

W. Katzung und R. Rittig  
Institut für Stahlbau Leipzig GmbH ISL

## **Zum Einfluß von Si und P auf das Verzinkungsverhalten von Baustählen**

**The influence of Si and P contents in steels on the galvanizing behavior**

**Verzinkungsverhalten aktueller Stahlsorten in Abhängigkeit von  
Schmelzezusammensetzung, Schmelztemperatur und Tauchdauer**

Bericht Nr. 136  
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.  
Forschungsvorhaben GAV-Nr. FC 18

# Zum Einfluß von Si und P auf das Verzinkungsverhalten von Baustählen

The influence of Si and P contents in steels on the galvanizing behavior

W. Katzung und R. Rittig

Es wurde das Verzinkungsverhalten von 40 aktuellen Baustählen in Abhängigkeit vom komplexen Einfluß des Si-/P-Gehaltes bei den in der Feuerverzinkungsindustrie üblichen Bedingungen (440/450/460 °C, 5/10/15 min Tauchdauer) untersucht. Eine spürbare Wirkung von P auf das Schichtdickenwachstum von Stählen mit 0,01 bis 0,40 % Si beginnt bei  $> 0,020\%$  P. Der Einfluß von P ist um so größer je kleiner der Si-Gehalt der Stähle und je niedriger die Temperatur der Schmelze ist. Bei Stählen mit  $\leq 0,12\%$  Si verschiebt ein erhöhter P-Gehalt die Schichtdickenmaxima in dem Temperaturbereich von 440 bis 450 °C, wie das sonst für Stähle  $> 0,12\%$  bis 0,28 % Si mit  $< 0,020\%$  P typisch ist. Zinküberzüge von Stählen mit kritischem P-/Si-Gehalt (0 bis 0,20 % Si/ $> 0,020\%$  P) sind in der Regel instabiler. Bei erhöhter Tauchdauer und o. g. Temperatur kann es zu einem Abschwimmen der  $\zeta$ -Phase in die Zinkschmelze kommen. Auch bei Sandelin-Stählen im kritischsten Si-Bereich (0,07 bis 0,10 %) mit  $< 0,020\%$  P konnte das bei 15 min Tauchdauer festgestellt werden. Es ist möglich, die Schichtdicke der Zinküberzüge durch Zulegieren kleiner Al-Gehalte zur Zinkschmelze ( $< 0,03\%$ ) zu reduzieren. Die Ursache dieses Effektes von Al unterhalb der Konzentration, die für die bekannte Hemmwirkung durch Ausbildung einer dünnen  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ - bzw. Al-haltigen  $\delta_1$ -Schicht auf der Stahloberfläche erforderlich ist, wird auf die Instabilität der  $\zeta$ -Phase, die anteilig in die Zinkschmelze abschwimmt, zurückgeführt.

The galvanizing behavior of 40 structural steels in current use was investigated in relation to the complex influence of the Si/P content under conditions that are usual in the hot dip galvanizing industry (440/450/460 °C, 5/10/15 min immersion time). The effect of P on the increase of coating thickness on steels with 0,01 to 0,40 % Si begins to be perceptible at  $> 0,020\%$  P. The influence of P increases with decreasing Si content of the steels and decreasing temperature of the melt. In steels with  $\leq 0,12\%$  Si, an increased P content causes a shift of the thickness maxima in the temperature range from 440 to 450 °C, such as is otherwise typical of steels of 0,12 % to 0,28 % Si with  $< 0,020\%$  P. Zinc coatings on steels with the critical P/Si content (0 to 0,20 % Si/ $> 0,020\%$  P) as a rule are more unstable. With increased immersion time at the temperature stated above, floating away of the  $\zeta$  phase into the zinc melt may occur. This could also be observed with Sandelin steels in the most critical Si range (0,07 to 0,10 %) with  $< 0,020\%$  P, with an immersion time of 15 min. It is possible to reduce the thickness of zinc coatings by adding small amounts of Al to the zinc melt ( $< 0,03\%$ ).

This effect of Al at a concentration that is below what is required for the known inhibitory action by the formation of a thin  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ - or Al-containing  $\delta_1$  film on the steel surface is attributed to the instability of the  $\zeta$  phase, a proportion of which floats away into the zinc melt.

## 1 Einleitung

Nach Sandelins [1] grundlegenden Untersuchungen zum Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Stähle auf deren Verzinkungsverhalten in den 40er Jahren kann man heute feststellen, daß diese Problematik nach wie vor Gegenstand zahlreicher Forschungsprojekte in fast allen Industrieländern ist [2–13] – ein nahezu untrügliches Zeichen dafür, daß eine befriedigende Lösung dieses Problems bisher nicht gefunden wurde.

Das ist nicht zuletzt auf Innovationen in der Stahlindustrie zurückzuführen, die zu neuen Stählen mit verbesserten mechanischen Kennwerten und Verarbeitungseigenschaften führten, deren Verzinkungsverhalten aber die Verzinkungsindustrie vor neue Probleme stellte. Erfolgreich eingeführte technologische Veränderungen im Verzinkungsprozeß, wie z. B. das Absenken der Schmelzetemperatur von 460 auf 440–450 °C, mit der eine Reduzierung der Überzugsdicke erreicht wurde – Stähle mit Si-Gehalten bis ca. 0,12 % dominierten früher im Baustahlbereich – erweisen sich heute bei erhöhten Si-Gehalten, insbesondere bei 0,15 bis 0,30 %, aber auch höheren P-Gehalten, als wirkungslos.

Nicht zu vergessen ist der Einfluß der chemischen Zusammensetzung oberflächennaher Bereiche und der Topographie der Oberfläche auf das Verzinkungsergebnis, der auch bei sy-

stematischen Untersuchungen schwer zu erfassen ist. Aus unseren Untersuchungen können wir aber ableiten, daß dieser Einfluß im wesentlichen als Ausnahme anzusehen ist.

Ca. 40 handelsübliche Baustähle mit Si 0,01 bis 0,400 % und P 0,005 bis 0,094 % wurden hinsichtlich ihres Verzinkungsverhaltens bei 440/450/460 °C mit Tauchdauern von 5/10/15 Minuten untersucht. Die Verzinkung erfolgte in einem elektrisch widerstandsbeheiztem Stahlkessel mit einem Fassungsvermögen von 900 kg Schmelze.

Die Vorbehandlungs- und Trocknungseinrichtungen entsprechen den Gegebenheiten einer Verzinkerei im verkleinerten Maßstab.

Proben in der Abmessung  $100 \times 50 \times \leq 6$  mm wurden entfettet, in inhibierter HCl gebeizt und in Zink-/Ammoniumchlorid-Lösung gefluxt. Die Trocknung erfolgte 10 min bei 80–100 °C. Die Schichtdickenbestimmung erfolgt mittels magnetinduktiv arbeitendem Schichtdickenmeßgerät und vergleichend mit geringer Losgröße auch gravimetrisch.

Die Ergebnisse für alle Stähle und Versuchsbedingungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Im Ergebnis unserer Untersuchungen konnten wir feststellen, daß ein spürbarer Einfluß von P auf die Schichtdicke der Überzüge erst ab ca. 0,020 % gegeben ist.

Interpretiert werden deshalb die gefundenen Ergebnisse getrennt für

**Tabelle 1.** Einfluß von Si- und P-Gehalten in Baustählen auf die Schichtdicke von Zinküberzügen in Abhängigkeit von der Temperatur der Zinkschmelze und der Tauchdauer

**Table 1.** Influence of Si- and P-contents in steels on the thickness of Zinc coatings in dependence on the temperature of the zinc-melt and the immersion time

Stahl-Nr.	Walz-art	Si %	P %	440 °C			450 °C			460 °C		
				5 min	10 min	15 min	5 min	10 min	15 min	5 min	10 min	15 min
1	k	0,013	0,005	60	79	93	65	84	98	70	88	105
2	w	0,01	0,01	63	78	88	66	85	95	80	103	109
3	k	0,014	0,073	287	563	836	324	482	471	354	459	617
4	k	0,016	0,041	350	436	372	409	612	215	339	669	288
5	k	0,023	0,013	62	77	91	68	87	101	75	97	113
6	w	0,025	0,011	72	91	93	76	92	108	89	112	118
7	k	0,034	0,011	68	84	96	71	91	102	79	103	112
8	k	0,034	0,013	86	98	111	91	110	124	111	129	127
9	w	0,044	0,008	72	88	100	92	106	124	214	232	243
10	k	0,047	0,021	137	168	194	112	163	168	123	160	169
11	w	0,0511	0,018	82	97	102	83	114	111	173	164	150
12	k	0,057	0,054	333	603	634	368	467	281	210	238	348
13	w	0,0649	0,010	74	87	100	81	102	114	118	207	143
14	k	0,070	0,013	150	181	174	186	325	418	264	491	748
15	k	0,088	0,013	181	318	542	222	432	658	239	444	625
16	k	0,116	0,059	134	156	191	139	176	163	121	141	151
17	k	0,118	0,079	258	373	397	216	219	234	143	154	168
18	w	0,12	0,0098	116	135	161	170	312	442	187	339	481
19	k	0,13	0,0718	117	182	198	107	122	128	93	109	123
20	k	0,147	0,014	117	213	303	134	219	308	113	150	156
21	k	0,17	0,0218	130	220	293	131	225	291	140	176	180
22	k	0,195	0,009	117	216	317	106	133	147	87	105	118
23	w	0,197	0,023	132	255	371	130	228	307	110	132	126
24	k	0,210	0,013	123	209	305	124	223	273	123	136	155
25	k	0,220	0,080	133	251	381	147	275	393	126	205	249
26	w	0,225	0,067	163	317	459	170	321	475	160	272	461
27	w	0,230	0,013	101	161	206	133	197	231	133	157	170
28	w	0,235	0,071	160	308	449	169	324	479	164	321	432
29	w	0,267	0,023	163	318	476	177	338	500	173	300	434
30	w	0,277	0,023	158	327	470	180	351	520	178	346	475
31	k	0,291	0,094	168	308	481	196	387	588	195	390	596
32	k	0,298	0,063	169	328	470	181	376	585	174	395	606
33	w	0,299	0,055	156	285	436	188	366	572	208	426	654
34	k	0,324	0,036	164	312	493	188	388	591	202	431	701
35	w	0,327	0,033	146	304	426	198	410	588	211	474	726
36	w	0,330	0,033	153	285	446	190	388	577	213	458	701
37	w	0,330	0,018	150	259	457	175	342	532	208	391	561
38	k	0,330	0,0822	170	338	503	200	387	589	208	419	631
39	w	0,330	0,0962	168	330	504	202	440	662	212	463	705
40	k	0,340	0,0751	172	351	508	192	385	591	218	391	674
41	k	0,350	0,018	156	286	414	169	327	471	163	326	495
42	w	0,400	0,014	184	348	492	203	407	608	229	441	666
43	k	0,400	0,013	148	268	393	160	307	457	176	360	539

- phosphorarme Stähle (< 0,020 %) hinsichtlich des Einflusses des Si-Gehaltes (0–0,4 %),
- phosphorreiche Stähle (> 0,020–0,094 %) hinsichtlich des kombinierten Einflusses von Si und P.

## 2 Einfluß des Si-Gehaltes auf die Schichtdicke der Überzüge bei phosphorarmen Stählen

Abb. 1 zeigt den typischen Verlauf der Überzugsdicke in Abhängigkeit vom Si-Gehalt und der Tauchdauer am Beispiel der Schmelzetemperatur von 450 °C und Tauchdauer

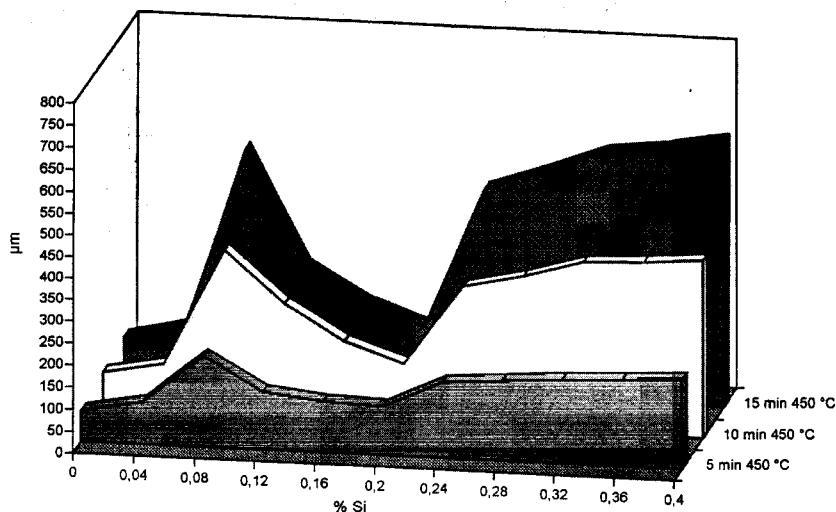
5/10/15 min. Die Schichtdicke wird mit zunehmender Tauchdauer größer. Das gilt für 460 °C auf einem höheren Schichtdickenniveau wie es auch für 440 °C auf niedrigem Niveau festzustellen ist.

Bei Betrachtung nur eines Temperaturbereiches haben wir hinsichtlich des Si-Einflusses auf das Wachstum der Schichtdicke der Überzüge ggü. dem derzeitigen Erkenntnisstand nichts wesentlich Neues hinzuzufügen.

Durch die Vielzahl der untersuchten Stähle sind lediglich die Grenzen der nach dem Si-Gehalt unterteilten Gruppen

- Si-arme Stähle 0–0,035 % Si
- Sandelin-Stähle > 0,035–0,12 % Si
- Sebisty-Stähle > 0,12–0,28 % Si
- Si-reiche Stähle > 0,28 % Si

scharfer absteckbar.



**Abb. 1.** Abhängigkeit der Zinküberzugsdicke vom Si-Gehalt phosphorarmer ( $< 0,020\%$ ) Stähle von der Tauchdauer bei einer Zinkschmelztemperatur von  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

**Fig. 1.** Thickness of zinc coatings dependent on Si-content of steels ( $P < 0.020\%$ ) and time of immersion at  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Sandelin-Spitze fanden wir im Bereich von  $0,08$  bis  $0,10\%$  Si. Stähle mit  $0,04$  bis  $0,065\%$  Si zeigten erst bei  $460\text{ }^{\circ}\text{C}$  den typischen Sandelin-Effekt.

Sebisty berichtete 1973 [4] über den inzwischen nach ihm benannten Effekt, wonach im Bereich um  $0,20\%$  Si die Schichtdicken bei  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  höher als bei  $460\text{ }^{\circ}\text{C}$  sind. Die allgemein bekannte Tatsache, daß mit zunehmender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit wächst, wurde damit auf den Kopf gestellt.

Untersucht wurden 11 Stähle mit Si-Gehalten von  $0,13$  bis  $0,30\%$ .

Abb. 2 zeigt den graphischen Verlauf der Abhängigkeit der Überzugsdicke vom Si-Gehalt und der Temperatur der Zinkschmelze ( $440/450/460\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bei einer Tauchdauer von 10 min.

Ab ca.  $0,13\%$  Si ist der Beginn dieser Umkehrung im Reaktionsverlauf zu erkennen. Abb. 3 zeigt diesen Ablauf im vergrößerten Ausschnitt.

Die Maxima der Schichtdicken bei Si-Gehalten von  $0,13$  bis  $0,18\%$  werden bei  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht, zwischen  $0,18$  und

$0,22\%$  Si bei  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  und bei  $0,22$  bis  $0,28\%$  Si erneut bei  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Danach ist die „normale“ Abhängigkeit der Schichtdicke von der Temperatur wieder hergestellt.

Nach diesen Ergebnissen erscheint es berechtigt, den Sebisty-Bereich nach der temperaturabhängigen Lage der Schichtdickenmaxima in 2 Bereiche zu unterteilen:

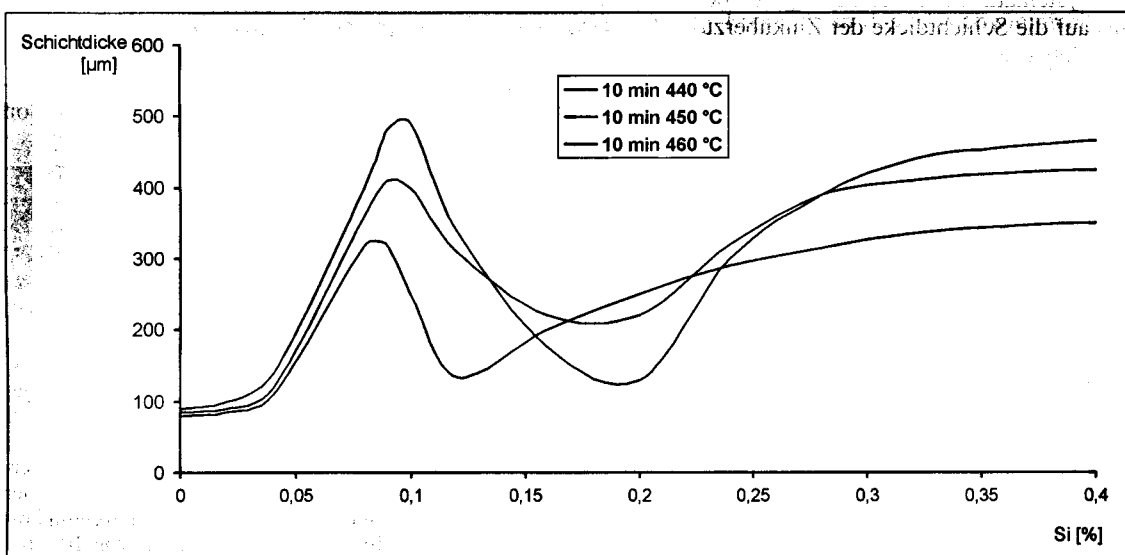
– Sebisty-I  $0,13\text{--}0,17\%$  Si  
 $> 0,22\text{--}0,28\%$  Si

Schichtdickenmaxima:  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

– Sebisty-II  $> 0,17\text{--}0,22\%$  Si  
 Schichtdickenmaxima:  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$

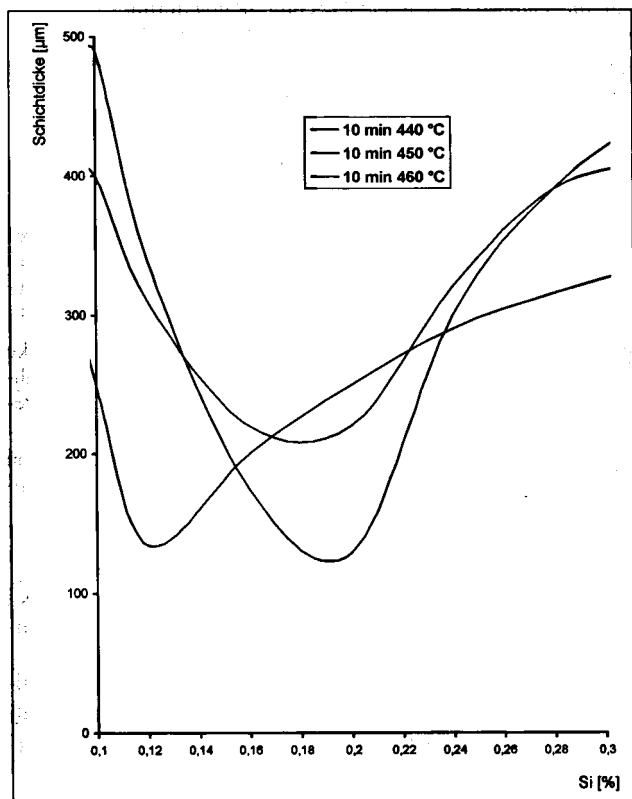
Die im Sandelin-Bereich erreichte Reduzierung der Schichtdicke durch Absenken der Schmelztemperatur von  $460\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $440\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$  führt im Sebisty-Bereich – insbesondere zwischen  $0,15$  und  $0,22\%$  Si – zu einer Schichtdicken-erhöhung von bis zu  $100\text{ }\mu\text{m}$ .

Recherchen in der Stahlbauindustrie zeigen, daß Stähle mit Si-Gehalten im Sebisty-Bereich zunehmend angewendet werden.



**Abb. 2.** Abhängigkeit der Zinküberzugsdicke vom Si-Gehalt phosphorarmer ( $< 0,020\%$ ) Stähle und von der Zinkschmelztemperatur bei einer Tauchdauer von 10 min

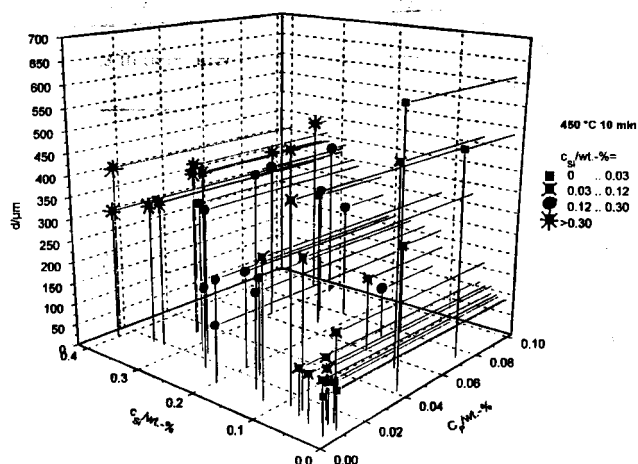
**Fig. 2.** Thickness of zinc coatings dependent on Si-content of steels ( $P < 0.020\%$ ) at immersion time 10 min



**Abb. 3.** Ausschnitt aus Abb. 2: Abhängigkeit der Zinküberzugsdicke vom Si-Gehalt phosphorarmer ( $< 0,020\%$ ) Stähle und von der Zinkschmelzetemperatur bei einer Tauchdauer von 10 min  
**Fig. 3.** Detail of fig. 2: Thickness of zinc coatings dependent on Si-content of steels ( $P < 0,020\%$ ) at immersion time 10 min

### 3 Einfluß des P-Gehaltes auf die Schichtdicke der Zinküberzüge in Abhängigkeit vom Si-Gehalt der Stähle

Eine gleichermaßen systematische Untersuchung für den Einfluß des P-Gehaltes auf die Schichtdicke der Zinküberzüge, wie das für Si möglich war, konnte aufgrund fehlender Proben geeigneter Zusammensetzung nicht durchgeführt werden.



**Abb. 5.** Einfluß des Si-/P-Gehaltes auf die Schichtdicke von Zinküberzügen  
**Fig. 5.** Influence of Si-/P-contents on the thickness of zinc-coatings

Die für 2 Stähle im Vor-Sandelin-Bereich, 4 Stähle im Sandelin-Bereich, 6 Stähle im Sebisty-Bereich und 9 Stähle im Bereich der Si-reichen Stähle gefundenen Ergebnisse lassen jedoch Verallgemeinerungen zu.

Abb. 4 zeigt den Schichtdickenverlauf aller von uns untersuchten Stähle bei 440/450/460 °C und 10 min Tauchdauer geordnet nach steigendem Si-Gehalt, aber unter Berücksichtigung der unterschiedlichen P-Gehalte der Stähle.

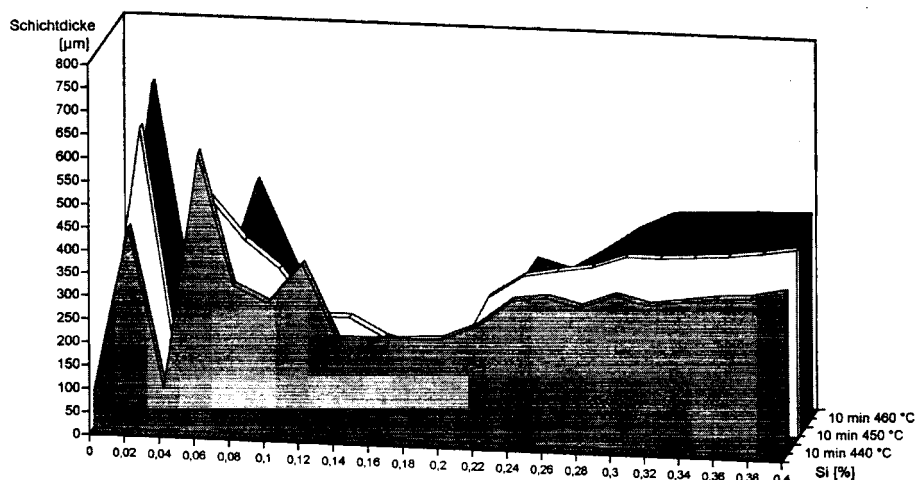
In einer 3D-Darstellung (Abb. 5) am Beispiel für 440 °C und 10 min Tauchdauer ist der P-Einfluß auf die Schichtdicke in direkter Abhängigkeit vom Si-Gehalt noch deutlicher erkennbar.

Gegenüber dem Schichtdickenverlauf für phosphorarme Stähle sind gravierende Veränderungen insbesondere im Si-Bereich von 0 bis 0,12 % offensichtlich.

Je nach Größe des P-Gehaltes wird bei allen Schmelzetemperaturen eine Erhöhung der Schichtdicke bewirkt.

Die Schichtdickenmaxima werden bei niedrigen Schmelzetemperaturen erreicht, wie das für phosphorarme Stähle vom Si-Gehalt ausgelöst für Stähle im Sebisty-Bereich bekannt ist.

Der für Stähle mit niedrigem Si-Gehalt typische parabolische Verlauf der Geschwindigkeit der Eisen-Zink-Reaktion



**Abb. 4.** Abhängigkeit der Zinküberzugsdicke vom Si- und P-Gehalt der Stähle von der Zinkschmelzetemperatur bei einer Tauchdauer von 10 min  
**Fig. 4.** Thickness of zinc coatings dependent on Si- and P-content of steels and the bath temperature at immersion time 10 min

**Tabelle 2.** Anormales Verzinkungsverhalten von Baustählen bei langer Tauchdauer  
**Table 2.** Anormal galvanizing behavior of steels at long immersion time

Stahl-Nr.	Si [%]	P [%]	440 °C			450 °C			460 °C		
			5	10	15	5	10	15	5	10	15
1	0,014	0,073	287	563	836	324	<b>482</b>	<b>471</b>	354	459	617
2	0,016	0,041	350	<b>436</b>	<b>372</b>	409	<b>612</b>	<b>215</b>	339	<b>669</b>	<b>228</b>
3	0,051	0,018	82	97	102	83	<b>114</b>	<b>111</b>	<b>173</b>	<b>164</b>	<b>150</b>
4	0,057	0,054	333	603	634	368	<b>467</b>	<b>281</b>	210	238	348
5	0,065	0,010	74	87	100	81	102	114	118	<b>207</b>	<b>143</b>
6	0,116	0,059	134	156	191	139	<b>176</b>	<b>163</b>	121	141	151
7	0,197	0,023	132	255	371	130	228	307	110	<b>132</b>	<b>126</b>

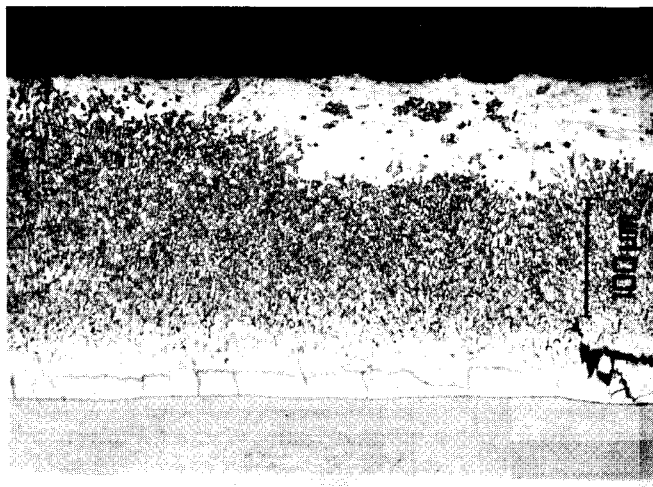
wird nur durch sehr hohe P-Gehalte, in unserem Fall 0,073 % im unteren Temperaturbereich, verändert und verläuft hier linear, womit die bei dieser Schmelzetemperatur festgestellte sehr hohe Schichtdicke (850 µm bei 15 min Tauchdauer) erklärbar ist.

Auffallend bei der Bewertung unserer Ergebnisse war, daß je nach P-Gehalt die Legierungsschichten bei 450 bzw. 460 °C und längerer Tauchdauer – in unserem Fall von 10 zu 15 min – instabil sind und mit zunehmender Tauchdauer die Schichtdicke wieder geringer wird. Auch phosphorarme Stähle im Sandelin-Bereich zeigten, wenngleich nicht so ausgeprägt, diesen Befund.

In *Tabelle 2* sind Stähle mit diesem anormalen Verzinkungsverhalten aufgelistet.

Insbesondere für die Stähle 2 und 4 ist der Befund mit bis zu 400 µm Schichtdickenreduzierung eindeutig und kann nicht auf Meßungenauigkeiten zurückgeführt werden.

Zu erklären ist dieses Phänomen damit, daß die für diese Stähle typische aufgelockerte feinkristalline ζ-Phase von Reinzink durchsetzt wird und mit zunehmender Tauchdauer Zetakristalle in die Zinkschmelze abwandern.



**Abb. 6.** „Abschwimmeffekt“ der ζ-Phase bei phosphorhaltigen Stählen (Beispiel 0,016 % Si/0,041 % P) bei 450 °C und Tauchdauer 10 min

**Fig. 6.** „swim-off-effect“ of the ζ-phase from steels with a high content of P (Example: 0.016 % Si/0.041 % P) at 450 °C and immersion time 10 min

Das ist sehr deutlich im metallographischen Schliff (*Abb. 6*) erkennbar. Abgelöste ζ-Kristalle befinden sich ohne Bindung zur Legierungsschicht in der Reinzinkschicht. Für die hier aufgeführten Stähle war das „anormale“ Verzinkungsverhalten aus der meßbaren Veränderung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Tauchdauer erkennbar.

Für viele Stähle, z. B. phosphorhaltige Stähle im Sandelin-Bereich bzw. Stähle im Sebisty-Bereich, sind die Schichtdickenunterschiede bei 5 bis 15 min Tauchdauer und 460 °C außerordentlich gering und wie bereits im Zusammenhang mit dem Sebisty-Effekt ausgeführt niedriger als bei 440 bzw. 450 °C.

Bei der Suche nach einer Erklärung für diesen Effekt haben wir auf die Ergebnisse der Untersuchungen von Horstmann zum Ablauf der Eisen-Zinkreaktionen [9] zurückgegriffen und unsere Ergebnisse für 3 Tauchdauern und 3 Schmelzetemperaturen in diesem Sinne interpretiert.

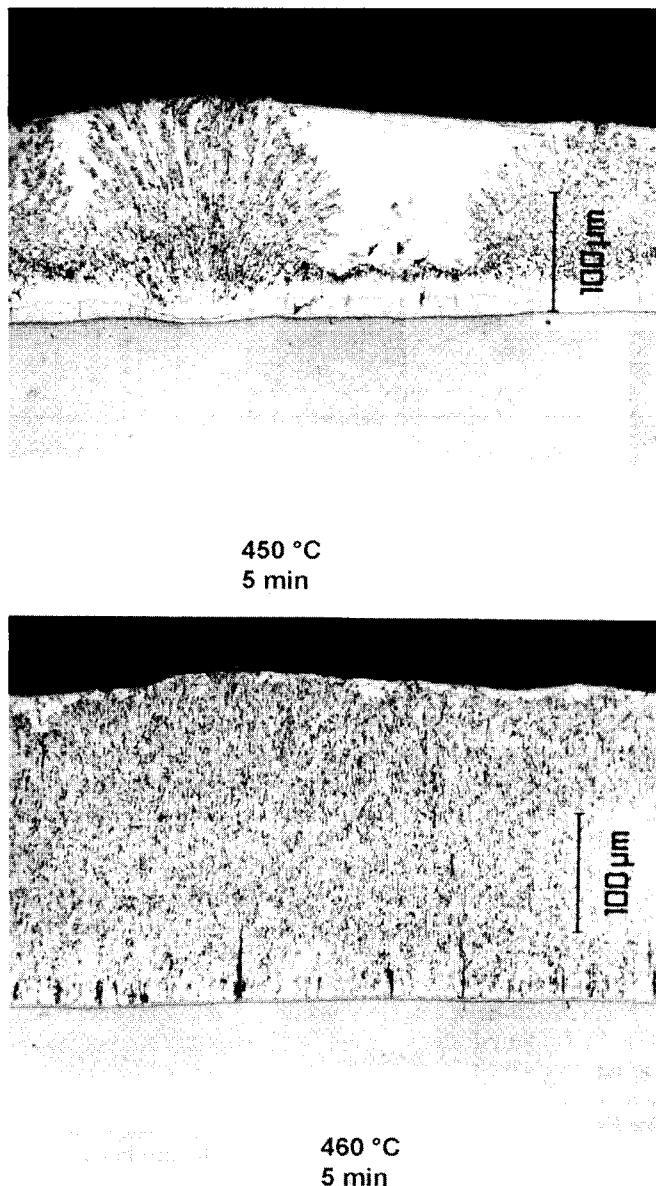
Nach *Horstmann* ist die Ausbildung des Zinküberzuges, d. h. die Bildung fester mit dem Stahl verbundener Fe/Zn-Legierungsschichten in der Zinkschmelze, auf temperatur- und tauchzeitabhängige Gleichgewichtszustände des Fe-Gehaltes der Eisen-/Zink-Legierungsphasen und der Zinkschmelze an der Phasengrenze für Stähle bestimmter chemischer Zusammensetzung zurückzuführen.

Erklärt man das „Abschwimmen“ von Teilen der feinkristallinen ζ-Phase für die aufgeführten Stähle und wie in der Sandelin-Spitze festgestellt auch die Umwandlung der δ-Phase in ζ-Phase (*Abb. 7*) mit Störungen dieser Gleichgewichtszustände, ist daraus ableitbar, daß dieser „anormale“ Reaktionsverlauf bei weiter ansteigendem Si- und/oder P-Gehalt der Stähle durch einen neuen Gleichgewichtszustand an der Phasengrenze Eisen-/Zink-Legierung – Zinkschmelze gestoppt bzw. zugunsten der Bildung des normalen Legierungsaufbaues umgekehrt wird.

Tatsächlich ist für Stähle, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach dem Sandelin-Bereich folgen, wieder ein Legierungsaufbau mit δ- und ζ-Phase festzustellen, wie er im Sandelin-Bereich bei niedrigeren Schmelzetemperaturen bzw. für Si-arme Stähle im gesamten Temperaturbereich typisch ist.

Die Niveau-Veränderungen dieses neuen Gleichgewichtszustandes sind durch Veränderungen in der ζ-Phase, größere Kristalle und höhere Packungsdichte, ersichtlich.

Die in der Sandelin-Spitze linear mit der Zeit fortschreitende Fe-/Zn-Reaktion geht mit zunehmendem Si- und/oder P-Gehalt der Stähle und mit steigender Temperatur in den parabolisch mit der Zeit abklingenden Reaktionsverlauf über.



**Abb. 7.** Umwandlung der  $\delta$ -Phase in  $\zeta$ -Phase bei Sandelin-Stählen (Beispiel 0,070 % Si/0,013 % P) in Abhängigkeit von der Temperatur

**Fig. 7.** Conversion of  $\delta$ -phase in  $\zeta$ -phase from Sandelin-steels dependent on temperature

Auf diese Weise findet auch der Sebisty-Effekt, also höhere Schichtdicke der Zinküberzüge bei niedrigerer Schmelztemperatur, eine logische Erklärung.

Die Änderung des Reaktionsablaufes der Eisen-/Zink-Reaktion im beginnenden Sebisty-Bereich ist bei 450 °C, mit weiter zunehmendem Si- und/oder P-Gehalt bei 440 °C, ggü. den Stählen im Sandelin-Bereich am geringsten, während bei 460 °C bereits die Gleichgewichtsbedingungen auf höherem Niveau analog denen des Sandelin-Bereiches bei niedrigerer Schmelztemperatur vorliegen.

Ein Vergleich der Schichtdicken solcher Stähle belegt das auch sehr deutlich (Tabelle 3).

Eine Wiederholung dieses Reaktionsablaufes bei höheren Si- und/oder Si-/P-Gehalten ist im Bereich bis ca. 0,5 % – also im von uns untersuchten Bereich – nicht festgestellt worden.

Aus dem von Horstmann [9] untersuchten Einfluß des Si auf den Eisenverlust bei Schmelztemperaturen zwischen 430 bis 550 °C kann aber abgeleitet werden, daß sandelinähnliche Effekte ab ca. 0,8 % Si bis 1,1 % Si auftreten und danach wieder ein ruhigerer Reaktionsablauf einsetzt (Bablik-Effekt).

Die Klassifizierung der Stähle in mehr oder weniger reaktiv ggü. Zinkschmelzen aus der Größe der Schichtdicke des Zinküberzuges vorzunehmen, ist aus den genannten Gründen unserer Meinung nach falsch und auch nicht möglich, da eine Korrelation zwischen Reaktivität und Schichtdicke über dem Temperaturbereich 440 bis 460 °C und unter Berücksichtigung unterschiedlicher Tauchdauern nicht besteht.

Auch die Wirkung von P in Stählen in Verbindung mit unterschiedlichen Si-Gehalten ist unter diesen Gesichtspunkten ursächlich nicht nach dem Einfluß auf die Schichtdicke der Zinküberzüge zu beurteilen, sondern muß in Verbindung mit dem Einfluß auf den Ablauf der Eisen-Zink-Reaktion bewertet werden.

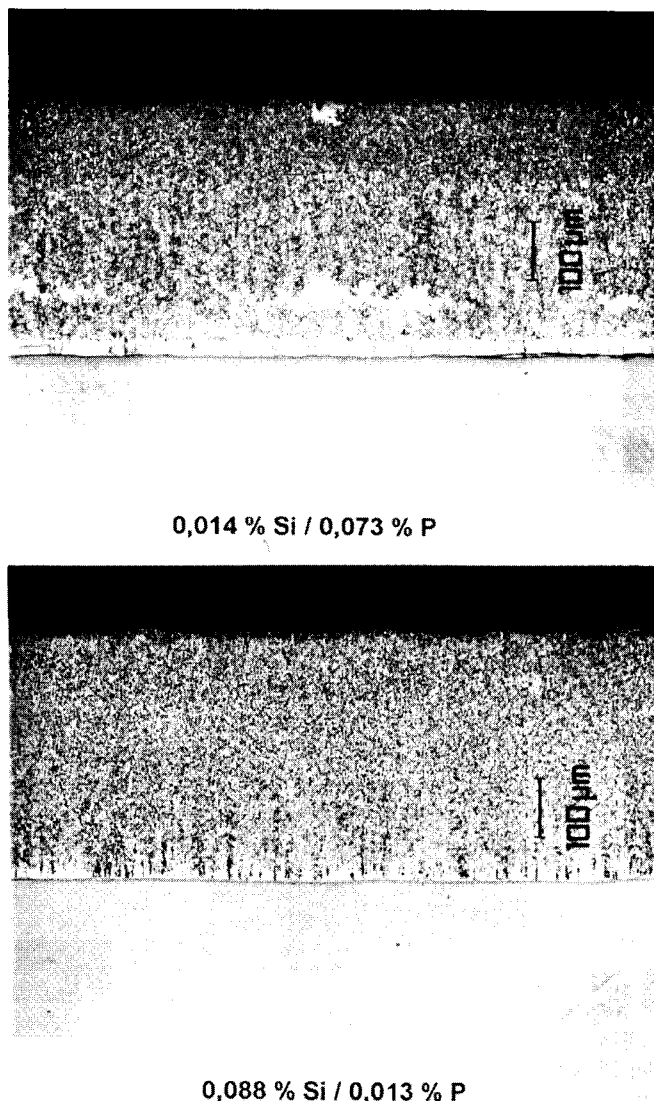
Bei der Bewertung unserer Ergebnisse für phosphorhaltige Stähle hatten wir, wie bereits im Zusammenhang mit dem „Abschwimmeffekt“ erörtert, festgestellt, daß Stähle mit niedrigem Si-Gehalt (Vor-Sandelin-Bereich) mit zunehmendem P-Gehalt hinsichtlich Zinkschichtdicke und Gefügebau der Legierungsschicht dem Verhalten phosphorarmer Stähle im Sandelin-Bereich ähnlich sind (Abb. 8).

Auch im beginnenden Sandelin-Bereich führt erhöhter P-Gehalt zu einem Reaktionsablauf, wie er für die Sandelin-Spitze bei ca. 0,08 bis 0,10 % Si typisch ist.

Im auslaufenden Sandelin-Bereich bei ca. 0,11 % Si wurde für Stähle mit erhöhtem P-Gehalt festgestellt, daß mit zunehmender Temperatur die Schichtdickenwerte weit unterhalb der vergleichbaren phosphorarmen Stähle liegen.

**Tabelle 3.** Schichtdickenvergleich von Sandelin-Stählen bei 440 °C mit Sebisty-Stählen bei 460 °C in Abhängigkeit von der Tauchdauer  
**Table 3.** Comparison of thickness of Sandelin-steels at 440 °C with Sebisty-steels at 460 °C in dependence on the immersion time

Stahl-Nr.	Si [%]	P [%]	440 °C			450 °C			460 °C		
			5	10	15	5	10	15	5	10	15
1	0,044	0,008	72	88	100	92	106	124	214	232	243
2	0,070	0,013	150	181	174	186	325	418	264	491	748
3	0,120	0,010	116	135	161	170	312	658	239	444	625
4	0,147	0,014	117	213	303	134	219	308	113	150	156
5	0,170	0,022	130	220	293	131	225	291	140	176	180
6	0,195	0,010	117	216	317	106	133	147	87	105	118



**Abb. 8.** Vergleich des Gefügebau des Zinküberzuges eines phosphorreichen Stahles im Vor-Sandelin-Bereich mit einem klassischen Sandelin-Stahl bei 450 °C und Tauchdauer 10 min

**Fig. 8.** Comparison of the structure of the zinc layer from a steel with high content of P with a classic Sandelin-steel at 450 °C and immersion time 10 min

Auffallend war, daß solche Stähle hinsichtlich ihrer Schichtdicke von Stählen im Sebisty-Bereich kaum zu unterscheiden waren. Der für den Sandelin-Bereich typische Schichtdickenzuwachs mit zunehmender Tauchdauer geht verloren. Die Schichtdickenunterschiede bei 5/10/15 min Tauchdauer betragen nur 10 bis 20 µm.

In **Tabelle 4** sind die Schichtdickenwerte für klassische Sandelin-Stähle, phosphorhaltige Sandelin-Stähle und Sebisty-Stähle in Abhängigkeit von der Tauchdauer bei 460 °C geordnet nach der Summe des Si + P-Gehaltes aufgeführt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß der für phosphorarme Stähle gleicher Si-Konzentration bekannte Schichtdickenverlauf für 460 °C mit den Schichtdickenminima bei ca. 0,20 % nahezu identisch ist und sich Stähle im auslaufenden Sandelin-Bereich entsprechend der Summe Si + P in den Sebisty-Bereich einordnen.

**Tabelle 4.** Abhängigkeit der Schichtdicke von phosphorarmen Sandelin- und Sebisty-Stählen im Vergleich mit phosphorreichen Stählen geordnet nach der Summe Si + P bei 460 °C

**Table 4.** Dependence on thickness of Sandelin- and Sebisty-steels with a low content of P in comparison with steels with a high content of P in order to the sum Si + P at 460 °C

Si [%]	P [%]	Si + P [%]	460 °C		
			5	10	15
0,014	0,073	0,087	384	459	617
0,088	0,013	0,101	239	444	625
0,120	0,010	0,121	187	339	481
0,147	0,014	0,161	113	150	156
0,116	0,059	0,175	121	141	151
0,170	0,022	0,192	140	176	180
0,118	0,079	0,197	143	154	168
0,130	0,072	0,202	93	109	123
0,195	0,009	0,204	87	105	118
0,197	0,023	0,220	110	132	126
0,210	0,013	0,223	123	136	155

Leider standen Stahlproben geeigneter Zusammensetzung nur im beginnenden und auslaufenden Sandelin-Bereich zur Verfügung.

Anläßlich der Intergalva 1997 in Birmingham berichteten *Fenaille, B. und Gilles, M.* [14] über neue Aspekte der kombinierten Si-P-Wirkung auf die Verzinkung von Stählen.

Für ihre Untersuchungen verwendeten sie u. a. kalt- und warmgewalzte Stähle mit der uns interessierenden Zusammensetzung. Allerdings wurde nur bei der Schmelztemperatur 450 °C und Tauchdauer 5 und 10 min gearbeitet.

Wir bewerteten ihre Ergebnisse für 8 Stähle im Sandelin-Bereich mit breiter Variation des Si-/P-Gehaltes und bezug der Schichtdicke auf die Summe des Si + P-Gehaltes und stellten fest, daß die höchsten Schichtdicken bei ca. 0,09 % gefunden werden, wie das auch für phosphorarme Stähle

**Tabelle 5.** Abhängigkeit der Zinkschichtdicke von der Summe der Si + P-Konzentration bei 450 °C

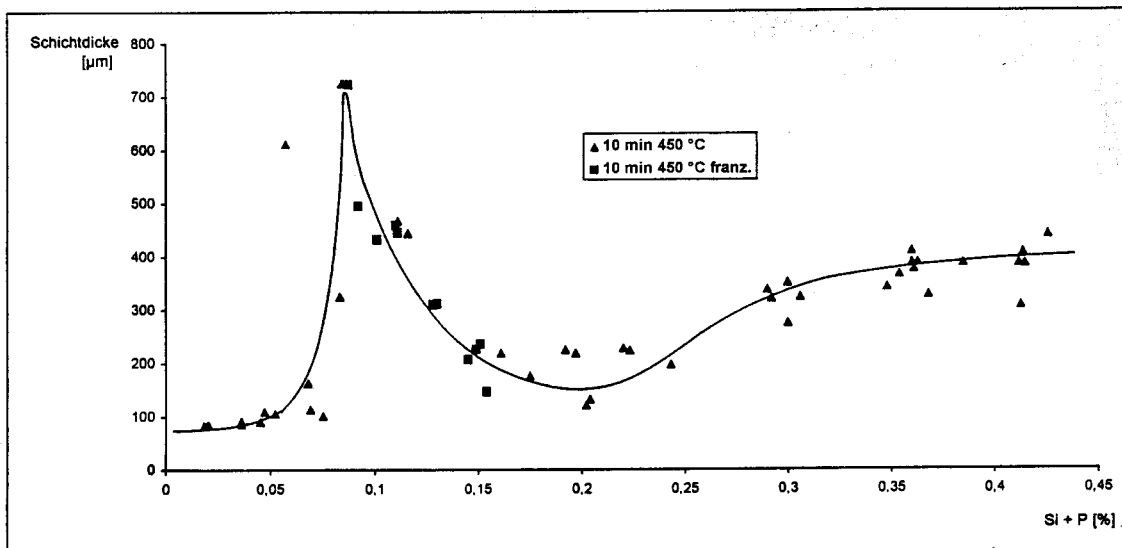
Mit Ausnahme der Stähle 3 und 7 Ergebnisse aus [15]

**Table 5.** Thickness of zinc coating in dependence on the sum of Si + P content at 450 °C

Steels Nr. 3 and 7 from [15]

Stahl-Nr.	Si [%]	P [%]	Si + P [%]	450 °C		
				5	10	15
1	0,018	0,069	0,087	398	723	–
2	0,075	0,017	0,092	271	495	–
3	0,088	0,013	0,101	222	432	658
4	0,076	0,034	0,111	273	459	–
5	0,087	0,024	0,111	248	445	–
6	0,052	0,076	0,128	207	310	–
7	0,120	0,010	0,130	170	312	442
8	0,075	0,070	0,145	177	207	–
9	0,085	0,064	0,149	200	226	–
10	0,064	0,087	0,151	176	236	–
11	0,078	0,076	0,154	128	147	–





**Abb. 9.** Abhängigkeit der Zinküberzugsdicke vom Si + P-Gehalt der Stähle bei 450 °C und 10 min Tauchdauer  
**Fig. 9.** Thickness of zinc coatings dependent on Si + P-content of steels at 450 °C and immersion time 10 min

bei ausschließlicher Beachtung des Si-Gehaltes typisch ist (Tabelle 5).

Bei weiterem Ansteigen der Summe Si + P werden die Schichtdicken wieder geringer und sind ab 0,14% weitgehend den phosphorarmen Stählen im beginnenden Sebisty-Bereich ähnlich.

Die für phosphorhaltige Stähle im beginnenden und auslaufenden Sandelin-Bereich getroffene Feststellung, wonach die Summe des Si- und P-Gehaltes ähnliches Verzinkungsverhalten wie der Si-Gehalt bei P-armen Stählen alleine bewirkt, ist demzufolge für den Gesamtbereich zutreffend (Abb. 9).

Wir sind deshalb der Meinung, daß die Wirkung von P auch bei Stählen im Sandelin-Bereich mit der Temperatur nicht nachläßt, sondern aus der Kombination Si und P Quasi-Sebisty-Stähle mit dem für diese Stähle typischen Gefügebau und Verlauf der Schichtdicken vorliegen, wie das auch beim Vergleich der metallographischen Schliffe für einen klassischen Sebisty- mit einem Quasi-Sebisty-Stahl zu erkennen ist (Abb. 10).

Gleichmaßen könnte auch die Wirkung von P für Si-arme Stähle und im beginnenden Sandelin-Bereich erklärt werden. Hier ist allerdings zusätzlich festzustellen, daß die Schichtdickenerhöhung für hohe P-Werte bei niedrigen Si-Konzentrationen größer ist als für vergleichbare Si-Werte bei phosphorarmen Stählen.

Auch im Sebisty-Bereich und Bereich der Si-reichen Stähle ist ein analoger P-Einfluß aus unseren Ergebnissen ableitbar, wenngleich hier aufgrund des stark zum Si-Gehalt hin verschobenen Si/P-Verhältnisses nur geringfügige Veränderungen der Schichtdicke bewirkt werden.

Im Ergebnis unserer Untersuchungen ist die Schlußfolgerung berechtigt, daß eine wirkungsvolle Steuerung der Zinkschichtdicke in Reinzinkschmelzen durch Variation der Verzinkungsbedingungen, wie Temperatur der Schmelze und Tauchdauer, wirtschaftlich nicht möglich ist.

Selbst bei Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Stähle – das ist aber in der Regel nicht der Fall – ist eine dem Stahl angepaßte Zinkschmelzetemperatur ggf. nur für große Serien realisierbar. Die Tauchdauer ist ohnehin in den meisten Verzinkereien schon heute auf das zulässige Minimum reduziert.

Da auch den Stahlbauern bei der Auswahl verzinkungsfreundlicher Stähle Grenzen gesetzt sind, ist es wichtig, über die Schichtdicke und das Aussehen der Überzüge hinausgehende Kenntnisse zu wesentlich den Gebrauch bestimmenden Qualitätsparametern zu haben und Möglichkeiten zu finden, die den Einfluß von Si- und P auf das Verzinkungsergebnis eliminieren oder zumindest unterdrücken.

#### 4 Haftfestigkeit von Zinküberzügen

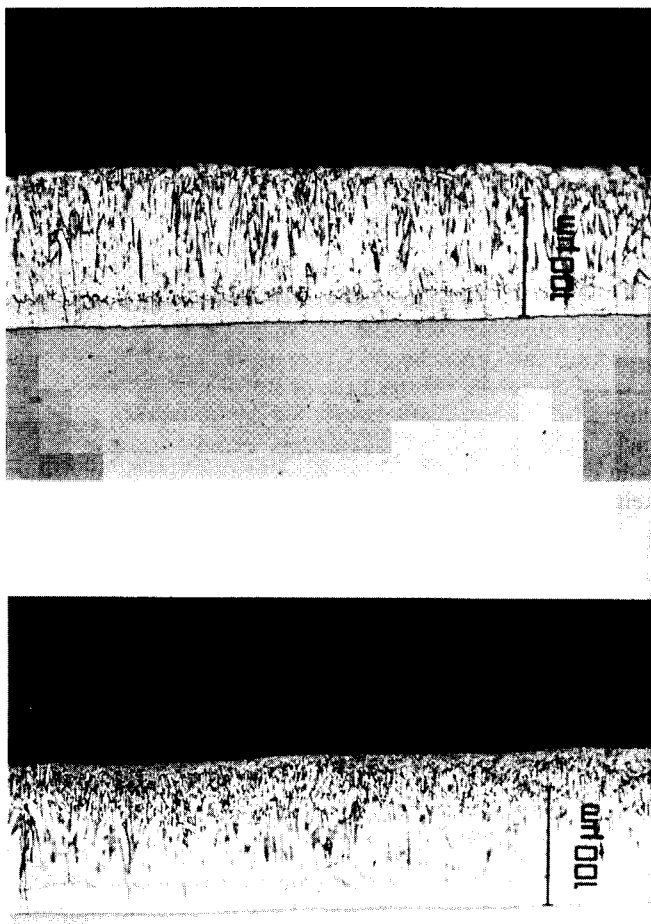
Eine den Gebrauch wesentlich bestimmende Eigenschaft der Zinküberzüge ist die Haftfestigkeit in Form der Adhäsion an der Phasengrenze Stahl/Legierungsschicht und die Kohäsion des Überzuges selbst.

In der Praxis der Feuerverzinkung werden immer mal wieder Unregelmäßigkeiten in der Struktur des Gefüges und damit in den mechanischen Eigenschaften der Zinküberzüge festgestellt, deren Ursachen in vielen Fällen nicht ausreichend geklärt sind.

Insbesondere in der Kombination von Zinküberzügen mit zusätzlichen Beschichtungen (sog. Duplex-Systeme) und der dafür üblichen Oberflächenvorbereitung durch Sweepen (leichtes Überstrahlen mit mineralischen Strahlmitteln) wurden in letzter Zeit verstärkt Schäden durch Abhebungen bzw. Abplatzungen der Zinküberzüge festgestellt, die zu aufwendigen Nachbesserungen, Sanierungen bis hin zur kompletten Entfernung des Zinküberzuges und Neubehandlung führten.

Aus der Untersuchung diesbezüglicher Schadensfälle wird in Verbindung mit den erhaltenen Forschungsergebnissen aus der Untersuchung des Einflusses von Werkstoff- und Verzinkungsparametern auf das Verzinkungsverhalten von Stählen geschlußfolgert, daß Abhebungen bzw. Abplatzungen von Teilen des Zinküberzuges ursächlich auf dessen Schichtaufbau bzw. das Schichtgefüge zurückführbar sein können.

Besonders bei Stählen mit Si- und/oder Si + P-Gehalten im Sandelin- und Sebisty-Bereich mit dem dort in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellten komplizierten Ablauf der Eisen-Zink-Reaktion ist die Annahme berechtigt, daß bereits technologisch bedingte geringfügige Veränderungen der Ver-



**Abb. 10.** Vergleich des Gefügebau des Zinküberzuges eines klassischen Sebesty-Stahles (Si 0,197 %/P 0,023 %) mit einem Quasi-Sebesty-Stahl (Si 0,116 %/P 0,059 %) bei 450 °C und Tauchdauer 10 min

**Fig. 10.** Comparison of the structure of the zinc layer from a classic Sebesty-steel (Si 0.197 %/P 0.023 %) with an similar Sebesty-steel (Si 0.116 %/P 0.059 %), at 450 °C and immersion time 10 min

zinkungsbedingungen Änderungen im Gefügebau bewirken können.

Das könnten z. B. Unterschiede in der Tauchdauer und der Temperatur der Zinkschmelze in unmittelbarer Umgebung langer und schwerer Bauteile sein, die sich aus der auf die Länge des Bauteils unterschiedlich auswirkenden Eintauch- und Ausziehphase ergeben.

Allerdings ist auch ebenso denkbar, daß für bestimmte Stähle bei den heute üblichen Verzinkungsbedingungen Gefügestrukturen typisch sind, deren Adhäsions- und/oder Kohäsionseigenschaften (aber auch andere mechanische Kennwerte, wie z. B. Härte) den Gebrauch der Teile bei mechanischer Beanspruchung negativ beeinflussen.

Mechanische Belastungen des Zinküberzuges, wie es z. B. das Sweepstrahlen darstellt, werden eher als sekundär für o. g. Schadensbilder angesehen, da hierdurch letztlich lediglich Störungen im Zinküberzug selbst oder im Übergangsbereich

Stahloberfläche/Zinküberzug visuell erkennbar werden. Allerdings stellt das Sweepen eine Belastung des Zinküberzuges dar, die Schwächen im Haftvermögen sichtbar macht.

Ein wesentlicher Grund dafür, daß eine Klärung des Zusammenhangs Haftfestigkeit/Herstellungsbedingungen der Zinküberzüge bisher nicht erfolgte, ist das Fehlen einer einfach handhabbaren Prüfmethode für die Haftfestigkeit von Zinküberzügen jeglicher Art und Dicke.

Die gängigen Methoden, wie ASTM-Gelenkhammertest (ASTM A 123) bzw. Prüfung nach DIN 50978 mit einem unter Federspannung stehendem Schlagbär, sind auf Überzugsdicken  $\leq 150 \mu\text{m}$  begrenzt und geben auch nur qualitative Aussagen. Zudem wird bei diesen Verfahren verfahrensbedingt eher die Duktilität von Zinküberzügen getestet als deren Haftvermögen.

Nieth, Hofman und Kolb [15] entwickelten 1990 ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Haftfestigkeit von Feuerverzinkungsüberzügen, das das Prüfverfahren zur Ermittlung der Haftfestigkeit von Beschichtungen auf Stahl (Abreißversuch zur Beurteilung der Haftfestigkeit nach DIN EN 24624) modifiziert. Es gelang damit, an Zinküberzügen Haftfestigkeitskennwerte zwischen 3 und 35 N/mm<sup>2</sup> zu ermitteln. Die statistische Sicherheit der Meßergebnisse war jedoch für die praktische Anwendung nicht ausreichend.

Katzung und Mitarbeiter [16] optimierten dieses Haftfestigkeitsprüfverfahren (Anwendung neuer Klebertypen, Eliminierung des Einflusses der Materialdicke auf Meßergebnisse u. a.) so, daß mit ausreichender statistischer Sicherheit die Haftfestigkeit von Zinküberzügen bis  $\leq 45 \text{ N/mm}^2$  ermittelt werden kann.

In einem FuE-Vorhaben, das derzeit vom Institut für Stahlbau Leipzig gemeinsam mit dem Institut für Korrosionsschutz Dresden bearbeitet wird, sollen Zusammenhänge zwischen Schichtaufbau und -gefüge von Zinküberzügen und deren Haftfestigkeit (Adhäsion und Kohäsion) untersucht und quantitative Aussagen zur Mindesthaftfestigkeit von Zinküberzügen für den bestimmungsgemäßen Gebrauch feuerverzinkter Stahlbauteile, dem auch das Sweepen als gängiges Verfahren zur Oberflächenvorbereitung für Duplexsysteme zugeordnet werden sollte, abgeleitet werden.

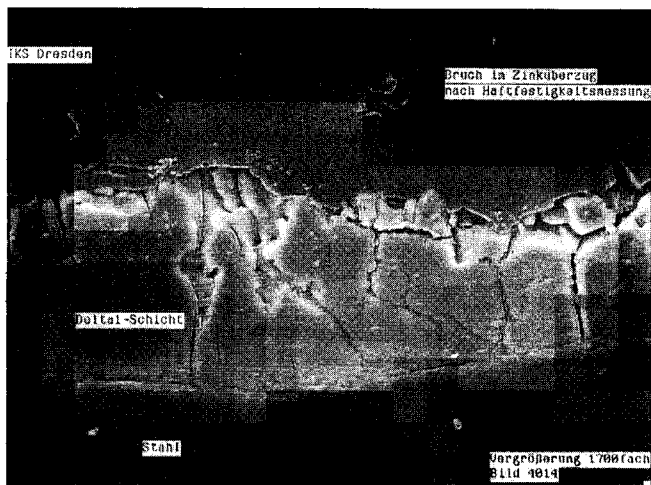
Die ursächlich den Aufbau und die Eigenschaften von Zinküberzügen beeinflussenden Parameter, wie

- Chemische Zusammensetzung der Werkstoffe hinsichtlich Si- und P-Gehalt
- Zinkschmelzezusammensetzung hinsichtlich Fe-, Pb- und Al-Gehalt
- Tauchdauer
- Abkühlbedingungen

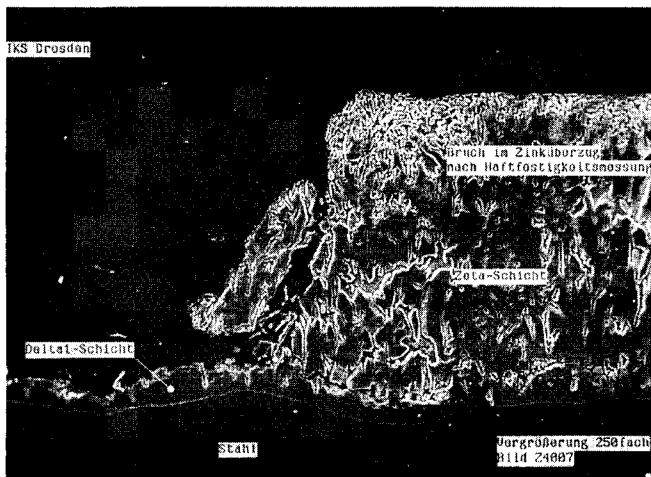
werden so variiert, daß bei praxisüblicher Verzinkungstemperatur von ca. 450 °C hinsichtlich Dicke, Schichtaufbau und Gefüge unterschiedliche Zinküberzüge hergestellt werden. Durch Stirnabreißprüfung wird die Haftfestigkeit der unterschiedlichen Zinküberzüge in N/mm<sup>2</sup> ermittelt und aus dem Bruchbild (Adhäsions- u./o. Kohäsionsbruch) die „Schwachstelle“ abgeleitet.

Über Bewertung metallographischer Querschliffe und Elektronenstrahl-Mikroanalyse von ausgewählten Proben werden Schlußfolgerungen hinsichtlich der Ursachen für Unterschiede in den Haftfestigkeitskennwerten gezogen.

Durch Variation einzelner Kenngrößen des Sweep-Strahlprozesses, insbesondere Körnung, Strahldruck, Strahlwinkel, ggf. auch Strahldauer, soll beim Sweepen von Proben mit unterschiedlichen Haftfestigkeitskennwerten der Einfluß auf Kohäsion und Adhäsion von Zinküberzügen ermittelt werden.



Kleberbruch bei Abrißprüfung; Rißbildung zwischen  $\delta$ - $\zeta$ -Phase



Kohäsionsbruch bei Abrißprüfung;  $\delta$ -Phase bleibt mit der Stahloberfläche fest verbunden

**Abb. 11.** Zinküberzug des Sebisty-Stahles 0,170 % Si/0,004 % P nach mechanischer Belastung

**Fig. 11.** Zinc coating of Sebisty-steel 0,170 % Si/0,004 % P after mechanical stress

Die gefundenen Zusammenhänge zwischen Werkstoff und Verzinkungsbedingungen mit der Haftfestigkeit von Zinküberzügen und deren Verhalten beim Sweepen sollen als Grundlage für die Verfahrensoptimierung des Feuerverzinkens und der Verbesserung der Qualität und mechanischen Beanspruchbarkeit von Zinküberzügen dienen.

Darüber hinaus soll eine quantifizierte Aussage zur Mindesthaftfestigkeit von Zinküberzügen in  $\text{N/mm}^2$  aus den Ergebnissen abgeleitet werden (Anwendungsgrenze), bei der bei sachgemäßer Oberflächenvorbereitung durch Sweepen Haftungsstörungen sicher auszuschließen sind. Das Haftvermögen von Zinküberzügen soll hierdurch quantifizierbar werden, was bei dem bislang gültigen Haftfestigkeitsprüfverfahren gemäß DIN 50 978 nicht möglich ist.

Bereits jetzt ist aus den ersten Versuchen ein sehr enger Zusammenhang zwischen Gefügebau der Überzüge und den Ergebnissen der Haftfestigkeitsprüfung nach der Abrißmethode erkennbar.

Abrißkraft und Bruchbild korrelieren gut mit dem aus der visuellen Bewertung metallographischer Schläffe in Verbindung mit Rasterelektronenmikroaufnahmen erhaltenen Zustandsbild des Gefügebauens entsprechender feuerverzinkter Stähle.

Die Brüche erfolgten bisher immer dort, wo auch im Gefügebau entsprechende Schwachstellen nachgewiesen werden konnten oder bei Abrißkräften von bis zu  $45 \text{ N/mm}^2$  von der Stahloberfläche, im Überzug oder im Kleber. In einigen Fällen konnte überhaupt kein Bruch bewirkt werden, da die maximale Abrißkraft dieser Methode von  $45 \text{ N/mm}^2$  dafür nicht ausreichte.

In diesen Fällen waren im metallographischen Schläffbild keine Störungen im Gefügebau zu erkennen.

Abb. 11 zeigt den Gefügebau im Bereich eines Kleberbruchs und den Übergang Kohäsions-/Kleberbruch für einen Sebisty-Stahl (0,170 % Si/0,004 % P), der bei  $445^\circ\text{C}$  und 5 min Tauchdauer verzinkt wurde.

Bei der Abrißprüfung wurden Kohäsionsbrüche mit geringem Anteil Kleberbrüche zwischen 10 und  $22 \text{ N/mm}^2$  – Mittelwert  $16,6 \pm 4 \text{ N/mm}^2$  – erhalten.

Die auf der Stahloberfläche verbleibende Restzinkschicht von ca. 20 bis  $30 \mu\text{m}$  stimmt mit der im Abb. 11 zu sehenden mit der Stahloberfläche verbundenen  $\delta$ -Phase direkt überein.

Sweep-Versuche, mit denen festgestellt werden soll, ob die auf den Zinküberzug einwirkenden Kräfte Abplatzungen im Zinküberzug verursachen, wurden noch nicht durchgeführt.

Eine Bewertung der festgestellten Abrißkraft von  $16 \text{ N/mm}^2$ , d. h. ob dieser Überzug den Anforderungen eines bestimmungsgemäßen Gebrauches noch genügt, ist deshalb z. Z. nicht möglich.

Bei einer feuerverzinkten Stahlkonstruktion mit einem vergleichbaren Stahl (0,170 % Si und 0,018 % P) wurden durch das Sweepen Abplatzungen im Zinküberzug hervorgerufen.

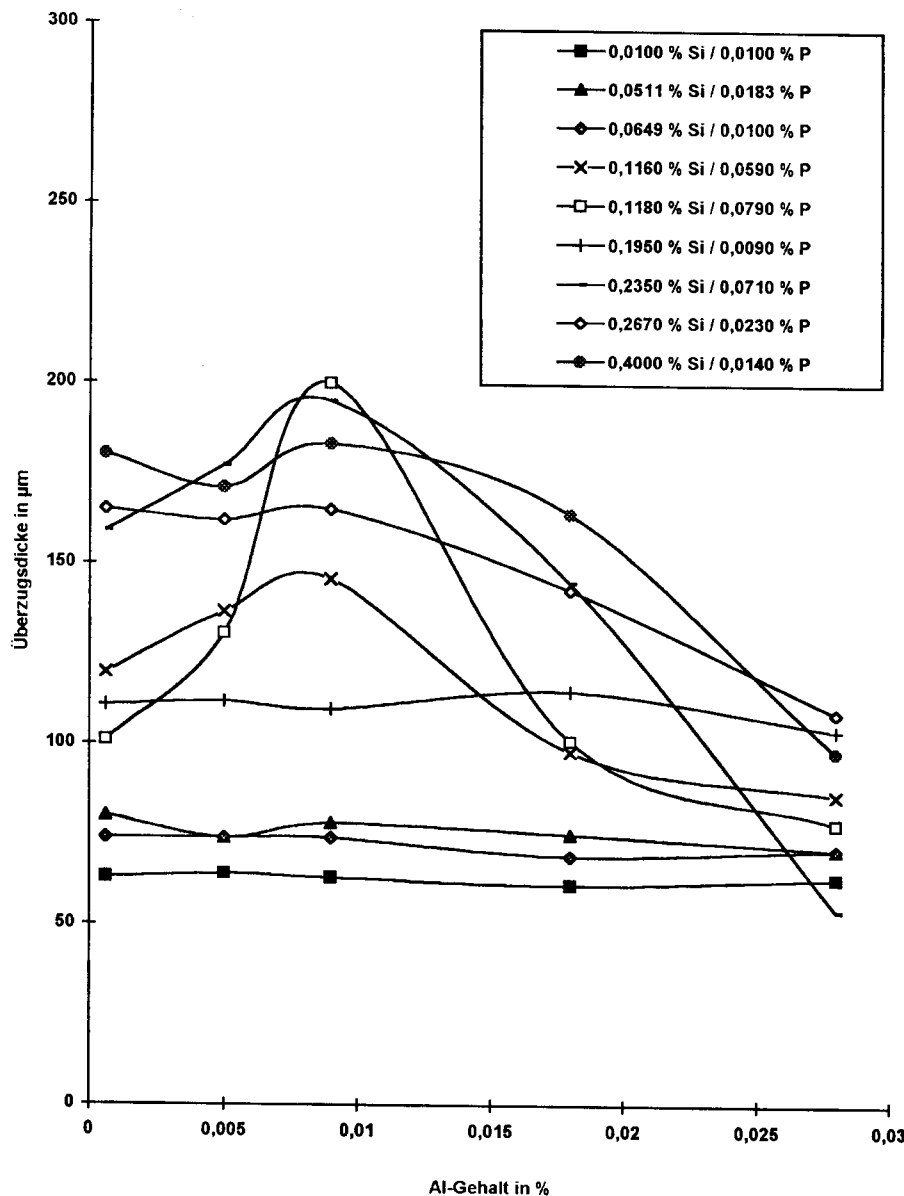
An dem uns von diesem Problemfall aus der Praxis zur Verfügung gestellten Probestück, bei ca.  $460^\circ\text{C}/5 \text{ min}$  verzinkt aber mit Wasser abgeschreckt, wurden Abrisse bei 9 bis  $44 \text{ N/mm}^2$  festgestellt, wie das auch aus der hohen Standardabweichung des Durchschnittswertes von  $25 \pm 11 \text{ N/mm}^2$  ersichtlich ist.

Die uns zur Verfügung gestellten Schläffbilder dieses Überzuges zeigen Längs- und Querrisse im Überzug in unterschiedlichem Ausmaß, andererseits aber auch wenig oder nicht gestörten Gefügebau.

Die von uns gefundenen großen Unterschiede in den Abrißkräften könnten dadurch erklärt werden und auch, daß Abplatzungen, die durch das Sweepen verursacht werden, in vielen Fällen örtlich konzentriert sind und meist nicht die komplette Zinkoberfläche betreffen.

Bei unseren Untersuchungen im Rahmen des FuE-Vorhabens werden insbesondere bei den „Problemstählen“ (z. B. Sebisty-Stähle) selbst bei den kleinen Probeabmessungen ( $200 \times 150 \times 10$  bis  $12 \text{ mm}$ ) stark voneinander abweichende Haftfestigkeitskennwerte erhalten, die auf ähnliche Inhomogenitäten im Gefügebau zurückzuführen sind.

Das Problem der Bewertung solcher Ergebnisse besteht darin, daß vermutlich ein Zinküberzug eines bestimmten Stahles bei gegebenen Verzinkungsbedingungen nicht durch einen durchschnittlichen Haftfestigkeitskennwert qualifiziert werden kann, sondern erhaltene niedrige Einzelwerte unbedingt berücksichtigt werden müssen.



**Abb. 12.** Zinküberzugsdicke in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Zinkschmelze bei 445 °C (interpoliert aus Untersuchungen bei 440 und 450 °C)

**Fig. 12.** Dependence of the coating thickness on the al-content of Zinc melt at 445 °C

Bei dem derzeit in Arbeit befindlichen FuE-Vorhaben liegt der Schwerpunkt in der Ursachenfindung für Haftfestigkeitsstörungen im Zinküberzug in Abhängigkeit von der Stahlszusammensetzung und den in der Praxis mehrheitlich üblichen Verzinkungsbedingungen.

Weitere Untersuchungen müssen sich darauf konzentrieren, festzustellen, ob geeignete Legierungselemente in Zinkschmelzen neben der Reduzierung der Schichtdicken den Gefügebau von Überzügen – insbesondere bei kritischen Stählen – so verbessern, daß auch die Haftfestigkeit von Zinküberzügen bei machbaren Verzinkungsbedingungen von der Stahlszusammensetzung weitgehend unabhängig ist.

## 5 Beeinflussung der Fe-Zn-Reaktion durch Legierungszusätze zur Zinkschmelze

Eine Möglichkeit zur Beeinflussung der Eisen-Zink-Reaktion besteht darin, durch Legierungszusätze zur Zinkschmelze den Bildungsmechanismus der Zinküberzüge so zu beeinflussen, daß bei praktisch möglichen Tauchdauern Zinküberzüge mit den gewünschten Eigenschaften entstehen können.

Dabei ist zu beachten, daß der Korrosionsschutzwert der Zinküberzüge nicht gemindert wird und der wirtschaftlich entscheidende Vorteil des Feuerverzinkungsverfahrens für Stückgut – Verzinken in gasbeheizten Stahlwannen großer Abmessung – bestehen bleibt.

Die Suche nach Legierungszusätzen, mit denen möglichst die gesamte Spannweite beim Verzinken Si- und/oder Si + P-haltiger Stählen abgedeckt werden kann, ist auch im interna-

tionalen Maßstab gesehen zur Zeit einer der wesentlichen Forschungsschwerpunkte und war auch eines der zentralen Themen während der Intergalva 1997 in Birmingham.

Adams, G. R. und Zervondis, J. [17] berichteten über Pb-freie und Pb-gesättigte Zinkschmelzen, die mit Vanadium bzw. Titan allein oder in Kombination legiert waren und stellten fest, daß damit dem Einfluß effektiv wirkenden Siliziums im Stahl bis zu 1 % erfolgreich begegnet werden kann.

Gilles, M. und Sokolowski, R. [18] untersuchten den Einfluß von Sn-legierten bzw. Sn-Ni-legierten Zinkschmelzen auf das Verzinkungsverhalten von Stählen mit unterschiedlichen Si-/P-Gehalten. Wirksame Effekte, d. h. Reduzierung der Zinkschichtdicke auf 50 bis 150 µm, stellten sie fest für Schmelzen, denen entweder ca. 5 % Sn oder 2,5 % Sn und 0,055 % Ni zulegiert wurden.

Sekundäreffekte, wie Angriff auf den Kesselwerkstoff, Hartzink- und Aschebildung, scheinen jedoch noch nicht ausreichend geklärt zu sein.

Taylor, M. [19] referierte über 10 Jahre Erfahrungen bei Anwendung des bekannten Technigalva-Verfahrens.

Wir untersuchten den Einfluß von 0 bis 0,03 % Al in Pb- und Fe-gesättigter Zinkschmelze mit 0,5 % Sn bei einer Tauchdauer von 5 min und Schmelztemperatur 430 bis 450 °C [20].

Abb. 12 zeigt für die untersuchten 9 Stähle die erhaltene Überzugsdicke in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Zinkschmelze (Temperatur: 445 °C, Tauchdauer: 5 min).

Im Ergebnis der Arbeiten kann festgestellt werden:

1. Al-Gehalte von bis zu 0,015 % in der Zinkschmelze bei 440/450/460 °C erhöhen die Schichtdicke der Überzüge bei Stählen mit erhöhtem P-Gehalt. Dieser Effekt ist bei Stählen mit Si-Gehalten von 0 bis 0,12 % stärker ausgeprägt als für Stähle im Sebisty-Bereich bzw. für Si-reiche Stähle.

Für P-arme Stähle (< 0,020 %) wurde eine Schichtdicken-erhöhung bei 440 und 450 °C Schmelztemperatur und der Tauchdauer von 5 min nicht gefunden.

Für den Stahl 0,065 % Si/0,010 % P, stellvertretend für Stähle im Sandelin-Bereich, wurde bei einer Schmelztemperatur von 460 °C eine deutliche Schichtdickenerhöhung festgestellt.

Das Schichtdickenmaximum ist abhängig von der Tauchdauer und liegt bei 5 min bei 0,009 % Al und bei verlängerter Tauchdauer von 10/15 und 20 min bei 0,005 % Al. Die Schichtdicke wird bei zunehmender Tauchdauer größer.

2. Die Überzüge aus Zinkschmelzen mit < 0,01 % Al sind bei den Stählen mit einem Schichtdickenmaximum bei 0,005 bzw. 0,009 % Al rauher als die aus Al-freien Schmelzen gewonnenen.
3. Ab 0,020 bis 0,030 % Al in der Zinkschmelze erfolgt eine z. T. drastische Reduzierung der Überzugsdicke. Dieser Effekt ist bei Sebisty- und Si-reichen Stählen bei 440 °C größer als bei 450 °C. Ebenso verhalten sich P-reiche Stähle mit Si-Gehalten bis 0,12 %. Bis 0,020 % P ist bei diesen Stählen und der Schmelztemperatur 440 und 450 °C kein Einfluß von Al auf die Schichtdicke erkennbar.

Bei Stahl 0,065 % Si/0,010 % P wird auch eine Schichtdickenreduzierung, aber bei 460 °C festgestellt, die um so größer ist, je länger die Tauchdauer ist.

Das deutet darauf hin, daß die Stähle mit geringem P-Gehalt und Si < 0,12 % erst bei der Schmelztemperatur, bei der sie in Al-freien Schmelzen ihr Schichtdickenmaximum ausbilden, in Al-haltigen Schmelzen mit < 0,03 % Al beeinflussbar sind.

Die erhaltenen Ergebnisse haben in mehrerlei Hinsicht Anlaß zur Überraschung gegeben:

1. Erhöhung der Schichtdicke bei Al-Gehalten 0,005 bzw. 0,009 % in der Schmelze
2. Reduzierung der Schichtdicke ab > 0,020 % bis 0,028 % Al in der Schmelze, also bei Gehalten, die um eine Zehnerpotenz unterhalb der für die Hemmung der Eisen-/Zink-Reaktion erforderlichen Al-Konzentration der Zinkschmelze liegen
3. Schichtdickenreduzierung bei P-armen Stählen im Sandelin-Bereich bei 460 °C, die bei 440 und 450 °C Schmelztemperatur keine Wirkung zeigen.

Die Erhöhung der Schichtdicke bei 0,005 bzw. 0,009 % Al kann mit dem auch bei diesen geringen Al-Gehalten verstärkten Angriff der Zinkschmelze auf Eisen und der Bildung von Eisen-Zinklegierungen mit noch ausreichender Stabilität nach dem bekannten Mechanismus der Überzugsbildung erklärt werden.

Der Effekt der Schichtdickenreduzierung bei Al-Gehalten von 0,02 bis 0,03 % überrascht insofern, da diese Gehalte um Größenordnungen unterhalb der kritischen Konzentration liegen, ab der eine Hemmwirkung auf die Eisen-Zink-Reaktion durch Ausbildung einer dünnen Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Schicht bzw. Bildung einer Al-haltigen δ<sub>1</sub>-Schicht einsetzen kann.

Nach Horstmann [21] beträgt der kritische Al-Gehalt in Zinkschmelzen bei 440 bis 460 °C 0,055 bis 0,1 %.

Für die Aufrechterhaltung der Hemmwirkung für z. B. 10 min in einer Zinkschmelze bei 450 °C muß der Al-Gehalt 0,3 % betragen.

Die Schichtdickenreduzierung bei bereits 0,02 bis 0,03 % Al kann demzufolge nicht durch Hemmung der Eisen-Zink-Reaktion erklärt werden. Das wird insbesondere auch aus der Reaktion des Stahles 0,065 % Si/0,010 % P bei 440 bis 460 °C Schmelztemperatur deutlich. Ein Einfluß von bis zu 0,03 % Al auf die Schichtdicke ist bei 440 und 450 °C nicht vorhanden, bei 460 °C wird ab 0,02 % Al die Schichtdicke reduziert. Wäre die Hemmung der Eisen-Zink-Reaktion dafür die Ursache, müßte diese demzufolge bei steigender Temperatur zunehmen. Bekannt ist aber, daß bei einem konstanten Al-Gehalt die Hemmwirkung mit sinkender Temperatur steigt und nicht umgekehrt.

Bei unseren Untersuchungen zum Einfluß von Si und P auf die Überzugsbildung hatten wir für mehrere Stähle gefunden, daß die Schichtdicke der Überzüge bei der Verlängerung der Tauchdauer von 10 auf 15 min stark abnahm und dies mit der Instabilität der ζ-Phase, die z. T. in die Zinkschmelze abschwimmt, erklärt.

Mit diesem Wirkungsmechanismus könnte auch der Effekt der Schichtdickenreduzierung in Zinkschmelzen mit Al-Gehalten unterhalb der für die Hemmwirkung erforderlichen kritischen Konzentrationen gedeutet werden.

Damit wäre auch erklärbar, warum bei 440 und 450 °C Schmelztemperatur die Schichtdicke der Überzüge phosphorarmer Stähle mit 0 bis 0,060 % Si durch Al-Gehalte in der Schmelze bis zu 0,03 % nicht bzw. nur wenig beeinflusst wird.

Auch das Verhalten des Sandelin-Stahles 0,065 % Si/0,010 % P, der bei 440 und 450 °C Schmelztemperatur hinsichtlich der Schichtdicke der Überzüge nicht beeinflusst wird, aber bei 460 °C – also in dem Bereich, wo er eine aufgelokerte feinkristalline ζ-Phase ausbildet – die Schichtdicke ggü. Al-freien Schmelzen deutlich abnimmt, wird dadurch verständlich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Al-Gehalte bis zu 0,015 % in der Zinkschmelze bei 440 und