

Franz Nieth

## **Ursachen fehlerhafter Überzüge beim Feuerverzinken**

'Bänder Bleche Rohre' 23 (1982) 2, S. 37 - 40

## **Analyse der Oberflächenfehler feuerverzinkter Bauteile**

'Bänder Bleche Rohre' 23 (1982) 3, S. 67 - 70

Bericht Nr. 86  
des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

## Ursachen fehlerhafter Überzüge beim Feuerverzinken

Weder mit der Zusammensetzung des Stahls noch mit der Technologie des Feuerverzinkens zu erklären waren Fehler in Form rauher, dicker und ungleichmäßiger Zinküberzüge, die man in letzter Zeit oft auf handelsüblichen, unlegierten Baustahlarten beobachten konnte. Bei Verzinkungsversuchen mit Rohrab schnitten war ein geringer Einfluß von Rückständen auf der Rohroberfläche festzustellen, die sich bei nichtgeglühten Rohren beim Beizen nicht oder unvollständig, bei zusätzlichem Entfetten jedoch besser beseitigen lassen. Auch Schweißzusatzwerkstoffe, Einformmittel und Zieh fette haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Dicke der Zinkschicht. Phosphor- und Schwefelsteigerungen können bei hohen Si-Gehalten zu einer örtlich verstärkten, riefigen Zinkschicht führen.

Beim Feuerverzinken entstehen beim Tauchen der zu behandelnden Gegenstände in einer Zinkschmelze von etwa 450°C infolge Legierungsbildung zwischen dem Stahluntergrund und der Schmelze festhaftende Schichten mit unterschiedlichem metallurgischen Aufbau. Bilden sich gewöhnlich beim Feuerverzinken der üblichen Baustähle glatte Zinküberzüge mit gleichmäßiger Dicke bei Schichtdicken bis etwa 100 µm, so hat man in letzter Zeit in vielen Fällen auf handelsüblichen, unlegierten Baustahlarten rauhe, dicke und ungleichmäßige Zinküberzüge festgestellt, deren Entstehen weder mit der Stahlzusammensetzung noch mit der Technologie des Feuerverzinkens zu erklären ist. Vorzugsweise treten diese Erscheinungen an Hohlprofilen,

seltener dagegen an Vollprofilen auf. Dabei ist eine gewisse Orientierung der Zinkanhäufungen in Ziehrichtung zu beobachten.

Vom Standpunkt des Verzinkers führen die genannten Fehler zu einer unwirtschaftlichen Arbeitsweise, weil unnötig viel Zink aus dem Bad entnommen wird. Der Kunde jedoch weist in nahezu allen Fällen die Annahme einer derart „schlechten“ Verzinkung zurück. Dem Verzinker bleibt vielfach nichts anderes übrig, als die fehlerhafte Zinkschicht abzubeizen, und das ist wegen des dabei auftretenden Zinkverlustes ausgesprochen kostspielig. Außerdem läßt sich zinkhaltige Abfallsäure nur schwer absetzen.

### Zinkschicht innen und außen unterschiedlich

Die bei einem Rohr innen gleichmäßige und glatte Zinkschicht üblicher Dicke im Gegensatz zu der erheblich dickeren Außen-Zinkschicht mit reliefartigen Erhöhungen gab Anlaß zu der Vermutung, daß die Fehler von mengenmäßig kleinen Rückständen hervorgerufen werden, die vom Herstellungsvorgang auf den Außenflächen der Profile verbleiben und die der Beizvorgang vor dem Feuerverzinken nicht beseitigt. Denkbar wären hier Reste von Ziehmitteln.

Aber auch vom Fertigungsablauf herrührende Restschichten in analytisch schwer nachweisbaren Mengen, die zudem vom Verzinkungsvorgang verändert werden können, kommen für die genannten Fehler in Betracht (zum Beispiel Schweißemul-

sion oder Ziehmittel). Der übliche Beizvorgang entfernt diese Rückstände möglicherweise nur unzureichend.

Mitunter tritt aber auch die Fehlererscheinung beim erneuten Verzinken verstärkt auf. Dies könnte auf ausgewalzte oder gezogene Seigerungen zurückzuführen sein, eine bei unberuhigten Stählen häufig auftretende Entmischungerscheinung im gegossenen Stahlblock.

Schließlich könnten Fremdeinschlüsse in der Stahloberfläche für eine fehlerhafte Feuerverzinkung maßgebend sein (Schlackeneinschlüsse). Auch andere, die Diffusion Eisen-Zink örtlich beeinflussende Faktoren (Texturen, Versetzungen und Kaltverformungen) wären hier zu nennen. Die im folgenden geschilderten Untersuchungen dienen dem Erforschen der für die Fehlererscheinungen beim Feuerverzinken maßgebenden Ursachen. Auch negative Ergebnisse dienen dabei der Information, indem sie den Kreis der möglichen Parameter einengen.

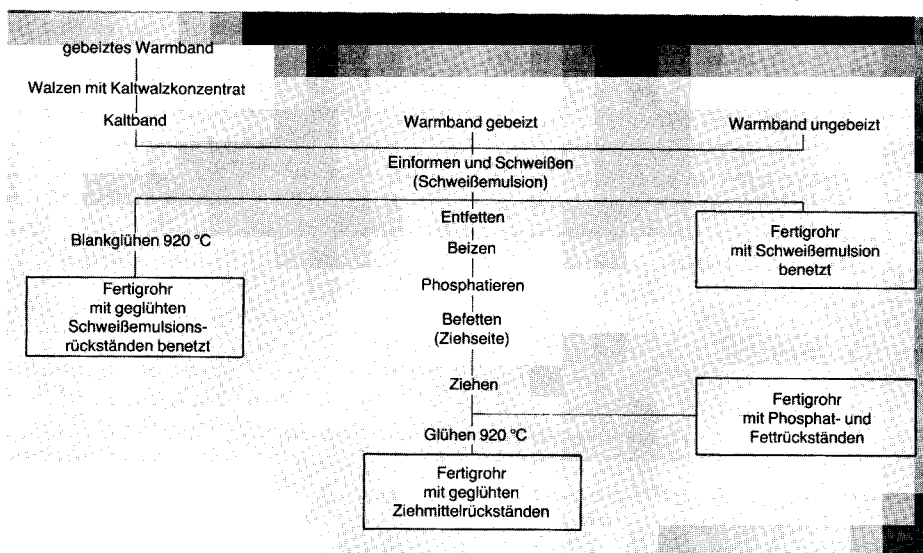
### Geschweißte und kaltgezogene Rohre nach DIN 2393

Aus der laufenden Produktion hat man Rohrab schnitte von je 1 m Länge in vier unterschiedlichen Behandlungszuständen entnommen und daraus je 20 Rohrab schnitte von 50 mm Länge hergestellt. Die Vorrohre der Abmessung 58 x 2 mm wurden aus ungebeiztem Warmband gefertigt, normalisierend geglüht, wie in Tafel 1 angegeben behandelt und in einem Zug auf das Maß 50 x 1,5 mm gezogen. Die Richtanalyse ist in Tafel 2 angegeben.

Tafel 1: Versuche an kaltgezogenen Rohren

Proben- zahl	Kenn- zeichnung	ent- fettet	blank- geglüht	Phosphatie- rung	Zieh- seife	Dicke der Zinkschicht in µm	
						1	2
10	blau	nein	ja	Bonder 183/1	a	37,9	5,5
10	blau	ja	ja	Bonder 183/1	a	37,2	5,3
10	rot	nein	nein	Bonder 183/1	a	52,5	3,32
10	rot	ja	nein	Bonder 183/1	a	52,9	4,28
10	gelb	nein	ja	Bonder 183/1	b	39,11	6,4
10	gelb	ja	ja	Bonder 183/1	b	39,8	5,4
10	grün	nein	nein	Bonder 183/1	b	63,7	3,2
10	grün	ja	nein	Bonder 183/1	b	53,4	4,3

1 Mittelwert, 2 Streuung



### Bild 1: Herstellung von Rohren

### Tafel 3: Vorbehandlung der Proben

Serie 1: Walzhaut Probe Nr.										Serie 2: gebeizt Probe Nr.										Serie 3: kaltgewalzt Probe Nr.										Blechproben 160 x 30 mm / s 2 mm Vorbehandlung
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29		
																													Beizen	
	x				x				x				x				x												Kaltwalzkonzentrat 5%	
		x				x				x				x				x											Schweißemulsion MI 5%	
			x				x				x				x				x										Schweißemulsion K4 5%	
				x				x				x				x				x									Schweißemulsion gebraucht	
					x	x	x	x													x					x			Ziehseife b, 14%	
									x	x	x	x										x					x		Ziehseife b, gebraucht	
												x	x	x	x	x							x					x	Ziehseife a, 20%	
																	x	x	x	x				x				x	Ziehseife a, gebraucht	
x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x									Walzen auf 1,5 mm	
x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x									Beizen HCl 7%	
x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x									Verzinken 1 min. 450°C	
																						x	x	x	x	x	x	x	Blankglühen 920°C	
																						x	x	x	x				Beizen HCl 7%	
																						x	x	x	x	x	x	x	Verzinken 1 min 450°C	

Von jedem Behandlungszustand hat man zehn Proben gebeizt, gelaugt und anschließend feuerverzinkt und weitere zehn Proben zusätzlich vor dem Beizen in Trichloräthylen entfettet.

Alle 80 Proben ließen sich fehlerfrei verzinken. Die Oberfläche der Zinkschicht erschien blumig mit mehr oder weniger großen Zinkkristallen. An den Meßwerten der Dicke der Zinkschicht fällt auf, daß die nichtgeglühten Proben unabhängig von den beiden verwendeten Ziehseifen gegenüber geglühten Proben eine rund 40% größere Schichtdicke aufweisen (Tafel 1). Außerdem zeigen die Proben der Kennzeichnung grün (Tafel 1) im nicht entfetteten Zustand eine etwa 20% größere Schichtdicke als die vor dem Beizen entfetteten Proben.

## Oberflächenzustand günstiger bei nichtgeglühten Rohren

Es ist zu vermuten, daß bei den nichtgeglühten Rohren vom Kaltziehen her ein für die Diffusion Eisen-Zink günstigerer Ober-

flächenzustand vorliegt als bei den normalisierend geglühten Rohren. Ein Entfetten könnte bei der Serie „grün“ (Tafel 1) einen Teil aktiver Rückstände beseitigt haben, so daß sich gegenüber den nicht entfetteten Proben eine geringfügige Abnahme der Schichtdicke ergab.

Insgesamt jedoch erbrachten die Versuche mit den unterschiedlich behandelten Rohrabschnitten keinen eindeutigen Hinweis auf das Entstehen rauher Zinkschichten. Auch erheblich längere Tauchzeiten im Zinkbad bis zu 8 min ergaben zwar größere Schichtdicken, jedoch nie das aus der Praxis bekannte Bild einer rauhen Verzinkung mit einer mehr als 200 µm dicken Zinkschicht.

### *Einflüsse von Kaltwalzkonzentrat, Schweißemulsion und Ziehseife*

Weil an den Rohrabschnitten keine gravierenden Einflüsse der Oberflächenbehandlung auf die Ausbildung der Zinkschicht deutlich wurden, sollte in einer weiteren Versuchsreihe die Wirkung der einzelnen

### Tafel 2: Richtanalyse der Rohre und des Zinkbades

<b>Werkstoffzusammensetzung der Rohre</b>	<b>Gewichtsprozent</b>
<b>Kohlenstoff</b>	<b>0,08 ... 0,12</b>
<b>Silicium</b>	<b>0,02</b>
<b>Mangan</b>	<b>0,30 – 0,45</b>
<b>Phosphor maximal</b>	<b>0,035</b>
<b>Schwefel maximal</b>	<b>0,030</b>
<b>Aluminium</b>	<b>0,035 ... 0,08</b>
<b>Zusammensetzung des Zinkbades</b>	<b>Gewichtsprozent</b>
<b>Blei</b>	<b>1,71</b>
<b>Eisen</b>	<b>0,60</b>
<b>Cadmium</b>	<b>0,06</b>
<b>Kupfer</b>	<b>0,008</b>
<b>Zinn</b>	<b>–</b>
<b>Aluminium</b>	<b>0,02</b>

**Tafel 4: Streifenziehversuche mit gebelztem Warmband 40 x 3 mm, URoSt 2**

Probe Nr.	Druckkraft in kN	Zugkraft in kN	Behandlung
1.1	41,5	35	Schweißemul-sion MI 5%
1.2	41,5	43,2	
1.3	41,5	34,6	
2.1	41,5	44,8	Schweißemul-sion K4 5%
2.2	41,5	37,5	
2.3	41,5	34,1	
3.1	41,5	32,1	Ziehseife b 14%
3.2	41,5	32,7	
3.3	41,5	32,1	
4.1	41,5	27,5	Ziehseife a 30 g
4.2	41,5	26,2	
4.3	41,5	24,8	
5.1	41,5	34,5	Walz-konzentrat
5.2	41,5	34,5	
5.3	41,5	29,5	

Schmierstoffe bei reichlichem Anwenden und Einarbeiten in die Blechoberfläche systematisch näher untersucht werden. Zu diesem Zweck hat man dem Herstellungsprozeß der Rohre entsprechend an einem Werkstoff gleicher Stahlgüte (Tafel 2) die Oberflächenbehandlungen einzeln und teilweise aufsummiert und mit anschließendem Feuerverzinken ausgeführt (Bild 1).

Als Versuchswerkstoff stand 2 mm dickes Warmband in den drei Oberflächengüten „Walzhaut“, „gebeizt“ und „kaltgewalzt“ zur Verfügung. Ein dem Ziehvorgang beim Rohrherstellen vollkommen gleichwertiger Ablauf war im Rahmen dieser Laboruntersuchung nicht möglich. Deshalb wurden die beim Ziehvorgang angewendeten Hilfsmittel sinngemäß bei einem Kaltwalzvorgang angewandt. Dazu diente ein Laborwalzwerk mit 100 mm Walzendurchmesser, das die 2 mm dicken Bleche nach sattem Auftrag der in Tafel 3 aufgeführten Hilfsmittel auf 1,5 mm Dicke herunterwalzte.

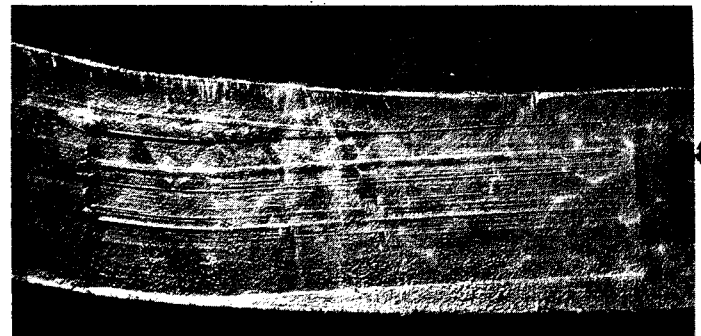
**Tafel 5: Streifenziehversuche, erste und zweite (ab 6.1) Versuchsreihe**

Probe Nr.	Schweißemulsion		Zieh fett		Walzkonzentrat K 98	ge-beizt	Verzinken Tauchzeit in min	Schichtdicke mittel in $\mu\text{m}$
	MI	K4	b	a				
1.1	x					—	2	126
1.2	x					x	2	116
1.3	x					x	8	142
2.1		x				—	2	134
2.2		x				x	2	115
2.3		x				x	8	178
3.1			x			—	2	129
3.2			x			x	2	115
3.3			x			x	8	172
4.1				x		—	2	137
4.2				x		x	2	119
4.3				x		x	8	152
5.1					x	—	2	132
5.2					x	x	2	125
5.3					x	x	8	155
6.1			x			x	2	127
6.2			x			x	2	136
6.3			x			x	2	121
7.1			x			x	15	233
7.2			x			x	15	215
7.3			x			x	15	209

**Tafel 6: Streifenzieh-Versuche mit Zieh fett b, 14%ig, dritte Versuchsreihe**

Probe Nr.	ent-fettet	ge-beizt	Verzinken Tauchzeit in min	Schichtdicke* in $\mu\text{m}$	Gemittelte Rauhtiefe $R_z$ in $\mu\text{m}$		
					unbe-handelt	ge-zogen	ver-zinkt
1		x	20	209	10,7	5,2	14,2
2	x	x	20	286	14,1	6,0	> 25
3		x	20	218	7,2	5,0	24,3
4		x	20	252	10,7	5,3	16,3
5	x	x	20	275	8,5	5,1	21,7
6		x	30	303	11,7	4,4	> 25
7		x	30	257	11,1	3,1	15,2
8	x	x	20	286	9,7	4,6	16,5
9	x		30	295	10,8	4,4	21,8

\* Mittelwert aus zehn Einzelmessungen



**Bild 2: Eindruckstelle mit deutlichen Längsriefen, Tauchzeit 20 min**

Alle diese Blechstreifen zeigten nach dem Behandeln entsprechend Tafel 3 eine glatte, glänzende und blumige Zinkschicht ohne erkennbare Fehlererscheinungen. Rein äußerlich war ein Einfluß einer bestimmten Vorbehandlung nicht erkennbar. Eine Schichtdickenmessung an acht Stellen jeder Probe und ein sorgfältiges Auswerten hinsichtlich der Extremwerte unter Bezugnahme auf die Vorbehandlungen entsprechend Tafel 3 ergab keine eindeutigen Tendenzen.

#### Verzinkungsverhalten

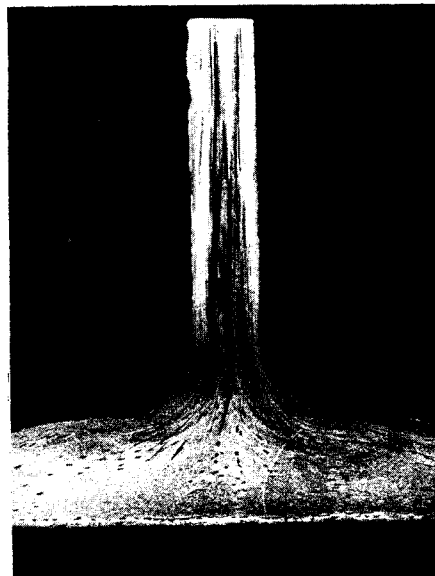
##### von plastisch verformten Blechstreifen

Nachdem Kaltwalzversuche mit den unterschiedlichen Zieh fetten und Schweißemulsionen, wie sie beim Rohrerstellen gebräuchlich sind, beim anschließenden Feuerverzinken keine Fehlererscheinungen in der Ausbildung der Zinkschicht hervorriefen, hat man Blechstreifen aus dem gleichen Rohrwerkstoff (Analyse in Tafel 2) in einer Streifenziehvorrichtung plastisch verformt und anschließend feuerverzinkt. Dieses Verfahren hat gegenüber dem Kaltwalzen mit der Druckbeanspruchung der rotierenden Walzen den Vorteil, den Verformungsverhältnissen beim Kaltziehen von Rohren und Profilen besser zu entsprechen.

#### Unterschiedliche

##### Querschnittsabnahmen

In der Streifenziehvorrichtung wird ein Blechstreifen zwischen zwei kreisrunden Backen, die senkrecht zur Blechoberfläche



**Bild 3: Phosphorseigerungen (dunkel) an einem Profil I 180 DIN 1025**

stehende Druckkräfte ausüben, mit Hilfe einer Zerreißmaschine durchgezogen. Auf diese Weise lassen sich in Abhängigkeit von der Normalkraft und dem Streifenwerkstoff unterschiedliche Querschnittsreduktionen mittels einer plastischen Kaltverformung erreichen. Die ausgeführten Behandlungen sowie die Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten quer zur Zieh einrichtung sind in den Tafeln 4 bis 7 aufgeführt.

Bei den Proben mit 8 min Tauchzeit im Zinkbad hatten sich Andeutungen einer Längsriefigkeit gezeigt. Deshalb hat man in einer zweiten Versuchsreihe unter einheitlicher Anwendung eines Zieh fettes die Tauchzeit auf 15 min erhöht. Die Ergebnisse sind in Tafel 5 als Probenserie 6 und 7 aufgeführt.

Eine weitere Versuchsreihe bei extrem langen Tauchzeiten von 20 und 30 min im Zinkbad und Messen der Oberflächenrau-

**Tafel 7: Streifenzieh-Versuche mit Zieh fett b, 14%ig, dritte Versuchsreihe, Tastweg 10 mm**

Probe Nr.	maximale Rauhtiefe in $\mu\text{m}$			arithmetischer Mittenrauhwert in $\mu\text{m}$			Rauhtiefe, mittel $R_z$ in $\mu\text{m}$		
	Anliefe-rung	ge-zogen	ver-zinkt	Anliefe-rung	ge-zogen	ver-zinkt	Anliefe-rung	ge-zogen	ver-zinkt
1	15,2	10,1	> 25	1,85	1,05	3,70	10,7	5,2	14,2
2	> 25	9,5	> 25	2,51	1,00	7,30	14,1	6,0	> 25
3	10,0	6,2	> 25	1,25	0,75	5,70	7,2	5,0	24,3
4	14,8	9,0	> 25	1,85	0,85	4,29	10,7	5,3	16,3
5	11,0	6,1	> 25	1,55	0,68	5,40	8,5	5,1	2,7
6	22,5	5,8	> 25	2,05	0,68	7,50	11,7	4,4	> 25
7	20,0	4,3	22,0	1,79	0,42	3,40	11,1	3,1	15,2
8	13,8	6,1	> 25	1,51	0,60	3,95	9,7	4,6	16,5
9	14,8	6,4	> 25	1,85	0,55	5,40	10,8	4,4	21,8

higkeit quer zur Ziehrichtung ergab im Bereich der Ziehspur eine in Ziehrichtung riefige Zinkoberfläche (Bild 2). Beizt man die Zinkschicht teilweise ab, so läßt sich unter dem Stereo-Mikroskop die identische Riefigkeit wie in der Zinkschicht mit wesentlich geringerer Profilhöhe (Tafel 6 und 7) wiederfinden.

Es liegt nahe, daß es bei dem vorliegenden Rohrwerkstoff mit 0,02% Silizium einer erheblichen Tauchzeit bedarf, um die beim Ziehen erzeugten Riefen in der Zinkschicht verstärkt abzubilden. Stähle mit kritischen Si-Gehalten dürften diese Erscheinung bei wesentlich kürzeren Tauchzeiten hervorbringen.

### Kein Einfluß auf die Schichtdicke erkennbar

Ein Einfluß der verwendeten Schweiß- und Ziehhilfsmittel auf die Dicke der Zinkschicht ist auch hier nicht zu erkennen (Tafel 5 und 6). Auch die im Bereich der gemittelten Rauhtiefe  $R_z$  vorhandene geringe Schwankung der Werte an der gezogenen Oberfläche läßt keinen Einfluß auf die Schichtdicke ablesen (Tafel 6). Die metallographische Untersuchung der riefigen Proben aus den Streifenzieh-Versuchen zeigt eine starke hügelige Ausbildung der  $\zeta$ -Schicht mit mehr oder weniger starker Auffüllung der „Täler“ mit Reinzink. Auffallend ist im Gegensatz zu Si-kritischen Proben, daß hier die  $\delta_1$ -Schicht an den Riefen nicht abnimmt.

### Einfluß von Phosphorseigerungen und Schwefelseigerungen

Weil zunächst nicht auszuschließen war, daß Fehler wie rauhe und dicke Zinküberzüge mit einer gewissen Orientierung in Längsrichtung des Stahl-Profils auf ausgezogene Seigerungen zurückzuführen sind, fanden an einem I-Träger I 180 DIN 1025 aus unruhigem Thomastahl, hergestellt etwa um die Jahrhundertwende, Verzinkungsversuche statt. An der chemischen Analyse fällt auf, daß der Gehalt an Phosphor, Schwefel und Stickstoff, verglichen mit der heutigen Stahlerzeugung, ungewöhnlich hoch ist (Si = 0,009%, P = 0,110%, S = 0,064%; N = 0,019%).

In einer Ätzung nach Oberhofer (Bild 3) erkennt man insbesondere im Steg und am Übergang Steg-Flansch die dunkel erscheinenden Phosphorseigerungen. Im Baumann-Abdruck zeigen die dunkelbraun erscheinenden Stellen die Schwefelseigerungen an. Ein an der Flanschoberfläche des Trägers vollzogenes Ätzen nach Oberhofer zeigt in Längsrichtung verlaufende Phosphorseigerungen. Trotz dieser stark ausgeprägten Seigerungen erschien die Oberfläche der Trägerabschnitte nach dem Verzinken relativ glatt und blumig. Die metallographische Untersuchung zeigt eine riefige Eisen-Zink-Legierungsschicht, die jedoch wegen der einebnenden Wirkung der Reinzinkschicht nach außen nicht sichtbar wird.

### Analyse der Oberflächenfehler feuerverzinkter Bauteile

Beim Untersuchen der Fehlererscheinungen an feuerverzinkten Hohlprofilen in Form von extrem dicken, rauhen und in Profil-Längsrichtung riefigen Zinküberzügen erbrachten Verzinkungsversuche mit Rohrab schnitten von unterschiedlich behandelten geschweißten und blankgezogenen Rohren keine der erwarteten Fehler. Wenn man vor dem Beizen zusätzlich entfettet, ergaben sich bei den nichtgeglühten Rohren um etwa 20% geringere Schichtdicken gegenüber nur gebeizten Rohren. Das läßt auf eine geringfügige Wirksamkeit von Rückständen auf der Rohroberfläche schließen, die bei den nichtgeglühten Rohren beim Beizvorgang nicht oder unvollständig beseitigt, bei zusätzlichem Entfetten jedoch weitgehender beseitigt werden. Versuche mit dem Rohrherstellungsprozeß entsprechenden Oberflächenbehandlungen an 2 mm dicken Blechstreifen gleicher Werkstoffgüte, die jedoch an Stelle eines Ziehvorgangs auf 1,5 mm Dicke kaltgewalzt wurden, ergaben ohne Glühung und mit Schutzgasglühung bei 920°C keine fehlerhaften Zinkschichten. Ein Auswerten der erhaltenen Schichtdicken erbrachte auch hier keinen eindeutigen Hinweis für die Wirksamkeit bestimmter Oberflächenbehandlungen [1].

### Kein wesentlicher Einfluß

In einer weiteren Versuchsserie hat man Schweißzusatzwerkstoffe, Einformmittel und Ziehfette, wie sie beim Rohrherstellen und Kaltziehen üblich sind, mit Hilfe einer

Streifenziehvorrichtung und unter der Ziehtechnik besser angenäherten Verformungsverhältnissen in die Blechoberfläche eingearbeitet. Beim anschließenden Feuerverzinken unter 2 und 8 min Tauchdauer ergab die unterschiedliche Vorbehandlung keinen wesentlichen Einfluß auf die Dicke der Zinkschicht. Die bei 8 min Tauchzeit verzinkten Proben zeigten im Bereich des Ziehstreifens Ansätze einer Längsriefigkeit, die bei 15 und 20 min Tauchdauer erheblich verstärkt erschien und Ähnlichkeit mit in der Praxis auftretenden Fehlern besaß. Noch stärker und bei erheblich kürzeren Tauchzeiten dürfte diese infolge Kaltverformung entstandene Längsriefigkeit bei Stählen mit kritischem Si-Gehalt an Stelle des hier nur 0,02 % Silizium betragenden Legierungsanteils ausfallen. Der Einfluß von Phosphor- und Schwefelseigerungen kann insbesondere zusammen mit kritischen Si-Gehalten zu einer örtlich verstärkten, eventuell riefigen Zinkschicht führen [1].

### Untersuchung von Fehlererscheinungen aus der Verzinkungspraxis

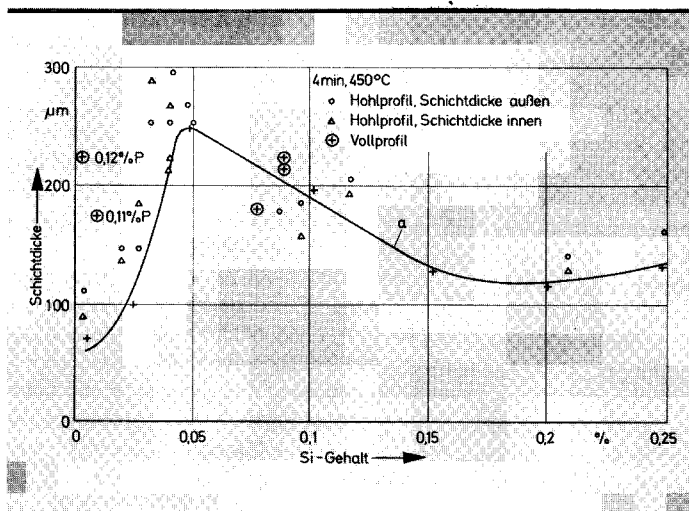
Bei den verzinkten Teilen handelt es sich um Rohre, Hohlprofile, gezogene Vollprofile und Walzbleche, die eine außergewöhnlich dicke Zinkauflage haben. Diese Zinkschicht erscheint jedoch nicht einheitlich glatt, sondern in Längsrichtung durchgehend oder unterbrochen riefig, pickelartig oder rauh. Die Abmessungen, Si- und P-Gehalte sowie die Schichtdickenwerte sind in Tafel 8 aufgeführt.

Trägt man die Schichtdicken-Mittelwerte

Tafel 8: Verzinkte Teile mit Fehlererscheinungen, zweite Verzinkung (450°C, 4 min)

Probe Nr.	Gegenstand	Maße in mm	P in %	Si in %	P+Si in %	Schichtdicke Mittelwert in $\mu$ m	
						innen	außen
1*	Rohr	50 $\varnothing$ x 3,5	0,036	0,117	0,153	208	260
2		26 $\varnothing$ x 4	0,036	0,25	0,286		166
3		30 $\varnothing$ x 1,5	0,050	0,027	0,077	144	184
4		58 $\varnothing$ x 2	0,035	0,020	0,055	146	136
5		43 $\varnothing$ x 1,5	0,044	0,042	0,086	298	266
6		52 $\varnothing$ x 4,5	0,034	0,096	0,130	188	158
7		33 $\varnothing$ x 2	0,029	0,042	0,071	258	222
8		60 $\varnothing$ x 3	0,034	0,21	0,244	146	136
9*	Hohlprofil	40 x 20 x 3	0,027	0,049	0,076		270
10		20 x 15 x 2					
11		35 x 20 x 2					
2*		15 x 15 x 1,5	0,035	0,053	0,088		272
13*		30 x 30 x 3	0,022	0,087	0,109		180
14		35 x 20 x 2,5	0,030	0,042	0,072	268	214
15		80 x 40 x 2,5	0,042	0,032	0,074	256	292
16		90 x 50 x 2,5	0,043	0,003	0,046	110	89
17*	Vollprofil	30 x 15	0,049	0,076	0,125		180
18*		18 x 18	0,046	0,088	0,134		220
19	Vollprofil (L-Eisen)	50 x 50 x 7	0,031	0,090	0,121		224
20	Vollprofil (I-Eisen)	10 x 80	0,110	0,009	0,119		176
21	Blech (Mülltür)	3	0,120	0,004	0,114		226

\* Mehrfach verzinkte Teile



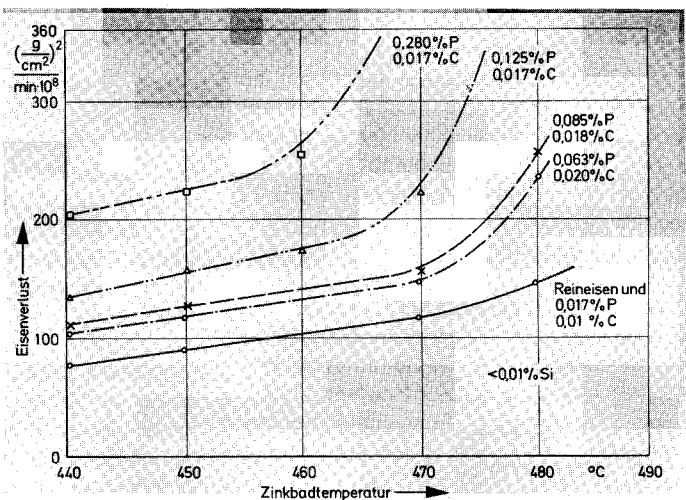
**Bild 4: Schichtdicke in Abhängigkeit vom Silizium-Gehalt**  
a nach Horstmann [7]

aus Tafel 8 über dem zugehörigen Silizium-Gehalt auf, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der von D. Horstmann [7] angegebenen Beziehung zwischen Schichtdicke und Si-Gehalt des Grundwerkstoffs. Lediglich die beiden Proben 20 und 21 mit dem extrem hohen Phosphorgehalt von 0,110 und 0,120% weichen von dieser Beziehung auffallend ab (Bild 6). Der Siliziumgehalt und der Phosphorgehalt wurde auch bei sehr kleinen Gehalten auf drei Stellen hinter dem Komma bestimmt.

#### Kritischer Si-Wert weiterhin gültig

Die von G. Hänsel [3] geäußerte Vermutung, daß sich der kritische Wert des Si-Gehaltes von 0,03% nach Sandelin oder Horstmann bei entsprechenden Phosphorgehalten zu niedrigeren Werten verschiebt, hat sich bei den vorliegenden Untersuchungen nicht bestätigt, obwohl hier sowohl warmgewalzte als auch glattgezogene Profile mit P-Gehalten über 0,015% vorlagen. Für die in der Praxis üblichen Oberflächenrauigkeiten dürften die bisherigen kritischen Si-Werte nach den in Bild 6 wiedergegebenen Versuchsergebnissen auch weiterhin maßgebend sein.

Trägt man, einem Vorschlag von G. Hänsel folgend, die Schichtdicken über der Summe P + Si-Gehalt auf, so ergibt sich bei den vorliegenden Versuchen kein deutlicher Zusammenhang. Wenn man den Einfluß des Phosphorgehaltes auf den Eisenverlust nach Zahlenangaben von D. Horstmann [4] bei Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt aufrägt (Bild 7), so erkennt man für Si < 0,01% nur bei extrem hohen P-Gehalten (> 0,12%) bei praxisnahen Zinkbadtemperaturen zwischen 450 und 460°C einen nennenswerten Einfluß des Phosphors auf den Eisenverlust und damit in etwa proportional auf die Schichtdicke. Es erscheint deshalb wenig wahrscheinlich, daß ein Si-Gehalt von 0,02 bis 0,04% diesen Einfluß des Phosphors bei üblichen Gehalten von 0,015 bis 0,050% P wesentlich ändert. Genaue Auskunft können je-



**Bild 5: Der Einfluß des Phosphorgehaltes auf den Eisenverlust [4]**



**Bild 6: Stahlrohr 50 Ø x 3,5 DIN 2391-St 45 mit fehlerhaft verzinkter Oberfläche bei einwandfreier Innenfläche**

doch nur Versuche mit Änderung beider Parameter Si und P im Bereich der kritischen Gehalte geben.

#### Beschreibung der Fehlererscheinungen

An einem Stahlrohr 50 x 3,5 DIN 2391-St 45 (Probe 1, Tafel 8) fallen die unregelmäßig verteilten reliefartigen Erhöhungen bis zu 300 µm an der Zinkschicht der Außenseite auf (Bild 6). Die Innenseite ist glatt und von gleicher Schichtdicke wie die tiefliegenden Stellen der Außenseite (100 µm). Nach vorsichtigem Abbeizen unter Zusatz von Sparbeize erschien die Oberfläche fleckig mit hellen und dunklen Stellen in praktisch gleicher Anordnung wie die Erhöhungen der Zinkschicht, aber mit schwer meßbaren Höhenunterschieden von etwa 10 µm des Reliefs.

Ein metallographischer Schliff mit Betrachtung in Rohrlängsrichtung ergab an den charakteristischen Verdickungsstellen (Riefen) immer wieder den gleichen gestörten Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten (Bild 7), wie er auch im Gebiet des verstärkten Angriffs um 500°C oder bei entsprechenden Si-Gehalten des Grundwerkstoffs bei üblichen Zinkbadtemperaturen zu beobachten ist. Die festzusammenhängende, diffusionshemmende  $\delta_1$ -Schicht verschwindet, so daß flüssiges Zink unmittelbar mit der Oberfläche reagiert

und die sich bildenden kleinen und großen  $\zeta$ -Kristalle blumenkohlartig aufwachsen. Zwischen zwei an den Seiten sich berührenden derartigen Gebilden entstehen regelrechte „Fließnähte“, oft unter Einschluß von Reinzink oder größeren Hohlstellen (Bild 7). Diese Erscheinung hat große Ähnlichkeit mit der von F. Götzl beschriebenen „Bartbildung“ (Bild 8).

#### Fehlerursache

##### ist eine schwefelhaltige Substanz

Bei energiedispersiver Untersuchung der erhabenen Stellen unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) ergibt sich eine deutliche Spitze bei Schwefel, Chlor und in geringem Maß bei Kalium. In der Matrix zeigt sich eine kaum herausragende Spitze für Schwefel und etwas stärker für Chlor. Für die reliefartigen Fehlererscheinungen dürfte hier eine schwefelhaltige Substanz verantwortlich sein, weil die Spitze für Chlor vom Beizen mit Salzsäure herrührt. Der Versuch, die Zinkschicht an der Außenseite und an der Innenseite des Rohres getrennt chemisch zu analysieren, ergab keine deutlichen Hinweise für in der Außenschicht stärker oder zusätzlich vorhandene Elemente.

An einem Rechteckhohlprofil 40 x 20 x 3 St 45 (Probe 9, Tafel 8), hergestellt aus geschweißtem Rohr, fällt die stark profilierte Zinkoberfläche und die im abgebeizten Teil auf der Stahloberfläche ebenfalls wiederzufindende Profilierung gleicher Art mit wesentlich geringerer Überhöhung auf (Bild 9). Die im gebeizten Teil hell erscheinenden pockenartigen Gebilde sind gegenüber der dunklen Grundfläche erhöht. Im Rasterelektronenmikroskop sind bei unterschiedlicher Vergrößerung Stellen mit dem Charakter von kleinen, blättchenförmigen Rosetten zu erkennen. Eine energiedispersive Untersuchung dieser Stellen erbrachte eine deutliche Spitze bei Schwefel und Chlor und in der Matrix Chlor und ganz wenig Schwefel ähnlich dem am Anfang aufgeführten Rohr.

Vollprofil 18/18 mm (Probe 18 Tafel 8):

Von dem in Längsrichtung infolge vertiefter Stellen riefigen Profil zeigt der oberflächennahe Längsschliff (Bild 10) Schlackenzeilen als konformes Abbild der vertieften Längsriefen in der entsprechend dem Si-Gehalt dicken Zinkschicht. Bei hundertfacher Vergrößerung des Randbereiches erkennt man in Schlackennester eingedrungenes Zink. Bei der energiedispersiven Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop zeigte sich an einzelnen Stellen, ähnlich wie bei den Hohlprofilen, eine Anreicherung an Schwefel. Es dürfte sich also vorwiegend um sulfidische Schlackeneinschlüsse, weil kein Mangan gefunden wurde, um Eisensulfid-Schlacke mit einzelnen Silikateinschlüssen handeln.

### Hoher Phosphorgehalt

Blech,  $s = 3$  mm (Mülltüre, Probe 21, Tafel 8): Die Zinkschicht dieser Blechabschnitte erscheint stellenweise rau, stellenweise in Längsrichtung infolge flacher, auslaufender Riefen verdickt. Ein Längsschliff der oberflächennahen Zone zeigt stark zeiliges Ferritgefüge, das in ebenfalls zeiliger Anordnung von Schlacken durchsetzt ist (Bild 11). Die Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop läßt bei 200facher Vergrößerung eine zeilig-poröse Oberflächenstruktur (Bild 12) erkennen. Nach diesen Untersuchungsergebnissen ist die dicke Zinkschicht dem hohen Phosphorgehalt (0,120%) und der zeilig-porösen Oberflächenstruktur zuzuschreiben. Die flache Riefen verursachende zeilige Anordnung von mit Schlacken durchsetztem Ferrit dürfte auch hier die Diffusion Eisen-Zink beeinträchtigt und örtlich ein geringeres Schichtwachstum verursacht haben. Bei einem Vollprofil 30/15 mm (Probe 17, Tafel 8) ergab sich nach dem Schleifen und Polieren der Oberfläche und nach dem Feuerverzinken in einem kleinen Bereich eine vertiefte Struktur. Die an dieser Stelle gezielt ausgeführte Rasterelektronenmikroskop-Untersuchung der abgebeizten Oberfläche ergab deutlich eine Spitze bei Mangan und mit geringerer Amplitude bei Schwefel. Im Gegensatz dazu zeigte die ungestörte Matrix an diesen Stellen keine Spitzen. Hier handelt es sich offensichtlich um Einschlüsse aus Mangansulfid-Schlacke.

### Mehrfachverzinkung

#### von Teilen mit Fehlererscheinungen

Beim Anfallen fehlerhaft verzinkter Teile versucht der Verzinkungsbetrieb in der Regel, mittels Abbeizen und Neuverzinken den entstandenen Schaden zu beseitigen. Mit einem Teil der verzinkten Profile aus Tafel 8 hat man, ähnlich wie G. Hänsel [3] es veröffentlichte, eine Mehrfachverzinkung vorgenommen, um die Auswirkung der Mehrfachverzinkung auf die Schichtdicke, den Einfluß der Zeit und die Wirksamkeit oberflächennaher Störungen (zum Beispiel Schlackeneinschlüsse) zu studieren.

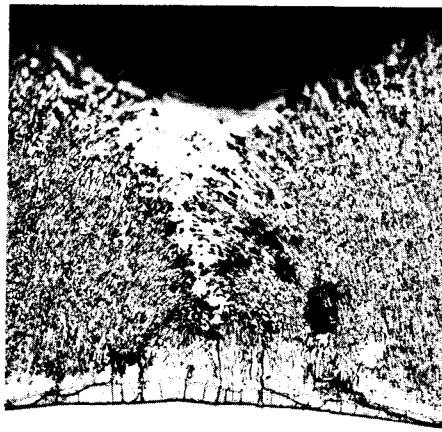


Bild 7: Nahtstelle zwischen zwei riefenartigen Erhöhungen des Zinküberzuges auf dem Stahlrohr gemäß Bild 3

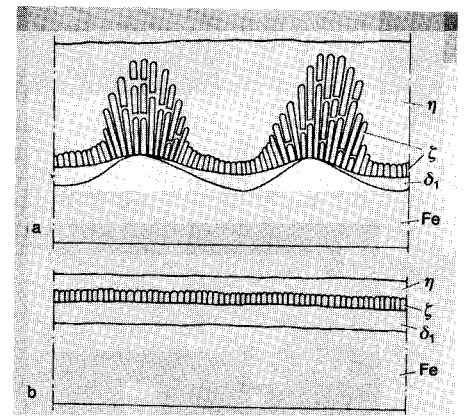


Bild 8: Aufbau des Zinküberzuges und Bartgefüges  
a) Bartgefüge, b) Zinküberzug

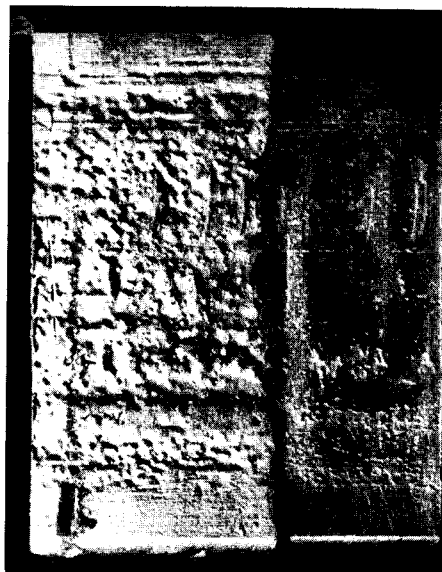


Bild 9: Rechteckhohlprofil 40 x 20 x 3 mit fehlerhaft verzinkter Oberfläche, teilweise abgebeizt

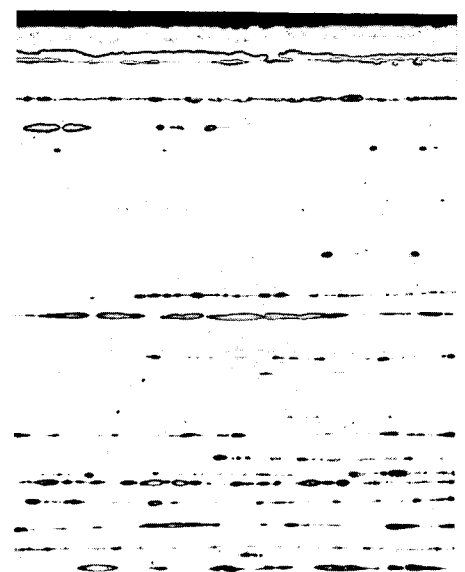


Bild 10: Angeschnittene Schlackenzeilen im oberflächennahen Bereich; Längsschliff

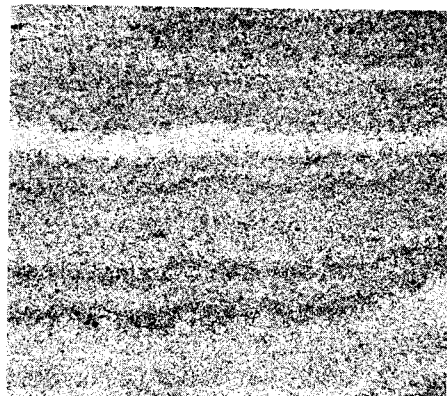


Bild 11: Zeiliges Ferritgefüge, von Schlacken durchsetzt; Flachschiiff

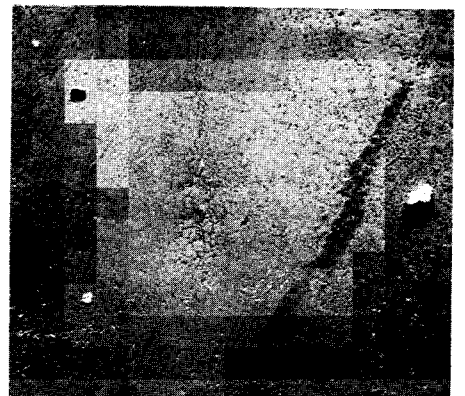
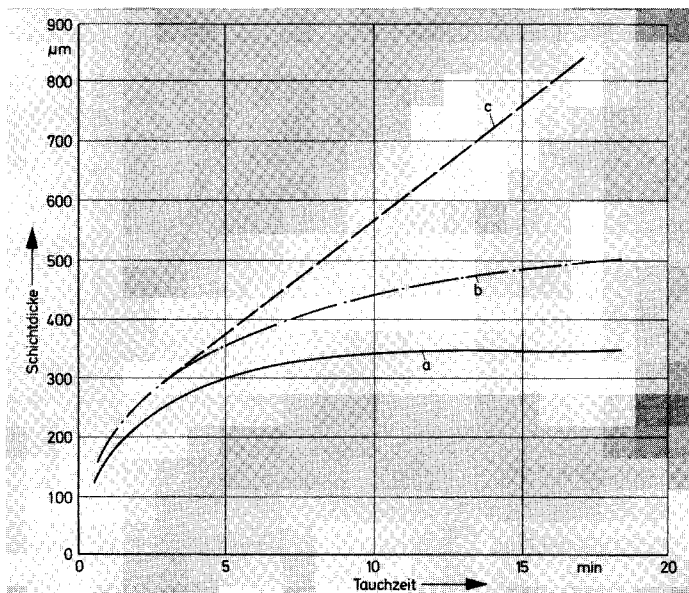


Bild 12: Oberflächenstruktur des Blechabschnitts, Oberfläche gebeizt

### Schichtdickenzunahme bei jedem weiteren Verzinken

Weil die Teile bereits verzinkt vorlagen, ließ sich nur die zweite, dritte und vierte Verzinkung vornehmen. Die Tauchzeit bei der ersten Verzinkung wurde aus den erhaltenen Ergebnissen und gemessenen Ausgangsschichtdicken geschätzt. Zwischen den Verzinkungsvorgängen hat man in 7prozentiger inhibierter Salzsäure gebeizt. Dabei ergab sich bei den Teilen mit Fehlererscheinungen der charakteristische

Verlauf einer Zunahme der Schichtdicke mit jedem erneuten Verzinken abhängig von der Tauchzeit, wie es Bild 13 für das Vollprofil 18 x 18 mm (Probe 18, Tafel 8) wiedergibt. Die vertieften Riefen oder Flächen in der Zinkschicht wandelten ihre Form oder verschwanden nach mehrmaligem Verzinken. Die Auswirkung einer zweiten, dritten und vierten Verzinkung bei unterschiedlicher Tauchzeit auf die Schichtdicke läßt erkennen, daß bei Gegenständen mit kritischem Silizium-Ge-



**Bild 13: Mehrfachverzinkung des Voll-Profils 18 x 18 mm**  
a zweite, b dritte, c vierte Verzinkung



**Bild 14: Infolge Kaltverformung fräseartige Spuren (der anlaufenden Umformrollen) in der Zinkschicht**

halt ein nochmaliges Verzinken erwartungsgemäß bei vergleichbaren Tauchzeiten immer wieder große (in der Regel größere) Schichtdicken erbringen wird. Eine verminderte Tauchzeit im Rahmen der von U. Heubner und F. Nilmen [5] aufgezeigten Grenzen kann hier Abhilfe schaffen. Nach Untersuchungen von F. Petter [6] ist mit dem Strahlen der Oberfläche allenfalls beim Verwenden von Feinkorund in einem begrenzten Bereich um 0,08% Si im Grundwerkstoff eine verringerte Schichtdicke erreichbar. Eine ähnliche Wirkung fand G. Hänsel [3] im Bereich bis maximal etwa 0,15% Si-Gehalt. Hinsicht-

lich der Wirkung einer Kaltverformung des Grundwerkstoffes auf die Ausbildung der Zinkschicht können Werkstoffe mit kritischem Legierungs-Gehalt die kaltverformten Stellen verstärkt in der Zinkschicht abbilden. Als Beispiel sei das fräseartige Muster einer Biegerolle an einem verformten Blech angegeben (Bild 14).

#### Schrifttum

- [1] Nieth, F.: Ursachen fehlerhafter Überzüge beim Feuerverzinken. Bänder Bleche Rohre 23 (1982) 2, S. 37-40
- [2] Böttcher, H. J.: 11. Internationale Verzinkertagung. Industrie-Anzeiger 99 (1977) 24, S. 429-431.
- [3] Hänsel, G.: Zur Ursache von extrem dicken und ungleichmäßigen Schichtdicken bei der Feuerverzinkung. Metall 34 (1980) 9, S. 826-833.
- [4] Horstmann, D.: Der Eisenangriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf schwefel- und phosphorhaltiges Eisen. Archiv Eisenhüttenwesen 1955, S. 577-581.
- [5] Heubner, U. und F. Nilmen: Die Feuerverzinkung siliziumhaltiger Stähle in niedrig aluminiumlegiertem Zink. Metall 33 (1979), S. 955-960.
- [6] Petter, F.: Entwicklung und Technologie der Feuerverzinkung beruhigter siliziumhaltiger Stähle. Bericht Nr. 3, Metallgesellschaft, Metall-Laboratorium, März 1976.
- [7] Horstmann, D.: Draht 30 (1979), S. 248.