



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

Ralf Feser

Ziele des Vorhabens



→ Optimierung des Verzinkens notwendig um den veränderten politischen und gesellschaftlichen Rahmenbedingungen gerecht zu werden

- Ein Ansatz besteht in der Entwicklung von neuen Zinklegierungen die einen Beitrag zur Lösung des Energieverbrauchs und der Ressourceneffizienz bieten
- Reduzierung der Korrosionsgeschwindigkeit bei gleichzeitig verringerter Schichtdicke
- Verbesserung der Weißrostbeständigkeit bei Transport und Lagerung der Bauteile auch unter ungünstigen Bedingungen, wie z.B. durch Spaltbildung
- Erhöhung des Glanzgrades und Verlängerung des metallisch Aussehens
- Reduzierung des Zinkeintrags in die Umwelt
- Reduktion des Bleigehaltes in den Zinklegierungen





4-Liter-Kipptiegelofen



Verzinkungs-ofen für 11 l-Schmelztiegel und die zur Hälfte gekippte Zugprüfmaschine mit eingebauter Biegelprobe

Chemische Zusammensetzung in %

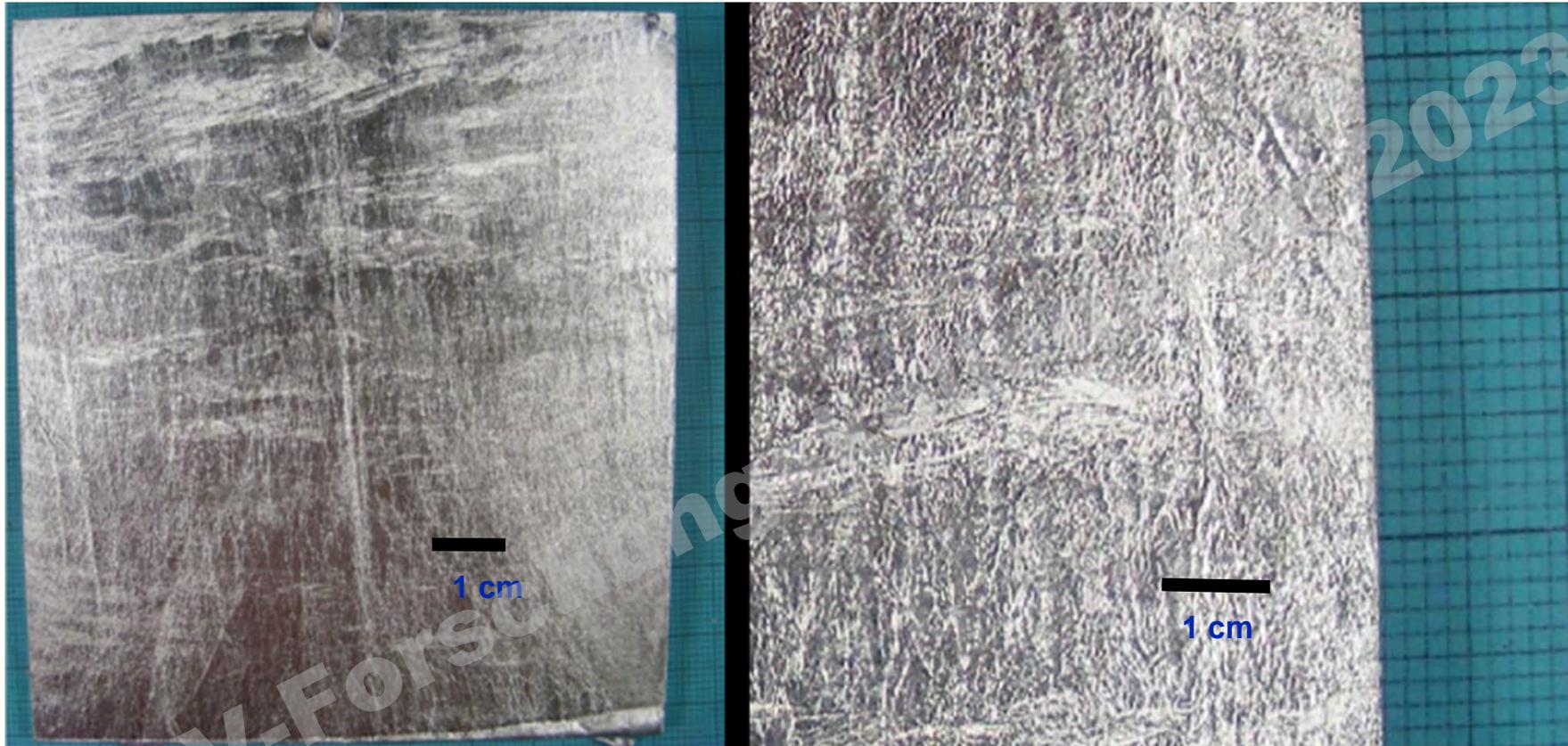
Stahlbezeichnung	C	Si	P	Mn	S	Al	Cr	Ni	Mo	Cu	V
1.0577 (S355J2+N) Niedrigsilizium- Bereich	0,179	0,021	0,012	1,480	0,005	0,05	0,057	0,030	0,013	0,028	0,001
1.0577 (S355J2+N) Sebisty-Bereich	0,15	0,18	0,014	1,39	0,005	0,043	0,04	0,07	0,01	0,10	0,01
1.0570 (S355J2G3) Niedrigsilizium- Bereich	0,18	0,01	0,012	1,57	0,007	0,042	0,03	0,03	0,01	0,03	0,002
1.0976 (S355MC) Niedrigsilizium- Bereich	0,06	0,010	0,018	0,66	0,009	0,061	0,128	0,056	0,014	0,068	0,001
1.0330 (DC01) Niedrigsilizium- Bereich	0,15	0,016	0,010	0,36	0,006	0,030	0,05	0,02	0,003	0,03	0,003
1.0577 (S355J2+N) Hochsilizium-Bereich	0,178	0,334	0,012	1,240	0,003	0,050	0,250	0,011	0,003	0,010	0,002
Stahlbauschrauben nach EN 14399-4 Sebisty-Bereich	0,234	0,175	0,008	1,424	0,010	0,029	0,403	0,245	0,071	0,075	0,009



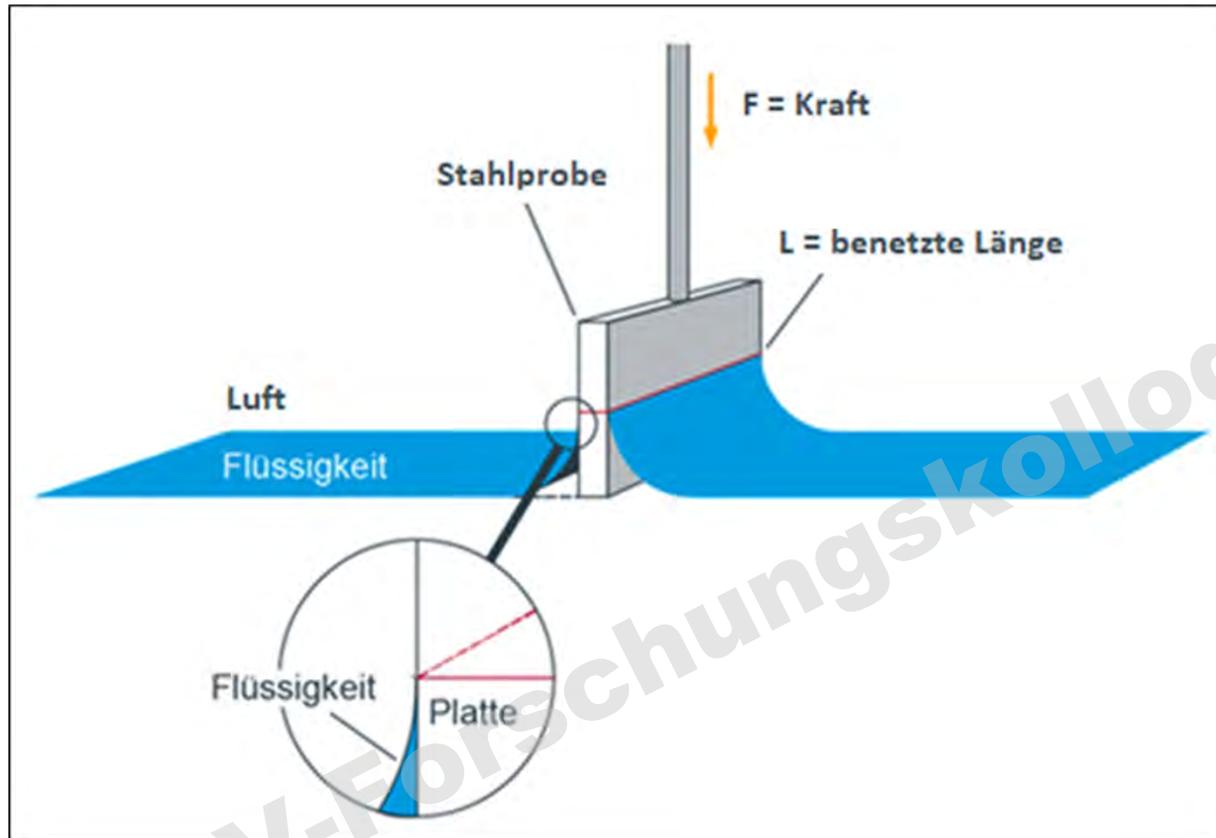
Legierungszusammensetzung angesetztter Zinkschmelzen in % als Einwaage

Nr.	Cr	Bi	Sn	Ni	Si
11	1	0,1			0,1
12	1	0,1	0,2		
13	1	0,1	0,1		
14	1	0,1	0,3		
15	1	0,05	0,05		
16	1	0,1	0,05		
17	0,4	0,1	0,1		
18	1	0,05		0,05	
19	0,4	0,1	0,1	0,1	
B19	0,4	0,1	0,1	0,04	
C19	0,4	0,1	0,1	0,05	
D19	0,4	0,1	0,1	0,06	
E19	0,4	0,1	0,1	0,07	
F19	0,4	0,1	0,1	0,08	
G19	0,4	0,1	0,1	0,09	
20	0,4	0,15	0,1	0,05	
21	0,4	0,15			
22	0,4	0,15	0,1		
23	0,4	0,15	0,1	0,03	
24	0,4	0,025	0,1		
25	0,4	0,05	0,1		
26	0,4	0,075	0,1		
27	0,4	0,12	0,1	0,05	
28	0,4	0,14	0,1	0,05	

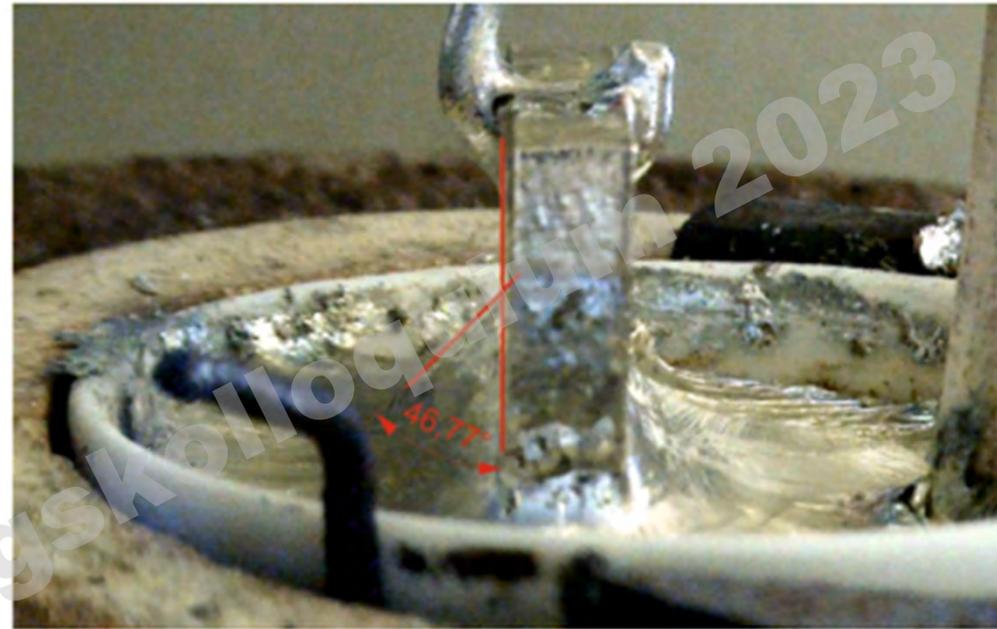
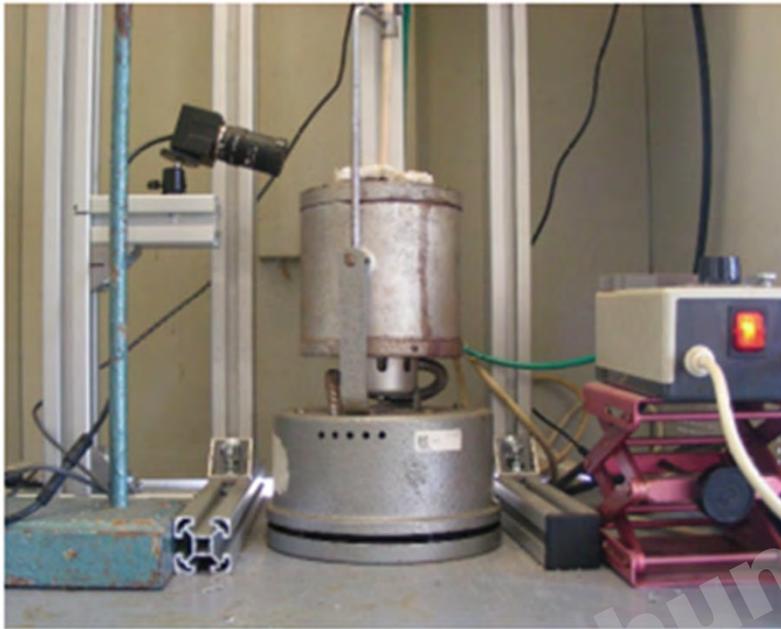
Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit der Hauptversuche



Verzinkungsbild von Schmelze 17Cr0.4, 450° C, 10 min, auf 100x100x4 mm Niedrigsilizium-Stahl als Übersicht (links) und in der Vergrößerung (rechts) [Schichtdicke: $71 \pm 4 \mu\text{m}$]



Schematische Darstellung der Wilhelmy-Plattenmethode [1]



50 ml-Schmelztiegelofen mit Videokamera (links) und Seitenansicht einer 40x20x4 mm Stahlprobe mit grafisch ermittelten Winkel beim Herausziehen aus der Schmelze (rechts)

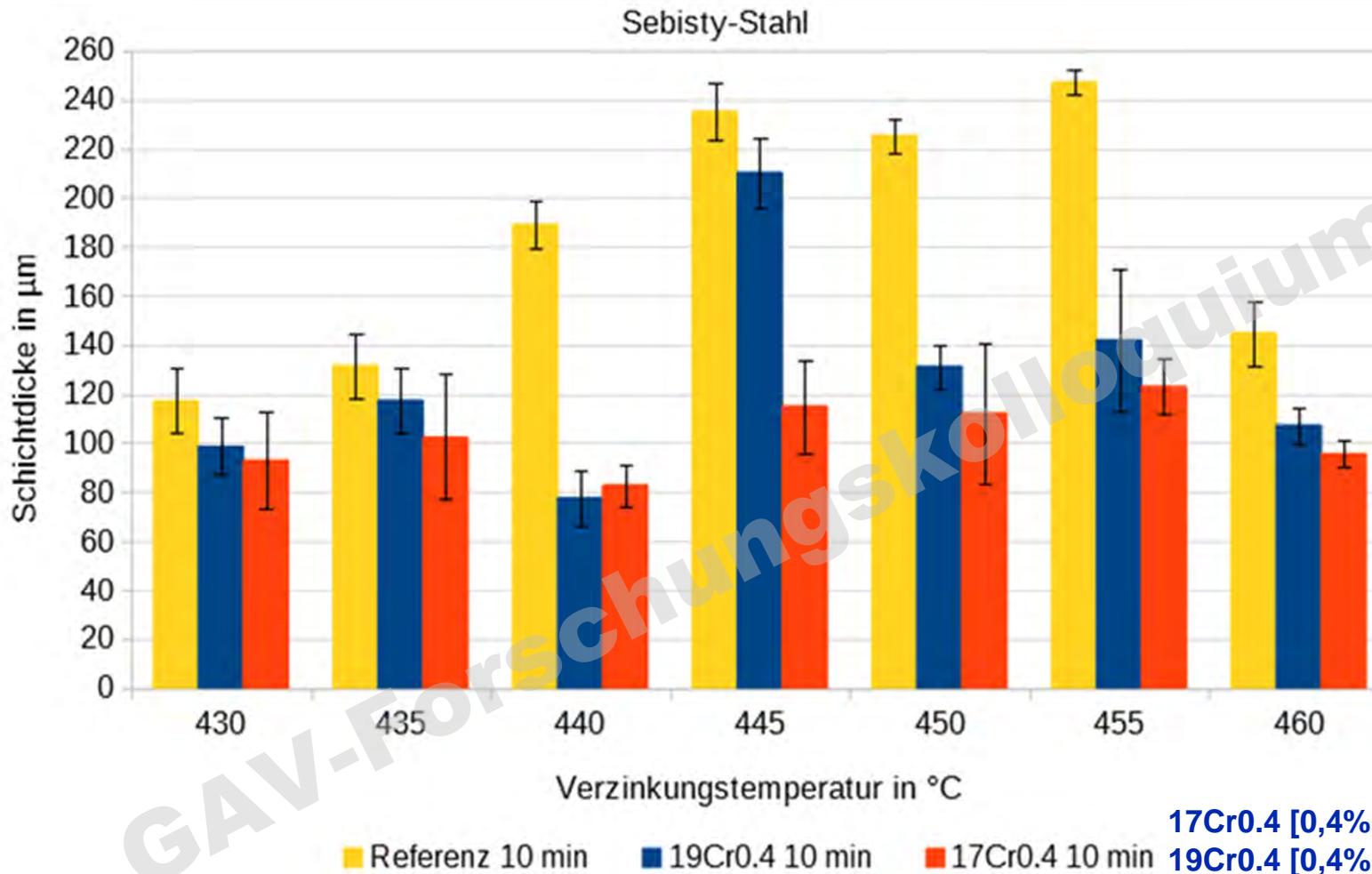
Oberflächenspannungen verschiedener Zinkschmelzen mit ihren Legierungszusätzen als Einwaage berechnet mit der Plattenmethode nach Wilhelmy

Zusammensetzung Schmelze	Oberflächenspannung [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% Ni]	14,79

Mit steigender Oberflächenspannung der Schmelzen ist eine Verbesserung des Ablaufverhaltens an den verzinkten Probenblechen zu beobachten.

→ Interessantes Verfahren zur Beurteilung von Schmelzen in der Praxis

Einfluß Verzinkungsparameter auf Schichtdicke



Schichtdicken in µm in Abhängigkeit von der Verzinkungstemperatur bei einer Verzinkungsdauer von 10 Minuten für die Schmelzen Referenz, 19Cr0.4 und 17Cr04 auf Stahl aus dem Sebisty-Bereich



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

17Cr0.4 [0,4% Cr; 0,1% Bi, 0,1% Sn]
 19Cr0.4 [0,4% Cr, 0,1% Bi, 0,1% Sn, 0,1% Ni]

Reduktion der Schichtdicke bei Niedrigsilizium Stahl um max. 31% möglich



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

17Cr0.4 [0,4% Cr; 0,1% Bi, 0,1% Sn]
 19Cr0.4 [0,4% Cr, 0,1% Bi, 0,1% Sn, 0,1% Ni]

Reduktion der Schichtdicke bei Sebisty Stahl um max. 59% möglich

Analyse des gelösten Chroms in verschiedenen Schmelzen mithilfe der FAAS:

Schmelze	Ort der Entnahme	c(Cr) analysiert
1% Cr, 0,05% Bi	Mitte	0,26 %
	Bodensatz	0,78 %
	Oberfläche	0,38 %
2% Cr, 0,05% Bi	Mitte	0,21 %
	Bodensatz	0,74 %
1% Cr, 0,1% Bi	Mitte	0,30 %
	Bodensatz	0,88 %
1% Cr, 0,05% Bi, 0,05% Sn	Mitte	0,29 %
1% Cr, 0,1% Bi, 0,05% Sn	Mitte	0,25 %
0,4% Cr, 0,1% Bi, 0,1% Sn	Mitte	0,36 %
	Oberfläche	0,93 %

Analyse zeigt, dass
0,26 – 0,36 % Cr in der
Schmelze löslich sind



Dicke und dichte Delta1-Phase sowie kompakte Zeta-Phase auf einem Sebisty-Stahl. Aufbau unabhängig vom Si-Gehalt des Stahls.

← Eta (η)

→ Anderer Schichtbildungs-Mechanismus als in konventionellen Zinkschmelzen.

← Zeta (ζ)

← Delta (δ_1)

← Gamma (Γ)

← Stahl

Mikroskopische Aufnahme eines geätzten Querschliffs der Schmelze 17Cr0.4 (0,4% Cr, 0,1% Bi, 0,1% Sn als Einwaage), 450° C, 10 Minuten, Sebisty-Stahl

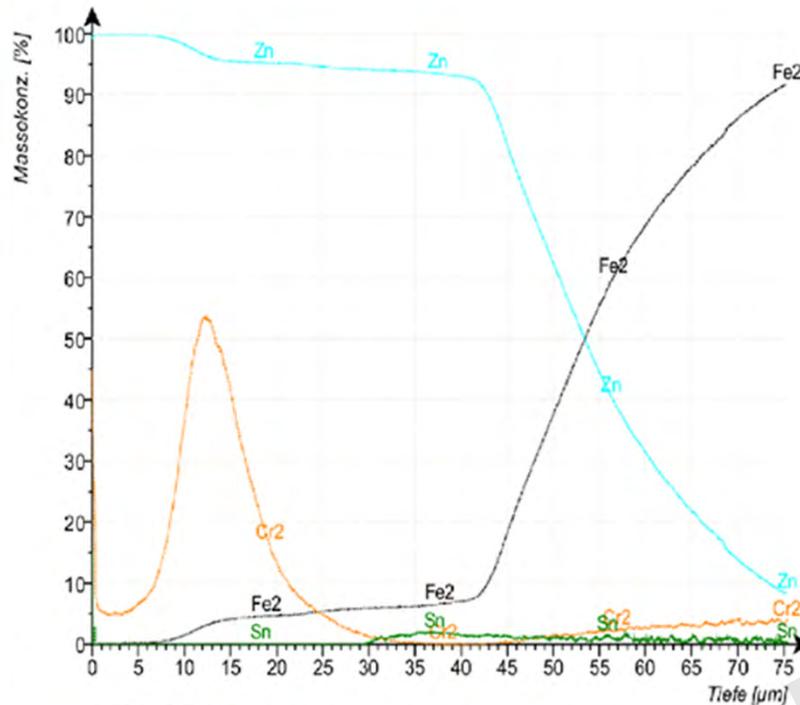
Chromverteilung in der Zinkschicht



MPA Darmstadt
Inst. f. Werkstoffkunde
TU Darmstadt
Prof. Dr. M. Oechsner

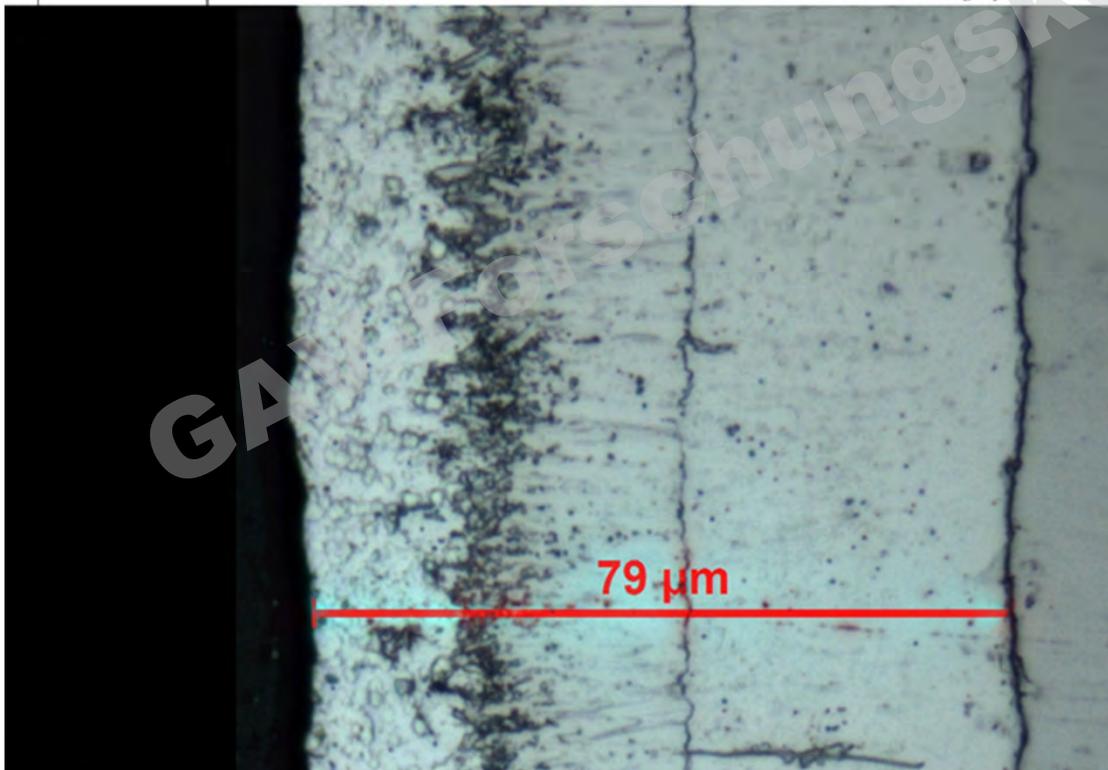
Probe
196 A Messung 3
GDS-Bedingungen:
900V, 25mA / 0,0 hPa
Datum/Zeit:
30.06.2023 14:06:47

Fe2 - s(100%)
Zn - s(100%)
Cr2 - s(10%)
Sn - s(1%)



GDOES-Analyse von Legierung 17Cr0.4, 450° C, 15 min, Schichtdicke: 86 ± 10 µm (oben), lichtmikroskopische Aufnahme eines geätzten Querschliffs derselben Probe im Bereich der Analyse (unten)

Cr-Anreicherung direkt an der Oberfläche und am Übergang Eta-/ Zeta-Phase.



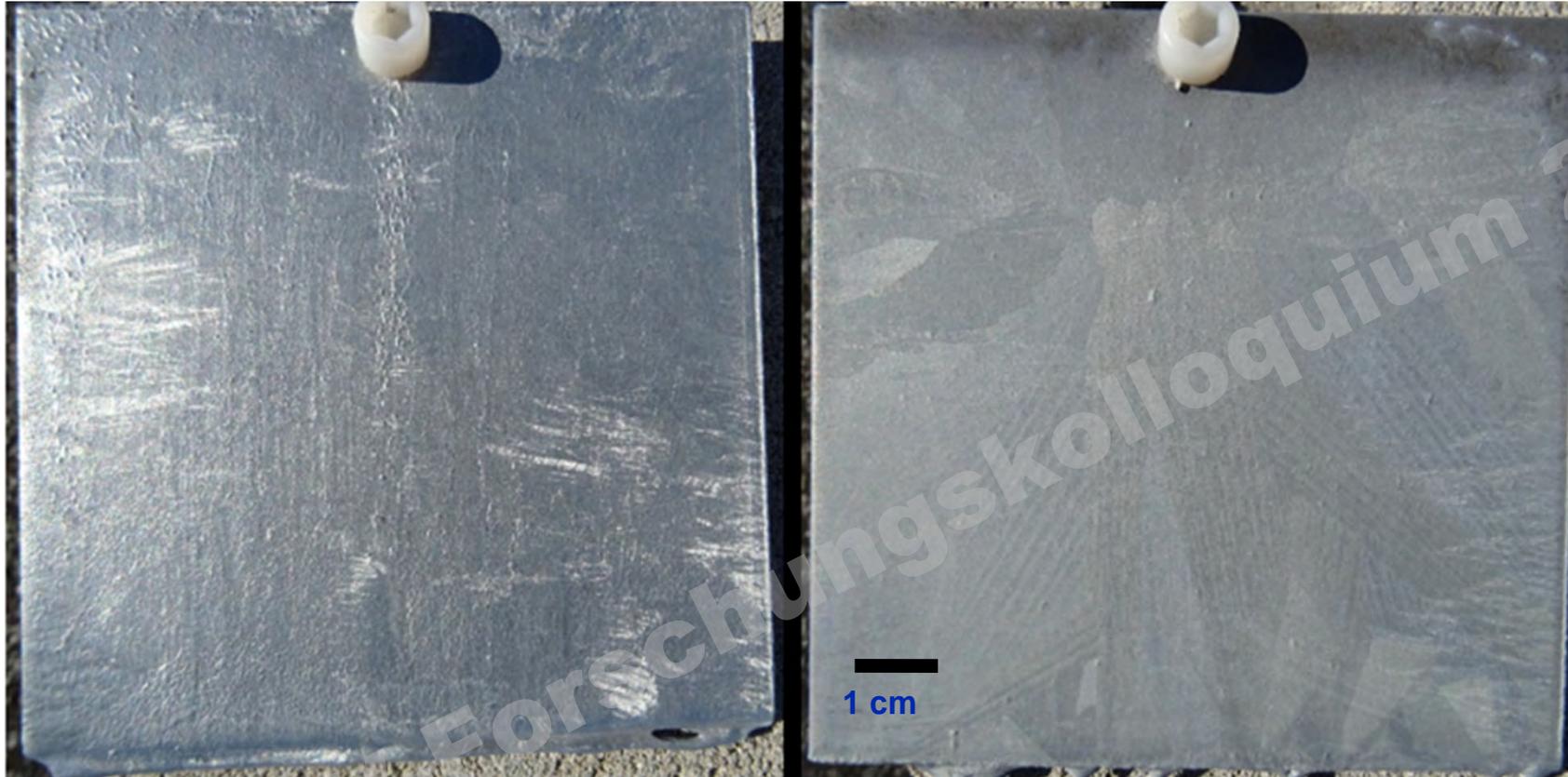
η ζ δ_1 Γ Stahl



Der Einbau von Cr in die Zeta-Phase führt zu einem modifizierten kristallinem Aufbau und damit wieder zu einem diffusionskontrolliertem Schichtdickenwachstum und nicht mehr zu einem reaktionskontrolliertem Wachstum.

→ Reduzierte Schichtdicke

GAV-Forschungskolloquium 2023

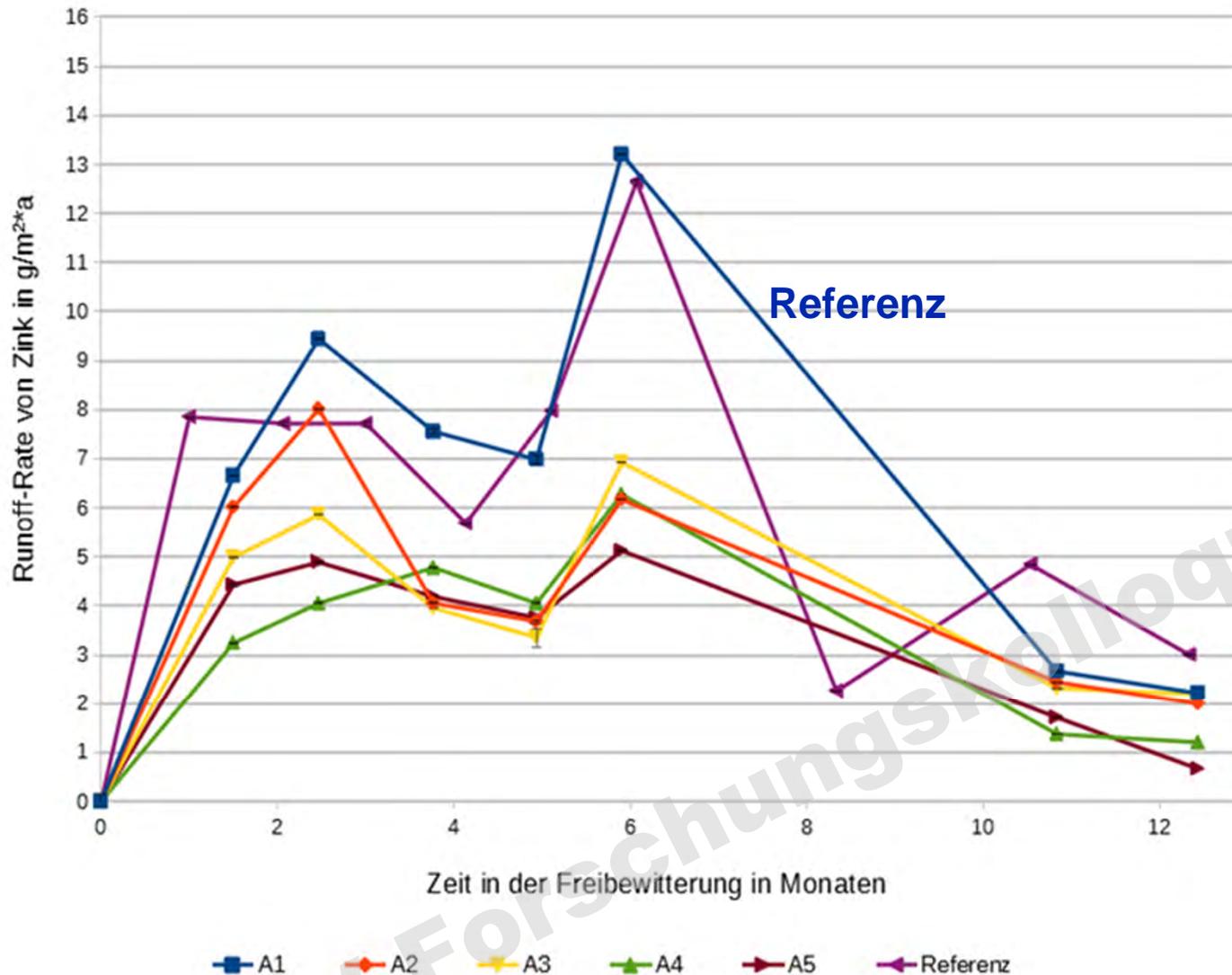


**Glanzerhalt
auch nach
langer
Auslagerungs-
zeit an der
Atmosphäre**

100 mm x100 mm x4 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.

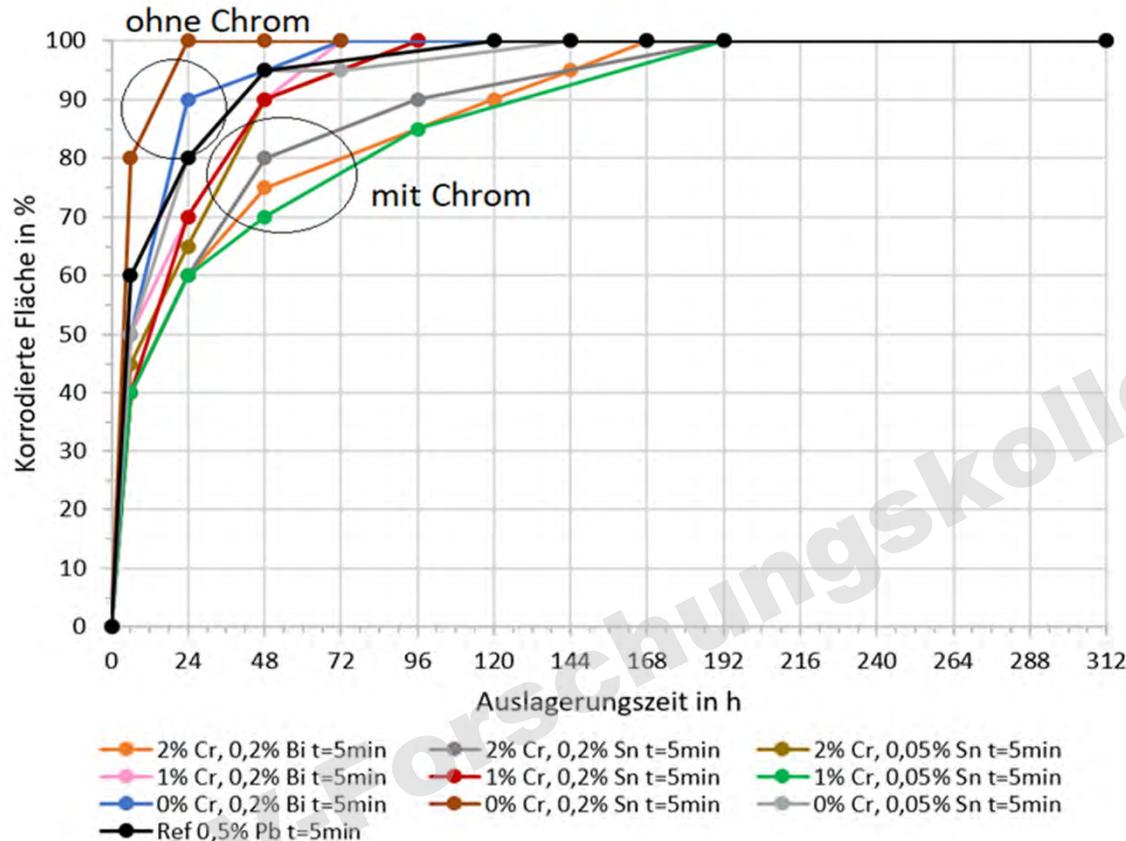


100x100x4 mm Stahlproben aus dem Niedrigsilizium-Bereich verzinkt in Schmelze 17Cr0.4 mit Verzinkungszeiten von 5 min und 10 min bei einer Verzinkungstemperatur von 450° C. Standort ist der Freibewitterungsstand mit der Auffangvorrichtung für Regenwasser auf dem Dach der FH Südwestfalen in Iserlohn. Start der Auslagerung: 16. September 2019 (rotes Rechteck)



Die Cr-haltige Legierung zeigt eine niedrigere Runoff rate als die Referenzprobe.

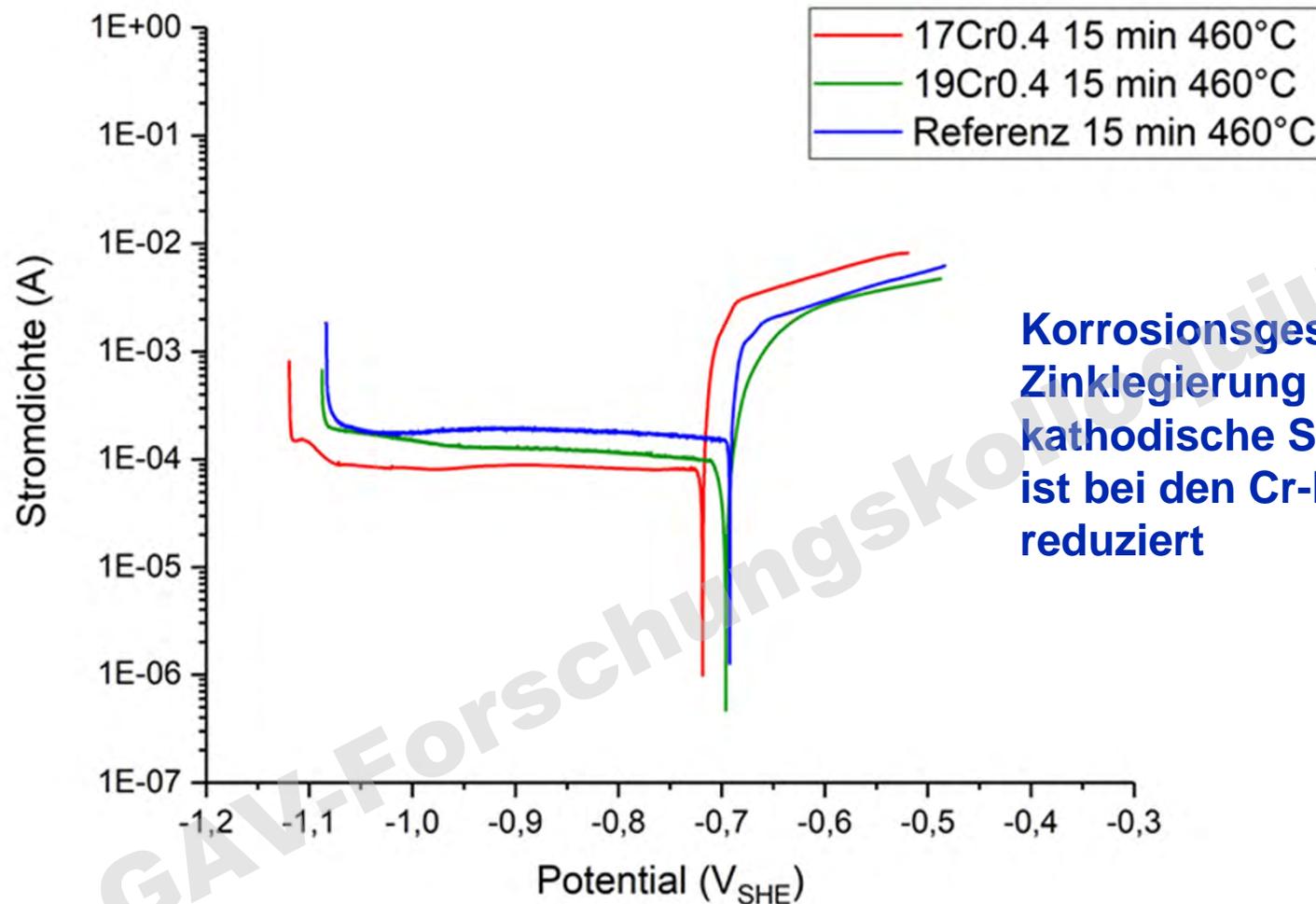
Runoff-Rate von Zink in $\text{g/m}^2\cdot\text{a}$ mit Standardabweichung über die Zeit in der Freibewitterung in Monaten für die Proben A1, A2, A3, A4, A5 der Schmelze 17Cr0.4 (450° C; 5 min; Niedrigsilizium-Stahl)



Deutlich verbesserte Korrosionsbeständigkeit der Cr-haltigen Zinklegierungen im Konstantklimatest nach DIN EN ISO 6270

→ Verzögerte Weißrostbildung

Subjektive Beurteilung der Oberfläche nach prozentualer Belegung mit Weißrost in Abhängigkeit zur Auslagerungszeit im Konstantklimatest. Konzentrationen der Legierungszusätze in % als Einwaage; tatsächlicher Chromgehalt in der Schmelze etwa 0,28% (siehe Kapitel 3.16)



Korrosionsgeschwindigkeit der Zinklegierung ist bestimmt durch die kathodische Sauerstoffreduktion und die ist bei den Cr-haltigen Schmelzen reduziert

**Stromdichte-Potential-Kurven für die Schmelzen 17Cr0.4, 19Cr0.4 und Referenz bei 460° C
Verzinkungstemperatur für 15 Minuten Verzinkungsdauer auf Niedrigsilizium-Stahl in 0,1 mol/l
NaCl-Lösung, 0,01667 mV/s**

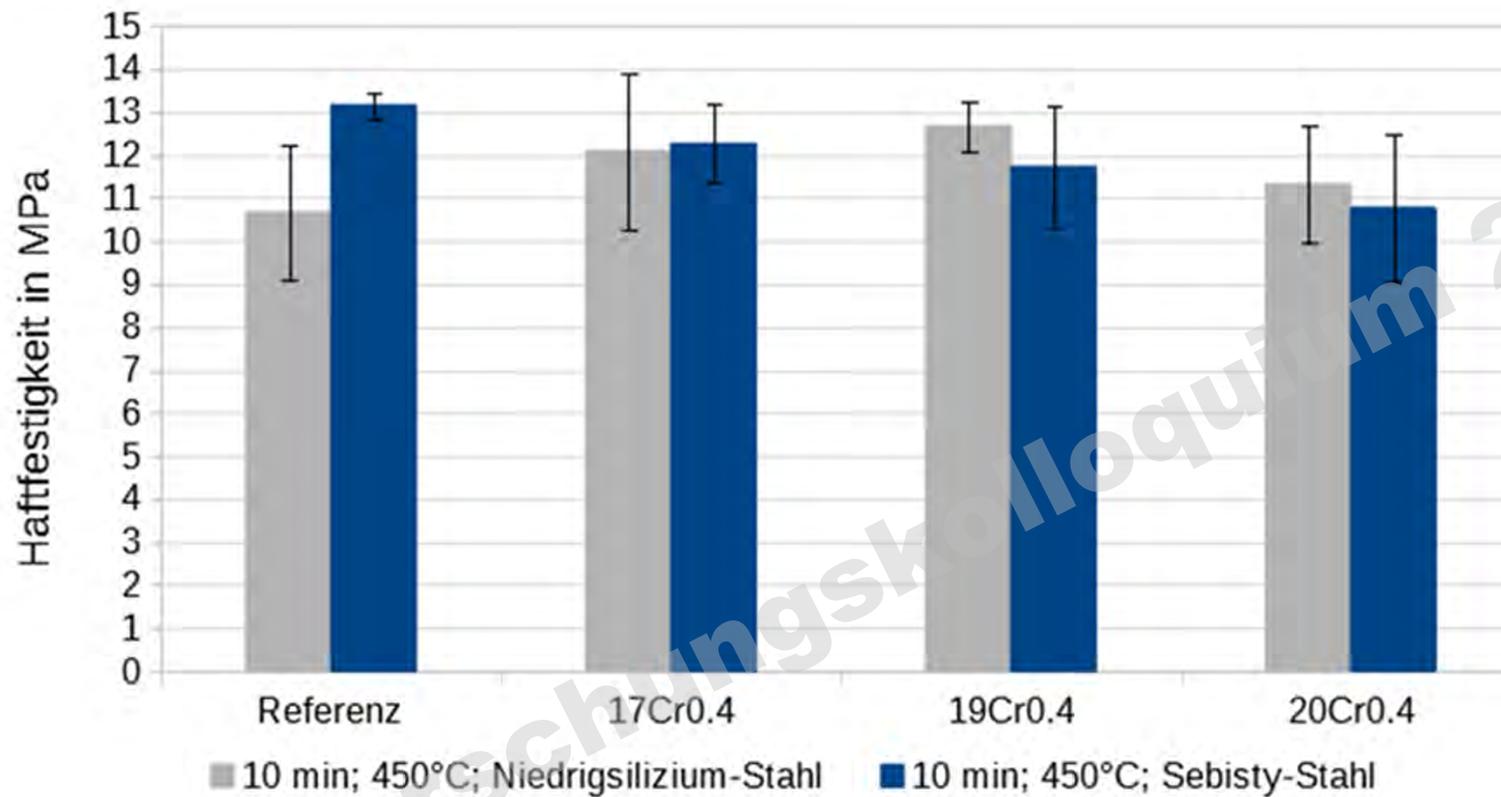


Stromdichten in A bei $0,9 V_{SHE}$ für die Schmelzen Referenz, 17Cr0.4 und 19Cr0.4 bei unterschiedlichen Verzinkungstemperaturen und Verzinkungszeiten auf Stahl aus dem Sebisty und Niedrigsilizium-Bereich

Schmelze	Verzinkungs- temperatur [° C]	Verzinkungszeit [min]	Stahlsorte	Stromdichte [A] $-0,9 V_{SHE}$	Prozentuale Änderung bezogen auf Referenz [%]
Referenz	450	10	Sebisty	7,42E-05	100
19Cr0.4	430	10	Sebisty	1,49E-04	201
19Cr0.4	450	10	Sebisty	1,62E-05	22
19Cr0.4	460	10	Sebisty	2,29E-05	31
Referenz	460	5	Niedrigsilizium	5,74E-05	100
19Cr0.4	430	5	Niedrigsilizium	7,25E-05	126
19Cr0.4	440	5	Niedrigsilizium	5,76E-05	100
19Cr0.4	460	5	Niedrigsilizium	3,62E-05	63
Referenz	460	15	Niedrigsilizium	1,96E-04	100
19Cr0.4	460	15	Niedrigsilizium	1,27E-04	65
17Cr0.4	460	15	Niedrigsilizium	8,86E-05	45

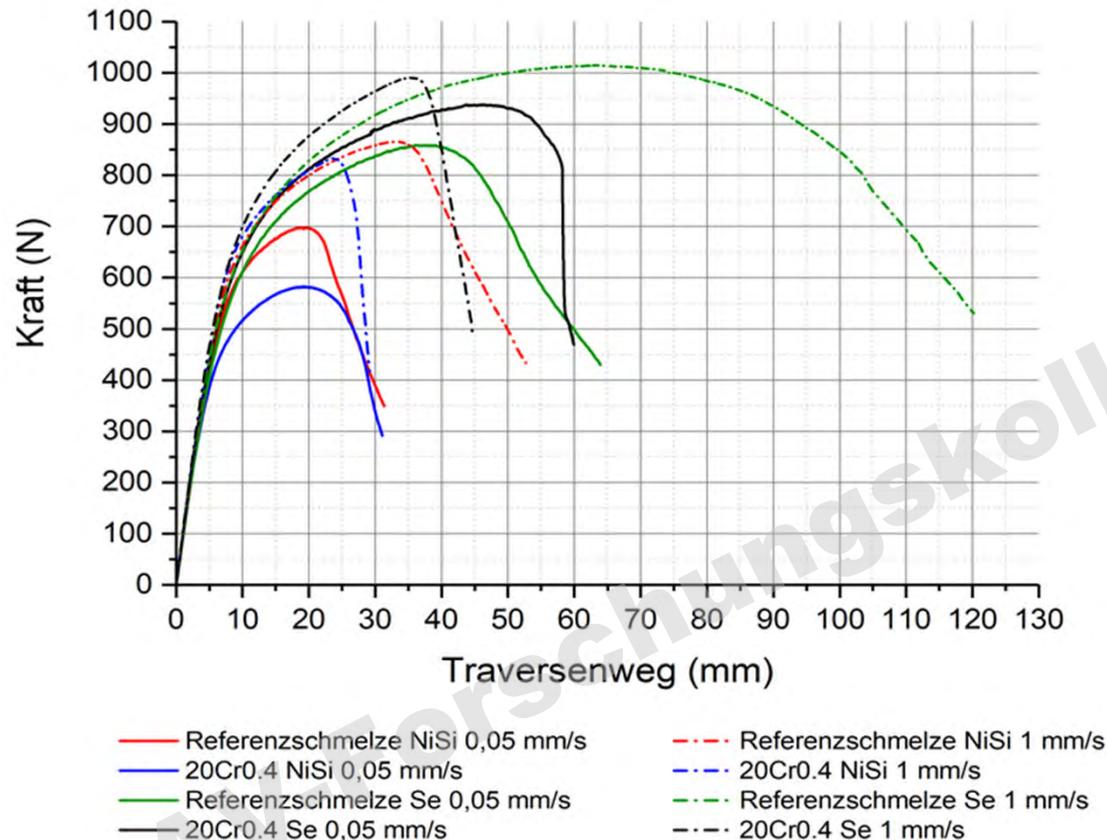
Reduktion der Korrosionsgeschwindigkeit von Cr-haltigen Legierungen beruht auf der gehemmten Sauerstoffreduktion an der Oberfläche.

Deutliche Reduktion der Korrosionsgeschwindigkeit erzielbar.



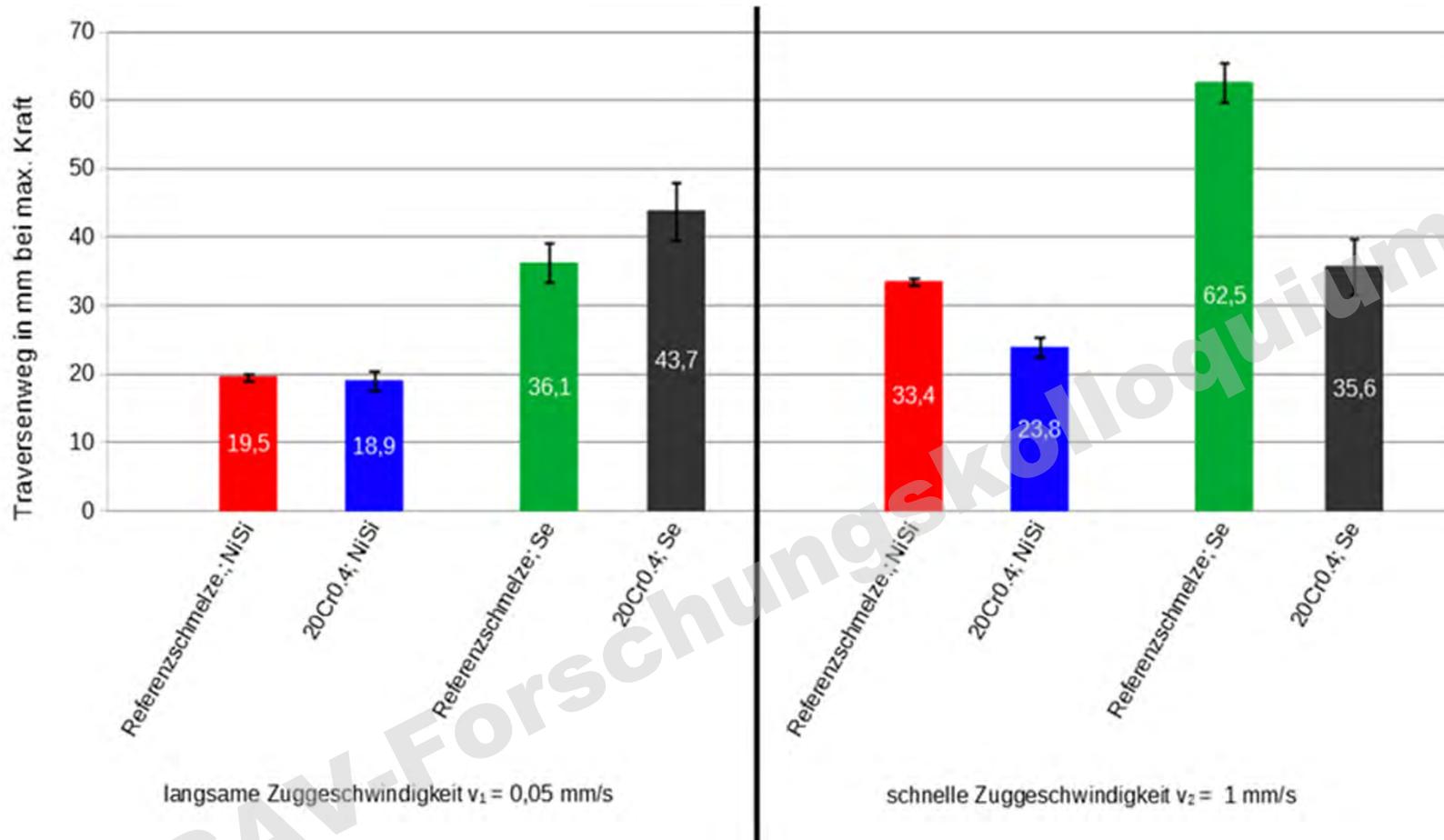
Haftfestigkeit in MPa als Median mit mittlerer absoluter Abweichung für die Schmelzen Referenz, 17Cr0.4, 19Cr0.4 und 20Cr0.4 auf Niedrigsilizium- und Sebisty-Stahl bei einer Verzinkungstemperatur von 450° C für 10 Minuten

Es kann keine Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze beobachtet werden



Kraft-Traversenweg-Diagramm 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 (durchgezogene Linien) und 1 mm/s (gepunktete/gestrichelte Linien)

Flüssigmetall induzierte Spannungsrißkorrosion



Für langsame Zuggeschwindigkeiten ergibt sich kein Einfluss der Schmelze auf die Beständigkeit, bei höheren Dehngeschwindigkeiten ist dies jedoch zu beobachten.

→ Möglicherweise nicht genügend Zeit um schützende Legierungsschicht aufzubauen

Säulendiagramm zum Traversenweg als Median mit der mittleren absoluten Abweichung zu Bügelproben aus Niedrigsilizium-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



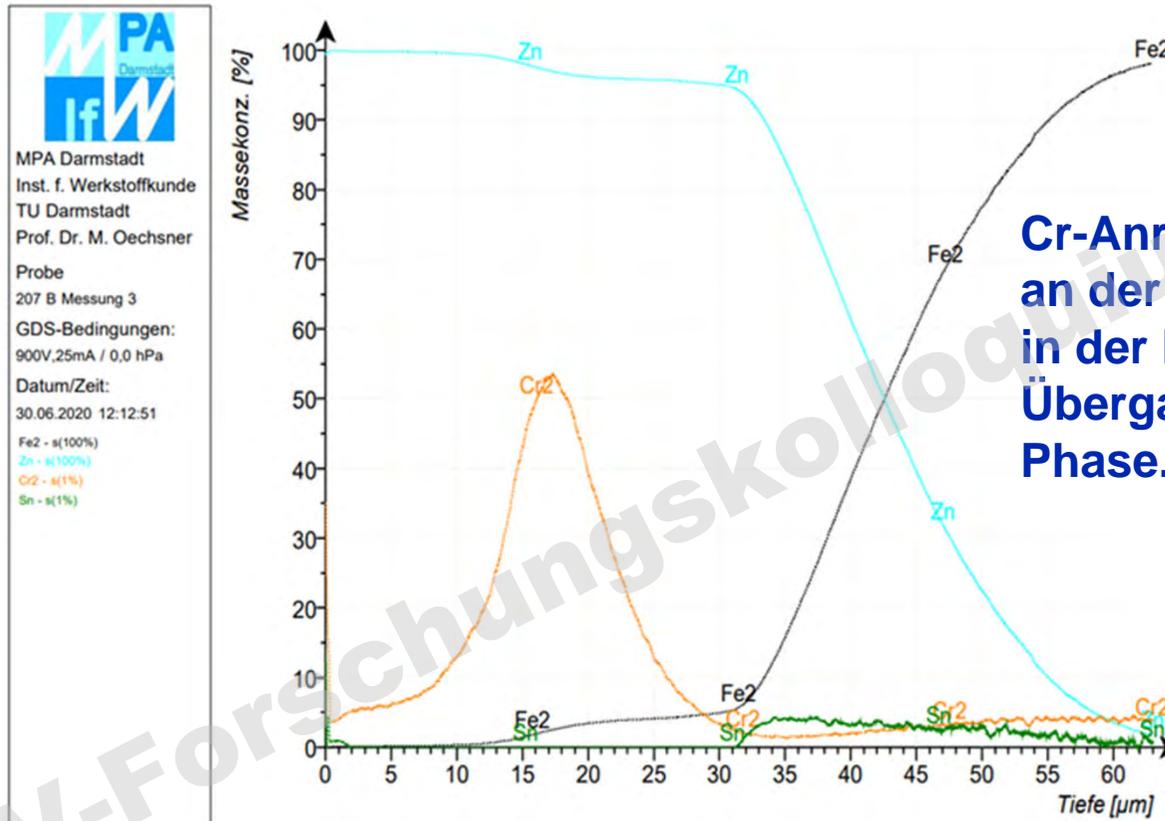
- **Zink Chrom Schmelzen sind ein Beitrag für eine ressourceneffizienten Verzinkungsprozess.**
- **Detailfragen sind noch zu erarbeiten.**
 - **Herstellung der Legierung für praktische Anwendungen muss noch optimiert werden.**
 - **Schichtbildungsmechanismus bei Sebisty-Stählen muss noch detailliert untersucht werden.**
- **Die Reduzierung der Korrosionsgeschwindigkeit und der Schichtdicke bei unverändertem Verfahrensablauf des Verzinkungsprozesses sind aber Eigenschaften der Legierung, die potentiell vielversprechend sind.**

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit



Für die finanzielle
Unterstützung des
Vorhabens wird der
AiF gedankt
IGF-Vorhaben Nr. 19819 N/1

Chromverteilung in der Zinkschicht



Cr-Anreicherung direkt an der Oberfläche und in der Eta-Phase und am Übergang zur Zeta-Phase.

GDOES-Analyse der Legierung 17Cr0.4, 450° C, 5 min, Schichtdicke: 56 ± 6 μm