
GEMEINSCHAFTSAUSSCHUSS
VERZINKEN E.V.



Dr.-Ing. Franz Nieth

Klärung der Ursachen von Unregelmäßigkeiten bei Feuerverzinkungsüberzügen

Bericht Nr. 116 des Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V.

Sonderdruck aus der Fachzeitschrift
BLECH ROHRE PROFILE 37 (1990) 3, Seiten 159 – 163
und BLECH ROHRE PROFILE 37 (1990) 4, Seiten 235 – 240

Die Untersuchungen wurden von der Arbeitsgemeinschaft
Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AIF) gefördert.

Klärung der Ursachen von Unregelmäßigkeiten bei Feuerverzinkungsüberzügen

Dr. Ing. Franz Nieth

1 Einleitung

Wegen seines gegenüber Eisen niedrigeren Potentials und der passivierenden Wirkung der unter dem Einfluß der Atmosphäre sich auf der Oberfläche bildenden Zinkkarbonate hat sich die Feuerverzinkung als wirksamer und wirtschaftlicher Korrosionsschutz von Stahl sehr gut bewährt. In zunehmendem Maße werden tragende Konstruktionen wie Freileitungsmaste, Krananlagen, Brücken, Fahrzeugrahmen usw. feuerverzinkt. Etwa 30 % der Gesamtproduktion an Zink in der Bundesrepublik werden für Zwecke der Feuerverzinkung eingesetzt. Damit ist die Feuerverzinkung das am häufigsten angewendete metallische Rostschutzverfahren.

In der Praxis der Feuerverzinkung treten immer wieder Unregelmäßigkeiten in der Qualität der Zinküberzüge auf. Auch eine sehr sorgfältige Durchführung der Einzelschritte des für die Verzinkung optimalen Verfahrensablaufs bringt in vielen Fällen keine Abhilfe.

Die meisten Probleme treten bei Bauteilen auf, die im Zuge ihrer Fertigung kaltverformt werden, wie zum Beispiel Rohre, Hohlprofile, Schrauben und Muttern. Die typischen Fehler sind hier:

- unregelmäßige Verdickungen,
- Riefen in Ziehrichtung,
- Abplatzungen [2] und
- extreme Schichtstärken.

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. Dadurch werden aufwendige Nacharbeiten oder bei entsprechendem Umfang Neuverzinkungen erforderlich, was nicht nur einen sehr hohen Kostenaufwand, sondern auch eine ökologisch nicht unbedenkliche Belastung darstellt. Die feuerverzinkten Bauteile müssen in einem Salzsäurebad abgebeizt werden, wobei für zinkhaltige Altsäuren die Entsorgungsmöglichkeiten rar und sehr teuer sind.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse der Erforschung der Ursachen der feh-

lerhaften Zinküberzüge kann man nur als Teilaspekt der Problematik ansehen. Die Forschungsarbeit soll deshalb dazu dienen, weitere potentielle Ursachen für die Fehlerscheinungen herauszuarbeiten, diese auf die wichtigsten einzugrenzen und eventuell Möglichkeiten zu ihrer Vermeidung aufzuzeigen.

2 Stand der bisherigen Forschung

Zum Ablauf der Eisen-Zink-Reaktionen bei der Ausbildung der Zinküberzüge in Abhängigkeit von den werkstoff- und verzinkungsbedingten Parametern liegen vielfältige Untersuchungsergebnisse und Erkenntnisse vor [3 bis 19 und 23]. Auch zur Haftfestigkeit des Zinküberzuges [20, 29, 23, 24] sowie zu Störungen bei der Überzugsbildung [12 bis 19, 22, 23] liegen Informationen vor. Die hier wiedergegebenen Erkenntnisse reichen jedoch nicht zur Ergründung der Ursache für die Fehlerscheinungen.

Die kaltgezogenen Profile, die überwiegend die angesprochenen Fehlerscheinungen aufweisen, lassen vermuten, daß ein Einfluß der bei der Herstellung verwendeten Umformschmiermittel gegeben ist, wenn diese bei der Oberflächenvorbereitung vor der Verzinkung unvollständig entfernt wurden. Tastversuche erbrachten beispielsweise auf einer Probe aus kaltgezogenem Stahlrohr

- nach dem Entfetten noch 200 mg/m² Phosphat
 - nach dem Beizen in verdünnter Salzsäure 150 mg/m² Phosphat
 - nach dem Verzinken und Abbeizen der Zinkschicht 80 mg/m² Phosphat
- In einem Fall von Abplatzungen wurde eine sehr starke τ -Phase festgestellt.

Beizt man Teile aus einer als «empfindlich» erkannten Charge und läßt diese säurenaß einige Tage bewittern, treten die Fehlerscheinungen im Regelfall nicht mehr oder zumindest vermindert auf. Offensichtlich wird hier durch Korrosion die reaktive Grenzphase entfernt.

Da auch die Oberflächentopographie Einfluß auf die Ausbildung des Zinküberzuges hat (sehr glatte Oberflächen führen zu dickeren Überzügen) [16]

und dieser Effekt sich durch die Begleitelemente des Stahls (Silizium und Phosphor) zu verändern scheint [15, 16], muß die Frage der Ursachen vom Topographieeinfluß getrennt betrachtet werden.

Von Bedeutung für das geplante Forschungsvorhaben sind die folgenden bereits vorliegenden Erkenntnisse:

Dr. Nieth:

In einem früheren Untersuchungsprogramm zeigten sich im Bereich gestörter Zinkoberfläche im oberflächennahen Bereich zeilenförmige sulfidische Schlackeneinschlüsse. Die Einflüsse der Si- und P-Gehalte des Stahls zeigten eine uneinheitliche Tendenz, insgesamt wurde der Sandelin-Effekt bestätigt. Beizte man riefige Stellen ab, zeigte die Stahloberfläche im Bereich der Riefen eine optisch erkennbare Schädigung (Dunkelfärbung). Ein Kaltwalzen von Blechstreifen in einer Streifenziehvorrichtung ergab nach dem Verzinken deutlich sichtbare Längsriefen [18, 19]. An einem unverzinkten Rohr, das beim Verzinken Riefen ergab, zeigten Mikro-Härtemessungen am äußeren Rohrumfang erhebliche Differenzen (HV 0,3 = 120–150). Hier könnte eine Kaltverfestigung von Einfluß sein.

Dr. Horstmann:

An einem Rohr, das beim Verzinken riefige Überzüge erbrachte, wurden im Oberflächenbereich deutlich Zonen von Kaltverformung festgestellt.

Hänsel:

Ein Rohrstück, das beim Verzinken riefige Überzüge ergab, wurde in einem Drittel im Urzustand belassen, in einem weiteren Drittel 0,2 mm abgedreht und im letzten Drittel 0,4 mm abgedreht und poliert. Beim Verzinken mit einer Tauchzeit von 8 min ergab das erste Drittel Längsriefen, das zweite Drittel einen einwandfreien Überzug, das dritte polierte Drittel Querriefen in Polierrichtung (Dr. Horstmann konnte das bei eigenen Versuchen nicht bestätigen). [13, 16].

Bei einem Stahl mit 0,015 % Si und 0,015 % P stellte Hänsel fest, daß man nach dem Polieren mit Tonerde extrem dicke Zinküberzüge erhielt (500 µm) [16].

3 Versuchsprogramm

3.1 Allgemeines

Bei der Firma Mannesmann traten bei der Verzinkung von Hohlprofilen wiederholt Schwierigkeiten hinsichtlich der Gleichmäßigkeit und der Haftfestigkeit des Überzugs auf. Als Ursache hierfür wird vermutet:

- örtlich unterschiedliche Kaltverformung beim Ziehvorgang. Hierdurch unterschiedliche Diffusion Eisen-Zink.
- örtlich unterschiedliche Silizium- oder Phosphorverteilung und hierdurch unterschiedliche Reaktion Eisen-Zink.
- Unterschiedliche Oberflächentopographie, die nach dem Verzinken verstärkt abgebildet wird.
- Ziehrestreste und Schmiermittelrückstände, die durch das übliche Reinigen vor dem Verzinken nicht entfernt werden.

Unter Berücksichtigung dieser möglichen Ursachen wurde in Zusammenarbeit mit dem Gemeinschaftsausschuß Verzinken und dem Mannesmann-Forschungsinstitut das folgende Forschungsprogramm erarbeitet, wobei die Firma Mannesmann das Probematerial und die technologische Vorbehandlung der Proben übernahm.

3.2 Versuchsprogramm

3.2.1 Stahlarten

«A»: Stahl Nr. 1, Si-Gehalt unter 0,06 %

«B»: Stahl Nr. 2, Si-Gehalt zwischen 0,15 und 0,25 %

Hinsichtlich des Sandelin-Effektes bewegt sich Stahl «A» im kritischen Bereich, Stahl «B» nicht.

3.2.2 Ausgangsmaterial

«K»: Kaltband (gebeiztes Warmband), das unter Verwendung von Walzöl kaltgewalzt und weichgeglüht (NBK) wurde. «NBK» bedeutet normalgeglüht, blank unter Schutzgas.

«W»: Warmband, mit Schwefelsäure gebeizt.

3.2.3 Fertigungsarten

Die Hohlprofile wurden gefertigt:

I. Nur aus Blechen unter Verwendung von Emulsionen: «BKM» (maschinengefertigt blank)

II. Durch zusätzliches Kaltziehen unter Verwendung von

a) Bonder 185 E

1. Zieh fett G1 oder

2. Zieh fett 309

b) Bonder 185 E

Zieh fett G1 oder Zieh fett 309 und RS 490

Behandlung a) wird für Luppen, Behandlung b) wird für Luppen und Vorrohre angewendet.

3.2.4 Entnahme der Proben im Fertigungsgang

- Band

- 0: «Nullprobe» = Luppe bei Eingang in die Ziehmaschine (mit Ziehmittel versehen).

- fertiges Rohr

- «g»: fertiges Rohr zusätzlich ge glüht (NBK)

3.2.5 Liste der verwendeten Hilfsmittel

a) Emulsionen

für die Fertigung «BKM» und zur Herstellung der Luppen.

- K1/III (H. Stirnberg GmbH, Iserlohn/Letmathe)

mineralölfrei, wassermischbar wahrscheinlich organische Amine/organische Säuren, Puffer und Emulgatoren P-haltig.

- Top-Fluid K 3370 (DIMA-Chemie, Dortmund) Seifenlösung mit EP-Zusatz, P-haltig.

b) Bonder

für die Behandlung der Luppen vor dem Auftrag der Ziehmittel.

- Zieh-Bonder 185 E (Chemetall, Frankfurt) Zinkphosphat-Basis (10 bis 15 % Phosphorsäure).

Tabelle 1. Überblick über die angelieferten Proben (je 3 Stück, 150 mm lang)

Probe Nr.	Art der Probe	Stahlart	gefertigt aus	Vorbehandlung	Abmessungen (mm)		
					D _a mm	D ₁ mm	a mm
1	Hohlprof.	B	Kaltband	I			2
2	Band	B	Kaltband	I			2
3	Rohr	A	Warmband	I	80	75	2,5
4	Rohr «g»	A	Warmband	Ig	80	75	2,5
5	Band	A	Warmband	I			2,5
6	Rohr	A	Warmband	IIa1	47	39	4
7	Rohr	A	Warmband	IIa1«g»	47	39	4
8	Rohr	A	Warmband	IIa1«O»	55	45	5
9	Rohr	A	Kaltband	IIa2	62	60	1
10	Rohr	A	Kaltband	IIa2«g»	62	60	1
11	Rohr	A	Kaltband	IIa2«O»	65	62	1,5
12	Rohr	A	Warmband	IIb	70	60	5
13	Rohr	A	Warmband	IIb«g»	70	60	5
14	Rohr	A	Warmband	II«O»	80	68	6
15*	Rohr	B	Warmband	IIa1	52	45	3,5
16	Rohr	B	Warmband	IIa1«g»	52	45	3,5
17*	Rohr	B	Warmband	IIa1«O»	65	57	4
18	Rohr	B	Warmband	IIa2	52	45	3,5
19*	Rohr	B	Warmband	IIa2«g2	52	45	3,5
20*	Rohr	B	Warmband	IIa2«O»	65	57	4
21*	Rohr	B	Warmband	IIb	52	45	3,5
22*	Rohr	B	Warmband	IIb«g»	52	45	3,5
23*	Rohr	B	Warmband	IIb«O»	65	57	4

Stahlart:

«A» = Si unter 0,06 %

«B» = Si zwischen 0,15 u. 0,25 %

BKM = maschinengefertigt blank

* Diese Proben zeigten nach dem Verzinken Riefen.

Vorbehandlung:

I = nur Emulsion u. BKM

II = zusätzlich Kaltziehen

IIa1 = Bonder 185 E, Zieh fett G1

IIa2 = Bonder 185 E, Zieh fett 309

IIb = wie IIa + RS 490

«g» = normalgeglüht (Schutzgas)

«O» = Nullprobe, Eingang Ziehmaschine

Tabelle 2. Analyse der verwendeten Stähle (Qualität St 35 und St 37)

Probe Nr.	Kohlenstoff %	Silizium %	Mangan %	Aluminium %	Oberfläche PO ₄ (g/m ²)
1	0,077	0,196	0,45	0,035	
2	0,061	0,198	0,45	0,051	
3*	0,096	0,015	0,36	0,040	
4					
5*	0,086	0,015	0,36	0,040	
6*	0,095	0,016	0,39	0,017	
7					
8					2,9
9*	0,096	0,026	0,40	0,038	
10					
11					1,4
12*	0,090	0,053	0,37	0,035	
13					
14					1,1
15					
16					
17	0,074	0,180	0,34	0,035	1,01
18					
19					
20	0,059	0,184	0,35	0,034	0,92
21					
22					
23	0,084	0,183	0,35	0,033	1,68

* = Siliziumgehalt kritisch (Sandelin Effekt)

c) Ziehmittel

Zum Auftrag auf die Lupe vor dem Kaltzug.

- Wedolit G 1
(W. Dietz, Düsseldorf-Benrath)
Alkaliseife (Na-Salz langkettiger Monocarbonsäure).
- Kubitrac 309
(Kuhbier Chemie, Kierspe)
natürliche Fette und Alkaliseifen.

d) Reaktives Ziehmittel

Zum Tauchen der Lupe oder des Vorrohres.

- Bonderlube RS 490
(Chemetall, Frankfurt)
organische und anorganische Säuren, erzeugen beim Tauchen in Wärme Eisenphosphat-Schichten.

3.3 Zusammensetzung und Eigenschaften, Versuchswerkstoffe

Es wurden insgesamt 23 Proben untersucht. Die Abmessungen und die technologischen Vorbehandlungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Tabelle 2 enthält Analysenwerte der verwendeten Stähle sowie Angaben über die ermittelte Phosphatbelegung der Oberflächen.

3.3.1 Herstellung der Proben

Aus den angelieferten Hohlprofilen und Blechen wurden Probenabschnitte von 150 mm Länge hergestellt, jeweils 3 Stück/Probe. Die Lage der Proben im Hohlprofil bzw. Blech wurde durch Körnerschläge so markiert, daß eine eindeutige Zuordnung in axialer Richtung und die Lage der Schnittstellen festgestellt war. Ein im Anhängedraht befestigtes Etikett mit Schlagzahlen verhinderte eine Verwechslung der Proben.

3.3.2 Oberflächenvorbereitung und Feuerverzinkung

Die Proben wurden in Trichloräthylen entfettet und in 8 %iger Salzsäure gebeizt.

Die Trockenverzinkung erfolgt in einem Zinkbad, das zur Vermeidung einer Unterdrückung der Eisen-Zink-Legierungsschichtenbildung kein Aluminium enthält.

Die Analyse des Zinkbades:

Eisen = 0,035 %
Aluminium = nicht nachweisbar
Zinn = nicht nachweisbar
Kadmium = 0,003 %
Antimon = nicht nachweisbar
Blei = 0,78 %
Zink = Rest

Im Einzelnen ergab die Behandlung der Proben folgende Chargen:

Charge A

- entfettet in Trichloräthylen
- in Wasser gespült
- gebeizt in 8 %iger Salzsäure, 25 min bei Raumtemperatur
- in Wasser gespült
- in einem Flußmittel (60 % Zinkchlorid, 40 % Ammoniumchlorid) getaucht
- in einem Luftumwälzofen bei 160 °C getrocknet
- 2 min im Zinkbad bei 460 °C getaucht
- an der Luft abgekühlt

Charge B

wie vor, jedoch 6 min Tauchzeit in Zinkbad

Charge C

Diese Proben wurden nach der Behandlung wie Charge B entzinkt und nochmals wie Charge B behandelt. Dabei war durch die spontane Reaktion des Beizbades mit dem Zink auf der Oberfläche die Beizdauer entsprechend kürzer.

Charge D

Diese Proben wurden dreimal wie Charge B behandelt, da die Zinkschicht zweimal entfernt wurde.

Charge E

- entfettet in Trichloräthylen
 - in Wasser gespült
 - gebeizt in 8 %iger Salzsäure, 25 min bei Raumtemperatur
 - 2 Wochen säurenaß auf dem Dach bewittert
 - weitere Behandlung wie Charge B
- Durch das Bewittern waren die Proben stark verrostet.

Charge F

Diese Proben wurden nach dem Beizen zusätzlich zur Behandlung nach Charge B in eine Lösung von 10 %igem FeCl₃ 10 min lang getaucht. (An anderer Stelle war erwähnt worden, daß dann keine Riefenbildung auftritt.)

3.4 Optische Begutachtung der verzinkten Proben

Die für die Forschungsarbeit erwünschte Riefigkeit trat glücklicherweise tatsächlich auf und wurde nach einer einfachen Skala von 0 bis 3 benotet. Die Beurteilung erfolgte mit unbewaffnetem Auge (Tabelle 3).

3.4.1 Riefen

Die Riefen traten bei einer Verzinkungsdauer von 2 min fast kaum in Erscheinung. Eine Tauchzeit von 6 min

Tabelle 3. Begutachtung der verzinkten Proben auf Riefenbildung

0 = keine, 1 = schwach, 2 = stark, 3 = sehr stark

Probe Nr.	A	B	C (Charge)	D	E	F	Vorbehandlung technologisch
1	0	1					
2	0	1					
3	0-1	1					
4	0-1	1					
5	1	1					
6	0	0-1					
7	0	0					
8	1	1					
9	0	0					
10	0-1	1					
11	0	0					
12	0	0					
13	0	1					
14	0	0					
15	2	2	0-1	0-1			IIa1
16	0-1	1					
17	2	2	0	0			IIa«O»
18	0-1	1					
19	1-2	1-2	0-1	0			IIa2«O»
20	2	3	1-2	0			IIb
21	1-2	2	0	0			IIb«g»
22	2	2-3	0-1	0			IIb«O»
23	2	2					

 Charge A: Tri, HCl, H₂O, Fluß, 2 min Zn

Charge B: 6 min Zn

Charge C: zweimal wie B

Charge D: dreimal wie B

Charge E: 2 Wochen bewittert und B

 Charge F: wie B zusätzlich 10 min FeCl₃

IIa1 = Bonder 185 E

Zieh fett G1

IIa2 = Bonder 185 E

Zieh fett 309

IIb = wie IIa+RS 490

«O» = Nullprobe

«g» = normalgeglüht

erbrachte bei einigen Proben jedoch so deutliche Riefen in Längsrichtung, daß auf eine weitere Steigerung der Tauchzeit verzichtet werden konnte (Bild 1).

Weitere Untersuchungen (Charge C bis F) wurden nur mit den Proben ausgeführt, die bei der Behandlung nach Charge A und B bereits Riefen gezeigt hatten. Bei den Proben mit deutlich ausgeprägten Riefen zeigte sich nach dem zweiten Verzinken (Charge C) ein starker Rückgang der Riefenbildung.

Ein dritter Verzinkungsvorgang ließ auch die stärksten Riefen fast völlig verschwinden (Charge D; Tabelle 3). Dies deckt sich nicht mit der bisherigen Annahme, daß der Ausgang einer wiederholten Verzinkung völlig ungewiß wäre. (Es wurde angenommen, der Zinküberzug könnte dabei besser, gleich oder schlechter ausfallen.) Die schon vorher erwähnte Markierung der Proben durch Körnerschläge ließ eindeutig erkennen, daß bei wiederholter Verzinkung die Riefen stets an der gleichen Stelle auftraten.

An den Innenseiten der Rohre zeigten sich keine Riefen.

3.4.2 Unregelmäßigkeiten sonstiger Art

Durch kritische Siliziumgehalte bedingte Unregelmäßigkeiten (extreme Schichtdicken, Rauigkeiten usw.) waren bei den verzinkten Proben bei allen Chargen nicht zu erkennen.

3.5 Metallographische Untersuchungen

Zur Ergründung der Ursachen für die in Tabelle 3 wiedergegebene unterschiedliche Riefenbildung an den verzinkten Proben wurden in Zusammenarbeit mit dem Metall-Laboratorium der Metall-Gesellschaft AG metallographische und mikronanalytische Untersuchungen durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurden die Proben Nr. 15 Rohr D_a = 52 mm

Wandstärke = 3,5 mm

Nr. 20 Rohr D_a = 65 mm

Wandstärke = 4,4 mm Luppe

Nr. 23 Rohr D_a = 65 mm

Wandstärke = 4,4 mm Luppe

mit den stärksten Riefenbildungen zur Untersuchung herangezogen.

Aus diesen 3 Proben wurde aus Gründen des Arbeitsaufwandes die Probe Nr. 20 ausgewählt. Von den drei Proben standen jeweils zusammengehörige verzinkte und unverzinkte Rohrabschnitte von 150 mm Länge zur Verfügung, die am Umfang mit 1 bis 3 Körnermarkierungen zur einwandfreien räumlichen Zuordnung versehen waren.

Der unverzinkte Rohrabschnitt der Probe Nr. 20 zeigt in Längsrichtung verlaufende dunkle Stellen, die an den entsprechenden Stellen des verzinkten Rohrabschnitts zu riefenförmigen Verdickungen geführt haben (Bild 2), mit Pfeil gekennzeichnet. Der Belag erreicht hier eine Dicke von etwa 0,015 mm (15 µm). Bild 2 zeigt außerdem in der Randzone der Stahloberfläche feine Anrisse und Hohlstellen mit Hinterschneidungen. Die Risse bzw. Hohlstellen haben eine Tiefe bis zu 0,015 mm.

Im unverzinkten Rohrquerschliff liegt sowohl im Fehler- als auch im Durchschnittsbereich an der Außenfläche eine feinkörnige etwa 8 µm dicke, weitgehend interkristallin angegriffene Oberflächenzone vor. Die Korngröße beträgt außen etwa 3 bis 8 µm (Bild 2 und 3). Bild 3 zeigt bei 200facher Vergrößerung im Anschluß an die 8 µm dicke Außenzone eine etwa 180 µm dicke Grobkornzone mit 110-170 µm Korngröße.

Weiter innen folgt in der Rohrwand ein feinkörniges Kerngefüge mit etwa 7 bis 20 µm Korngröße (Bild 3). Die

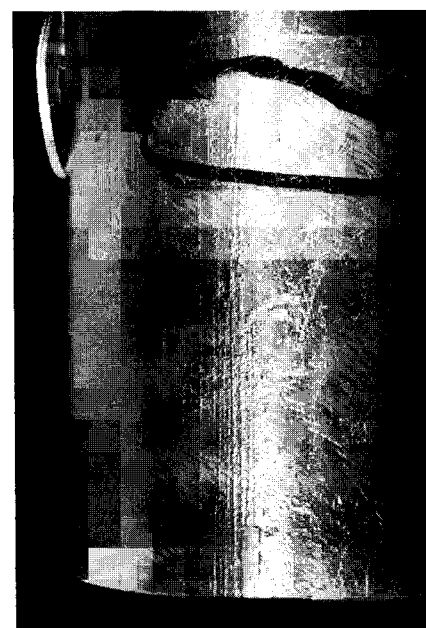


Bild 1. Riefen auf der Oberfläche des verzinkten Rohres
V ≈ 1:1



Bild 2. Unverzinktes Stahlrohr, Fortsetzung der «Verdickungsriefe». Dunkler Belag (Pfeil), ungeätzt
V \approx 500:1

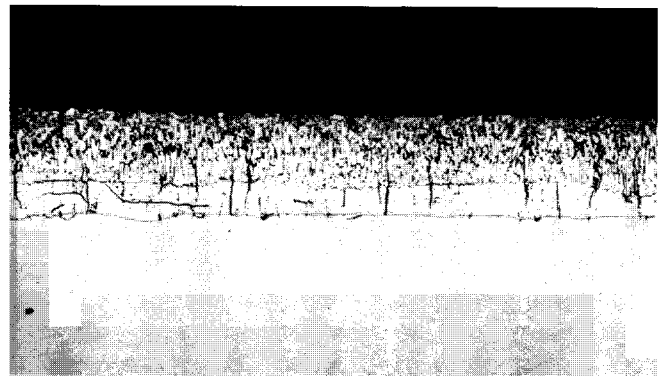


Bild 4. Verzinktes Stahlrohr, durchschnittliche Zinkschicht, geätzt
V \approx 200:1

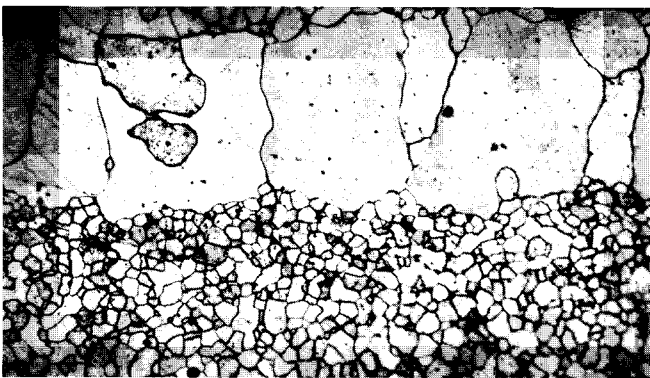


Bild 3. Unverzinktes Stahlrohr, Fehlstelle dunkler Belag, geätzt
V \approx 200:1

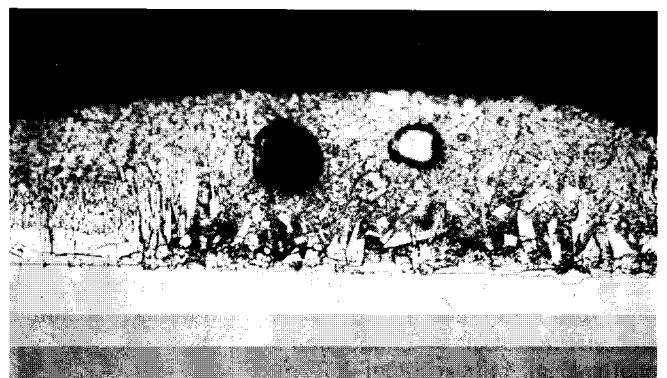


Bild 5. Verzinktes Stahlrohr, Verdickung (Riefe) in der Zinkschicht, δ_1 -Schicht aufgebrochen, geätzt
V \approx 200:1

Rohroberfläche des unverzinkten Rohres zeigt an einigen Stellen auch kleine Anrisse und Hohlstellen (Bild 3).

Der verzinkte Abschnitt der Probe Nr. 20 zeigt an den unbeanstandeten Stellen der Oberfläche einen normalen Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten. Die kompakte δ_1 -Schicht ist ungestört in einer ziemlichen Schichtstärke angewachsen (Bild 4). Die Überzugsstärke (Gesamtschicht) beträgt 90 μm . Dabei wird die nicht sehr kompakte Reinzinkschicht von ζ -Kristallen durchsetzt.

Im Gegensatz hierzu zeigt sich an den Riefenstellen ein anderer Aufbau

der Zinkschicht (Bild 5). Sie enthält Poren oder Gasblasen sowie Einschlüsse. Im geätzten Zustand sieht man, daß die anliegende δ_1 -Schicht aufgerissen oder nicht mehr vorhanden ist (Bild 5). Sie erscheint wie durch Turbulenzen aufgebrochen. Die Schichtstärke beträgt an den Riefen etwa 160 μm .

4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung

Der im Querschliff der ungebeizten Probe an der Stelle einer späteren Riefe sichtbare dunkle Belag liefert

eine vielfach erhöhte Kohlenstoff-Anzeige neben Kalium, Phosphor und Natrium, die hier ebenfalls verstärkt auftreten, jedoch beim Beizvorgang weitgehend wieder verschwinden. Die vorschriftsmäßige Beizung reicht nicht aus, um C-haltige Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Im metallographischen Schliff erscheint die Γ - und die δ_1 -Schicht entweder gar nicht oder aufgebrochen und stark verwirbelt.

Die ausführliche Behandlung der Thematik wird in BLECH, ROHRE, PROFILE, 37 (1990) Ausgabe 4 behandelt.

Klärung der Ursachen von Unregelmäßigkeiten und Haftungsmängeln bei Feuerverzinkungsüberzügen

Dr.-Ing. Franz Nieth

1 Einleitung

An Rohren aus St 35 und St 37 aus Warm- und Kaltband entstanden beim Feuerverzinken deutlich ausgeprägte Riefen in Längsrichtung, die bei wiederholtem Verzinken verschwanden. Freibewitterung in säurenassem Zustand im Anschluß an den Beizvorgang verminderte oder unterdrückte die Riefenbildung beim Verzinken. Aufschluß über die Ursache der Riefenbildung erbrachten die metallographischen, REM- und vor allem die mikroanalytischen Untersuchungen. Teil 1 erschien in BLECH ROHRE PROFILE 37 (1990) 3, Seiten 159 – 163.

2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden die Proben im Anlieferungszustand und nach dem Beizvorgang untersucht. Zur Frage der Oberflächentopographie wurden bei 225facher Vergrößerung typische Oberflächenaufnahmen betrachtet.

Man erkennt die in feinen Partikeln aufgetragenen Ziehmittel und die we-

sentlich flächigere Struktur nach dem Beizen.

Die energiedispersiven Aufnahmen der Proben im Anlieferungszustand und nach dem Beizvorgang zeigen nur bei den Proben 17, 20 und 23 bemerkenswerte Peaks außer dem Eisen (Bild 6 und 7).

Probe Nr. 23 zeigt im Anlieferungszustand einen außerordentlich starken Peak bei Phosphor, einen leichten Peak bei Kalium und einen noch geringeren Peak bei Calcium (Bild 6). Im gebeizten Zustand verschwindet der Peak bei Phosphor. Der Peak bei Calcium bleibt erhalten und es tritt ein neuer Peak für Chlorid auf (Bild 7).

3 Untersuchungen mit der Mikrosonde

Von der Probe Nr. 20 wurden im ungebeizten und im verzinkten Zustand die Bereiche der Längsriefen sowie nicht beanstandete Oberflächenbereiche mikroanalytisch untersucht.

3.1 Querschliff nicht verzinkt, ungebeizt

Die Bilder 8a bis 8c geben den Querschliff von einem nicht verzinkten un-

gebeizten Rohrschnitt in Fortsetzung einer beim Verzinken entstandenen Riefe wieder (Elementverteilungsbilder):

Bild 8a Elektronenbild der Rückstände (2000fach).

Bild 8b Die Phosphorverteilung findet sich in den Rückständen und den Vertiefungen der Oberfläche.

Bild 8c Der Kohlenstoff findet sich sehr ausgeprägt in den Rückständen auf der Oberfläche und weniger in den Vertiefungen.

Insgesamt zeigen sich im Oberflächenbereich einer Riefe Rückstände, die K, C, P, Na, O, Al und S enthalten. P, K, Na und C sind in die feinen Risse der zum Teil interkristallin angegriffenen Oberflächenzone eingedrungen (Bilder 8a bis c).

3.2 Querschliff verzinkt, Riefenstelle

Die mikroanalytische Untersuchung des Querschliffs des verzinkten Rohres an einer Verdickung (Riefe) ist in den Bildern 9a bis c dargestellt (Elementverteilungsbilder):

Bild 9a: Elektronenbild mit 400facher Vergrößerung. Die Elementverteilung

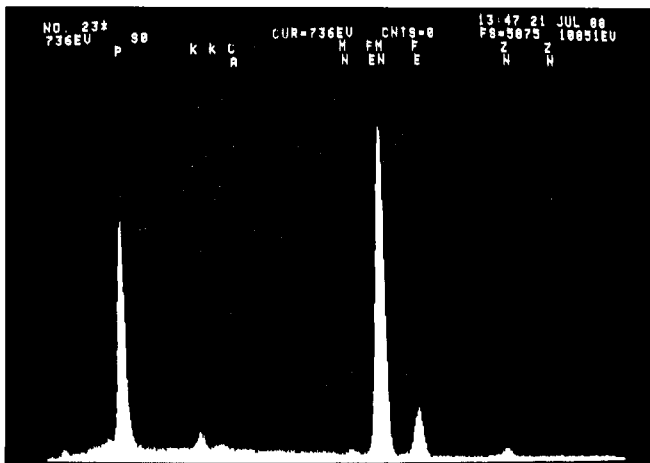


Bild 6. Probe Nr. 23. Oberfläche unbehandelt. Peak bei «P» und «K»

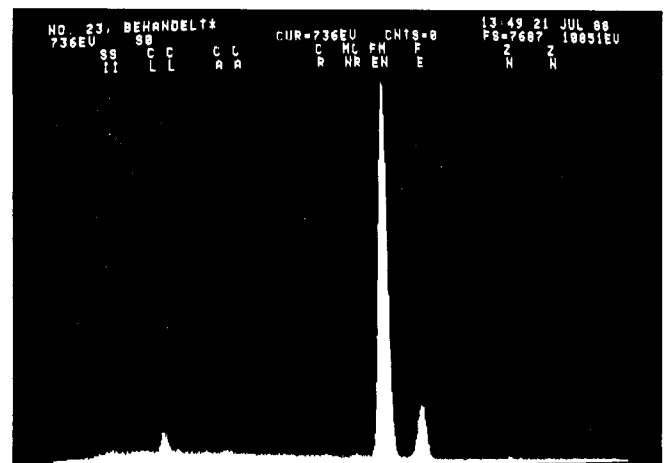


Bild 7. Probe Nr. 23. Oberfläche gebeizt. Peak «P» und «K» verschwunden. Neuer Peak bei «Cl»

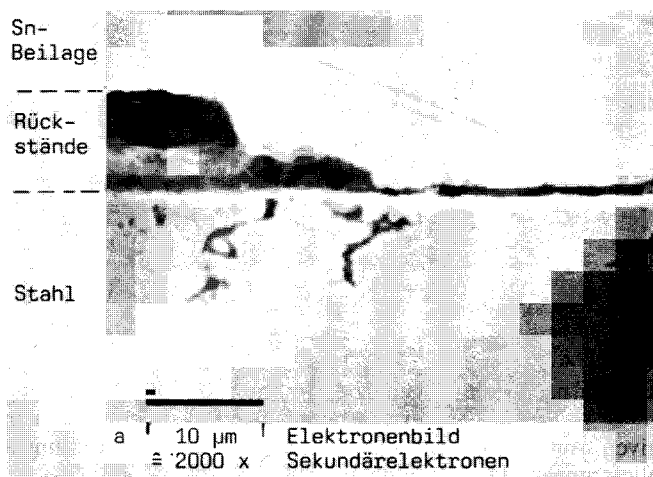


Bild 8a. Elementverteilungsbilder, Probe 20 im nicht verzinkten, ungebeiztem Zustand in Fortsetzung einer Riefe, dunkle Stelle und Oberflächenrisse

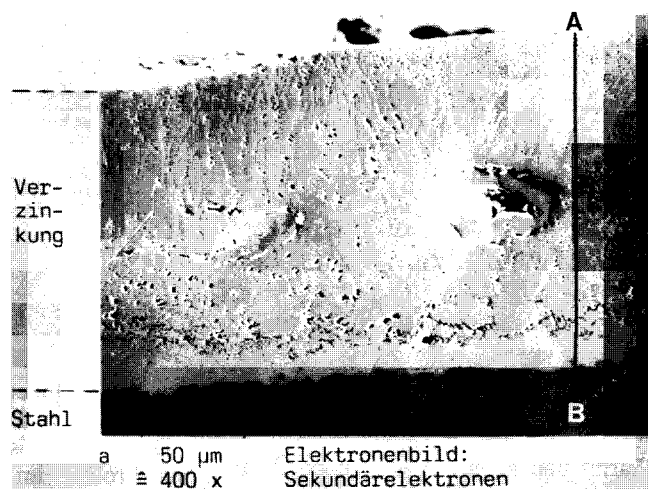


Bild 9a. Querschliff von Probe Nr. 20, verzinkt, im Bereich einer Riefe. Elementverteilungsbilder

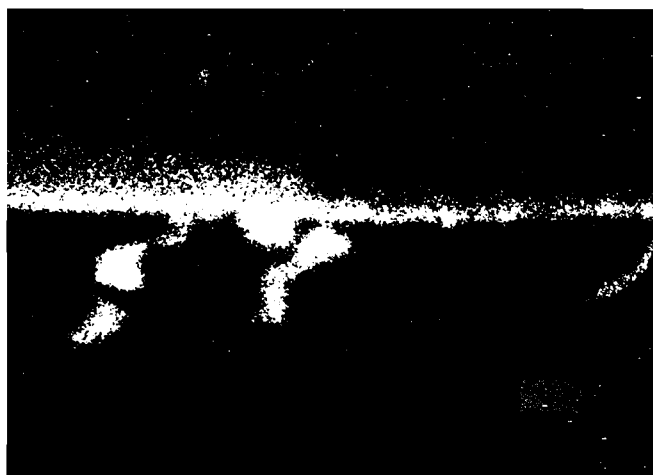
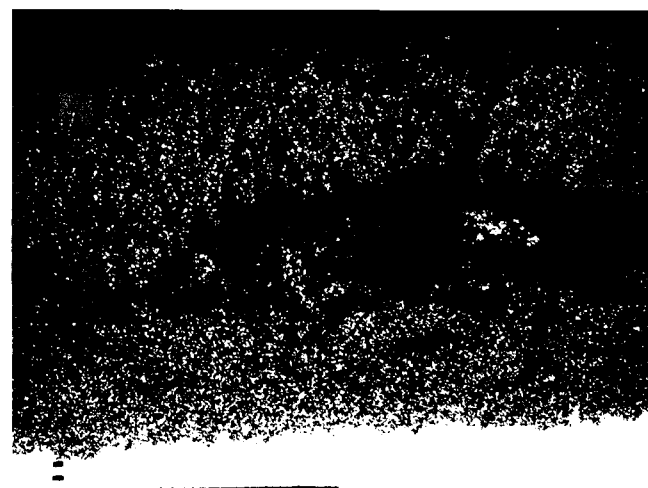


Bild 8b. Probe Nr. 20, Verteilung des Phosphors



b) 100 µm FeK_α
≈ 400 x

Bild 9b. Probe Nr. 20, Verteilung des Eisens

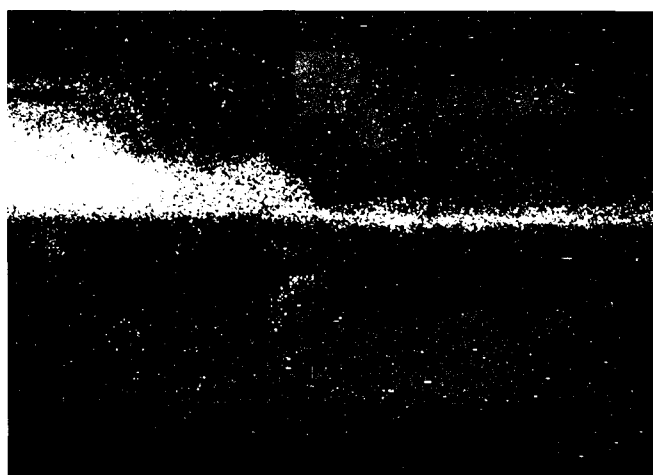


Bild 8c. Probe Nr. 20, Verteilung des Kohlenstoffs

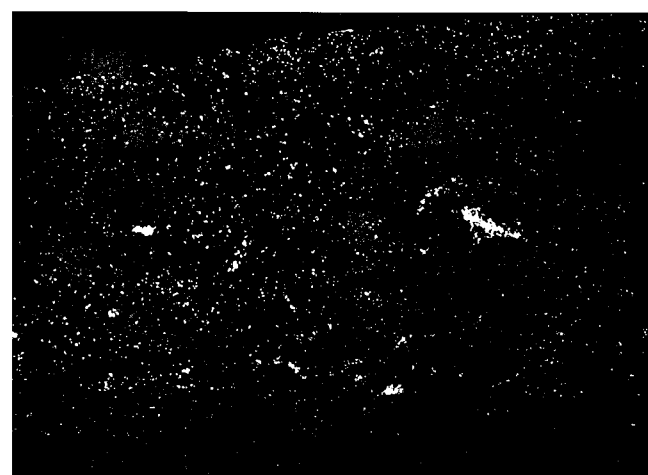


Bild 9c. Probe Nr. 20, Verteilung des Kohlenstoffs in der Zinkriefe

gen wurden entlang der Linie A-B ermittelt. Man erkennt am Übergang Stahluntergrund/Zinkschicht eine etwa 18 μm starke kompakte Schicht sowie in der daran anschließenden Zinkschicht zahlreiche kleine und einen größeren dunklen Partikel. Die Dicke der Gesamtschicht beträgt 150 μm .

Bild 9b: Die Eisenverteilung ist entsprechend der Diffusion Eisen/Zink von der Stahloberfläche kontinuierlich abnehmend aufgebaut, jedoch sind die Fe-Zn-Schichten teilweise aufgebrochen und stark verwirbelt. Man erkennt den großen dunklen Einschuß aus Bild 9a.

Bild 9c: Die dunklen Stellen aus der Zinkverteilung enthalten kohlenstoffhaltige Substanzen, die in der Pore und ihrer Umgebung verstärkt zu finden sind.

Weitere Verteilungsbilder von Sauerstoff, Schwefel, Kalium und Phosphor ohne signifikante Verteilungseffekte sind nicht wiedergegeben.

3.3 Querschliff verzinkt, ungestörter Bereich

Im Gegensatz zu der verdickten Stelle zeigt der Querschliff der verzinkten Probe Nr. 20 eine normal ausgebildete Zinkschicht von 70 μm Dicke. Die Verteilungsbilder erbrachten keine signifikanten Verteilungseffekte.

3.4 Quantitative Konzentrationsprofile

Entlang der Linie A und B in Bild 9 (verdickte Zinkschicht) und einer durchschnittlichen Zinkschicht wurden Zn- und Fe-Konzentrationsprofile ermittelt (Bild 10).

Die Konzentration des Fe-Anteils in der durchschnittlichen, ungestörten Zinkschicht nimmt mit den eisenreichen Phasen beginnend zu den eisenarmen Phasen kontinuierlich entsprechend den bekannten Eisengehalten der Phasen (Γ -Phase, δ -Phase, ζ -Phase) ab. Der Verlauf der Zinkkonzentration ist entsprechend additiv zu 100 Masse-%. Es ist der aus der Literatur bekannte «klassische» Verlauf.

Auf der Abszissenachse sind die jeweiligen Schichtdicken von der Oberfläche beginnend aufgeführt. Im Gegensatz hierzu sind an der Riefenstelle die Γ -Phase und die δ_1 -Phase weitgehend unterdrückt. Die δ_1 -Phase ist nur aufgebrochen vorhanden. Auch die ζ -Phase verschwindet entsprechend einer Hohlstelle zwischen 70 und 100 μm von der Oberfläche gerechnet (Bild 10).

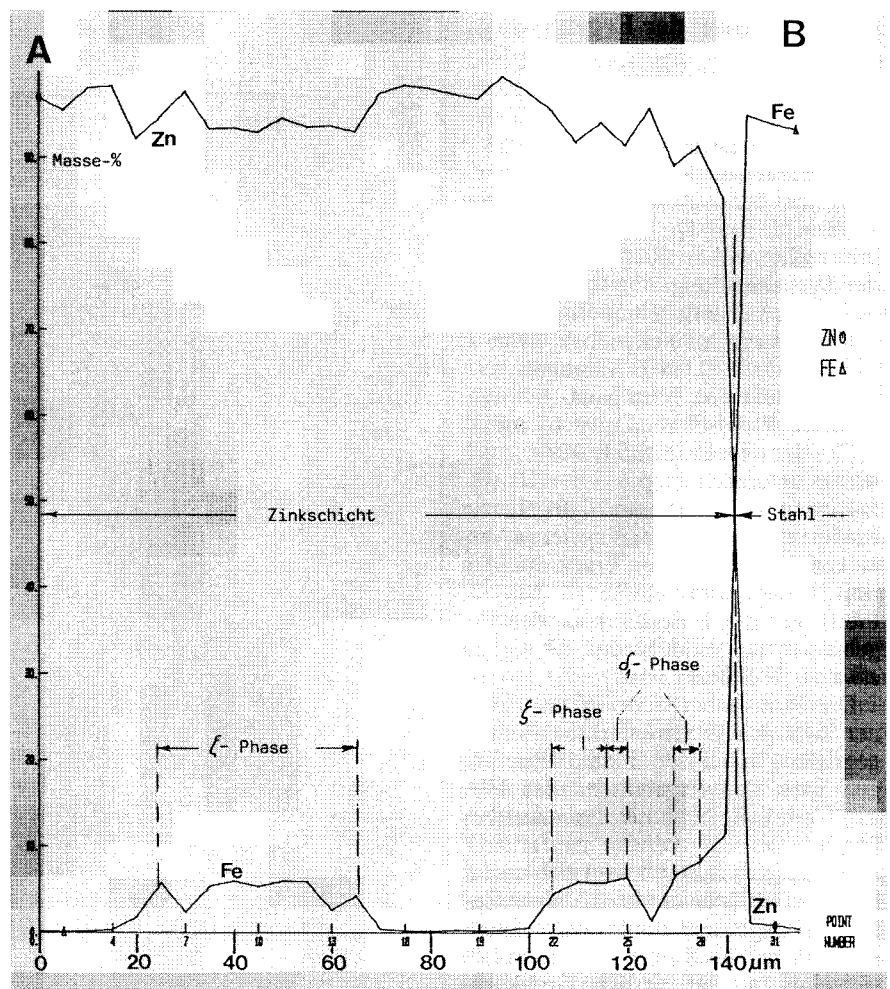


Bild 10. Probe Nr. 20 verzinkt, Konzentrationsprofile in radialer Richtung im Querschliff durch die Zinkriefe für Zn und Fe

3.5 Quantitative wellenlängendispersive Kleinflächenanalysen an der Oberfläche des unverzinkten, ungebeizten Rohrabchnitts

Bild 11 stellt die Ergebnisse von wellenlängendispersiven Kleinflächenanalysen der Oberfläche quantitativ dar. Größenordnungsvergleiche sind nur innerhalb ein und derselben Aufnahme möglich.

Im Querschliff zeigten sich in Fortsetzung einer beim Verzinken aufgetretenen Riefe an der ungebeizten Probe (sichtbarer Belag auf der Oberfläche, Bild 8a) vielfach erhöhte C-Werte und deutlich erhöhte K- und Na-Signale. Die P-Anzeige ist um eine Größenordnung niedriger.

3.6 Einfluß des Beizens auf den Kohlenstoffbelag

Der im Querschliff sichtbare Belag an der Oberfläche (Bild 8a) wurde durch

Präparation mit «C»-freier Polierung (keine Diamantpaste) auf Kohlenstoff untersucht. Dieser Versuch diente dazu, eine Fehlinterpretation wegen möglicher C-Kontamination vom Polieren mit Diamantpaste auszuschließen. Bild 12 zeigt das entsprechende Linienprofil im Wellenlängenbereich der CK-Linie im dunklen Oberflächenbelag.

Die gleiche Stelle nach 20 min Beizen in 8%iger Salzsäure ist in Bild 13 wiedergegeben. Ein erheblicher Teil der ursprünglichen Menge an Kohlenstoff ist auch nach dem vorschriftsmäßigen Beizen noch auf der Oberfläche des Rohres vorhanden. C-haltige Verunreinigungen werden durch den üblichen Beizvorgang nicht beseitigt. Schabt man die Rohroberfläche an dieser Stelle blank, so zeigt das Linienprofil keinen Kohlenstoff an (Bild 13 unten). Dieses «Referenzprofil» beweist, daß von der Präparation her kein Kohlenstoff auf die Probe gelangt ist.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Visuelle und metallographische Ergebnisse

Aus [1, Tabelle 2] geht hervor, daß 9 der 23 untersuchten Proben Riefenbildung in der verzinkten Oberfläche zeigten [1, Bild 1]. Die Probe Nr. 20 mit recht starker Riefenbildung und der Vorbehandlung:

- Luppe, behandelt, am Eingang der Ziehmaschine (Nullprobe)
- Stahlart mit 0,184 % Silizium
- hergestellt aus Warmband
- 4 mm Wandstärke, $D_a = 65$ mm
- Bonder 184 E, Ziehzeit 309 wurde untersucht.

Die unverzinkte und ungebeizte Probe zeigt an den beim späteren Verzinken riefigen Stellen einen dunklen Belag von $15 \mu\text{m}$ Stärke [1, Bild 2, Pfeil], der durch Beizen nach den Ergebnissen aus Bild 12 und 13 nur zu etwa 80 % entfernt wird.

Die Probenoberfläche ist bis zu einer Tiefe von $15 \mu\text{m}$ interkristallin angegriffen, wobei sich in den Vertiefungen nach den Ergebnissen der Elementverteilung Ziehmittelsubstanz befindet.

Im geätzten Zustand zeigt sich an der Probenoberfläche ein feinkörniges Gefüge (Korngröße 3 bis $8 \mu\text{m}$, Schichtstärke etwa 3 bis $8 \mu\text{m}$). Daran schließt sich eine etwa $180 \mu\text{m}$ dicke Grobkornzone mit 110 bis $170 \mu\text{m}$ Korngröße an [1, Bild 3]. Das übrige Gefüge zur Rohrinnenseite hin ist feinkörnig mit 7 bis $20 \mu\text{m}$ Korngröße.

Die verzinkte Probe zeigt in der ungestörten Zinkschicht den üblichen Aufbau der einzelnen Eisen-Zink-Legierungsschichten [1, Bild 4]. An den Riefenstellen ist jedoch die δ_1 -Phase entweder verschwunden oder aufgebrochen und die ζ -Schicht erscheint stark verwirbelt [1, Bild 5]. Außerdem sind zahlreiche dunkle Einschlüsse und Poren zu erkennen. Die Schichtstärke beträgt hier $160 \mu\text{m}$ an der ungestörten Zinkschicht.

4.2 Rasterelektronenmikroskopische Ergebnisse

Hier wurden 7 Proben mit riefiger Zinkoberfläche im Anlieferungszustand und nach dem Beizvorgang untersucht. Die räumliche Zuordnung der aus dem gleichen Rohr stammenden Rohrabschnitte war gewährleistet. Die Elektronenbilder zeigen bei allen Proben, daß die im Anlieferungszustand feinziselierte Oberflächenschicht durch den Beizvorgang stark abgetra-

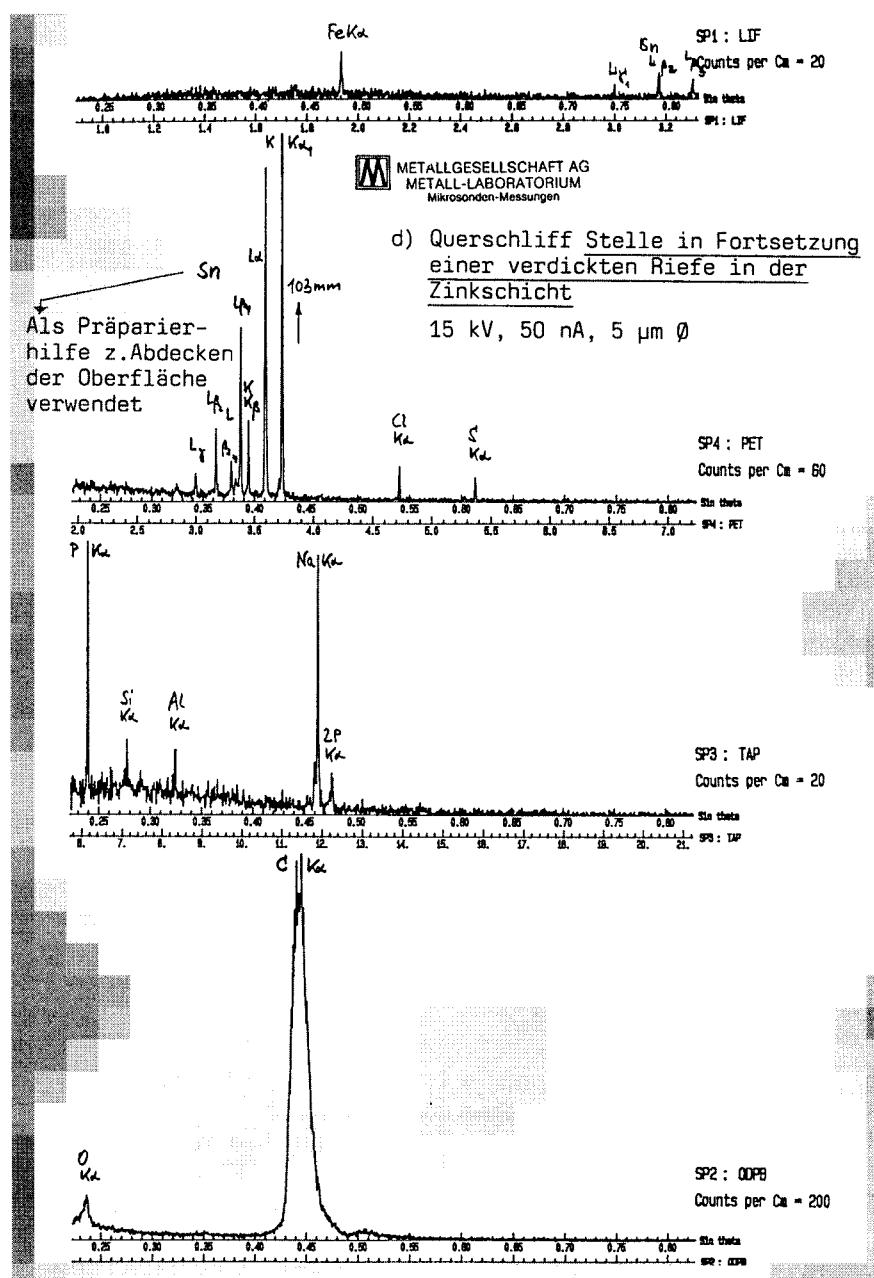


Bild 11. Quantitative wellenlängendispersive Kleinflächenanalyse an der unverzinkten Probe Nr. 20 an einer späteren Riefenstelle

gen und abgeflacht wird. Bei den energiedispersiven Untersuchungen zeigten sich bei den Proben im Anlieferungszustand kleinere Peaks bei Kalium und Natrium und ein relativ großer Peak bei Phosphor (Bild 6). Nach dem Beizen waren diese Peaks nicht mehr vorhanden (Bild 7).

4.3 Mikroanalytische Ergebnisse

Im Querschliff der unverzinkten Probe Nr. 20 ergaben die Elementarverteilungsbilder (Bilder 8a-c) Rückstände

im Bereich der im Verzinkungsvorgang auftretenden Riefe und in den Vertiefungen der interkristallin rissigen Oberfläche. O-, P-, K-, Na- und C-haltige Substanzen finden sich im Riefenbereich und in den Vertiefungen, hierbei O-, P-, K- und C-haltige Substanzen besonders intensiv.

Außer den genannten Elementen finden sich weniger intensiv Cl-, Al-, S- und Si-haltige Substanzen an diesen Stellen.

In den Bildern 9a bis 9c wird für die verzinkte Probe Nr. 20 im Bereich einer Riefe die Verteilung einiger interes-

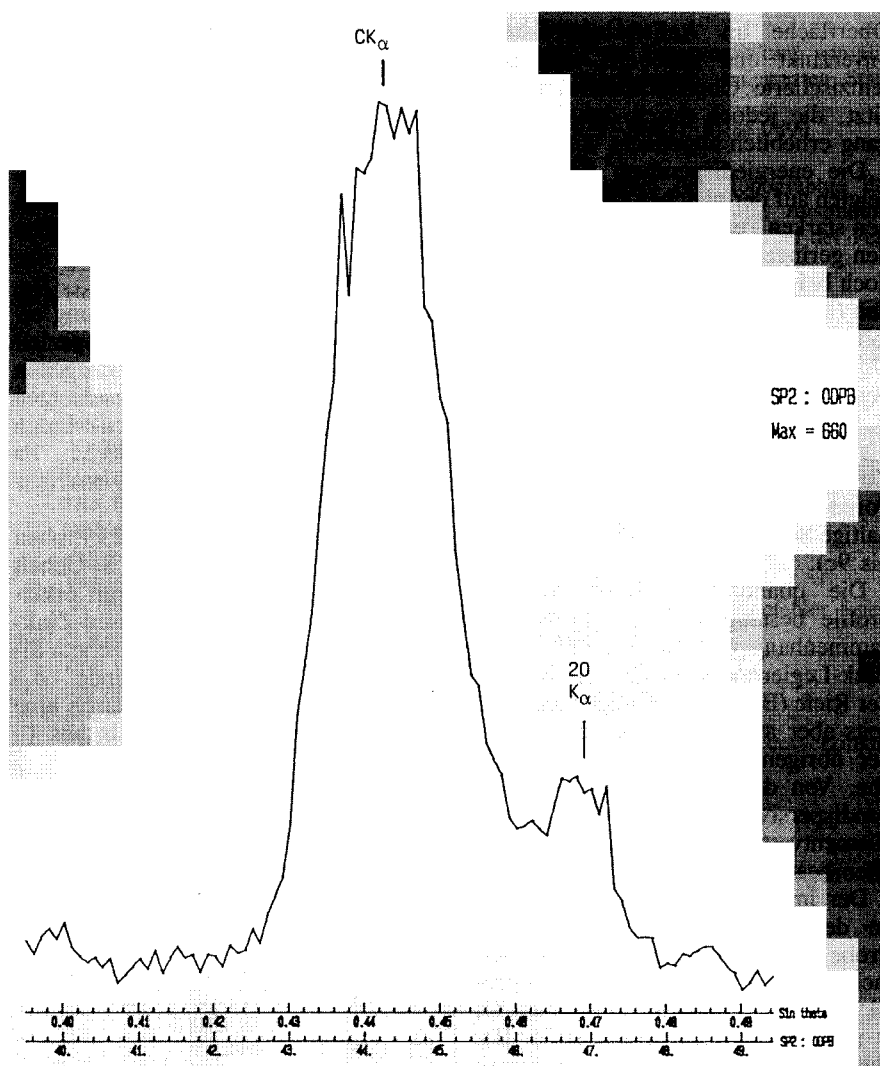


Bild 12. Querschliff an Probe Nr. 20. Stahlrohr unverzinkt und ungebeizt. Oberflächenbelag an der späteren Riefenstelle. Verteilung des Kohlenstoffs

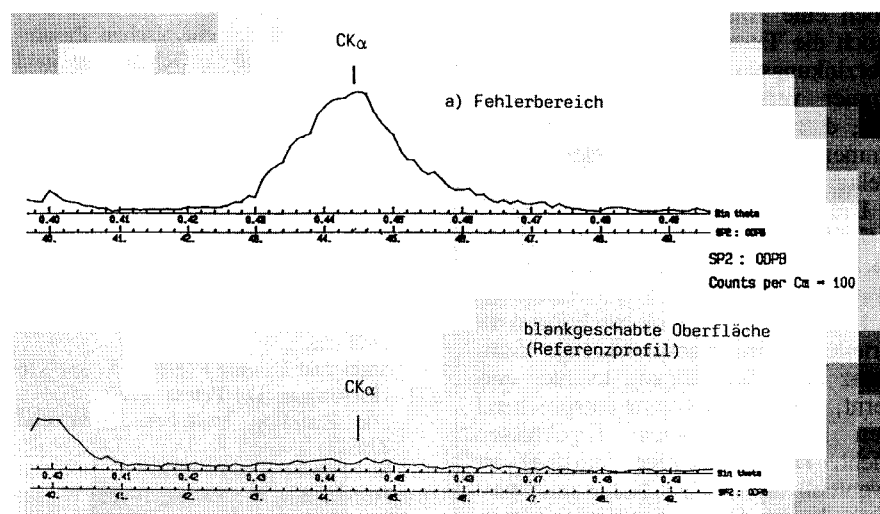


Bild 13. Gleiche Stelle wie Bild 12. Stahlrohr unverzinkt, jedoch 20 min mit 8%iger Salzsäure gebeizt. Verteilung des Kohlenstoffs. Unten: Oberfläche abgeschabt

sierender Elemente wiedergegeben. Bild 9b veranschaulicht die aufgebrochenen und teilweise verwirbelten Eisen-Zink-Legierungsschichten.

Die dunklen Stellen der Zinkverteilung enthalten kohlenstoffhaltige Substanzen, die in der Pore und ihrer Umgebung verstärkt auftreten (Bild 9c).

Die quantitativen Konzentrationsprofile bestätigen einerseits exakt den aus der einschlägigen Literatur bekannten Aufbau einer normalen Feuerverzinkungsschicht, andererseits im Bereich der Riefe, daß die δ_1 -Phase aufgebrochen und die ζ -Phase eines Einschlusses unterbrochen ist (Bild 10). Durch die qualitativen wellenlängendispersiven Kleinflächenanalysen an der Oberfläche des unverzinkten, ungebeizten Rohrabchnitts wird der Befund der Elementverteilungsbilder bestätigt (Bild 11).

Der im Querschliff sichtbare Belag an der Oberfläche (Bild 2 [1] und 8a) im Bereich der Riefe liefert eine vielfach erhöhte C-Anzeige (Bild 12) und deutlich erhöhte K- und Na-Signale. Die P-Anzeige ist hier um eine Größenordnung niedriger, das heißt im Querschliff wurden an dieser Stelle keine Rückstände von Zinkphosphat gemessen. Die kohlenstoffhaltige Substanz wurde durch Beizen ungenügend beseitigt.

5 Zusammenfassung

In der Praxis der Feuerverzinkung treten immer wieder, insbesondere an Hohlprofilen (Rohre, Rechteckrohre), trotz sorgfältiger Entfettung und richtigem Beizen, Unregelmäßigkeiten in der Zinkschicht (Riefen, Verdickungen usw.) auf, so daß der Kunde die Annahme der Ware verweigert. Das Entzinken in der Beize bewirkt Schwierigkeiten im Absatz der Beize und Probleme mit dem Umweltschutz. Es sollten deshalb die Ursachen der Unregelmäßigkeiten in der Zinkschicht untersucht werden.

Als Versuchsmaterial standen 23 Rohre der Firma Mannesmann aus St 35 bzw. St 37, die aus Kaltband und Warmband bei unterschiedlicher Oberflächenvorbehandlung hergestellt worden waren [1, Tabelle 1], zur Verfügung. Aus den Rohren wurden je Probenart drei 150 mm lange Rohrabchnitte entnommen und nach Entfettung in Trichloräthylen gebeizt und zum Teil in reinem aluminiumfreien Zinkbad verzinkt. Unbehandelte und nur gebeizte Rohrmuster wurden bei festgelegter räumlicher Zuordnung zurückgehalten.

Nach dem Verzinken mit 6 min Tauchdauer zeigten 6 Proben deutlich ausgeprägte Riefen [1, Bild 1]. Mit diesen Proben wurden weitere Untersuchungen angestellt:

- 1- bis 2mal nachverzinkt
- nach dem Beizen 2 Wochen säurenaß bewittert
- nach dem Beizen 10 min in 10 %igem FeCl_3 getaucht.

Bereits einfaches Nachverzinken zeigte einen starken Rückgang der Riefenbildung, zweimaliges Nachverzinken brachte die Riefen zum Verschwinden.

Durch die Freibewitterung (starkes Verrosten) wurde die Riefenbildung vermindert oder teilweise völlig unterdrückt. Das zusätzliche Tauchen in Eisenchloridlösung brachte keine Verbesserung hinsichtlich der Riefenbildung. Es fällt auf, daß bei sonst gleicher Vorbehandlung mit Ziehmitteln und gleicher Verzinkungstechnologie nur die Stahlsorte «B» mit 0,15 bis 0,25 % Si nach dem Verzinken Riefen zeigte [1, Tabelle 1 bis 3]. Stahlsorte «A» mit Si unter 0,06 % jedoch nicht.

Alle Rohre mit Riefen waren entweder mit Bonder 185 E und Zieh fett G1, Bonder 185 E und Zieh fett 309 oder noch zusätzlich mit RS 490 behandelt worden [1, Tabelle 1]. Hierdurch ergab sich kein unterschiedliches Verhalten.

Auch die Frage, ob mit Ziehmitteln gezogen oder Nullprobe, normalgeglüht unter Schutzgas oder ungeglüht, wirkte sich auf die Riefenbildung beim Verzinken nicht aus [1, Tabelle 1 und 3]. Aufschluß über die Ursache der Riefenbildung erbrachten die metallographischen-, REM- und vor allem die mikroanalytischen Untersuchungen.

An der Stelle der späteren Riefe zeigt die unverzinkte Probe bei 500facher Vergrößerung einen 15 μm starken, dunklen Belag, der auch in die feinen interkristallinen Oberflächenrisse eingearbeitet ist. Neben einer feinkörnigen Außenschicht ist eine Grobkornzone zu erkennen, der wiederum ein feinkörniges Gefüge folgt [1, Bild 2 bis 3]. Die ungestörte Schicht der verzinkten Probe zeigt einen normalen Aufbau ohne Besonderheiten [1, siehe Bild 4].

Im Bereich der Riefe zeigen sich in der verzinkten Probe bei nahezu doppelter Schichtstärke zahlreiche dunkle Einschlüsse sowie Gasblasen und Poren [1, Bild 5]. Die anliegende δ_1 -Schicht ist entweder nicht vorhanden oder aufgebrochen. Die darauf folgende ζ -Schicht erscheint stark verwirbelt. Durch die REM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die

Oberfläche im Anlieferungszustand, unverzinkt und ungebeizt eine sehr feinzisierte Oberflächenstruktur besitzt, die jedoch durch den Beizvorgang erheblich abgeflacht wird.

Die energiedispersiven Aufnahmen zeigten auf der gleichen Oberfläche einen starken Peak bei Phosphor und einen geringen Peak bei Kalium, die jedoch bei dem Beizvorgang verschwanden (Bilder 6 und 7). Die Elementverteilungsbilder der mikroanalytischen Untersuchung zeigten an der Stelle einer späteren Riefe Rückstände von K, C, P, Na, O, Cl, Al und S [Bilder 8a bis c]. Nach dem Verzinken zeigte die Zinkschicht an dieser Stelle, daß die Poren und Einschlüsse C, Fe- und S-haltige Substanzen enthalten (Bilder 9a bis 9c).

Die quantitativen Konzentrationsprofile bestätigen den gestörten Zusammenhang und Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten im Bereich der Riefe (Bild 10), bestätigen andererseits aber auch den normalen Aufbau der übrigen ungestörten Zinkoberfläche. Von den qualitativen wellenlängendispersiven Spektren werden die Elementverteilungsbilder im wesentlichen bestätigt.

Der im Querschliff sichtbare Belag an der Oberfläche der ungebeizten Probe (spätere Riefe) liefert eine vielfach erhöhte C-Anzeige im Linienprofil (Bild 12). Daneben waren auch K, P und Na von Bedeutung (Bild 11). Während diese Elemente beim Beizen weitgehend abnahmen, blieb die C-Anzeige noch erheblich erhalten (Bild 13).

Dieser Befund wird dadurch bestätigt, daß die C-Verteilung selbst nach dem Verzinken an der Stahloberfläche noch eine Anzeige ergibt (Bild 9c). Auch die Tatsache, daß beim zweiten Verzinkungsvorgang die Riefe nicht immer verschwindet, deutet darauf hin, daß nach einmaligem Verzinken immer noch wirksamer Oberflächenbelag vorhanden ist.

Die vorschriftsmäßige Beizung (HCl 8 %/20 min/Raumtemperatur) reicht nicht aus, um C-haltige Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen.

Nach den REM-Untersuchungen zu urteilen, wird phosphorhaltige Substanz beim Beizvorgang leichter entfernt, C-haltige Substanz entsprechend den mikroanalytischen Ergebnissen nicht. Diese C-haltige Substanz ist eventuell organischer Natur und wird deshalb von Säure weniger angegriffen. Sie reagiert beim Verzinkungsvorgang mit der Wärme oder eventuell mit

dem Zink, so daß die Γ -Schicht und die δ_1 -Schicht verschwinden oder aufgebrochen werden und der übrige Teil der Fe-Zn-Schichten stark verwirbelt wird. Dunkle Einschlüsse in den Poren und in der Zinkschicht bestätigen diesen Sachverhalt. Die im vorliegenden Fall interkristallin rissige Oberfläche begünstigte eine Verklammerung der Ziehmittel in der Oberfläche.

Abhilfe kann durch Anwendung eines stark alkalischen Reinigers speziell zur Entfettung von eingezogenen Schmierstoff- und Phosphatschichten vor dem Verzinken geschaffen werden (zum Beispiel Bonder V 390 M). Es ist dies aber eine Frage der Wirtschaftlichkeit.

Die Tatsache, daß von den 23 Proben nur Proben mit unkritischem Si-Gehalt Riefen zeigten, läßt sich damit erklären, daß der Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschichten bei kritischem Si-Gehalt keine aufzubrechende δ_1 -Schicht enthält und sich dadurch eine an allen Stellen starke Schicht aus ζ -Kristallen bilden kann.

6 Schriftum

- [1] Nieth, F.
Klärung der Ursachen von Unregelmäßigkeiten bei Feuerverzinkungsüberzügen
BLECH ROHRE PROFILE
37 (1990) 3, S. 159-163.
- [2] DIN 50987, 10/85
Prüfung metallischer Überzüge; Haftvermögen von durch Feuerverzinken hergestellten Überzügen.
- [3] Horstmann, D.
Der Angriff von eisengesättigten Zinkschmelzen auf Eisen.
Stahl und Eisen 73 (1953), S. 659/665
- [4] Horstmann, D.
Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung und des Gefüges von Stahl und Zinküberzug auf die Eigenschaften kalt gewalzter und verzinkter Feinbleche.
Stahl und Eisen 82 (1962), S. 338/347
- [5] Hershman, A. A.; Neemuchwala, N. D.
A Note on the Peeling of the Zinc Layer in Galvanized Coatings.
Brit. Corrosion J. 1 (1965), S. 51/52
- [6] Horstmann, D.
Das Haften von Zinküberzügen auf Drähten.
Stahl und Eisen 87 (1967), S. 331/336
- [7] Horstmann, D.; Peters, F.-K.
Die Reaktion zwischen Eisen und Zink.
Stahl und Eisen 90 (1970), S. 1106/1114
- [8] Horstmann, D.; Peters, F.-K.
Die Reaktionen zwischen Eisen und Zink.
Stahl und Eisen 90 (1970), S. 1161/1164

- [9] Horstmann, D.
Der Einfluß der Arbeitsweise beim Feuerverzinken von allgemeinen Baustählen auf die Dicke und den Gefügebau des Zinküberzuges.
Stahl und Eisen 90 (1970), S. 571/579
- [10] Horstmann, D.
Das Haften von Zinküberzügen auf allgemeinen Baustählen
Stahl und Eisen 91 (1971), S. 125/129
- [11] Horstmann, D.
Untersuchungen zum Einfluß des Feuerverzinkens auf die mechanische Eigenschaften mikrolegierter Feinkornstähle.
Arch. Eisenhüttenwesen
47 (1976), S. 737/779
- [12] Heubner, U.; Nilmen, F.
Die Feuerverzinkung siliziumhaltiger Stähle, Problem und Lösungsmöglichkeiten.
Werkstoffe und Korrosion
30 (1979), S. 169/17
- [13] Hänsel, G.
Zur Ursache von extrem dicken und ungleichmäßigen Schichten bei der Feuerverzinkung.
Metall 34 (1980), S. 828/833
- [14] Pelerin, J.; Hoffmann, J.; Leroy, V.
The influence of silicon and phosphorus on the commercial galvanization of mild steels.
Metall 35 (1981), S. 870/873
- [15] Hänsel, G.
Beitrag zur Feuerverzinkung von aluminiumberuhigten, unlegierten Stählen.
Metall 37 (1983), S. 883/890
- [16] Hänsel, G.
Zum Einfluß der Topographie der Stahloberfläche auf die Ausbildung der Legierungsschichten bei der Feuerverzinkung.
Metalloberfläche
36 (1984), S. 347/351
- [17] Vazquez, A. J.
Galvanizing of Silicon Steels – Reactive Zone Theory.
Metall 38 (1984), S. 952/955
- [18] Nieth, F.
Ursachen fehlerhafter Überzüge beim Feuerverzinken.
Bänder, Bleche, Rohre
23 (1982), S. 37/40
- [19] Nieth, F.
Analyse der Oberflächenfehler feuerverzinkter Bauteile.
Bänder, Bleche, Rohre
23 (1982), S. 67/70
- [20] Nieth, F.
Die Haftfestigkeit feuerverzinkter Überzüge.
Bänder, Bleche, Rohre
14 (1973), S. 95/102
- [21] Paatsch, W.; Plog, H.
Vergleichende Untersuchungen zur Haftfestigkeitsprüfung von Zinküberzügen mit dem ASTM-Gelenkhammer und dem Haftfestigkeitsprüfgerät HFP nach Dr. Nieth.
GAV-Verlag, Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin, 1976
- [22] Petter, F.
Der Einfluß einer mechanischen Oberflächen-Vorbehandlung durch Strahlen auf das Verzinkungsverhalten siliziumhaltiger Stähle.
Metall 30 (1976), S. 339/342
- [23] Horstmann, D.
Fehlererscheinungen beim Feuerverzinken.
2. Auflage, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 1984
- [24] Nieth, F.; Speckhardt, H.; Urlberger
Verformbarkeit und Schichtdicke von Feuerverzinkungsüberzügen.
Bänder, Bleche, Rohre 26 (1985)
- [25] DIN ISO 4624, 6/80
Abreißversuch zur Beurteilung der Haftfestigkeit, Anstrichstoffe (Ersatz für DIN 53232)
- [26] DIN 50160, 8/81
Prüfung thermisch gespritzter Schichten; Ermittlung der Haft-Zugfestigkeit im Stirnzugversuch
- [27] DIN 50161, 10/77
Prüfung thermisch gespritzter, metallischer Schichten; Ermittlung der Haft-Scherfestigkeit im Scherversuch