

A. Schütz; M. Thiele; S. Six

Verfahrensoptimierung bei der Hochtemperaturverzinkung von Kleinteilen

Bericht Nr. 162

Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V.

FD 25

Die Untersuchungen wurden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) gefördert, AiF-Forschungsvorhaben Nr. 16245 BR.

Zielstellung

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die Qualität und Effektivität der HT-Verzinkung zu erhöhen. Dazu sollten die theoretischen Grundlagen der HT-Verzinkung erweitert werden. Den Anwendern in den Verzinkereibetrieben sollte die Verbesserung der Prozesssicherheit ermöglicht werden.

Im Detail ging es darum, die Abhängigkeit der Überzugseigenschaften und des Gefügeaufbaus der Zinküberzüge aus der HT-Verzinkung von den technischen Parametern:

- Stahlsorte (Si-Gehalt)
- Schmelzeformulierung (Pb-, Fe-Gehalt)
- Schmelztemperatur
- Abkühlbedingungen

zu untersuchen. Dazu wurden Untersuchungen der Schichtdicke, der Gefügeausbildung, der Elementverteilung im Zinküberzug sowie die Ermittlung von Haftfestigkeitskennwerten durchgeführt.

Durchgeführte Untersuchungen

Entsprechend der Zielstellung des Vorhabens wurden umfangreiche Parameterstudien hinsichtlich der Einflussgrößen bei der HT-Verzinkung durchgeführt. Folgende Parameter standen dabei im Vordergrund:

Eingesetzte Versuchswerkstoffe

chem. Zusammensetzung [Ma-%]	Schraube 32CrB4	S355MC	DC01	S235JRG2 Niedrig-Si	S235JRG2 Sebisty	S355J2G3 Hoch-Si
C	0,3850	0,0920	0,0620	0,1160	0,1010	0,1190
Si	0,0880	0,0110	0,0170	0,0075	0,1690	0,4110
P	0,0160	0,0130	0,0130	0,0044	0,0077	0,0150
S	0,0095	0,0190	0,0190	0,0100	0,0066	0,0030
Al	0,0270	0,0410	0,0420	0,0530	0,0210	0,0390

Mn	0,7420	0,4150	0,2570	0,5040	0,4660	1,4100
Cu	0,1120	0,0610	0,0580	0,0260	0,0260	0,0160
Ti	0,0290	0,0014	0,0014	0,0011	0,0011	0,0046
Ni	0,1070	0,0220	0,0190	0,0097	0,0091	0,0210

Zusammensetzung der Versuchsschmelzen

		Schmelze 1	Schmelze 2	Schmelze 3	Schmelze 4
Bleigehalt	soll	> 0,7 %	> 0,7 %	< 0,5 % Ziel 0,2 %	< 0,5 % Ziel 0,2 %
	ist	0,68 %	0,77 %	0,20 %	0,01 %
Eisengehalt	soll	> 0,3 %	< 0,1 %	> 0,3 %	< 0,1 %
	ist	0,41 %	0,16 %	0,44 %	0,10 %

Verzinkungstemperaturen

- 530°C
- 545°C
- 560°C
- 580°C

Abkühlbedingungen

- langsames Abkühlen bei Raumtemperatur
- Abschrecken im Wasserbad

Ergebnisse

Es wurde bestätigt, dass die Hochtemperaturverzinkung eine wirksame Technologie darstellt, Zinküberzüge herzustellen, deren Ausbildung in hohem Maße unabhängig von der Stahlzusammensetzung des Grundmaterials erfolgt. Sie erlaubt die Vermeidung der bekanntermaßen hohen Schichtdicken der Zinküberzüge, die bei der Normaltemperaturverzinkung von siliziumberuhigten Stählen oft unvermeidbar sind.

Einfluss der Abkühlbedingungen

Von entscheidender Bedeutung für die Herstellung von Zinküberzügen hoher Haftfestigkeit durch Hochtemperaturverzinkung ist die schnelle Abkühlung der Bauteile nach dem Verzinken. Bei den durchgeführten Versuchen erfolgte dies durch Abschrecken im Wasserbad.

Bei der Hochtemperaturverzinkung bei Temperaturen $>530^{\circ}\text{C}$ entstehen Zinküberzüge, die aus Fe-Zn-Phase bestehen, die von einer Reinzinkschicht (γ -Phase) abgedeckt wird.

Durch das Abschrecken wird dieser Zustand eingefroren. Dabei entstehen weitgehend kompakte Überzüge. Auch wenn die Fe-Zn-Phase teilweise porig ist bzw. sich ein leichter Spalt an der Grenzfläche zum Stahl bildet, erreichen diese Überzüge hohe Haftfestigkeiten von 20...29 N/mm².

Bei langsamer Abkühlung entstehen Überzüge, die nur aus einer Fe-Zn-Legierungsphase bestehen. Es erfolgt eine Phasenumbildung, d.h. bei hinreichend hoher Temperatur in Bauteil und Zinküberzug über eine ausreichend lange Zeit findet nach der Entnahme aus dem Zinkbad offenbar die Reaktion von Zink und Eisen bis zum Durchlegieren des gesamten Überzuges statt. Die dabei entstehenden Überzüge sind sehr rissig und brüchig. Oft ist ein ausgeprägter Spalt zwischen Überzug und Grundmaterial vorhanden.

Dies resultiert daraus, dass die verschiedenen Fe-Zn-Phasen unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten haben. Phasenumwandlungen führen so während der Abkühlung zu großen Spannungen im Überzug, die sich im porösen bis stark rissigen Erscheinungsbild der Überzüge widerspiegelt.

Dabei scheint hier auch der Kirkendall-Effekt eine Rolle zu spielen. Dieser beruht auf unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten von Eisen- und Zinkatomen und führt zu Gitterfehlstellen, die sich auch zu gut sichtbaren Löchern oder Rissen ausweiten können. Zunehmende Spalte an der Stahloberfläche, die ihrerseits vor allem bei höheren Verzinkungstemperaturen angegriffen bzw. abgetragen wirkt, lassen diesen Effekt als Erklärung zu.

Aus den Rissen im Überzug lässt sich auch die Schichtdickenzunahme erklären, die häufig bei langsam abgekühlten im Vergleich zu abgeschreckten Überzügen zu verzeichnen ist.

Verzinkungstemperatur

Die Verzinkungstemperatur beeinflusst die Dicke der entstehenden Zinküberzüge. Höhere Verzinkungstemperaturen bedingen geringere Schichtdicken. Bleifreie bzw. -arme Zinkschmelzen verringern diesen Effekt.

Unabhängig davon nehmen bei höheren Verzinkungstemperaturen die Störungen in den Zinküberzügen zu, so dass auch bei abgeschreckten Überzügen eine Verringerung der hohen Haftfestigkeit zu verzeichnen ist.

Vor allem in Verbindung mit höheren Siliziumgehalten im Stahl wird die Stahloberfläche stärker angegriffen. Es bilden sich kleine Risse, die Oberfläche wirkt angelöst. Bei langsamer

Abkühlung wird dies unabhängig von der Temperatur beobachtet, bei abgeschreckten Überzügen nur bei hohen Verzinkungstemperaturen.

Schmelzezusammensetzung

Es wurden der Blei- und der Eisengehalt der Schmelzen gezielt variiert.

Bleihaltige Schmelzen bewirken eine Schichtdickenabhängigkeit der Überzüge, was zu abnehmenden Schichtdicken bei steigenden Verzinkungstemperaturen führt.

Der Angriff der Stahloberflächen bei höheren Verzinkungstemperaturen wird vor allem bei Schmelzen mit geringen Bleigehalten beobachtet, wenn die Abkühlung langsam erfolgt.

Geringere Eisengehalte in der Schmelze führen zu dünneren Zinküberzügen. Dabei werden bei langsamer Abkühlung mehr Risse und Störungen im Überzug beobachtet. Bei Stählen mit höherem Siliziumgehalt kommt es in diesen Schmelzen zu deutlicher Spaltbildung an der Stahloberfläche in Verbindung mit einer teils rissigen Stahloberfläche.

Stahlzusammensetzung

Im Unterschied zur Normaltemperaturverzinkung hat die Stahlzusammensetzung einen erheblich geringeren Einfluss auf die Ausbildung der Zinküberzüge.

Bei siliziumberuhigten Stählen ist die Rissigkeit und Brüchigkeit der Überzüge bei langsamer Abkühlung stärker ausgeprägt. Auch wird der Angriff auf die Stahloberfläche bei den Stählen mit höherem Siliziumgehalt beobachtet.

Haftfestigkeit der Überzüge

Mittels Stempelabreißversuch und Schlagprüfung werden quantitative bzw. qualitative Unterschiede in der Haftfestigkeit der Überzüge aufgezeigt.

Signifikanten Einfluss hat dabei die Abkühlgeschwindigkeit. Abgeschreckte Überzüge erreichen im Stempelabreißversuch Festigkeitswerte von 20...29N/mm² während langsam abgekühlte nur 2...10N/mm² aufweisen.

Höhere Verzinkungstemperaturen führen aufgrund zunehmender Risse im Überzug auch bei abgeschreckten Überzügen zur Verringerung der Haftfestigkeit.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Hochtemperaturverzinkung geeignet ist, Zinküberzüge weitgehend unabhängig von der Stahlzusammensetzung zu erzeugen. Die mechanisch beständigsten erhält man durch möglichst niedrige Verzinkungstemperaturen und schnelles Abkühlen (Abschrecken) unmittelbar nach dem Verzinken in blei- und eisenhaltigen Schmelzen.

Durchführende Forschungsstelle

Institut für Korrosionsschutz Dresden GmbH

Gostritzer Str. 65

01217 Dresden

Telefon: 0351/871 7100

Telefax: 0351/871 7150

E-Mail: [info\(at\)iks-dresden.de](mailto:info(at)iks-dresden.de)

Internet: www.iks-dresden.de

Institutsleiter: Dr. A. Schütz

Projektleiter: S. Six

Durchführende Forschungsvereinigung

Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V.

Graf-Recke-Str. 82

40239 Düsseldorf

Telefon: 0211/69 07 65 25

Telefax: 0211/69 07 65 28

E-Mail: [info\(at\)gav-verzinken.de](mailto:info(at)gav-verzinken.de)

Internet: www.gav-verzinken.de

Düsseldorf, Juli 2012