(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 723 028 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
31.05.2000 Patentblatt 2000/22

(51) Int Cl.[7]: **C22C 18/02**

(21) Anmeldenummer: **95119186.5**

(22) Anmeldetag: **06.12.1995**

(54) **Bänder und Tafeln aus legiertem Zink**

Sheet and plate of alloyed zinc

Bandes et plaques en alliage de zinc

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR IT NL

(30) Priorität: **24.12.1994 DE 4446771**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.07.1996 Patentblatt 1996/30

(73) Patentinhaber: **RHEINZINK GMBH**
45711 Datteln (DE)

(72) Erfinder:
- **Drefahl, Klaus**
  D-63457 Hanau (DE)
- **Dyllus, Frank Ulrich**
  D-59399 Olfen (DE)
- **Stradmann, Adolf**
  D-45711 Datteln (DE)

(74) Vertreter: **Häring, Martin**
c/o Lurgi AG
Abteilung Patente, A-VRP
Lurgialle 5
60295 Frankfurt am Main (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 909 542
DE-B- 1 274 345
GB-A- 1 194 289
GB-A- 2 066 853
NL-C- 146 220
US-A- 4 166 153
US-A- 5 071 620

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 154 (C-0825), 18.April 1991 & JP-A-03 031439 (DOWA MINING CO LTD), 12.Februar 1991,**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 723 028 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bändern und Tafeln aus legiertem Zink auf der Basis von Feinzink nach DIN 1706 mit einem Reinheitsgrad von wenigstens 99,99%, vorzugsweise für das Bauwesen.

[0002] Dieser in der DE-C-1 758 489 beschriebene und nach DIN 17 770, Teil 1 genormte Werkstoff wird seit vielen Jahren, insbesondere im Bauwesen, wegen seiner vorzüglichen Werkstoffeigenschaften eingesetzt. Die aus diesem Werkstoff hergestellten Bänder und Bleche sind, unabhängig von der Walzrichtung, anrißfrei um 180° faltbar, bleiben bruchfrei beim Wiederaufbiegen und zeichnen sich durch eine hohe Duktilität bei jeder Art Umformung, auch bei Kaltverformung aus. Die Mindestanforderungen an die mechanisch technologischen Eigenschaften der aus diesem Werkstoff hergestellten Bänder und Bleche sind in DIN 17 770 aufgeführt. In DIN 17 770, Teil 2 sind die Maße für solche Bänder und Bleche angegeben.

[0003] Die Herstellung des Werkstoffs erfolgt im allgemeinen unter Anwendung des Gieß-Walz-Verfahrens, bei dem in einem ununterbrochenen Verfahrensgang (Schmelzen- Gießen-Walzen Aufwickeln) Bänder in vorgegebenen Dicken hergestellt werden, die anschließend auf Scherenlinien zu Schmalbändern oder Tafeln geschnitten werden. Der Werkstoff ist in der Atmosphäre gut beständig. Die Oberfläche reagiert zunächst unter Bildung von Zinkoxid mit dem Sauerstoff der Luft. Durch Einwirkung von Wasser bildet dann Zinkhydroxid das durch Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft zu einer dichten, festhaftenden und wasserunlöslichen Deckschicht aus basischen Zinkcarbonat umgewandelt wird. Diese Schutzschicht ist verantwortlich für den hohen Korrosionswiderstand.

[0004] Aus der DE-B-12 74 345 ist eine Zinkknetlegierung auf der Basis von Feinzink bekannt, die aus 0,05 bis 0,5 % Titan, weniger als 0,01 % Aluminium, 0,1 bis 1,7 % Kupfer, 0,003 bis 0,01 % Magnesium, Rest Zink, zusammengesetzt ist. Mit dieser Legierung soll sich eine wesentliche Steigerung der Festigkeit, Kriechfestigkeit und Härte ohne Herabsetzung des Formänderungsvermögens erreichen lassen, wenn übliche Verarbeitungsbedingungen eingehalten werden.

[0005] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Zugfestigkeit, der eingangs angeführten Zinklegierung deutlich zu verbessern, ohne jedoch deren gute Duktivität zu beeinträchtigen.

[0006] Die Lösung dieser Aufgabe besteht in einem Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder Anspruch 2.

[0007] Aus der zum Stand der Technik gehörenden Feinzinklegierung (I) der Zusammensetzung 0,09 Gew. % Titan, 0,13 Gew.% Kupfer und 0,007 Gew.% Aluminium, Rest Feinzink von 99,995% Zink und der erfindungsgemäßen Feinzinklegierung (II) mit der Zusammensetzung 0,10 Gew.% Titan 0,15 Gew.% Kupfer, 0,007 Gew.% Aluminium und 0,01 Gew.% Magnesium wurden Bänder gegossen und auf das Endmaß von 0,8 mm fertiggewalzt und anschließend die mechanischen Eigenschaften dieser Bänder nach DIN 17 770 Teil 1 zu Vergleichszwecken gemessen.

[0008] Folgende mechanische Eigenschaften wurden ermittelt:

1. Härteprüfung

Die Prüfung der Vickershärte (HV 1) erfolgte gemäß DIN 50 133, Teil 2. Fig. 1 zeigt das Ergebnis nach einer Auslagerung der Versuchswerkstoffe bei 60 °C und einer Auslagerungsdauer von bis zu 100 Stunden. Das aus der erfindungsgemäßen Feinzinklegierung (II) hergestellte Band besitzt bei Raumtemperatur eine um etwa 100% größere Vikkershärte verglichen mit derjenigen des Bandes als der zu Stand der Technik gehörenden Feinzinklegierung (I). Eine Auslagerung bei 60°C verändert diese Relation nicht.

2. 1%-Dehngrenze (N/mm^2)

Gemäß Fig. 2 und Fig. 3 ist die erfindungsgemäße Feinzinklegierung (II) hinsichtlich 1%-Dehngrenze der entsprechenden mechanischen Eigenschaften der bekannten Feinzinklegierung (I) um etwa 100%, längs und quer zur Walzrichtung gemessen, überlegen. Dies gilt auch bei relativ hohen Temperaturen von bis zu 100°C.

3. Wie Fig. 4 und 5 zu entnehmen ist, ist die erfindungsgemäße Feinzinklegierung (II) hinsichtlich der Zugfestigkeit (N/mm^2) um etwa 100% der bekannten Feinzinklegierung (I) überlegen.

4. Bruchdehnung A5(%)

Gemäß Fig. 6 und 7 bewegt sich die Bruchdehnung für die erfindungsgemäße wie für die bekannte Feinzinklegierung in einem für technische Belange zufriedenstellenden Bereich sowohl längs als auch quer zur Walzrichtung.

5. Zeitstandfestigkeit $Rm/_{100}$ (N/mm_2)

Die Zeitstandversuche erfolgten gemäß DIN 50 118 bei Raumtemperatur 60°C und 100°C. Wie Fig. 8 und 9 zeigen, ist längs und quer zur Walzrichtung die Festigkeit der erfindungsgemäßen Feinzinklegierung (II) im Durchschnitt 50% bis 80% höher als die der bekannten Feinzinklegierung (I).

6. Faltversuche

Es wurden Proben von 60 x 20 mm längs und quer zu Walzenrichtung ohne Zwischenlage um 180 Grad gefaltet. Die Prüftemperaturen betrugen 22°C, 0°C und -10°C. Die Proben waren unabhängig von der Walzrichtung anrißfrei um 180 Grad faltbar und bruchfrei beim Wiederaufbiegen.

7. Dauerschwingversuche

Die mit Blechproben gemäß DIN 50 100 erfolgten Dauerschwingversuche längs zur Walzrichtung mit einer Prüffrequenz von 30 Hz bei einer Temperatur von 22°C führten zu Dauerfestigkeitswerten von 68 N/mm^2 für die erfindungsgemäße Feinzinklegierung (II) und zu 55 N/mm^2 für die bekannte Feinzinklegierung (I).

8. Bruchfestigkeit (N/mm^2)

Die Bruchfestigkeit wurde längs und quer zur Walzrichtung als Funktion der Temperatur geprüft. Wie aus Fig. 10 und 11 entnommen werden kann, ist die erfindungsgemäße Feinzinklegierung (II) derjenigen mit der bekannten (I) Zusammensetzung deutlich überlegen. Werden die Proben beidseitig mit einer Kerbe der Spannungskonzentration α_K=2.6 versehen, liegt die Bruchfestigkeit über der der glatten Proben. Verantwortlich hierfür ist die ungleichmäßige Spannungsverteilung im Prüfquerschnitt und der damit verbundene räumliche Spannungszustand. Daraus ist abzuleiten, daß im Sinne einer Randkerbe geschädigte Bauteile unter statischer Belastung nicht versagen werden.

[0009] Die vorliegenden Untersuchungsergebnisse belegen, daß die mechanischen Eigenschaften der bekannten Feinzinklegierung durch das Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder Anspruch 2 ganz erheblich verbessert werden können und damit ein breiterer Anwendungsbereich der Feinlegierung erreicht wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bändern und Tafeln aus legiertem Zink, bestehend aus 0,05 bis 0,2 Gew.-% Ti, 0,02 bis 0,2 Gew.-% Cu, 0,005 bis 0,05 Gew.-% Al und, (i) 0,005 bis 0,04 Gew.-% Mg oder 0,01 bis 0,1 Gew.-% Li, oder (ii) 0,005 bis 0,0075 Gew.-% Mg und 0,01 bis 0,45 Gew.-% Li, und den Rest Feinzink mit einem Reinheitsgrad von wenigstens 99,99 %, hergestellt nach dem Gieß-Walz-Verfahren, bei dem die Schmelze mit einer Temperatur von ≥ 420°C zwischen umlaufenden, als Formelemente dienenden Metallbändern, kontinuierlich zu einem Band gegossen und unmittelbar anschließend in mehreren Stufen auf die vorgegebene Dicke abgewalzt wird, wobei das Band in der letzten Walzstufe bei einer oberhalb der Rekristallisationstemperatur liegenden Temperatur von 100 bis 250°C, vorzugsweise 100 bis 170°C gewalzt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Bändern und Tafeln aus legiertem Zink, bestehend aus 0,05 bis 0,2 Gew.-% Ti, 0,02 bis 0,2 Gew.-% Cu, 0,005 bis 0,05 Gew.-% Al und, (i) 0,005 bis 0,04 Gew.-% Mg oder 0,01 bis 0,1 Gew.-% Li, oder (ii) 0,005 bis 0,0075 Gew.-% Mg und 0,01 bis 0,45 Gew.-% Li, und den Rest Feinzink mit einem Reinheitsgrad von wenigstens 99,99 %, hergestellt nach dem Gieß-Walz-Verfahren, bei dem die Schmelze mit einer Temperatur von ≥ 420°C zwischen umlaufenden, als Formelemente dienenden Metallbändern, kontinuierlich zu einem Band gegossen und unmittelbar anschließend in mehreren Stufen auf die vorgegebene Dicke abgewalzt wird, wobei das Band in der letzten Walzstufe bei einer unterhalb der Rekristallisationstemperatur liegenden Temperatur gewalzt und anschließend auf eine Temperatur von 150 bis 300°C für die Dauer von 0,75 bis 2,5 Stunden erwärmt wird.

Claims

1. A process of producing strips and slabs of alloyed zinc, comprising 0.05 to 0.2 wt-% Ti, 0.02 to 0.2 wt-% Cu, 0.005 to 0.05 wt-% Al, and (i) 0.005 to 0.04 wt-% Mg or 0.01 to 0.1 wt-% Li, or (ii) 0.005 to 0.0075 wt-% Mg and 0.01 to 0.45 wt-% Li, and the rest high-purity zinc with a degree of purity of at least 99.99 %, produced according to the cast-rolling process, wherein the melt having a temperature of ≥ 420°C is continuously cast to form a strip between rotating metal strips used as molding elements and directly subsequent thereto is rolled down to the predetermined thickness in several stages, where in the last rolling stage the strip is rolled at a temperature of 100 to 250°C, preferably 100 to 170°C, which lies above the recrystallization temprature.

2. A process of producing strips and slabs of alloyed zinc, comprising 0.05 to 0.2 wt-% Ti, 0.02 to 0.2 wt-% Cu, 0.005 to 0.05 wt-% Al, and (i) 0.005 to 0.04 wt-% Mg or 0.01 to 0.1 wt-% Li, or (ii) 0.005 to 0.0075 wt-% Mg and 0.01 to 0.45 wt-% Li, and the rest high-purity zinc with a degree of purity of at least 99.99 %, produced according to the cast-rolling process, wherein the melt having a temperature of ≥ 420°C is continuously cast to form a strip between rotating metal strips used as molding elements and directly subsequent thereto is rolled down to the predetermined thickness in several stages, where in the last rolling stage the strip is rolled at a temperature below the recrystallization temperature and subsequently heated to a temperature of 150 to 300°C for a period of 0.75 to 2.5 hours.

Revendications

1. Procédé de fabrication de bandes et plaques en al-

liage de zinc constituées de 0,05 à 0,2% en poids de Ti, de 0,02 à 0,2% en poids de Cu, de 0,005 à 0,05% en poids d'Al et, (i) de 0,005 à 0,04% en poids de Mg ou de 0,01 à 0,1% en poids de Li, ou (ii) de 0,005 à 0,0075% en poids de Mg et de 0,01 à 0,45% en poids de Li, le reste étant du zinc affiné d'un degré de pureté d'au moins 99,99%, fabriqué par le procédé par coulée et laminage continu dans lequel le métal fondu est coulé en continu à une température ≥ à 420°C entre des bandes métalliques tournantes, qui servent d'éléments de mise en forme, en continu en une bande, et immédiatement ensuite est aplati en plusieurs stades à l'épaisseur prescrite, la bande étant laminée dans le dernier stade de laminage à une température de 100 à 250°C, de préférence de 100 à 170°C, supérieure au point de recristallisation.

2. Procédé de fabrication de bandes et de plaques en alliage de zinc constituées de 0,05 à 0,2% en poids de Ti, de 0,02 à 0,2% en poids de Cu, de 0,005 à 0,05% en poids d'Al et, (i) de 0,005 à 0,04% en poids de Mg ou de 0,01 à 0,1% en poids de Li, ou (ii) de 0,005 à 0,0075% en poids de Mg et de 0,01 à 0,45% en poids de Li, le reste étant du zinc affiné d'un degré de pureté d'au moins 99,99%, fabriqué par le procédé par coulée et laminage continu dans lequel le métal fondu est coulé en continu à une température ≥ à 420°C entre des bandes métalliques tournantes, qui servent d'éléments de mise en forme, en continu en une bande, et immédiatement ensuite est aplati en plusieurs stades à l'épaisseur prescrite, la bande étant laminée dans le dernier stade de laminage à une température inférieure au point de recristallisation et étant ensuite portée à une température de 150 à 300°C pendant une durée de trois quarts d'heure à deux heures et demie.

Fig. 1

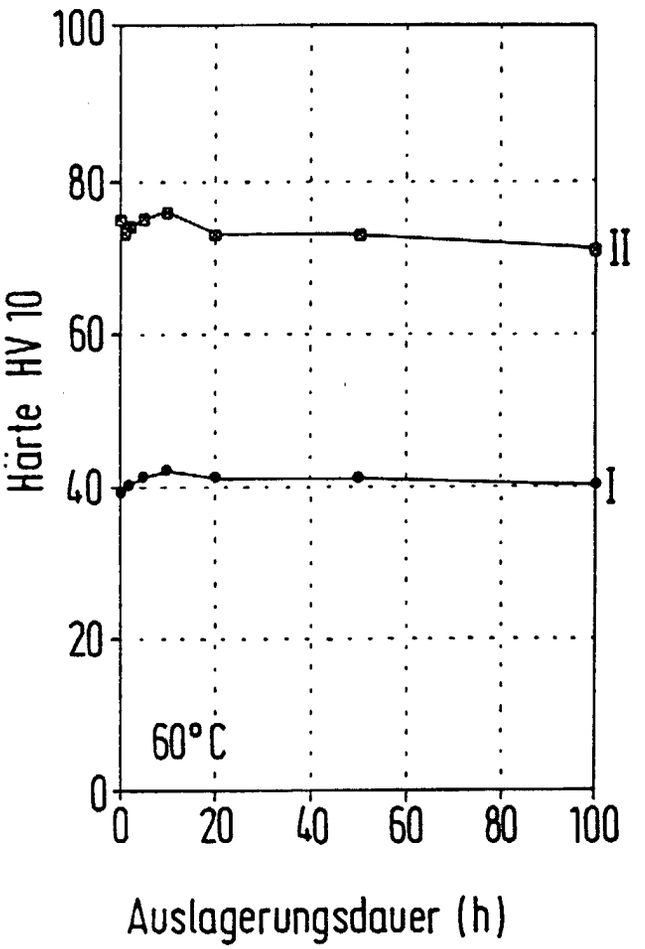

100
80
60
40
20
0
Härte HV 10
II
I
60°C
0
20
40
60
80
100
Auslagerungsdauer (h)

Fig. 3

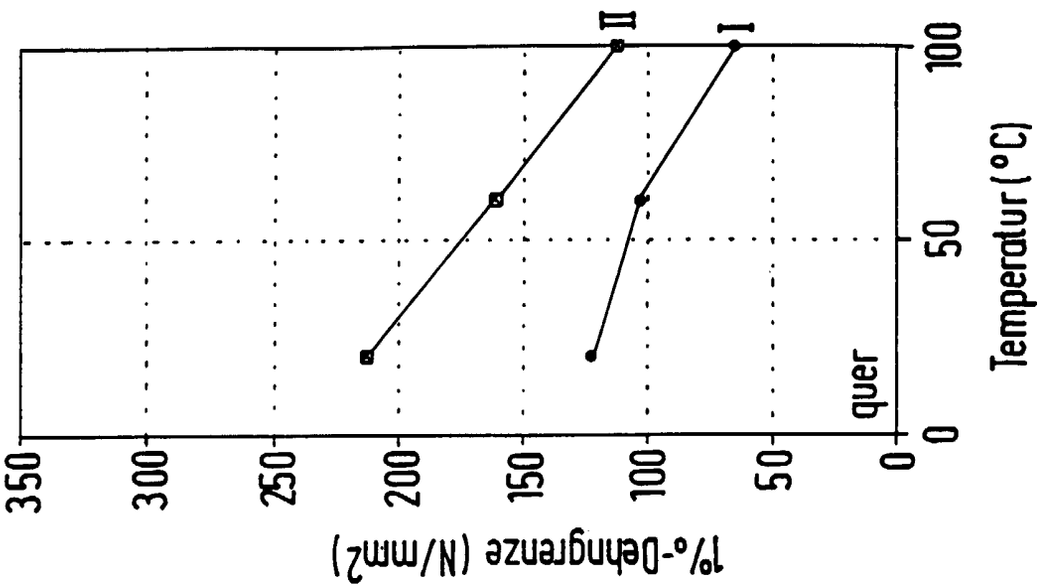

1%-Dehngrenze (N/mm²)
350
300
250
200
150
100
50
0
0
50
100
Temperatur (°C)
quer
I
II

Fig. 2

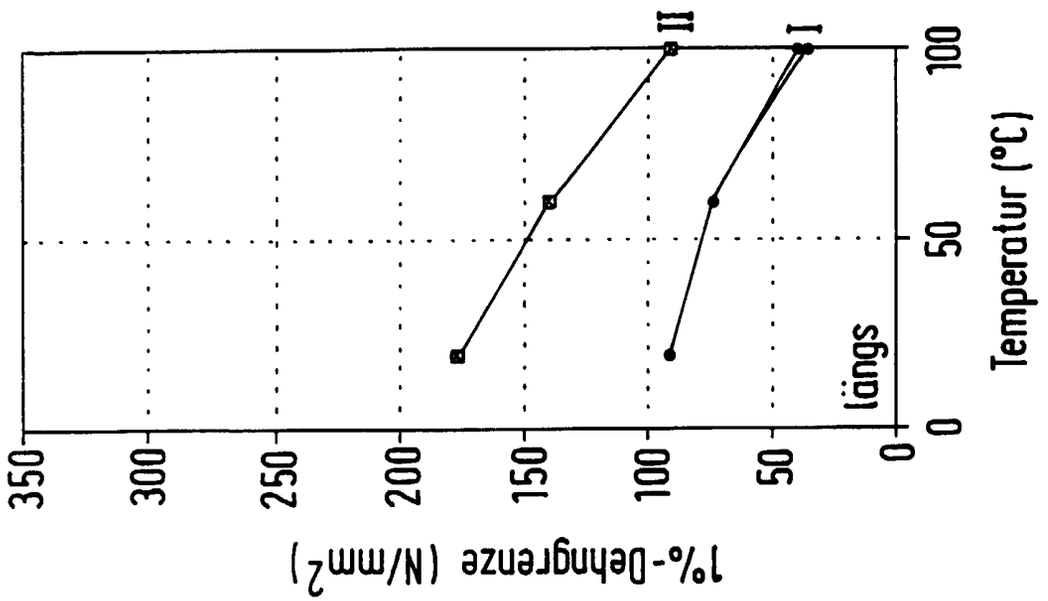

1%-Dehngrenze (N/mm²)
350
300
250
200
150
100
50
0
0
50
100
Temperatur (°C)
längs
I
II

Fig. 5

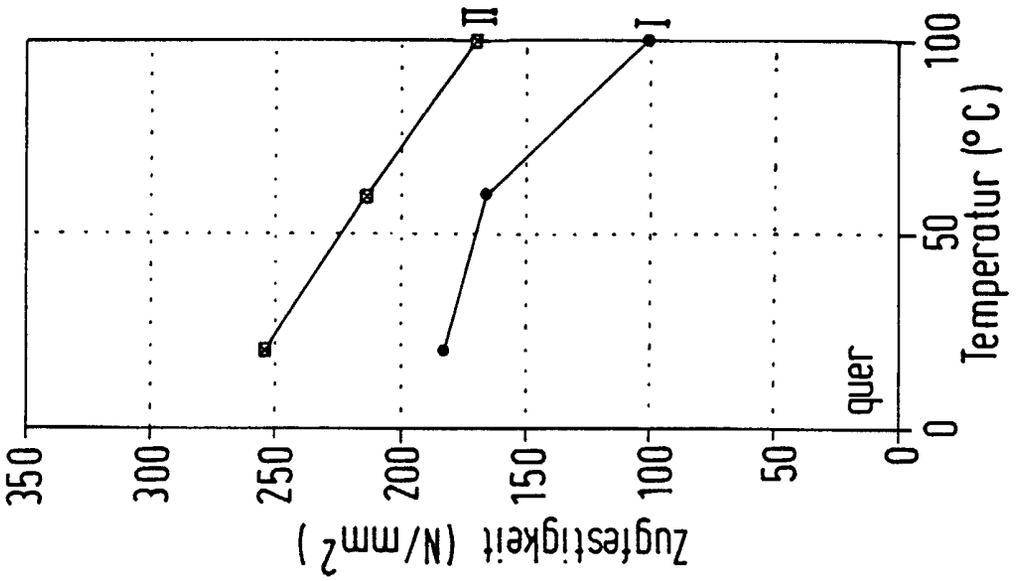

Zugfestigkeit (N/mm²)
350
300
250
200
150
100
50
0
0
50
100
Temperatur (°C)
quer
I
II

Fig. 4

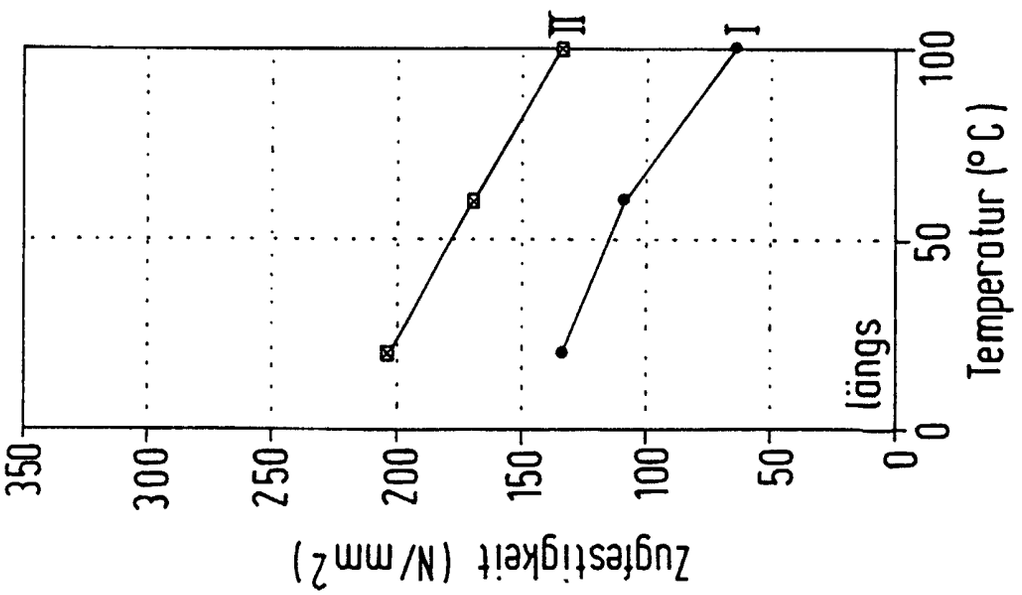

Zugfestigkeit (N/mm²)
350
300
250
200
150
100
50
0
0
50
100
Temperatur (°C)
längs
I
II

Fig. 7

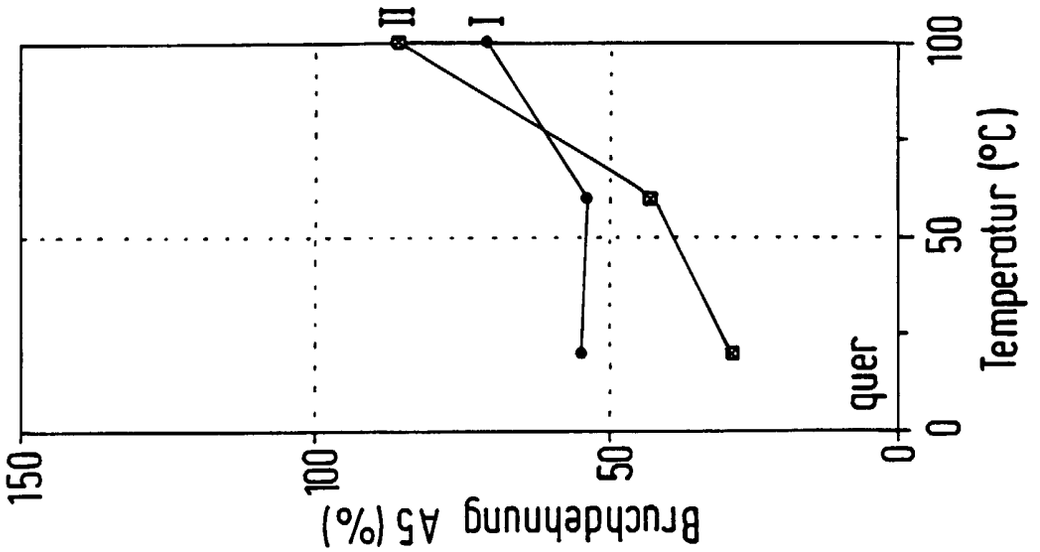

Bruchdehnung A5 (%)
150
100
50
0
0
50
100
Temperatur (°C)
quer
I
II

Fig. 6

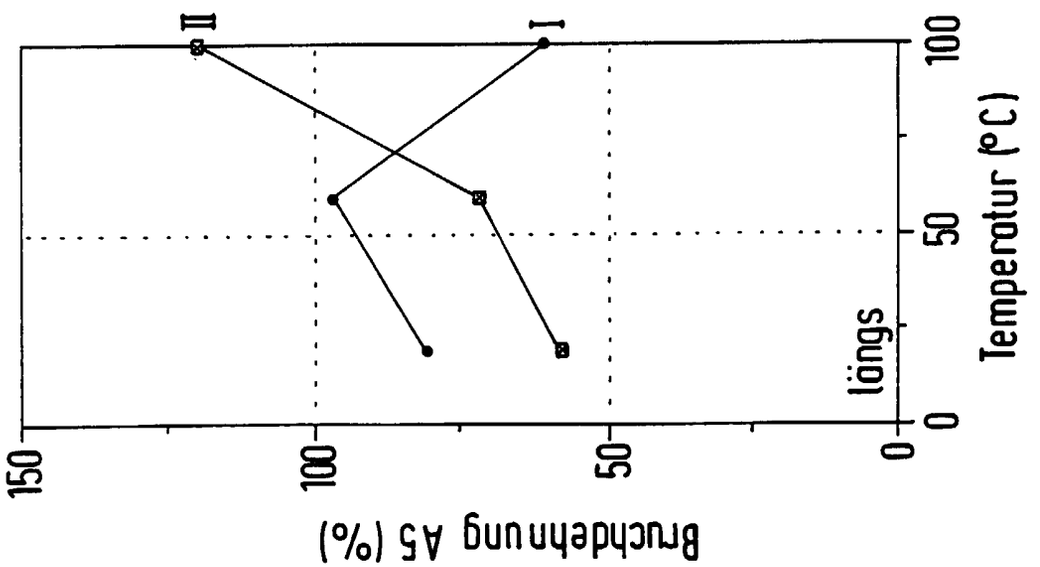

Bruchdehnung A5 (%)
150
100
50
0
0
50
100
Temperatur (°C)
längs
I
II

Fig. 9

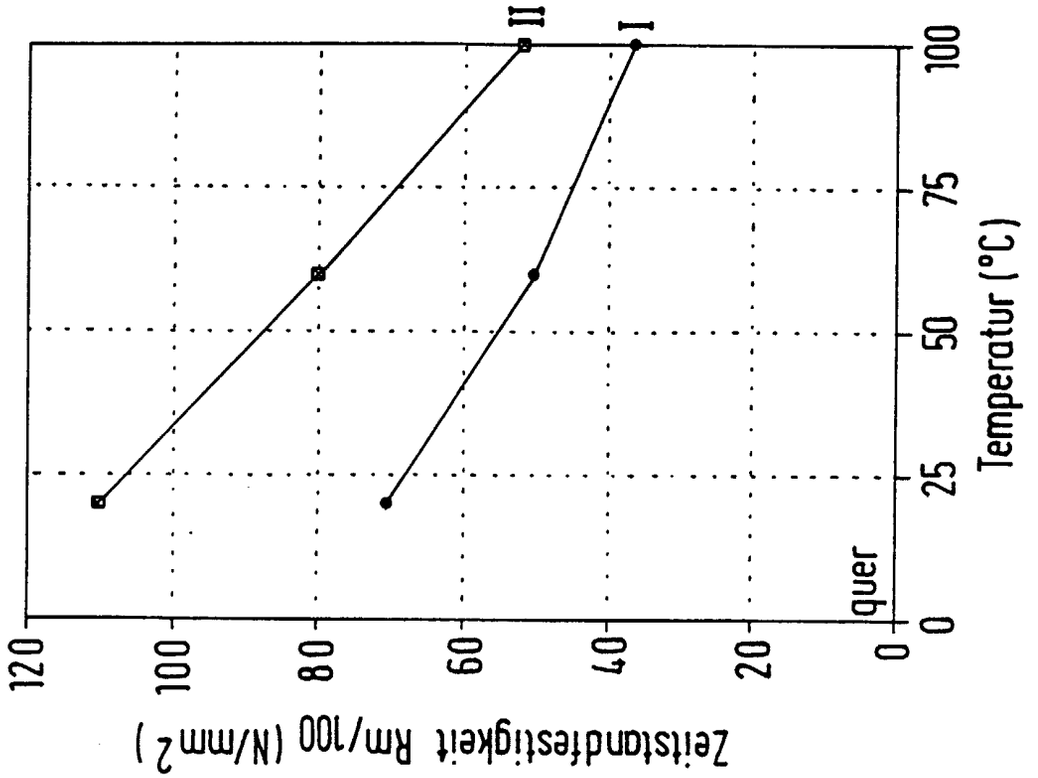

Zeitstandfestigkeit Rm/100 (N/mm²)
120
100
80
60
40
20
0
0
25
50
75
100
Temperatur (°C)
quer
I
II

Fig. 8

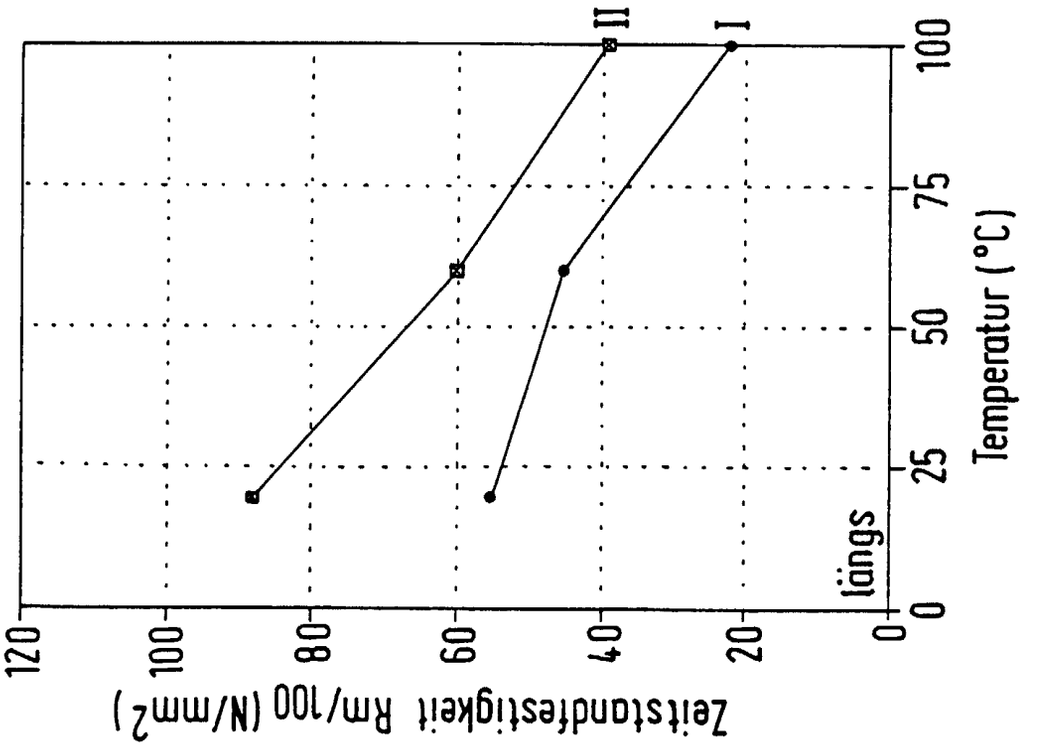

Zeitstandfestigkeit Rm/100 (N/mm²)
120
100
80
60
40
20
0
0
25
50
75
100
Temperatur (°C)
längs
I
II

Fig. 11

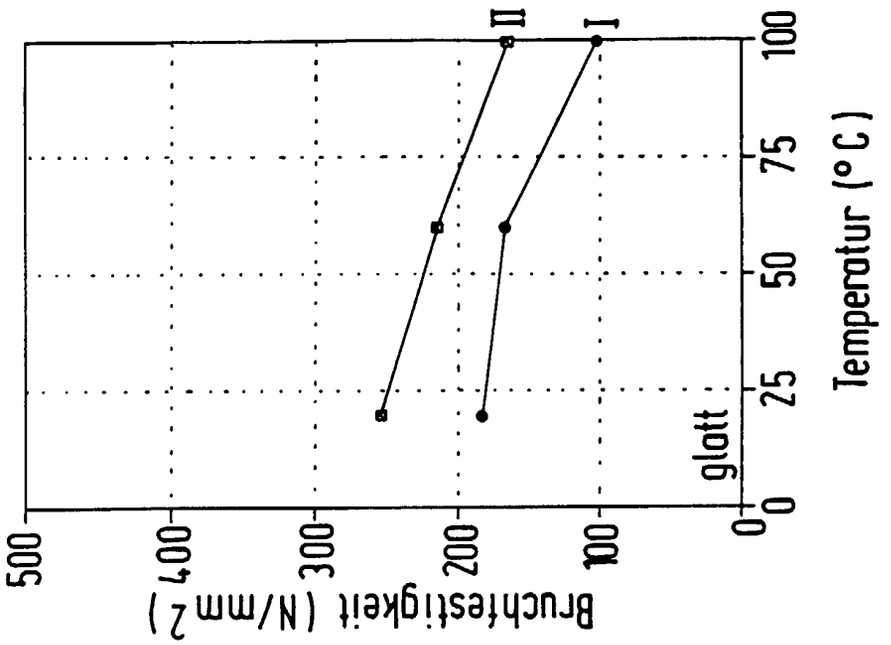
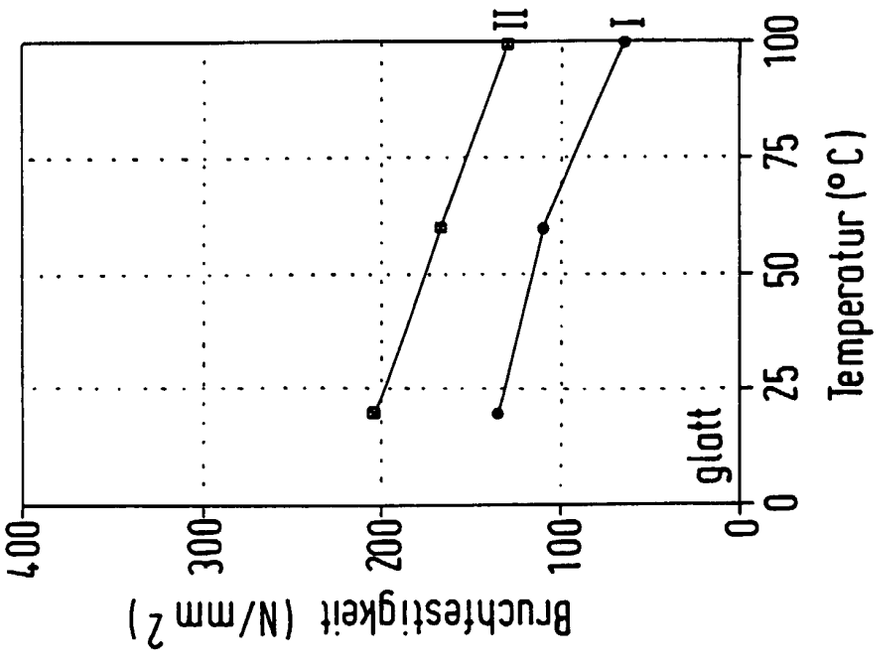

Bruchfestigkeit (N/mm 2)
500
400
300
200
100
0
glatt
0
25
50
75
100
Temperatur (°C)
I
II

Fig. 10


Bruchfestigkeit (N/mm 2)
400
300
200
100
0
glatt
0
25
50
75
100
Temperatur (°C)
I
II