

W. Katzung, R. Rittig
Institut für Stahlbau Leipzig
P. Schubert, W.-D. Schulz
Institut für Korrosionsschutz Dresden

Haftfestigkeitsprüfung von Zinküberzügen mittels Abreißversuch

In Anlehnung an DIN EN 24624



Sonderdruck aus Zeitschrift „METALL“, 53. Jahrgang, 12/99

Bericht Nr. 143
des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V.
GAV-Nr. FG 27/1+2

Haftfestigkeitsprüfung von Zinküberzügen mittels Abreißversuch

In Anlehnung an DIN EN 24624:

W. Katzung¹, R. Rittig¹, W.-D. Schulz², P. Schubert²

Durch Modifizierung des Prüfverfahrens „Abreißversuch zur Beurteilung der Haftfestigkeit nach DIN EN 24624“ zur Ermittlung der Haftfestigkeit von Beschichtungen war es möglich geworden, im Rahmen dieser Arbeit Haftfestigkeitskennwerte von Zinküberzügen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Stähle (Si-/P-Gehalt) und den Verzinkungsbedingungen (Zinkschmelzetemperatur, -zusammensetzung, Tauchdauer) zu bestimmen. Im Ergebnis der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die inneren eisenreichen Eisen-Zink-Legierungsphasen die Schwachstellen innerhalb des Zinküberzuges darstellen und die zum Abriss der Stempel erforderliche Kraft bestimmen. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Zinkschmelze auf die Haftfestigkeit von Zinküberzügen war geringer als erwartet. Die Haftfestigkeit der Zinküberzüge kann nicht durch einen durchschnittlichen Haftfestigkeitskennwert festgestellt werden. Abweichende Einzelergebnisse müssen beachtet werden.

DIN EN ISO 1461 „Durch Feuerverzinken auf Stahl aufgetragene Zinküberzüge (Stückverzinken), Anforderungen und Prüfungen“ enthält zur Haftfestigkeit von Zinküberzügen folgende Aussagen: „Zur Zeit existieren zur Prüfung des Haftvermögens von Zinküberzügen auf stückverzinkten Stahlteilen keine ISO-Normen. Siehe auch C.6. Das Haftvermögen zwischen dem Zink und dem Grundwerkstoff muss üblicherweise nicht geprüft werden, da ein hinreichendes Haftvermögen typisch für den Feuerverzinkungsprozess ist und der Zinküberzug widersteht – ohne sich abzulösen oder abzublättern – bei üblichem Handling und üblichem Gebrauch. Im Allgemeinen erfordern dickere Zinküberzüge, dass sie vorsichtiger behandelt werden als dünnere. Biegen und Umformen nach dem Feuerverzinken gehören nicht zum üblichen Gebrauch. Sollte es notwendig sein, das Haftvermögen zu prüfen, zum Beispiel für den Fall, dass Werkstücke einer hohen mechanischen Belastung ausgesetzt sind, darf eine derartige Prüfung nur auf wesentlichen Flächen erfolgen, in Bereichen, in denen ein gutes Haftvermögen für die vorgesehene Anwendung von Bedeutung ist. Ein Kreuzschnitt-Test erlaubt einige Hinweise auf die mechanischen Eigenschaften des Überzuges, jedoch sind in manchen Fällen weitere Aussagen erforderlich. Schlagprüfungen oder Schnittprüfungen können ebenfalls für feuerverzinkte Werkstücke entwickelt werden; derartige Prüfverfahren werden bei der Entwicklung in einem eigenständigen Normendokument zusätzlich berücksichtigt.“

Im deutschen Beiblatt 1 zur DIN EN ISO 1461 wird zusätzlich nachfolgende Empfehlung gegeben:

„Das Haftvermögen von Zinküberzügen muss üblicherweise nicht gesondert geprüft werden. Eine etwaige Prüfung des Haftvermögens ist vor dem Feuerverzinken zu vereinbaren. Solange keine geltende Europäische Norm hierzu zur Verfügung steht, sollte die Prüfung des Haft-

vermögens von Zinküberzügen nach DIN 50978 durchgeführt werden. Hierbei sind die Rahmenbedingungen der Prüfung nach dieser Norm besonders zu beachten.“ Haftfestigkeitsstörungen in Form von Abhebungen bzw. Abplatzungen bei Zinküberzügen, insbesondere bei z. B. mechanischer Beanspruchung durch Sweepen als Oberflächenvorbereitungsverfahren für die Beschichtung von Zinküberzügen (Duplex-Systeme), sind in der Praxis jedoch keine Seltenheit. Mechanische Belastungen des Zinküberzuges, wie es z. B. das Sweepstrahlen darstellt, werden jedoch eher als sekundär für o. g. Schadensbilder angesehen, da hierdurch letztlich lediglich Störungen im Zinküberzug selbst oder im Übergangsbereich Stahloberfläche/Zinküberzug visuell erkennbar werden. Insofern stellt das Sweepstrahlen eine Belastung des Zinküberzuges dar, die Schwächen im Haftvermögen sichtbar macht [1].

Ein wesentlicher Grund dafür, dass eine Klärung des Einflusses des Schichtaufbaues/-gefüges von Zinküberzügen auf deren Haftfestigkeit bisher nicht erfolgte, ist das Fehlen einer einfach handhabbaren Prüfmethode für die Haftfestigkeit von Zinküberzügen jeglicher Art und Dicke. Die gängigen Methoden, wie Kreuzschnitt-Test, ASTM-Gelenkhämmertest (ASTM A 123) oder auch Prüfung nach DIN 50978 mit einem unter Federspannung stehendem Schlagbär, sind auf Schichtdicken $\leq 150 \mu\text{m}$ begrenzt und geben auch nur qualitative Aussagen. Zudem wird bei diesen Verfahren methodisch bedingt eher die Duktilität von Zinküberzügen getestet als deren Haftvermögen.

Nieth, Hofmann und Kolb [2] modifizierten das Prüfverfahren „Abreißversuch zur Beurteilung der Haftfestigkeit nach DIN EN 24624“ zur Ermittlung der Haftfestigkeit von Beschichtungen für die quantitative Bestimmung der Haftfestigkeit von Feuerverzinkungsüberzügen. Die statistische Sicherheit der Messergebnisse war

¹ Dr. rer. nat. Werner Katzung und Dipl.-Ing. (FH) Renate Rittig, Institut für Stahlbau Leipzig GmbH

² Dr. rer. nat. Wolf-Dieter Schulz und Prof. Dr. rer. nat. Peter Schubert, Institut für Korrosionsschutz Dresden

Stahl-Nr.	Stahlmarke	Lieferform	Materialdicke mm	Si %	P %	C %	Mn %	S %	Cu %	Al %	N %	Cr %	Ni %	Ti %	Nb %
1		wgw	10,00	0,0017	0,0095	0,0850	0,7500	0,0020	0,0050	0,0400		0,0500	0,0100		0,0050
2		wgw	2,00	0,0511	0,0183	0,1582	0,7217	0,0109	0,0183	0,0410		0,0131	0,0320		
3	Z St E 340	kgw	1,50	0,0880	0,0130	0,0400	0,7400	0,0040	0,0200	0,0600		0,0200			
4	RSt 37-2	wgw	10,00	0,1700	0,0040	0,1700	0,4700	0,0211	0,1200	0,0300		0,1200	0,0400		0,0040
5		wgw	10,00	0,2000	0,0100	0,1260	0,5050	0,0188							
6	St 52-3	wgw	12,00	0,3200	0,0032	0,2000	1,6100	0,0079		0,0600		0,0200			0,0040

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der Stahlsorten

Stahl-Nr.	Si [%]	P [%]	Zinküberzugsdicke [µm]											
			440 °C			445 °C			450 °C			460 °C		
			5 min	10 min	15 min	5 min	10 min	15 min	5 min	10 min	15 min	5 min	10 min	15 min
1	0,0017	0,0095				75	90	100						
2	0,0511	0,0180	82	97	102	78	96	107	83	114	111	173	164	150
3	0,0880	0,0130	181	318	542	218	422	616	222	432	658	239	444	625
4	0,1700	0,0040	140	247	338	150	252	342	150	238	266	127	154	150
5	0,2000	0,0100	150	264	370				158	262	306	132	164	163
6	0,3200	0,0032	174	314	478	201	368	562	229	427	616	259	490	686

Tab. 2: Schichtdicke der Zinküberzüge der untersuchten Stähle in Abhängigkeit von der Stahlzusammensetzung (Si/P), Temperatur und Tauchdauer Zinkschmelze: $Pb_{ges.}/Fe_{ges.}/Al < 0,0001\%$

Stahl-Nr.	Si [%]	P [%]	Haftfestigkeit [N/mm ²]		
			445 °C		
			5 min	10 min	15 min
1	0,0017	0,0095	25*	22 ± 5	20 ± 3
2	0,0511	0,0180	22 ± 12	31 ± 8	24 ± 4
3	0,0880	0,0130	18 ± 5	23 ± 14	29 ± 11
4	0,1700	0,0040	17 ± 4	13 ± 2	11 ± 3
5	0,2000	0,0100	22 ± 4	21 ± 8	27 ± 12

Tab. 3: Haftfestigkeitswerte in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Stähle und der Tauchdauer (Zinkschmelze: $Fe_{ges.}/Pb_{ges.}/Al < 0,0001\%$)

* 100% Kleberbrüche

Stahl-Nr.	Si [%]	P [%]	Haftfestigkeit [N/mm ²]								
			440 °C			450 °C			460 °C		
			5 min	10 min	15 min	5 min	10 min	15 min	5 min	10 min	15 min
4	0,170	0,004	18 ± 6	15 ± 3	15 ± 2	14 ± 4	10 ± 3	13 ± 8	16 ± 6	15 ± 5	15 ± 6
5	0,200	0,010	18 ± 6	14 ± 4	15 ± 8	20 ± 4	12 ± 4	10 ± 4	19 ± 6	17 ± 8	14 ± 7

Tab. 4: Haftwertigkeitswerte für ausgewählte Stähle in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur und der Tauchdauer (Zinkschmelze: $Fe_{ges.}/Pb_{ges.}/Al < 0,0001\%$)

jedoch für die praktische Anwendung nicht ausreichend. Katzung und Rittig [3] optimierten dieses Haftfestigkeitsprüfverfahren (Anwendung neuer Klebertypen, Eliminierung des Einflusses der Materialdicke auf die Messergebnisse, geeignetes Freischnittverfahren für den Stempel u. a.) so, dass mit ausreichender statistischer Sicherheit die Haftfestigkeit von Zinküberzügen bis $\leq 45 \text{ N/mm}^2$ ermittelt werden kann.

Zielstellung unserer Untersuchungen war es, die Haftfestigkeit von Zinküberzügen mittels Abreißversuch zu bestimmen und den Einfluss der ursächlich den Aufbau und die Eigenschaften der Zinküberzüge bestimmenden Parameter, wie

- chemische Zusammensetzung der Stähle (Si-/P-Gehalt)
- Verzinkungsbedingungen (Zinkschmelzetemperatur, -zusammensetzung, Tauchdauer)
- Abkühlbedingungen

auf das Haftfestigkeitsprüfergebnis zu ermitteln.

1 Untersuchungen

1.1 Chemische Zusammensetzung der Stähle

Die zu untersuchenden Zinküberzüge sollten die vier charakteristischen Verzinkungsbereiche

- Bereich Si-armer Stähle $\leq 0,03\%$ Si
- Sandelin-Bereich $0,04$ bis $0,12\%$ Si
- Sebisty-Bereich $\geq 0,15$ bis $0,25\%$ Si
- Bereich Si-reicher Stähle $\geq 0,30\%$ Si repräsentieren. Verwendet wurden Stahlbleche in der Abmessung $300 \times 200 \times 10/12 \text{ mm}$. Für den Sandelin-Bereich mussten Probebleche mit $1,5$ bzw. 2 mm Dicke verwendet werden, da Grobbleche dieser Zusammensetzung nicht zu erhalten waren. Die chemische Zusammensetzung der Stähle ist in Tab. 1 aufgeführt.

1.2 Feuerverzinken

Die Probebleche wurden nach DIN 50978 im Technikum des Instituts für Stahlbau Leipzig in einem Stahlkessel mit 700 kg Zinkschmelze feuerverzinkt. Die Vorbehandlung erfolgte in einer nicht inhibierten HCl-Beize (HCl: 10% , Fe: 15 g/l) und mit Flussmittel $NH_4Cl/ZnCl_2$ (Fe-Gehalt: 20 g/l). Die Proben wurden 10 bis 15 min bei 80 bis 120°C getrocknet. Verzinkungsbedingungen:

- Zinkschmelze: Fe- und Pb-gesättigt ($Al < 0,0001\%$); Fe-gesättigt, Pb-frei ($Al < 0,0001\%$); Fe-gesättigt, Pb-gesättigt

(Al 0,029 %); Fe-gesättigt, Pb 0,79 %
(Al 0,0055 %, Ni 0,053 %)

- Zinkschmelze-Temperatur: 440, 445, 450, 460 °C

- Tauchdauer: 5, 10, 15 min

Die Schichtdicke der Zinküberzüge für alle Probebleche ist in Tab. 2 aufgeführt.

1.3 Haftfestigkeitsprüfung

Die Haftfestigkeitsprüfung wurde in Anlehnung an DIN EN 24624 und mit dem im Institut für Stahlbau Leipzig weiterentwickelten Verfahren mittels Abreißversuch durchgeführt. Stahlproben, die dünner als ≤ 10 mm waren, hat man auf eine Stahlmatrix ≥ 10 mm Materialdicke aufgeklebt. Somit wurde der Einfluss zu geringer Materialdicke auf das Ergebnis des Abreißversuches sicher eliminiert. Die auf Haftfestigkeit zu prüfenden verzinkten Probeplatten wurden mit Sandpapier - Körnung 20 und 240 - geschliffen und mit organischem Lösungsmittel Delothen

NK1 von der Delo Industrieklebstoffe GmbH & Co. KG gereinigt.

Die für die Prüfung verwendeten Stahlstempel (Durchmesser 20 mm) hat man ebenfalls geschliffen und mit Lösungsmittel gereinigt. Das Kleben der Stempel auf die Probeplatten erfolgte bei allen Versuchen mit Delo-Monopox 1196. Der Kleber härtete 2 Stunden bei 150 °C aus. Danach wurde im ersten Arbeitsgang mit einem entsprechend angeschliffenen Kernbohrer (Durchmesser 20 mm) - eingespannt in eine Kernbohrereinheit - unmittelbar um den Stempel eingeschnitten und im zweiten Arbeitsgang mit einem zweiten flächig angeschnittenen Kernbohrer (Durchmesser 20 mm) unter dem Stempel hervorgequollener, ausgehärteter Kleber abgefräst.

Das Abziehen des Stempels erfolgte mit dem Haftprüfsystem HP 850 der Herion-Werke KG. Alle Versuchen fanden bei einer Kraftanstiegsgeschwindigkeit von 100 N/s statt. Nach Abriss des Stempels

wurde die Zugkraft in KN abgelesen und über die Stempelfläche in N/mm² umgerechnet. Zur statistischen Absicherung klebte man 11 Stempel je Versuch. Die Ergebnisse der Haftfestigkeitsprüfungen in Fe-/Pb-gesättigter und Al-freier Zinkschmelze bei 445 °C und Tauchdauer 5 / 10 / 15 min enthält Tab. 3. In Tab. 4 sind für einen Seibisty- und einen Si-reichen Stahl Haftfestigkeitskennwerte bei 440/450 und 460 °C Zinkschmelzetemperatur aufgeführt. Tab. 5 zeigt einen Vergleich der Schichtdicke und Haftfestigkeit von Zinküberzügen in Abhängigkeit vom Pb-Gehalt der Zinkschmelze, der Tauchdauer 5 / 10 / 15 min und der Temperatur von 445 °C. In Tab. 6 wird dieser Vergleich in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Fe- und Pb-gesättigten Zinkschmelze geführt. In Tab. 7 wird der Technikumsversuch in Fe-/Pb-gesättigter, Al 0,0001 % Zinkschmelze mit einem Praxisversuch in einer Großverzinkerei in einer speziell legierten Zinkschmelze verglichen.

2 Diskussion der Ergebnisse

Struktur und Gefüge der Zinküberzüge sind abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Stähle und den Verzinkungsbedingungen (Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze, Tauchdauer). Ausführlich wird darauf in [4] auf der Grundlage von metallographischen, rasterelektronenmikroskopischen, EDX-analytischen Untersuchungen sowie Schichtdicken und Mikrohärtemessungen eingegangen. Im Ergebnis der Haftfestigkeitsprüfung durch Stempelabriss und im Zusammenhang mit vorgenannten Untersuchungen ist festzustellen, dass Struktur und Gefüge der Zinküberzüge maßgeblich deren Verhalten bei mechanischer Beanspruchung beeinflussen.

Die durch Stempelabriss erhaltenen Haftfestigkeitskennwerte sind ein Maß für die Zug- bzw. Abhebefestigkeit des Zinküberzuges und korrelieren in Verbindung mit den Bruchbildern (Adhäsions- oder Kohäsionsbrüche) gut mit den aus der visuellen Bewertung metallographischer Schliffe und REM-Aufnahmen erhaltenen Zustandsbildern des Gefügebauabbaues chemisch unterschiedlich zusammengesetzter feuerverzinkter Stähle. Es zeigt sich, dass die inneren, eisenreichen und damit spröden Fe-/Zn-Legierungsphasen die Schwachstellen innerhalb des Zinküberzuges darstellen und maßgeblich das Bruchbild und die zum Abriss der Stempel erforderliche Kraft bestimmen. Das betrifft sowohl den Übergang zwischen zwei kompakten Phasen (Stahl/ δ_1 -Schicht) als auch den Übergang von der

Stahlsorte			Zinkschmelze: Fe-gesättigt, Pb-gesättigt, Al < 0,001 %						Zinkschmelze: Fe-gesättigt, Pb-frei, Al < 0,001 %					
Nr	Si [%]	P [%]	5 min		10 min		15 min		5 min		10 min		15 min	
			Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]
1	0,001	0,008	75	> 30	90	23	105	20	71	35	90	29	105	21
	7	5												
3	0,088	0,013	218	18	422	23	616	29	204	> 26	412	> 30	648	37
	0	0												
4	0,170	0,004	150	17	252	13	342	11	152	29	259	12	356	15
	0	0												
6	0,320	0,003	201	22	368	21	562	27	197	19	417	23	594	28
	0	2												

Tab. 5: Schichtdicke und Haftfestigkeit von Zinküberzügen in Abhängigkeit von Pb-Gehalt der Zinkschmelze Schmelzetemperatur 445°C

Stahlsorte			Zinkschmelze: Fe-gesättigt, Pb-gesättigt, Al < 0,001 %						Zinkschmelze: Fe-gesättigt, Pb-frei, Al < 0,029 %					
Nr	Si [%]	P [%]	5 min		10 min		15 min		5 min		10 min		15 min	
			Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]
3	0,088	0,013	218	18	422	23	616	29	170	20	330	18	517	26
	0	0												
4	0,170	0,004	150	17	252	13	342	11	156	19	266	12	331	15
	0	0												
6	0,320	0,003	201	22	368	21	562	27	202	23	378	19	664	31
	0	2												

Tab. 6: Schichtdicke und Haftfestigkeit von Zinküberzügen in Abhängigkeit von Al-Gehalt der Zinkschmelze Schmelzetemperatur 445°C

Stahlsorte			Zinkschmelze: Fe-gesättigt, Pb-gesättigt, Al < 0,001 %		Betriebsversuch Zinkschmelze: Fe-gesättigt, Pb 0,79 %, Al < 0,0055 %, Ni 0,053 %	
Nr.	Si [%]	P [%]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]	Schichtdicke [µm]	Haftfestigkeit [N/mm ²]
1	0,0017	0,0095	75	> 30	62	35
4	0,1700	0,0040	150	17	142	13
6	0,3200	0,0032	201	22	220	15

Tab. 7: Schichtdicke und Haftfestigkeit von Zinküberzügen in Abhängigkeit von Pb-/Al-/Ni-Gehalt der Zinkschmelze Schmelzetemperatur 445 °C, Tauchdauer 5 min

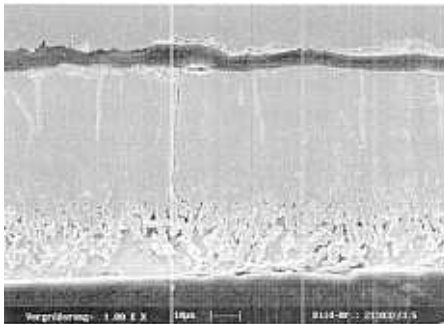


Abb. 1: Stahl 1: 0,0017 % Si / 0,0095 % P, 10 min / 445 °C, typische Spaltbildung, Stahl/ δ_1 -Schicht nach Belastung durch Stempelabriss

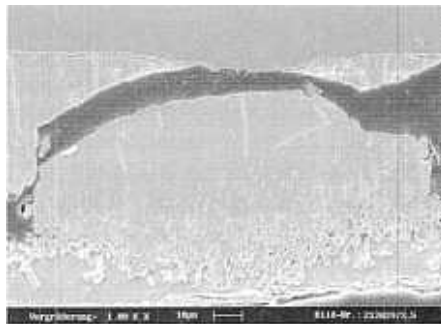


Abb. 2: Stahl 1: 0,0017 % Si / 0,0095 % P, 10 min / 445 °C, muldenförmiges Bruchbild nach Stempelabriss

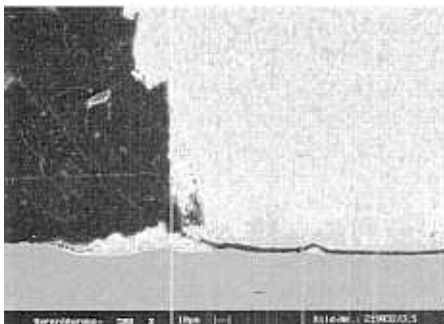


Abb. 3: Stahl 3: 0,088 % Si / 0,0130 % P, 10 min / 445 °C, typisches Bruchbild für Sandelin-Stähle

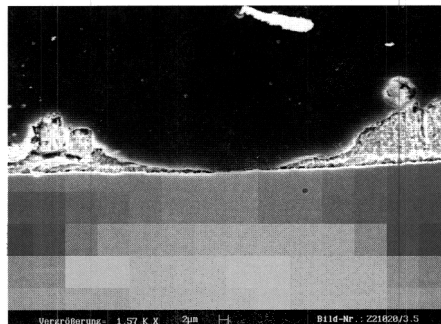


Abb. 4: Stahl 3: 0,088 % Si / 0,0130 % P, 5 min / 445 °C, muldenförmiges Bruchbild nach Stempelabriss

kompakten δ_1 -Schicht in die kristalline ζ -Schicht. Ursache dafür sind die an den Phasenübergängen starken Veränderungen der mechanischen und chemischen Kennwerte (Härte, Elastizitätsmodul, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Wärmeleitfähigkeit) der Phasen, was zu inneren Spannungen und damit auch zu einer gewissen Anfälligkeit der Phasengrenze bei mechanischer Beanspruchung führt.

Durch hochauflösende REM-Aufnahmen von metallographischen Schliffen unterschiedlichster Zinküberzüge wurde jedoch auch gefunden, dass Gefügestörungen in o. g. Bereichen Einfluss auf das Bruchbild und den Haftfestigkeitskennwert nehmen. Die Zinküberzüge des Si-ar-

men Stahles hatten ausnahmslos hohe Haftfestigkeitskennwerte (> 20 N/mm²). Die Brüche waren überwiegend Adhäsionsbrüche an der Phasengrenze Stahl/ δ_1 -Schicht (Abb. 1) oder muldenförmige Brüche im stahlnahen Bereich der δ_1 -Schicht (Abb. 2). Die Adhäsionsbrüche werden auf in der Anfangsphase des Verzinkens entstehende Spalte zwischen Stahl und δ_1 -Schicht, die auch für die geringe Wachstumsgeschwindigkeit der Zinküberzüge von Si-armen Stählen verantwortlich sind, zurückgeführt. Überraschenderweise waren hohe Haftfestigkeitskennwerte (bis ca. 30 N/mm²) unabhängig von der großen Schichtdicke auch für Zinküberzüge des Sandelin-Stahles charakteristisch. Das Bruchbild ent-

sprach weitgehend dem des Si-armen Stahles (Abb. 3). Das ist darauf zurückzuführen, dass der Zinküberzug im wesentlichen nur aus einer homogenen, feinkristallinen ζ -Phase besteht und dadurch die „Schwachstelle“ aufgrund der gegen Zugspannungen sehr beständigen ζ -Schicht sich an der Phasengrenze Stahl/Überzug befindet. Die kaum erkennbare 1 bis 2 µm dicke δ_1 -Schicht könnte Ursache der muldenförmigen Brüche (Abb. 4) sein, wie sie auch bei dem Si-armen Stahl gefunden wurden. Zinküberzüge auf Sebisty-Stählen zeigten generell nur Kohäsionsbrüche in der Phasengrenze δ_1 -/ ζ -Schicht (Abb. 5). Der Verbund zwischen δ_1 -Schicht und Stahl wird nicht gestört. Nach Stempelabriss verbleibt eine ca. 20 bis 30 µm dicke Fe-/Zn-Legierungsschicht auf der Stahloberfläche.

Zinküberzüge auf Sebisty-Stählen haben von den untersuchten Stählen die geringsten Haftfestigkeitskennwerte. Diese nehmen mit zunehmender Tauchdauer ab. Während für 5 min Tauchdauer noch fast 20 N/mm² ermittelt wurden, sind bei 15 min Tauchdauer im Mittel nur noch ca. 10 N/mm² festzustellen. Diese Erscheinung ist bei den anderen Stählen nicht in dieser Art ausgeprägt – bei Si-reichen Stählen nimmt die Haftfestigkeit mit der Tauchdauer sogar deutlich zu. Das könnte z. B. auf die sich mit zunehmender Tauchdauer und Schmelzetemperatur ergebenden Struktur- und Gefügeveränderungen zurückzuführen sein. Der bei 460 °C hergestellte Zinküberzug nähert sich in seiner Struktur und dem Gefüge wieder dem eines Si-armen Stahles. Die Phasengrenze δ_1 -/ ζ verliert ihre Anfälligkeit und das Bruchbild verschiebt sich in Richtung Phasengrenze Stahl/ δ_1 -Schicht (Abb. 6). Die Abhebefestigkeit der Zinküberzüge von Si-reichen Stählen lag unabhängig von der Tauchdauer und der Schichtdicke immer über 20 N/mm² und wurde mit zunehmender Tauchdauer und Temperatur deutlich größer. Bei 15 min und 460 °C wurden Werte > 30 N/mm² gemessen. Ursache für dieses Verhalten ist die zu Beginn des Verzinkungsvorganges sehr inhomogene Struktur des Zinküberzuges (Abb. 7), die bei längerer Tauchdauer und auch höherer Temperatur in die normale Struktur mit Fe-armer Zinkzwischenkristallphase übergeht.

Das Bruchbild ist dem des Sebisty-Stahles ähnlich. Die Brüche erfolgen in der Nähe der Phasengrenze δ_1 -/ ζ , allerdings ausnahmslos in der ζ -Schicht. Die verbleibende Schicht des Zinküberzuges auf der Stahloberfläche ist ca. 30 bis 40 µm dick und damit deutlich größer als die nur ca. -

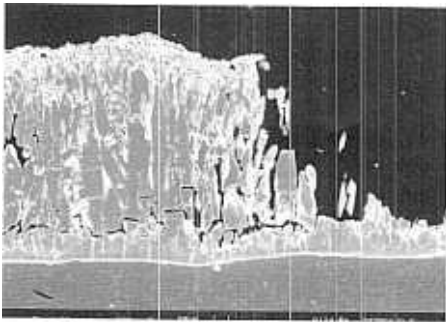


Abb. 5: Stahl 4: 0,170 % Si / 0,004 % P, 5 min / 450 °C, typisches Bruchbild für Sebisty-Stähle zwischen δ_1/ζ -Phase

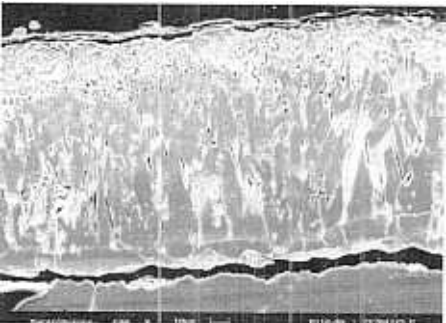


Abb. 6: Stahl 4: 0,170 % Si / 0,004 % P, 5 min / 460 °C, Annäherung des Bruchbildes von Sebisty-Stählen bei 460 °C an Si-arme Stähle

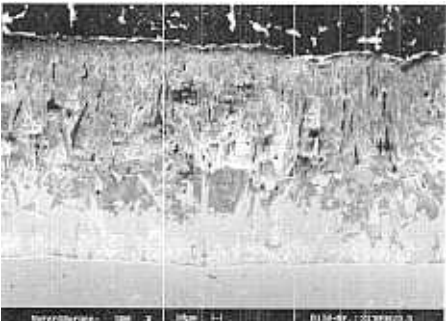


Abb. 7: Stahl 6: 0,320 % Si / 0,0032 % P, 5 min / 460 °C, inhomogene unruhige Struktur des Zinküberzuges Si-reicher Stähle nach kurzer Tauchdauer

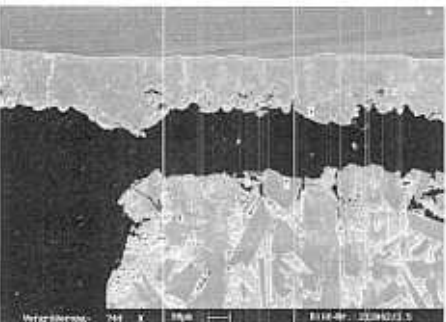


Abb. 8: Stahl 6: 0,320 % Si / 0,0032 % P, 10 min / 445 °C, typisches Bruchbild für Si-reiche Stähle nach Stempelabriss in der ζ -Phase nahe der δ_1 -Phase

5 μm dicke δ_1 -Schicht. Ursache dafür sind die aus der δ_1 -Phase in die ζ -Phase hineinwachsenden Hartzinkkristalle, die noch mit der δ_1 -Schicht fest verbunden sind. Die Abschirmung durch die Fe-arme Zwischenkristallphase, in die üblicherweise die Hartzinkkristalle voll eingebettet sind, wie das für Sebisty-Stähle gut ausgebildet ist, kann hier nicht wirksam werden (Abb. 8).

Der Einfluss der Zusammensetzung der Zinkschmelze in Bezug auf unterschiedliche Pb-, Al- und Ni-Gehalte auf die Haftfestigkeit der Zinküberzüge der untersuchten Stähle ist geringer als erwartet wurde. Eine gewisse Tendenz der Haftfestigkeitssteigerung wurde für Fe-gesättigte, Al-freie Zinkschmelzen ohne Pb gefunden. Für Schmelzen mit erhöhtem Al-Gehalt (0,029 %) bzw. mit Pb 0,79 %, Ni 0,053 % ist eine Verbesserung der Haftfestigkeit nicht festzustellen. Für Zinkschmelzen mit erhöhtem Al-Gehalt (0,029 %) kann das aus dem Einfluss von Al auf die Schichtdicke der Überzüge abgeleitet werden. Katzung und Rittig [5] fanden, dass bei 450 °C Schmelzetemperatur Si-arme, Sandelin- und Sebisty-Stähle hinsichtlich der Schichtdicke nicht beeinflusst werden, Si-reiche Stähle nur geringfügig. Effekte wurden dann gefunden, wenn die Stähle bei Temperaturen verzinkt werden, wo sie in Al-freien Schmelzen die höchsten Überzugsdicken bilden. Bei 445 °C sind das insbesondere Stähle mit erhöhtem P-Gehalt. Die in [5] erfolgte Interpolation der Verzinkungsergebnisse von 440 °C und 450 °C auf 445 °C erweist sich im Ergebnis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen (siehe Tab. 6) als unzulässig und führt für Si-reiche Stähle zu falschen Aussagen. Insofern ist eine Aussage zum Einfluss des Al-Gehaltes und natürlich auch der anderen Legierungselemente der Schmelze auf die Schichtdicke und Haftfestigkeit von Zinküberzügen nur für die untersuchten Verzinkungsbedingungen und Stähle zulässig.

Bei ausschließlicher Betrachtung der Durchschnittswerte für die Haftfestigkeit der Zinküberzüge in Abhängigkeit von der Stahlzusammensetzung und den Verzinkungsbedingungen kann man feststellen, dass die Haftfestigkeitswerte bei Zinkschmelzetemperaturen von 440 – 460 °C mit Ausnahme für Sebisty-Stähle generell $> 20\text{N/mm}^2$ betragen. Bei Sebisty-Stählen wurden Werte von 10 bis 18N/mm^2 gefunden. Die Einzelwerte innerhalb von 10 bis 12 Abrissen auf einem Probeblech (300 x 200 x 10/12mm) wichen jedoch z. T. erheblich voneinander ab. Ein Maß für diese Abweichung ist die Standardab-

weichung, die in Tab. 3 am Beispiel für 445 °C Schmelzetemperatur ausgewiesen ist. Die Ursache der großen Standardabweichung liegt in

- Problemen bei der Ausführung der Messungen, wie z. B. Abweichung von Senkrechtstellung der Stempel, Scherkräfte beim Freischneiden des Stempels, Inhomogenitäten im Kleber, Haftfestigkeitsstörungen des Klebers auf der Zinkoberfläche
- Inhomogenitäten im Gefügebau der Zinküberzüge

Bei Erhalt eindeutiger Adhäsions- oder Kohäsionsbrüche, d.h. 100 % Brüche zwischen Stahl und Zinküberzug bzw. innerhalb des Zinküberzuges, ist die Standardabweichung ein eindeutiges Maß für Gefügestörungen in ansonsten intakten Überzügen. Dieses eindeutige Bruchbild ist bei der Stempelabrissmethode jedoch relativ selten. Im allgemeinen werden Mischbrüche erreicht. Nahezu 100 % Kohäsionsbrüche werden nur bei Sebisty-Stählen erhalten.

Es muss im Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen zur Haftfestigkeitsermittlung nach der Stirnabreißmethode eingeschätzt werden, dass die Haftfestigkeit eines Zinküberzuges eines bestimmten Stahles bei gegebenen Verzinkungsbedingungen nicht durch einen durchschnittlichen Kennwert qualifiziert werden kann, sondern erhaltene niedrige Einzelwerte beachtet werden müssen. Das aus der Praxis bekannte Bild, dass beim Sweepen mit nicht optimierten Parametern örtlich Abplatzungen auftreten, während großflächig der Zinküberzug intakt bleibt, findet damit seine Erklärung. Die Festlegung eines Mindesthaftfestigkeitskennwertes als Qualitätsmerkmal für Zinküberzüge ist im Ergebnis der Untersuchungen nicht möglich. Es konnte aber festgestellt werden, dass auch Sebisty-Stähle mit den niedrigsten Haftfestigkeitskennwerten einer mechanischen Beanspruchung durch Sweepen mit optimierten Parametern [1] standhielten.

3 Zusammenfassung

Durch Modifizierung des Prüfverfahrens „Abreißversuch zur Beurteilung der Haftfestigkeit nach DIN EN 24624“ war es möglich geworden, im Rahmen dieser Arbeit Haftfestigkeitskennwerte von Zinküberzügen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Stähle (Si-/P-Gehalt) und den Verzinkungsbedingungen (Zinkschmelzetemperatur, -zusammensetzung, Tauchdauer) zu bestimmen. Im Ergebnis unserer Untersuchungen kann festgestellt werden, dass

Struktur und Gefüge der Zinküberzüge maßgeblich das Verhalten bei mechanischer Beanspruchung beeinflussen. Die durch Stempelabriss erhaltenen Haftfestigkeitskennwerte sind ein Maß für die Zug- bzw. Abhebefestigkeit des Zinküberzuges und korrelieren in Verbindung mit den Bruchbildern (Adhäsions- und/oder Kohäsionsbrüche) gut mit den aus der visuellen Bewertung metallographischer Schliffe und REM-Aufnahmen erhaltenen Zustandsbildern des Gefügebau- baues chemisch unterschiedlich zusammen- gesetzter feuerverzinkter Stähle.

Es zeigte sich, dass die inneren, eisen- reichen und damit spröden Fe-/Zn-Legie- rungsphasen die Schwachstellen inner- halb des Zinküberzuges darstellen und die zum Abriss der Stempel erforderliche Kraft bestimmen. Es wurde jedoch auch gefunden, dass Gefügestörungen Einfluss auf das Bruchbild und die Haftfestigkeit haben. Ausnahmslos hohe Haftfestig- keitskennwerte ($> 20 \text{ N/mm}^2$) wurden für Si-arme, Sandelin- und Si-reiche Stähle gefunden. Zinküberzüge auf Sebisty- Stählen haben von den untersuchten Stählen die geringsten Haftfestigkeits- kennwerte ($10 \text{ bis } 18 \text{ N/mm}^2$). Diese neh- men mit zunehmender Tauchdauer ge- genüber den anderen Stählen z. T. deutlich ab.

Der Einfluss der Zusammensetzung der Zinkschmelze (Pb-, Al-, Ni-Gehalt) auf die Haftfestigkeit von Zinküberzügen bei den Untersuchungsbedingungen und den gewählten Stahlproben ist geringer als er- wartet. Lediglich für Pb-freie Schmelzen

wurde eine gewisse Tendenz der Haftfestigkeitssteigerung in Fe-gesättigten, Al-freien Zinkschmelzen festgestellt. Im Er- gebnis der Untersuchungen muss einge- schätzt werden, dass die Haftfestigkeit eines Zinküberzuges mittels Stempela- briss nicht durch einen durchschnittlichen Kennwert qualifiziert werden kann. Stark abweichende Einzelwerte müssen beach- tet werden, da sie auf lokal begrenzte Störungen im Gefüge aufmerksam ma- chen. Die für die untersuchten Stähle ge- fundenen Haftfestigkeitskennwerte sind bei bestimmungsgemäßen Gebrauch feu- erverzinkter Stahlkonstruktionen ausrei- chend hoch. Auch Sebisty-Stähle mit ver- gleichsweise niedrigen Haftfestigkeits- kennwerten halten einer mechanischen Beanspruchung durch Sweepen mit opti- mierten Parametern [1] stand.

Danksagung

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft In- dustrieller Forschungsvereinigungen AiF Köln für die finanzielle Förderung des ab- geschlossenen Forschungsvorhabens „Er- mittlung des Einflusses des Schichtauf- baues/-gefüges auf die Haftfestigkeit von Zinküberzügen nach DIN 50976 mit und ohne mechanische Belastung“, AiF-Vor- haben-Nr. 11096 B, ebenso dem Bundes- minister für Wirtschaft. Unser Dank gilt auch dem Gemeinschaftsausschuss Ver- zinken e. V. (GAV), Düsseldorf, für seine tatkräftige Unterstützung bei der Koordi- nierung, Betreuung und Durchführung dieses Forschungsvorhabens.

Literatur

- [1] Schulz W.-D., Schubert P., Katzung W., Rittig R.: Richtiges Sweepen von Feuerzinküberzügen nach DIN EN ISO 1461, Der Maler- und Lackie- rermeister 7/99
- [2] Nieth J., Hofmann A., Kolb U: Entwicklung ei- nes Verfahrens zur quantitativen Bestimmung des Haftvermögens von Feuerverzinkungsüber- zügen. Vortrags- und Diskussionsveranstaltung 1990 des GAV. Herausgegeben vom Gemein- schaftsausschuss für Verzinken e. V. Düsseldorf, 1. Auflage 1991
- [3] Katzung W., Rittig R.: Untersuchung zur Opti- mierung des Haftfestigkeitsprüfverfahrens mit- tels Abrissversuch für die Bestimmung der Haft- festigkeit von Zinküberzügen, FuE-Bericht Reg.- Nr. 926/95 Gewiplan Berlin
- [4] Schubert P., Schulz W.-D., Katzung W., Rittig R.: Struktur und Eigenverhalten von Zinküberzügen nach DIN EN ISO 1461 in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Stähle und der Verzinkungsbedingungen unter besonderer Berücksichtigung des Sandelin- und des Sebisty- Effektes, Metall, 53. Jahrgang, Nr. 5/1999
- [5] Katzung W., Rittig R., Gelhaar A.: Einfluss der Legierungselemente Al, Pb und Sn in der Zink- schmelze auf das Verzinkungsverhalten von Stählen, Metall, 50. Jahrgang, Nr. 1/96