einsetzbarkeit für unterschiedlichste Stahlqualitäten gewährleistet werden. Im Sinne des Umweltschutzes soll außerdem die Anforderung einer bleifreien Zinklegierung erfüllt werden. Das Projekt soll daher so ausgerichtet sein, dass ein Verzinken mit chromhaltigen Zinklegierungen ohne Blei ermöglicht wird. Durch Ersetzen des Bleis mit anderen Legierungszusätzen, wie z. B. Bismut, soll es möglich sein, die Viskosität der Zinkschmelzen herabzusetzen und möglichst glatte Schichten zu erzeugen. Dabei sollen durch geringe Konzentrationen der Legierungselemente dennoch die bewährten Vorbehandlungs- und Nachbehandlungsprozesse beibehalten werden. Außerdem kann durch das Zulegieren schmelzpunktsenkender Elemente wie Aluminium, Magnesium oder Zinn der Schmelzpunkt zusätzlich erniedrigt werden, sodass die Bildung glatter Verzinkungsüberzüge gewährleistet wird.

2 Ergebnisse

2.1 Werkstoffe und Schmelzen

Es wurden übliche Stähle eingesetzt, wie hauptsächlich S355J2 und teilweise DC01. Die verwendeten Stähle unterscheiden sich in ihren Si-Gehalten, so dass ein unterschiedliches Verzinkungsverhalten untersucht werden konnte. Die verschiedenen Stähle liegen in Niedrigsilizium-, Sebsty- und Hochsilizium-Bereich mit Si-Gehalten von 0,01 – 0,334 %.

Es wurden Zinkschmelzen mit den Legierungselementen Cr, Bi, Sn, Ni oder Al hergestellt. Insgesamt wurden 54 unterschiedliche Kombinationen der Legierungselemente getestet. Der Einfluss der Legierungselemente und deren Kombination ist vielfältig und soll anhand der Ergebnisse aufgezeigt werden.

2.2 Ablaufverhalten der Schmelze

Zur Untersuchung des Ablaufverhaltens verschiedener Schmelzen wurde die Plattenmethode nach Wilhelmy herangezogen, die in Abb. 1 schematisch gezeigt wird. Nach Wilhelmy wirkt eine Kraft F auf eine senkrecht aufgehängte Platte, wenn diese eine flüssige Oberfläche berührt. Diese Kraft korreliert mit der Oberflächenspannung σ und mit dem Kontaktwinkel θ .

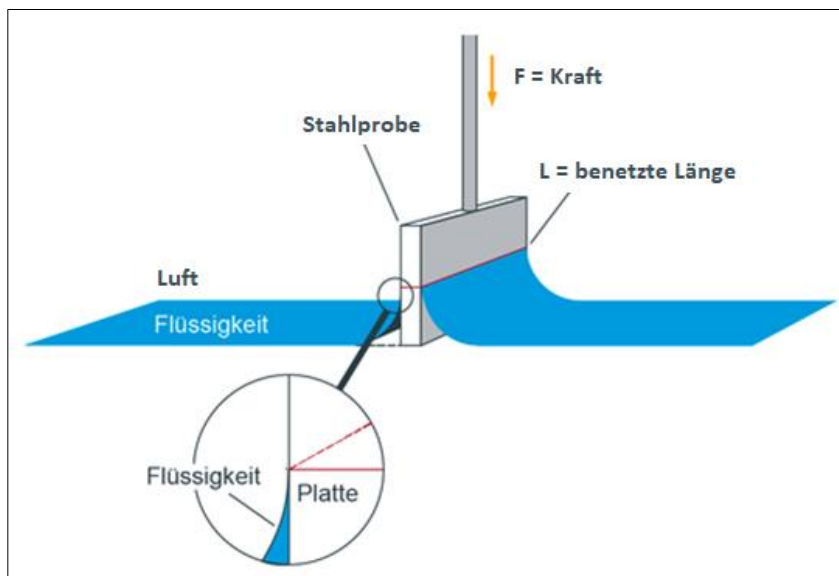


Abb. 1: Schematische Darstellung der Wilhelmy-Plattenmethode

Nach folgender Formel kann man die Oberflächenspannung σ aus Kraft F , benetzter Länge L und dem Kontaktwinkel θ berechnen:

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Mit steigender Oberflächenspannung der Schmelzen ist eine Verbesserung des Ablaufverhaltens an den verzinkten Probenblechen zu beobachten, die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1: Oberflächenspannungen verschiedener Zinkschmelzen mit ihren Legierungszusätzen als Einwaage berechnet mit der Plattenmethode nach Wilhelmy

Name der Schmelze	Oberflächenspannung in mN / cm
Zink	9,58
Referenz [0,5%Pb]	12,73
16Cr1 [1% Cr; 0,1% Bi; 0,05% Sn]	10,13
17Cr0.4 [0,4% Cr; 0,1% Bi ; 0,1% Sn]	13,76
19Cr0.4 [0,4% Cr; 0,1% Bi ; 0,1% Sn; 0,1% N]	14,79

2.3 Korrosionsprüfung - Konstantklimatest

Für den Konstantklimatest nach DIN EN ISO 6270-2, wurden jeweils zwei Proben von jeder Schmelze ausgelagert. Beurteilt wurde subjektiv die Belegung der Oberfläche mit Weißrost über die Auslagerungszeit.

Die Zugabe von Chrom als Legierungselemente in einer Zinkschmelze führt zu einer deutlich besseren Korrosionsbeständigkeit. Die Ergebnisse sind in der Abb. 2 dargestellt.

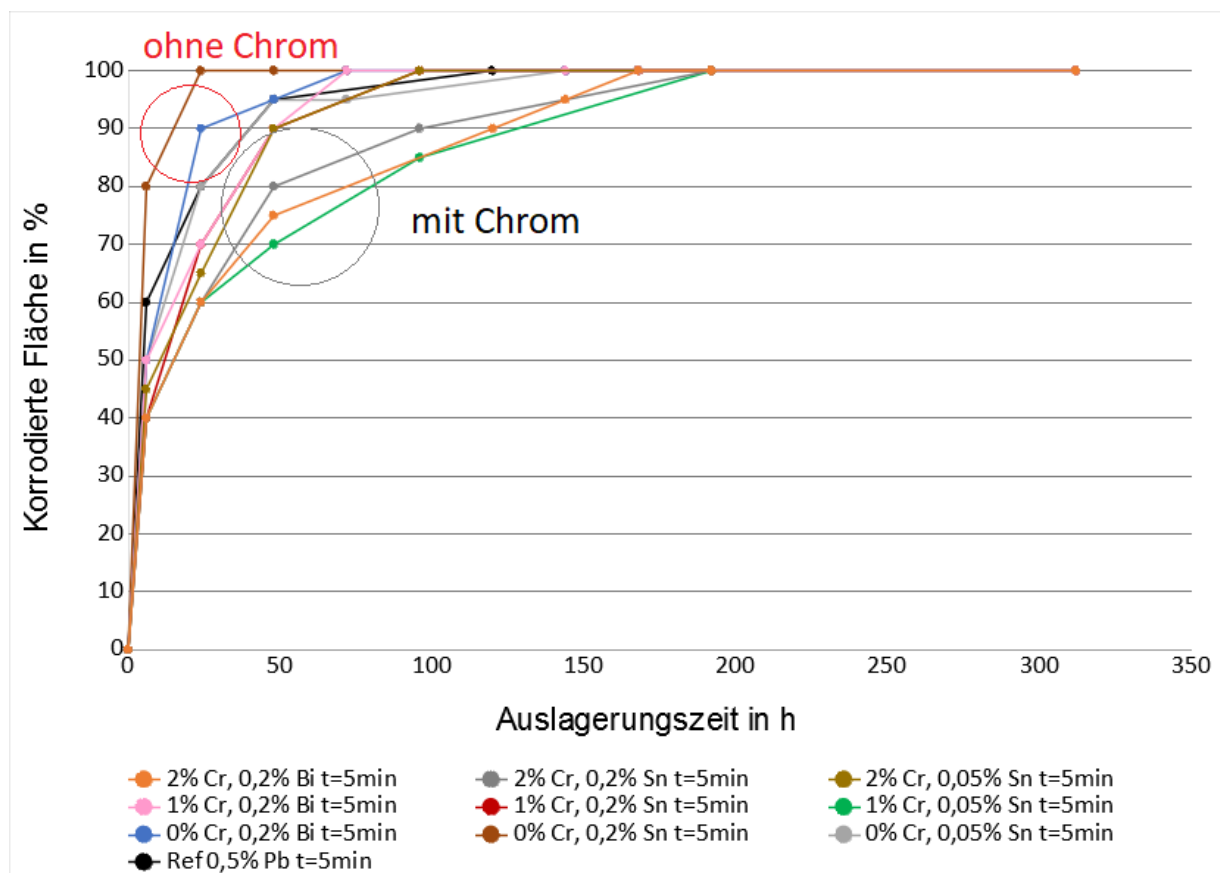


Abb. 2: Subjektive Beurteilung der Oberfläche nach prozentualer Belegung mit Weißrost in Abhängigkeit zur Auslagerungszeit im Konstantklimatest. Konzentrationen der Legierungszusätze in Prozent als Einwaage; tatsächlicher Chromgehalt in der Schmelze etwa 0,28%

2.4 Untersuchungen zu Schichtdicken

Die Schichtdicken der Stahlproben aus dem Niedrigsilizium- und Sebisty-Bereich wurden für die Schmelzen Referenz, 19Cr0.4 und 17Cr0.4 mit einem Schichtdickenmessgerät der Fa. Erichsen gemessen. Aus zwölf Einzelmessungen auf Vorder- und Rückseite der Probe wurde der Mittelwert mit Standardabweichung gebildet.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Schichtdicken der chromhaltigen Schmelzen 17Cr0.4 und 19Cr0.4 überwiegend unter denen der Referenz mit 0,5% Pb liegen. Dieses Verhalten ist auf Sebisty-Stahl sogar noch deutlicher zu beobachten und führt teilweise zu einer Halbierung der Schichtdicke. Für den Niedrigsilizium-Stahl ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt und Temperatur abhängig. Im üblichen Temperaturbereich bis 450 °C zeigen sich aber reduzierende Effekte von bis zu ca. 20 µm. Im Folgenden wurden die Schichtdicken in Abhängigkeit von der Verzinkungstemperatur für die unterschiedlichen Stahlsorten dargestellt. In den Tabellen ist auch die prozentuale Änderung der Schichtdicken mit aufgeführt.

Tabelle 2: Schichtdicken in µm für die Schmelzen Referenz, 19Cr0.4 und 17Cr0.4 auf Sebisty-Stahl für unterschiedliche Temperaturen bei einer Verzinkungszeit von 10 Minuten. Für die Schmelzen 19Cr0.4 und 17Cr0.4 sind zu den Schichtdicken in µm in den eckigen Klammern zusätzlich die Abweichungen zur Referenz in Prozent dargestellt.

T in ° C	Referenz [µm]	19Cr0.4 [%] [µm]	17Cr0.4 [%] [µm]
430	117	-16% [99]	-21% [93]
435	131	-11% [117]	-22% [102]
440	189	-59% [78]	-56% [83]
445	235	-11% [210]	-51% [115]
450	225	-42% [131]	-50% [112]
455	247	-43% [142]	-50% [123]
460	145	-26% [107]	-34% [96]

Tabelle 3: Schichtdicken in µm für die Schmelzen Referenz, 19Cr0.4 und 17Cr0.4 auf Niedrigsilizium-Stahl für unterschiedliche Temperaturen bei einer Verzinkungszeit von 10 Minuten. Für die Schmelzen 19Cr0.4 und 17Cr0.4 sind zu den Schichtdicken in µm in den eckigen Klammern zusätzlich die Abweichungen zur Referenz in Prozent dargestellt.

T in ° C	Referenz [µm]	19Cr0.4 [%] [µm]	17Cr0.4 [%] [µm]
430	87	-12% [77]	-28% [63]
435	82	-9% [75]	-21% [65]
440	79	+5% [83]	-16% [67]
445	93	-19% [75]	-31% [64]
450	78	-8% [72]	±0% [79]
455	89	+4% [92]	+8% [96]
460	96	-11% [85]	-8% [88]

2.5 Metallographische Untersuchungen

Der Schichtaufbau soll mit Hilfe von metallographischen Querschliffen dargestellt werden. In der Abb. 3. Ist exemplarisch ein typischer Schichtaufbau gezeigt.

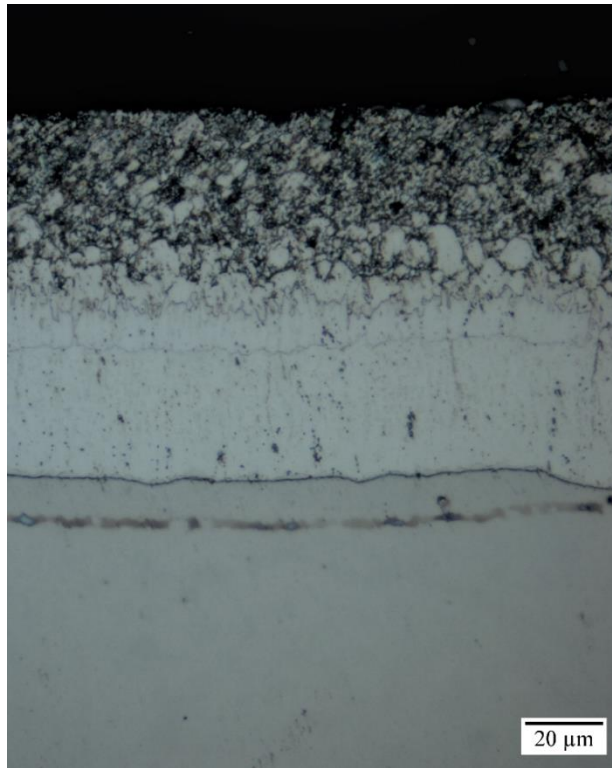


Abb. 3: Mikroskopische Aufnahme eines geätzten Querschliffs der Schmelze 20Cr0.4 (0,4% Cr, 0,15% Bi, 0,1% Sn, 0,05% Ni als Einwaage), 450 °C, 10 Minuten, Niedrigsilizium-Stahl

Die metallographischen Untersuchungen zeigen, dass der Schichtaufbau der Cr-haltigen Proben im Prinzip mit dem der Cr-freien Proben übereinstimmt. Die Abfolge der Schichten Eta (η), Zeta (ζ), Delta (δ_1) und Gamma (Γ) kann in allen Schliffen beobachtet werden. Strukturelle Unterschiede gibt es allerdings in der Eta-Phase, dort ist die Schicht fein strukturiert, welches sicherlich auf das gelöste Chrom zurückzuführen ist. Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass die Delta 1-Phase relativ dick ist im Vergleich zu den anderen Phasen. Die GDOES-Untersuchungen zeigen, dass in diesem Bereich der Verzinkungsüberzug eine deutliche Chromanreicherung festgestellt werden kann, mit einem Maximum der Chrom-Konzentration.

2.6 Verteilung der Legierungselemente im Zinküberzug

Zum Nachweis der Verteilung der Legierungselemente in den einzelnen Legierungsphasen des Zinküberzugs wurde mit Hilfe der Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) die Elementverteilung bestimmt. In der Abb. 4 ist exemplarisch die Verteilung der Elemente über die Schichtdicke dargestellt.

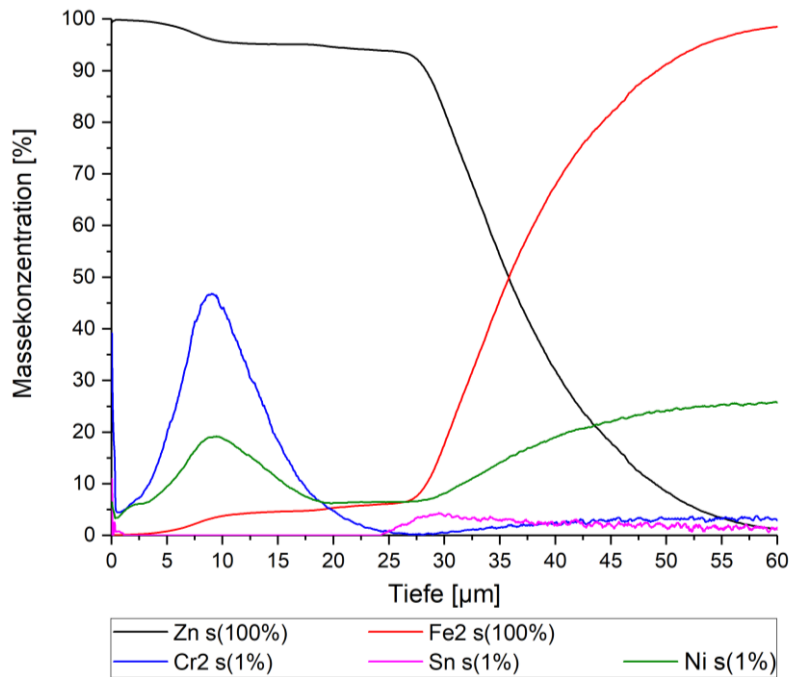


Abb. 4: GDOES-Analyse der Legierung 19Cr0.4, 450 °C, 5 min, Schichtdicke: $56 \pm 5 \mu\text{m}$

Bei der GDOES-Analyse von verzinkten Proben mit der Legierung 19Cr0.4 zeigt sich eine Anreicherung von Chrom auf der Probenoberfläche. Die Konzentration des Chroms auf der Oberfläche und in den ersten Mikrometern der Schichten liegt bei einer Verzinkungszeit 5 Minuten bei 0,43 %. Der erste Nickel-Peak ist in einer Tiefe von 8 µm bis 9 µm zu beobachten. An diesen Stellen wurde auch ein Chrom-Peak mit einer Konzentration von 0,46 % bzw. 0,37 % gemessen.

Damit lassen sich folgende Einflüsse des Chroms beim Verzinken ableiten. Es ergibt sich eine korrosionsschützende Wirkung des Chroms durch Anreicherung an der Oberfläche und vermutlich Ausbildung von Oxidschichten. Des Weiteren lässt sich auf eine schichtdickenreduzierende Wirkung des Chroms schließen durch Anreicherung in der Eisen-Zink-Legierungsphase und die damit einhergehende Beeinflussung der Transportvorgänge. Es ist zu erwarten, dass die korrosionsschützende Wirkung des Chroms mit der Auslagerungs- / Nutzungszeit noch zunimmt, da durch eine selektive Auflösung des Zinks in der Oberfläche die Chromkonzentration an der Oberfläche erhöht wird.

2.7 Korrosionsversuche bei atmosphärischer Beanspruchung

Im Vorgängerprojekt wurden verzinkte Proben in der Freibewitterung auf dem Dach der Fachhochschule Südwestfalen in Iserlohn ausgelagert. Zwei der Proben, eine mit die andere ohne Chromzusatz zur Schmelze, werden in Abb. 5 als Beispiel für den sehr guten und langanhaltenden Glanzerhalt chromhaltiger Verzinkungsüberzüge gezeigt.

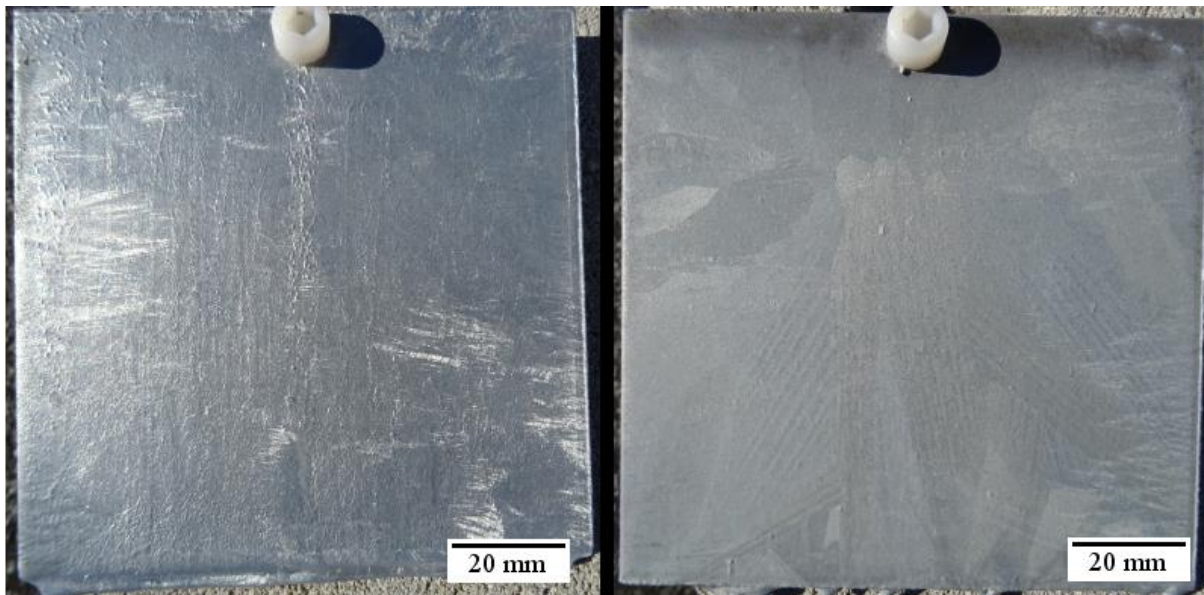


Abb. 5: 100 mm x 100 mm x 4 mm große Stahlproben nach 29 Monaten in der Freibewitterung mit 1% Cr und 0,5% Pb (links) und 0,5% Pb (rechts) als Einwaage in der Zinkschmelze. Verzinkungsparameter: 10 min; 480 °C

Neben der Freibewitterung wurde auch die Runoff-Rate der verzinkten Proben über einen Zeitraum von 1 Jahr analysiert. Exemplarisch ist in Abb. 6 die Runoff-Rate von Zink für die Schmelze 17Cr0.4 mit einer Verzinkungstemperatur von 450 °C auf Niedrigsilizium-Stahl dargestellt.

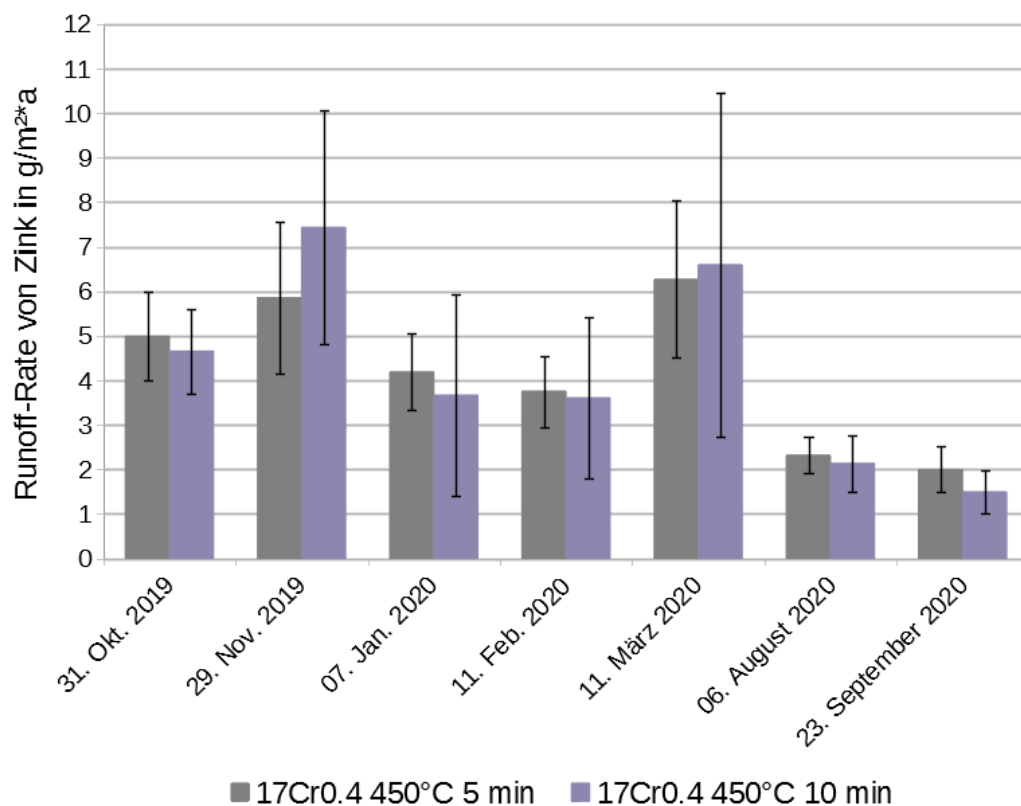


Abb. 6: Runoff-Rate von Zink in g/m²*a als Median von jeweils 5 Messungen mit der mittleren absoluten Abweichung vom Median gegen die Zeitpunkte der Entleerung über die Dauer der Auslagerung für Proben der Schmelze 17Cr0.4; 450 °C; Niedrigsilizium-Stahl; 5 min und 10 min

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Runoff-Rate zeigen, dass die Korrosionsgeschwindigkeit der Oberfläche durch den Cr-Zusatz reduziert wird, die Runoff-Rate anfänglich ungefähr vergleichbar ist derjenigen von konventionellen Zinküberzügen, da die Runoff-Rate durch die Deckschichtbildung reduziert wird und im Wesentlichen durch die Löslichkeit der gebildeten Zinkoxide / -hydroxide bestimmt ist. Deutlich zeigt die Abb. 6, dass die Runoff-Rate mit der Auslagerungszeit erheblich sinkt. Es zeichnet sich aus den Ergebnissen ab, dass bei den chromhaltigen Legierungen die Runoff-Rate mit der Zeit weiter sinkt, da mit zunehmender Auslagerungszeit die Chrom-Konzentration und damit auch das passivschichtbildende Metall an der Oberfläche steigt.

2.8 Untersuchungen zur Kinetik der Korrosionsreaktion

Elektrochemische Untersuchungen ermöglichen die quantitative Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit. Die Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurven erfolgte in 200 ml 0,1 mol/l NaCl-Lösung. Die Messung wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,01667 mV/s im Messbereich von ± 300 mV um das freie Korrosionspotential durchgeführt. In der Abb. 7 sind exemplarisch Stromdichte-Potentialkurven für die Legierung 19Cr0.4 gezeigt und in der Tab. 4 die ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten.

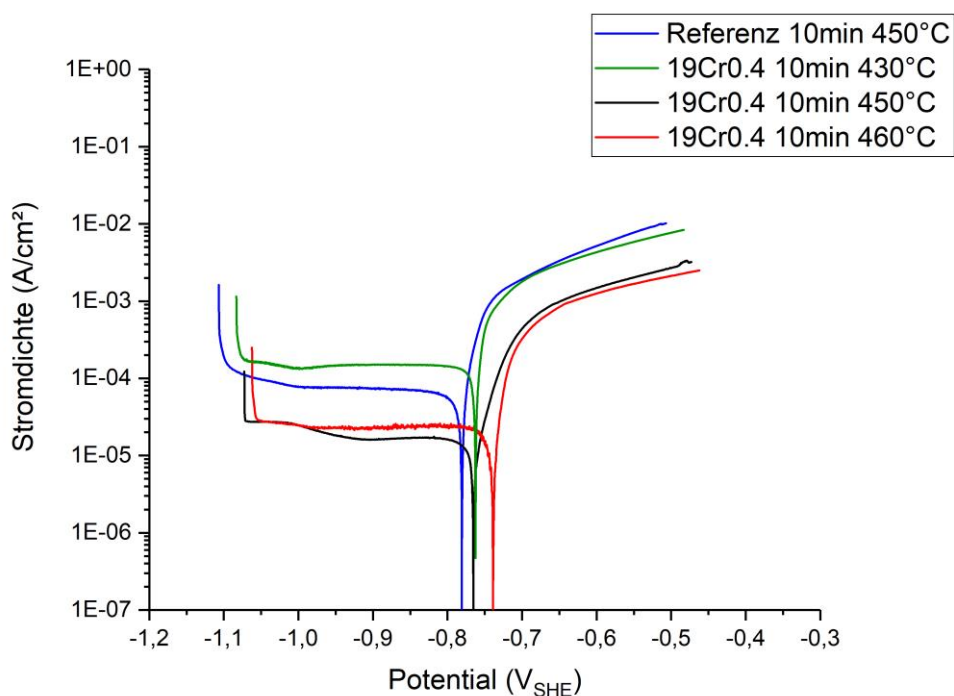


Abb. 7: Stromdichte-Potential-Kurven für die Schmelzen 19Cr0.4 und Referenz bei unterschiedlichen Verzinkungstemperaturen für 10 Minuten Verzinkungsdauer auf Sebisty-Stahl.

Man erkennt, dass durch eine höhere Verzinkungstemperatur die kathodische Sauerstoffreduktion gehemmt ist. Für Korrosionssysteme, deren kathodische Teilreaktion durch die transportkontrollierte Sauerstoffreduktion bestimmt ist, entspricht die Korrosionsgeschwindigkeit dem Sauerstoffdiffusionsgrenzstrom. Dieser ist in der Tabelle 4 gezeigt. Man erkennt, dass unter gleichen Verzinkungsbedingungen die Korrosionsstromdichte der Chrom-haltigen Legierung geringer ist, als die der Referenzlegierungen.

Tabelle 4: Stromdichten in A/cm² bei -0,9 VSHE als Median aus drei Einzelmessungen für die Schmelzen Referenz, 17Cr0.4 und 19Cr0.4 bei unterschiedlichen Verzinkungstemperaturen und Verzinkungszeiten auf Stahl aus dem Sebisty und Niedrigsilizium-Bereich. Für die Referenz bei 460 °C mit 5 min Verzinkungszeit lagen nur zwei verwertbare Einzelmessungen vor.

Schmelze	Verzinkungs- temperatur [°C]	Verzinkungs- zeit [min]	Stahlsorte	Stromdichte [A/cm ²] bei - 0,9 VSHE	Mittlere absolute Abweichung vom Median [A/cm ²]	Prozentualer Wert bezogen auf Referenz [%]
Referenz	450	10	Sebisty	6,60E-05	± 4,82E-06	100
19Cr0.4	430	10	Sebisty	1,49E-04	± 1,44E-05	226
19Cr0.4	450	10	Sebisty	2,10E-05	± 1,72E-06	32
19Cr0.4	460	10	Sebisty	2,85E-05	± 5,18E-06	43
Referenz	460	5	Niedrigsilizium	5,41E-05	± 2,21E-06	100
19Cr0.4	430	5	Niedrigsilizium	7,25E-05	± 1,13E-06	134
19Cr0.4	440	5	Niedrigsilizium	6,42E-05	± 4,27E-06	119
19Cr0.4	460	5	Niedrigsilizium	3,19E-05	± 1,79E-06	59
Referenz	460	15	Niedrigsilizium	1,96E-04	± 1,33E-05	100
19Cr0.4	460	15	Niedrigsilizium	1,27E-04	± 1,40E-05	65
17Cr0.4	460	15	Niedrigsilizium	1,26E-04	± 1,72E-05	65

2.9 Untersuchungen zur Haftfestigkeit der Zinküberzüge

Untersuchungen zur Haftfestigkeit der Zinküberzüge wurden nach DIN EN ISO 4624 mit dem Gerät PosiTest AT-A der Fa. DeFelsko durchgeführt. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 1,20 Mpa/s und als Prüfkörper wurden Prüfstempel aus Aluminium mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet.

Die Messungen wurden an Zinküberzügen von unterschiedlichen Schmelzen durchgeführt.

Die Ergebnisse zur Haftfestigkeit als Median aus zwei Wiederholungen mit jeweils vier Einzelmessungen sind in Abbildung 3.20.1 dargestellt.

In Abb. 8 sind die Werte für die Haftfestigkeiten der untersuchten Verzinkungsüberzüge Referenz, 17Cr0.4, 19Cr0.4 und 20Cr0.4 auf Niedrigsilizium- und Sebisty-Stahl für die Verzinkungstemperatur 450 °C und einer Verzinkungsdauer von 10 Minuten dargestellt. Generell werden keine gravierenden Unterschiede zwischen den Referenzproben und den Proben der neu entwickelten chromhaltigen Überzüge deutlich.

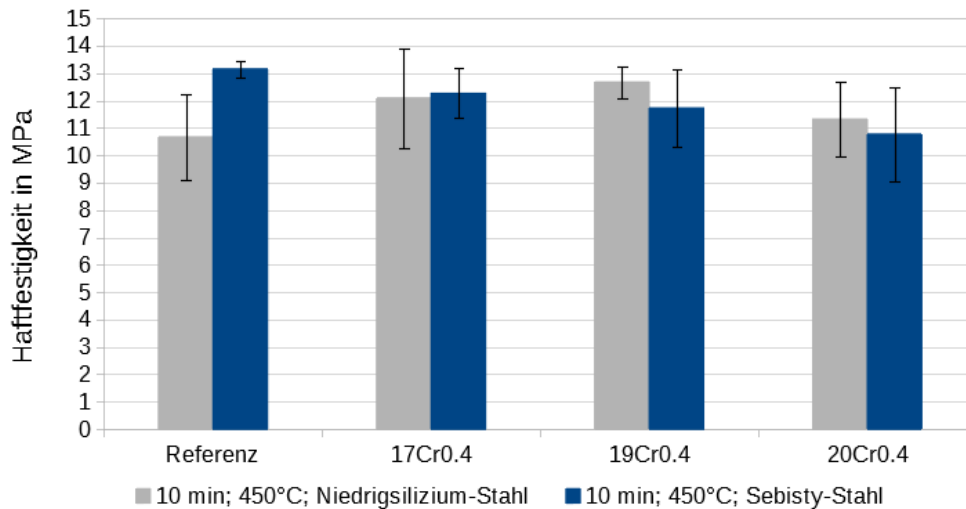


Abb. 8: Haftfestigkeit in MPa als Median mit mittlerer absoluter Abweichung für die Schmelzen Referenz, 17Cr0.4, 19Cr0.4 und 20Cr0.4 auf Niedrigsilizium- und Sebisty-Stahl bei einer Verzinkungstemperatur von 450 °C für 10 Minuten

2.10 Einfluss von Passivierungsmitteln auf die Korrosionsbeständigkeit

Die Anwendung von Passivierungsmitteln, wie z. B. das Mittel „Hydroclear“, in Kombination mit den chromhaltigen Zink-Überzügen sollte geprüft werden. Der Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit wurde im Konstantklimatetest nach DIN EN ISO 6270-2 geprüft. Die Ergebnisse sind in den Abb. 9 und 10 dargestellt und zeigen die korrodierte Fläche in Prozent nach 246 Stunden Auslagerung im Konstantklimatetest für die Proben mit und ohne „Hydroclear“.

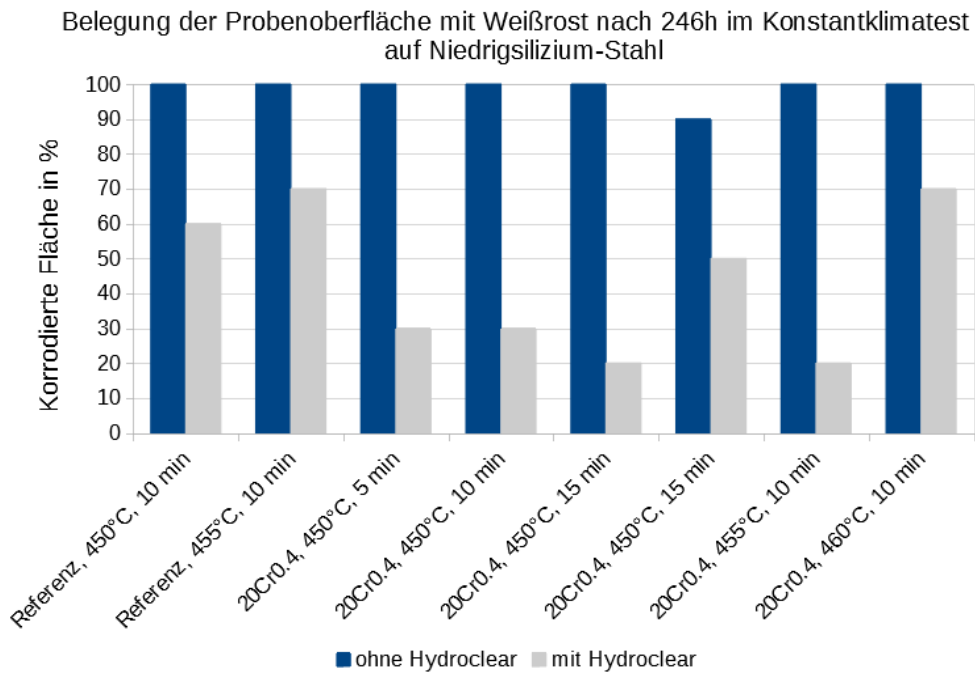


Abb.- 9: Vergleich der korrodierten Fläche in Prozent nach 246 Stunden im Konstantklimatest für die Schmelzen Referenz und 20Cr0.4 bei unterschiedlichen Verzinkungstemperaturen und Verzinkungszeiten auf Niedrigsilizium-Stahl mit und ohne „Hydroclear“

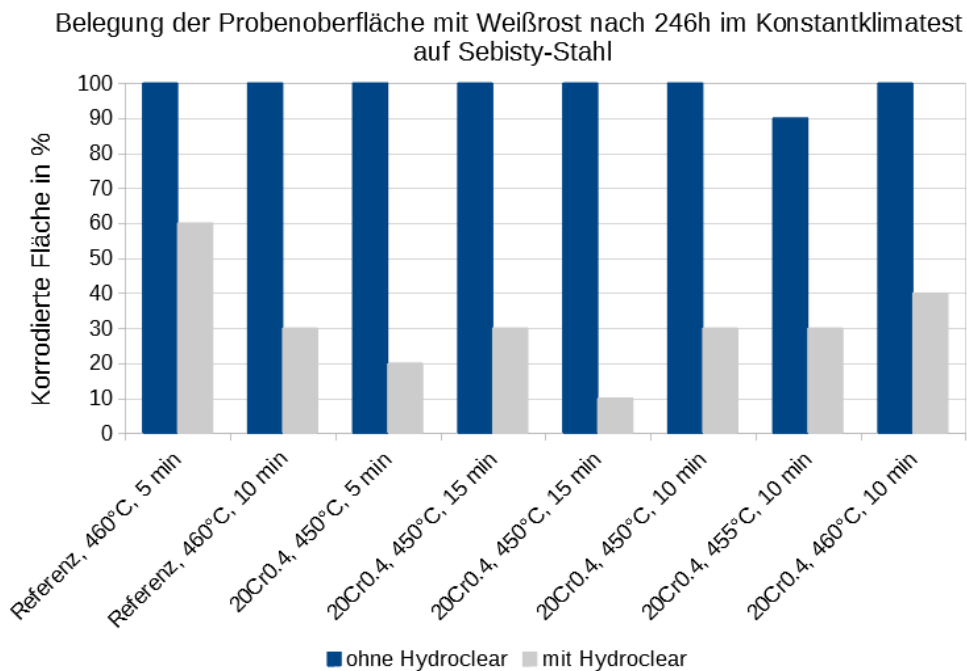


Abb. 10: Vergleich der korrodierten Fläche in Prozent nach 246 Stunden im Konstantklimatest für die Schmelzen Referenz und 20Cr0.4 bei unterschiedlichen Verzinkungstemperaturen und Verzinkungszeiten auf Sebisty-Stahl mit und ohne „Hydroclear“

Es zeigt sich, dass die Belegung mit Weißrost durch die Anwesenheit eines Passivierungsmittels noch einmal deutlich verlangsamt wird.

2.11 Untersuchungen zur flüssigmetallinduzierten Spannungsrissskorrosion

Es wurden Zugversuche zur Prüfung der Anfälligkeit von S355J2+N gegenüber Spannungsrissskorrosion in der Schmelze 20Cr0.4 im Vergleich zur Referenzschmelze (konventionelle Zinkschmelze) durchgeführt. Bei einer Temperatur von 450 °C wurden Bügelproben aus Nidrigsilizium- und Sebisty-Stahl mit der Zugprüfmaschine bei zwei unterschiedlichen Zuggeschwindigkeiten, 0,05 mm/s und 1 mm/s, gezogen. Während der Messung wurden Kraft-Traversenweg-Diagramme bis zu einem Kraftabfall von 50% aufgezeichnet.

In der Abb. 11 ist als Maß für die Änderung der Duktilität der Traversenweg bei maximaler Kraft dargestellt.

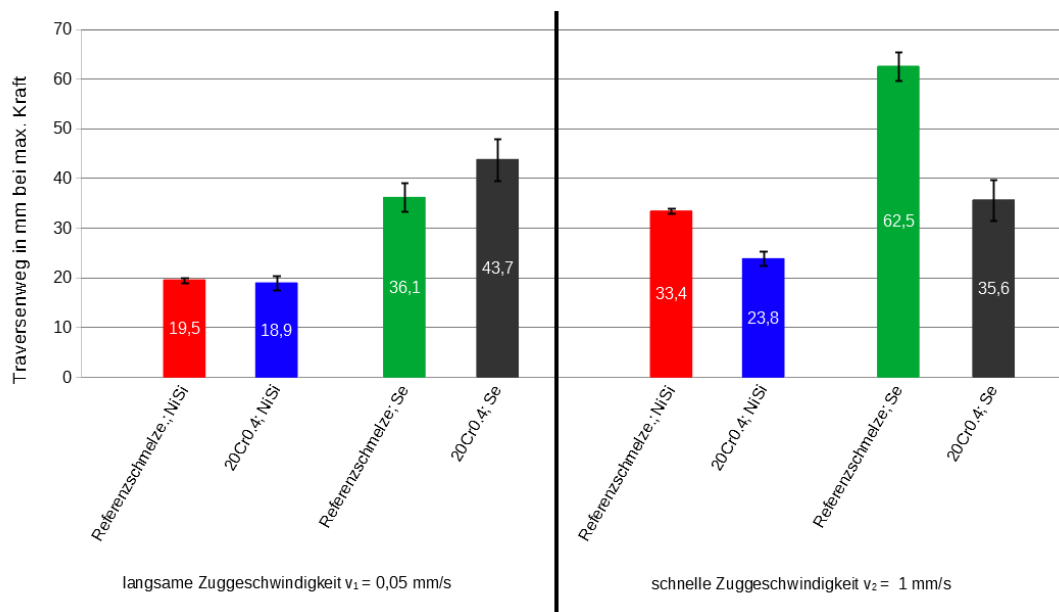


Abb. 11: Säulendiagramm zum Traversenweg als Median mit der mittleren absoluten Abweichung zu Bügelproben aus Nidrigsilizium-Stahl (NiSi) und Sebisty-Stahl (Se) in der Schmelze 20Cr0.4 und der Referenzschmelze bei Zuggeschwindigkeiten von 0,05 mm/s und 1 mm/s

Die Versuche zur flüssigmetallinduzierte Spannungsrissskorrosion zeigen einen Einfluss von der Zuggeschwindigkeit. Die Duktilität der Werkstoffe (Nidrigsilizium-, Sebisty-Stahl) wird durch das Zulegieren von Cr bei niedrigen Zuggeschwindigkeiten erhöht, bzw. bleibt unverändert. Bei höheren Zuggeschwindigkeiten zeigen die Stähle in der chromhaltigen Schmelze eine geringere Duktilität. Die Ursache für dieses Verhalten sollte durch weitere Versuche geklärt werden.

2.12 Untersuchungen zum Einfluss von ZnCr-Schmelzen auf den Kesselwerkstoff

Untersuchungen zur Beständigkeit des Kesselwerkstoffs wurden durch Auslagerungen von 100 mm x 50 mm x 50 mm Stahlproben aus Kesselwerkstoff in der Schmelze realisiert. Die Proben wurden für 5 Wochen in einer eisengesättigten Referenzschmelze mit 0,5% Pb sowie in der Schmelze 20Cr0.4 bei 450 °C ausgelagert.

Am Ende des Versuchs wurden die Proben in inhibierter 15%-iger Salzsäure gebeizt, bis die Zinkschicht vom Substrat entfernt war. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 dargestellt.

Tabelle 5: Massen des Kesselwerkstoffs der Auslagerung in der Referenzschmelze mit 0,5% Pb

	Masse in g			
	Start	Ende	Gebeizt	Differenz
Probe A0	1968,75	2569,53	1915,81	-52,94
Probe A1	1946,61	2543,57	1894,48	-52,13
Probe A2	1936,87	2536,87	1884,77	-52,1
Median	1946,61	2543,57	1894,48	-52,13
Mittlere abs. Abweichung vom Median	10,63	10,89	10,35	0,28

Tabelle 6: Massen des Kesselwerkstoffs der Auslagerung in der Schmelze 20Cr0.4

	Masse in g			
	Start	Ende	Gebeizt	Differenz
Probe B0	1969,46	2680,43	1908,19	-61,27
Probe B1	1958,56	2719,58	1897,72	-60,84
Probe B2	1956,26	2711,93	1895,6	-60,66
Median	1958,56	2711,93	1897,72	-60,84
Mittlere abs. Abweichung vom Median	4,4	13,05	4,2	0,2

Die Auslagerung von Kesselwerkstoff über 5 Wochen hat einen um 14 % erhöhten Masseverlust in der Schmelze 20Cr0.4 im Vergleich zur Referenzschmelze gezeigt.

3 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Zink-Chrom-Schmelzen für das Feuerverzinken untersucht. Die Verzinkungsversuche fanden an drei unterschiedlichen Stählen statt, einem Niedrigsilizium Stahl, einem Hochsilizium Stahl und einem Sebesty-Stahl. Die Schmelzen wurden mit Bi legiert, als Ersatz für Blei. Darüber hinaus wurden unterschiedliche Konzentrationen der Legierungselemente Zinn, Nickel und Aluminium verwendet. Die Schmelzen der folgenden Zusammensetzung haben sich hinsichtlich der Struktur der Oberfläche und des Ablaufverhaltens als besonders günstig erwiesen, die Schmelze 20Cr0.4 erscheint am günstigsten:

Schmelze: 17Cr0.4 Zusammensetzung: 0,4% Cr; 0,1% Bi ; 0,1% Sn

Schmelze: 19Cr0.4 Zusammensetzung: 0,4% Cr; 0,1% Bi ; 0,1% Sn; 0,1% Ni

Schmelze: **20Cr0.4** Zusammensetzung: **0,4% Cr; 0,15% Bi; 0,1% Sn; 0,05% Ni**

Die Versuche ergaben ein gleichmäßiges Verzinkungsbild und ein gutes Ablaufverhalten der Schmelzen. Neben Blechen wurden auch Schrauben und eigens angefertigte Konstruktionsbauteile mit Schweißnähten geprüft.

Die Korrosionsversuche im Konstantklimatest (DIN EN ISO 6270-2) zeigten eine deutlich höhere Beständigkeit der chromhaltigen Legierungen gegen Weißrostbildung als die der chromfreien Legierungen. Die Freibewitterungsprüfungen über einen Zeitraum von ca. 3 Jahren ergaben auch nach dieser langen Auslagerungszeit einen praktisch unveränderten metallischen Glanz der Proben. Elektrochemische Versuche zeigen, dass diese gute Beständigkeit auf die gehemmte Reduktion des Sauerstoffs an der Oberfläche zurückzuführen ist. Auf Basis der elektrochemischen Versuche konnte eine Reduzierung der Korrosionsgeschwindigkeit auf bis zu 20 – 30 % der Referenzwerte erzielt werden.

Die Schichtdicken der chromhaltigen Proben sind gegenüber denen der konventionell erzeugten Schichten deutlich reduziert. Abhängig von der Stahlsorte, der Temperatur, der Tauchzeit und der verwendeten chromhaltigen Legierung ergeben sich Reduktionen der Schichtdicke von max. ca. 50 %. Da gleichzeitig die Korrosionsgeschwindigkeit mindestens um die gleichen Werte reduziert wird, ist Lebensdauer der Verzinkungsschicht nicht reduziert.

Der Schichtaufbau der Feuerverzinkungsschicht entspricht dem einer konventionellen Legierung mit der Abfolge der Phasen: Gamma, Delta, Zeta und Eta-Phase. Die GDOES-Untersuchungen zeigen, dass eine Anreicherung des Legierungselements Chrom in der Eta-Phase erfolgt.

Die Runoff-Rate von Zink aus den chromhaltigen Legierungen ist nach einem Jahr Versuchszeit deutlich geringer als die von konventionellen Überzügen. Es gibt eine gewisse Schwankungsbreite der Ergebnisse, im günstigsten Fall beträgt die Runoff-Rate der chromhaltigen Legierung lediglich 1/3 der konventionellen. Der Eintrag von Zink in die Umwelt wird damit noch weiter reduziert.

Die Haftfestigkeit der neuentwickelten Legierung ist vergleichbar der üblichen gemessenen Haftfestigkeitswerte, auch das Bruchbild ist vergleichbar.

Die Anwendung von Passivierungsmitteln (Hydroclear) ist möglich, der bereits sehr gute Glanzerhalt der chromhaltigen Legierungen wird in den Prüfungen noch weiter verlängert. In den Korrosionsversuchen zeigt sich mit Hydroclear eine noch höhere Beständigkeit gegen Weißrostbildung.

Untersuchungen zur flüssigmetallinduzierten Spannungsrisskorrosion wurden durchgeführt. Bei langsamen Zugversuchen zeigte sich kein negativer Einfluss, bei etwas höheren Zuggeschwindigkeiten trat ein leicht negativer Effekt auf. Ob der Effekt auf das Legierungselement Chrom oder Bismut zurückzuführen ist, müsste noch geklärt werden.

Es wurde die Beständigkeit des Kesselwerkstoffs in chromhaltiger Zinkschmelze geprüft und festgestellt, dass die Löslichkeit des Kesselwerkstoffs ca. 14 % höher ist.

4 Danksagung

Das IGF-Vorhaben 19819 N der Forschungsvereinigung Gemeinschaftsausschuss
Verzinken e. V. - GAV, Mörsenbroicher Weg 200, 40470 Düsseldorf wurde über die
AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen
Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Die Autoren
bedanken sich herzlich für die finanzielle Unterstützung sowie bei den am Projekt
beteiligten Firmen.