

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

Ermittlung des Einflusses des Schichtaufbaues/- gefüges auf die Haftfestigkeit von Zinküberzügen nach DIN EN ISO 1461 (vorm. DIN 50 976) mit und ohne mechanische Belastung

Sonderdruck aus der Fachzeitschrift „*METALL*“, 53. Jahrgang, Nr. 5/1999
unter dem Titel „Struktur und Eigenschaften von Feuerzinküberzügen“

Bericht Nr. 142
des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V.
GAV-Nr. FG 27/1+2

Nach DIN EN ISO 1461 auf unberuhigten und verschiedenen Si-haltigen Baustählen unter besonderer Berücksichtigung des Sandelin- und des Sebisty-Effektes:

Struktur und Eigenschaften von Feuerzinküberzügen

P. Schubert¹, W.-D. Schulz¹, W. Katzung², R. Rittig²

Das Ziel unserer Untersuchungen war es, genaue Zusammenhänge zwischen dem Si-Gehalt von Baustählen und deren Verzinkungsverhalten aufzuzeigen. Insbesondere sollte deren Verzinkungsreaktivität ermittelt werden, der Aufbau der Überzüge unter Berücksichtigung des Sandelineffektes ($>0,035 \dots 0,12 \text{ \% Si}$) und des Sebisty-Effektes ($>0,12 \dots 0,28 \text{ \% Si}$) bei mittlerem Si-Gehalt sowie der Verlauf der Mikrohärtigkeit in Abhängigkeit vom Phasenaufbau.

1 Feuerverzinkte Proben

Es wurden Stahlsorten wie in Tabelle 1 angegeben in einer Versuchsschmelze (eisen- und bleigesättigt) feuerverzinkt. Die Verzinkungstemperatur variierte man zwischen $440 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $460 \text{ }^{\circ}\text{C}$, die Verzinkungsdauer zwischen 5 und 15 Minuten.

2 Struktur und Gefüge von Feuerzinküberzügen

2.1 Struktur und Gefüge im REM-Querschliffbild

Struktur und Gefüge von Zinküberzügen hängen von der Stahlart und den Verzinkungsbedingungen ab. Die Abbildungen 1 bis 4 zeigen typische Querschliffaufnahmen des Zinküberzugs auf den vier untersuchten Stählen bei einer Schmelzetemperatur von $445 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Struktur des Zinküberzugs auf dem unberuhigten Niedrigsiliziumstahl ($<0,0017 \text{ \% Si}$) ist in der REM-Abb. Nr. 1 dargestellt. Sie zeigt die aus der Literatur bekannte Schichteinteilung (von innen nach außen) in eine kompakte δ_1 -Schicht (δ_{1K}), eine palisadenförmige δ_1 -Schicht (δ_{1P}), eine ζ -Schicht mit Hartzinkkristallen und eine Reinzink- bzw. η -Schicht an der Oberfläche des Überzugs.

Der Zinküberzug auf dem Sandelin Stahl ($0,088 \text{ \% Si}$) ist in den REM-Abbildungen 2a bis c dargestellt. Die Überzugsdicke ist beim Sandelin Stahl wesentlich größer als beim unberuhigten Stahl (Sandelineffekt). Der Überzug besteht fast nur aus ζ -Phase. Lediglich in unmittelbarer Stahlnähe gibt es eine dünne δ_1 -Schicht von $1 - 2 \text{ }\mu\text{m}$.

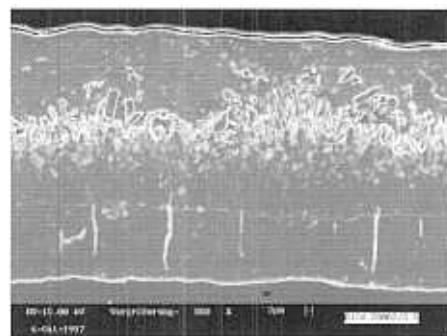


Abb. 1: REM-Abbildung vom Querschliff des Zinküberzugs auf dem siliziumarmen Stahl ($<0,0017 \text{ \% Si}$, $445 \text{ }^{\circ}\text{C}$ Schmelzetemperatur, 15 min Tauchdauer)

Dicke. Die ζ -Schicht zeigt einen homogenen, feinkristallinen Aufbau. Sie besteht aus dichtgepackten Hartzinkkristallen mit abgerundeten Ecken ohne Zwischenkristallphase (Abb. 2b). Die Kristalle haben eine Größe von ca. $1-10 \text{ }\mu\text{m}$ und einen Eisengehalt von ca. $5 \text{ Gew.}\%$. Die Streifenstruktur senkrecht zur Oberfläche deu-

Si-Gehalt in Masse-%	P-Gehalt in Masse-%	Probendicke in mm	Beruhigt/ unberuhigt	Bemerkung
$<0,0017$	0,0095	10	unberuhigt	Niedrigsiliziumbereich
0,088	0,013	1,5	beruhigt	Sandelinbereich
0,17	0,0040	10	beruhigt	Sebistybereich
0,32	0,0032	12	beruhigt	Hochsiliziumbereich

Tab. 1: Feuerverzinkte Baustähle, Unterteilung aus verzinkungstechnischer Sicht

¹ P. Schubert, W.-D. Schulz, Institut für Korrosionsschutz Dresden

² W. Katzung, R. Rittig, Institut für Stahlbau Leipzig

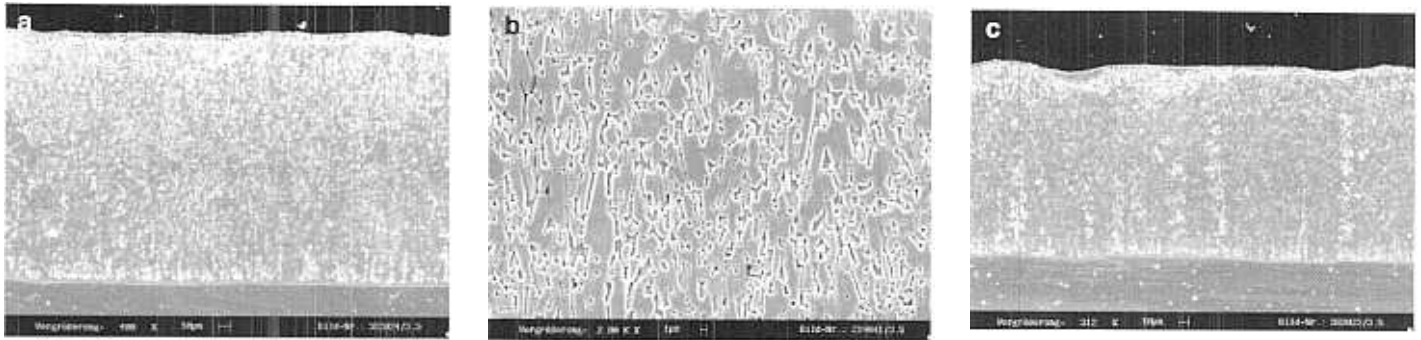


Abb. 2: REM-Querschliffaufnahmen vom Zinküberzug auf dem Sandelinstahl (0,088 % Si); a: Übersichtsaufnahme (445 °C, 5 min); b: Detailaufnahme der feinkristallinen Struktur des Zinküberzugs auf dem Sandelinstahl (445 °C, 15 min); c: helle Kanäle für den Stofftransport senkrecht durch den Zinküberzug (445 °C, 5 min)

tet auf das Wachstum des Überzugs während des Verzinkungsprozesses hin (Abb. 2c).

Der Zinküberzug auf dem Sebestystahl (0,17 % Si) ist in den REM-Abbildungen 3a bis c dargestellt. Er ist gekennzeichnet durch große, palisadenförmige Kristalle (bis zu 100 µm lang), die mit ihrer Längsrichtung senkrecht zur Oberfläche stehen (Abb. 3b). Die δ_1 -Schicht ist ca. 25 µm dick und geht im Gegensatz zu den anderen Stählen fließend in die ζ -Schicht über. An manchen Stellen zeigen sich am Übergang zwischen δ_1 - und ζ -Schicht leichte Risse, die den Charakter einer Vorschädigung des Überzugs haben, die schon während des Verzinkens entsteht. Bei mechanischer Belastung (z. B. beim Sweepen) treten hier zuerst Risse und Abblätterungen im Überzug auf.

Bei 450 °C und Verzinkungsdauern von 15 min sowie bei 460 °C erniedrigt sich die Wachstumsgeschwindigkeit des Zinküberzugs auf dem Sebestystahl stark (Sebistyeffekt). Der verringerte Wachstumswert führt zur Ausbildung einer dickeren δ_1 -Schicht sowie zur Entstehung einer η -Reinzinkschicht (Abb. 3c). Der Zinküberzug am Sebestystahl nimmt damit bei 460 °C eine ähnliche Struktur an, wie sie vom unberuhigten Stahl mit seiner ebenfalls geringen Wachstumsgeschwindigkeit bekannt ist.

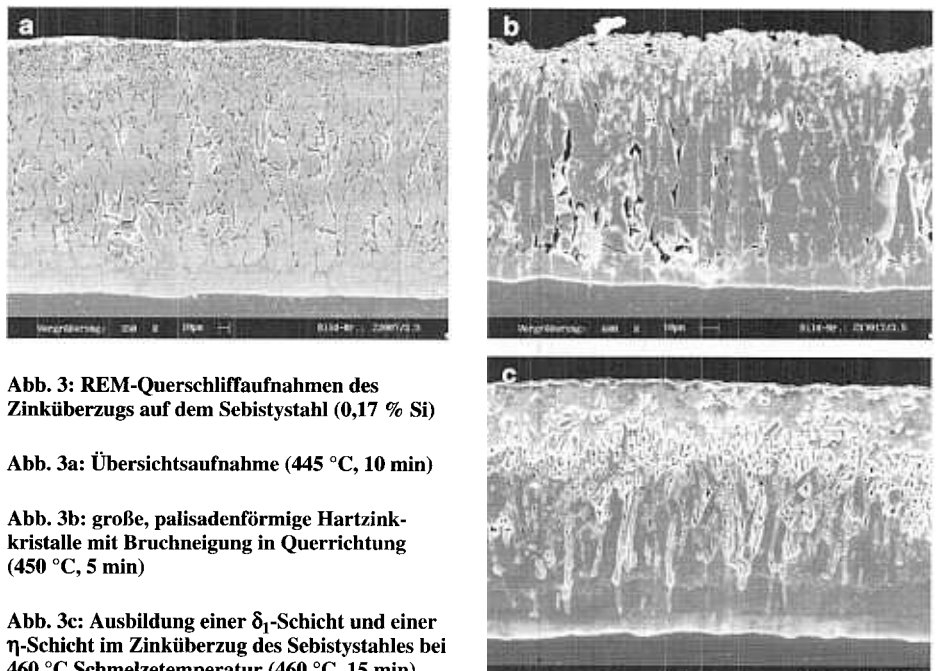


Abb. 3: REM-Querschliffaufnahmen des Zinküberzugs auf dem Sebestystahl (0,17 % Si)

Abb. 3a: Übersichtsaufnahme (445 °C, 10 min)

Abb. 3b: große, palisadenförmige Hartzinkkristalle mit Bruchneigung in Querrichtung (450 °C, 5 min)

Abb. 3c: Ausbildung einer δ_1 -Schicht und einer η -Schicht im Zinküberzug des Sebestystahles bei 460 °C Schmelzetemperatur (460 °C, 15 min)

Das Gefüge des Zinküberzugs auf dem Hochsiliziumstahl (0,32 % Si) ist in den REM-Abbildungen 4a bis c dargestellt. Auf dem Hochsiliziumstahl wachsen generell deutlich dickere Überzüge auf als auf dem Sebestystahl. Über einer etwa 5 – 7 µm dicken δ_1 -Schicht erstreckt sich

eine dicke ζ -Schicht bestehend aus scharfkantigen Hartzinkkristallen, die in eine weichere, eisenarme Zwischenkristallphase eingebettet sind (Abb. 4b). Die Größe der Kristalle nimmt von innen nach außen ab. Zwischen den großen Kristallen in Stahlnähe treten ausgedehnte Bereiche

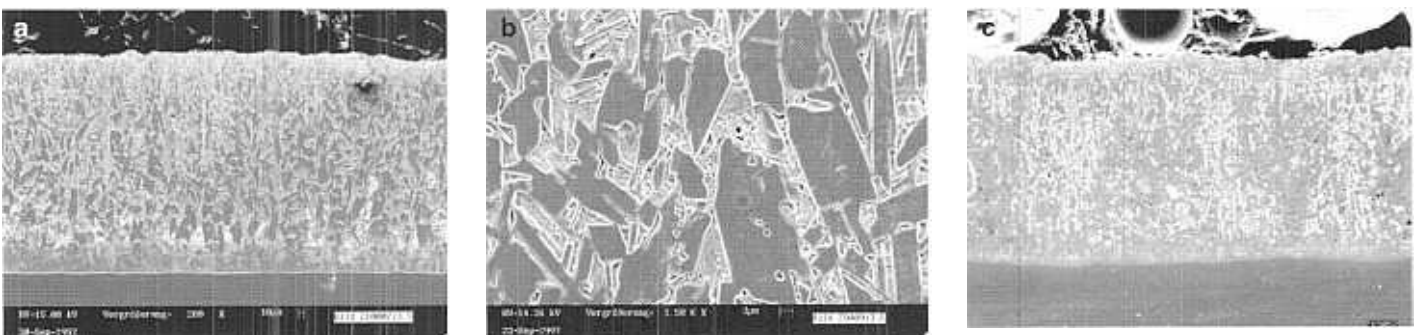


Abb. 4: REM-Querschliffaufnahmen vom Zinküberzug auf dem Hochsiliziumstahl (0,32 % Si); a: Übersichtsaufnahme (445 °C, 10 min); b: Hartzinkkristalle der ζ -Schicht, die in eine zinkreiche Phase eingebettet sind (445 °C, 5 min); c: Helle, zinkreiche Bereiche für den Stofftransport von Eisen und Zink wechseln sich mit dunklen „Abladeplätzen“ für die entstehenden Hartzinkkristalle ab (445 °C, 10 min)

Phase	Fe-Gehalt in %	Stöchio- metrie	Schmelzpunkt (technisch)
Γ -Phase	21 ... 28	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$	670 ... 700 °C
δ_1 -Phase	7 ... 11,5	FeZn_{10}	620 ... 630 °C
ζ -Phase	6,0 ... 6,2	FeZn_{13}	530 °C
η -Phase	0,08	Zn	419 °C

Tab. 2:
Fe-Zn-Legierungs-
phasen in Feuerzink-
überzügen

der zinkreichen, eisenarmen Zwischenkristallphase auf. Nach 5 min Tauchdauer wirkt der Zinküberzug vielfach noch inhomogen; nach 15 min Tauchdauer ist eine deutlich homogenere Struktur erreicht. Der Einfluß der Temperaturerhöhung der Schmelze von 440 °C auf 460 °C äußert sich im Gegensatz zum Sebestahl in einem prinzipiellen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit. Eine wichtige Einzelheit der Zinküberzüge ist die zinkreiche Zwischenkristallphase, die knapp 1 % Fe enthält und die den Transport für Eisen und Zink senkrecht zur Phasengrenze ermöglicht. Sie ist besonders bei den beruhigten Stählen deutlich ausgebildet. Im Zinküberzug von Abb. 4c erfolgt der Stofftransport bevorzugt in den hellen, zinkreichen Bereichen. Die dort gebildeten Hartzinkkristalle la-

gern sich beiderseits des Transportbereiches als dunklere Bereichen ab und werden dabei eng zusammengeschoben. Beim Sandelinstahl mit seinem hohen Wachstumswert entstehen besonders viele Hartzinkkristalle pro Zeiteinheit, die zu einer feinkristallinen Masse zusammenwachsen (Abb. 2b). Dadurch werden die Transportbahnen zu schmalen, hellen Kanälen zusammengedrängt (Abb. 2c). Van Eijnsbergen und Rensen konnten durch in-situ-Beobachtung des Verzinkungsvorganges mit einem Heitzisch-Mikroskop die Existenz schmelzflüssiger Kanäle in der ζ -Schicht nachweisen [1]. Durch den schnellen Transport von Eisen und Zink über diese Kanäle wird auch das lineare Zeitgesetz für das Anwachsen der Überzugsdicke verständlich, da anderenfalls die Wachstumsgeschwindigkeit mit zu-

nehmender Dicke des Überzugs abnehmen müßte. Daß die zinkreiche Zwischenkristallphase als Transportweg so geeignet ist, liegt an deren im Vergleich zu allen anderen Fe-Zn-Legierungsphasen niedrigeren Schmelzpunkt, wie im Abschnitt 2.2 angegeben ist.

2.2 Eisengehalt der Legierungsphasen

Während des Verzinkungsvorganges bilden sich auf der Stahloberfläche Eisen-Zink-Legierungsschichten unterschiedlicher Zusammensetzung aus. Die in der Literatur angegebenen Phasendiagramme für die intermetallischen Verbindungen von Eisen und Zink [2 bis 5] unterscheiden sich zwar in Einzelheiten, geben aber übereinstimmend im zinkreichen Teil des Diagramms die Phasen Γ , δ_1 , ζ und η an. In einer Feuerzinkschicht nach DIN EN ISO 1461 bilden sich diese Phasen in der genannten Reihenfolge von innen nach außen als parallele Schichten auf der Stahloberfläche aus. Sie weisen die in Tabelle 2 angegebenen Eisengehalte bzw. Kristallstrukturen und Schmelzpunkte auf [3, 6, 7].

Die angegebenen prozentualen Metallgehalte beziehen sich dabei auf die reinen Phasen entsprechend dem Phasendiagramm. Innerhalb der einzelnen realen Schichten eines Feuerzinküberzuges kann es darüber hinaus noch zu einer Mischstruktur kommen, z. B. zu Hartzinkkristallen, die in eine zinkreiche Zwischenkristallphase eingebettet sind.

Die einzelnen Phasen bzw. Schichten unterscheiden sich in ihren physikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften (Härte, Wärmeleitfähigkeit, Kristallstruktur, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Elastizitätsmodul, Elektrodenpotential) zum Teil beträchtlich voneinander, wobei insbesondere die Grenzen zwischen den Phasen Schwachstellen bei mechanischer Belastung darstellen. In ungünstigen Fällen kann es dabei zu Schäden wie Rissen, Brüchen, Abplatzungen oder Abblättern im Überzug kommen [8 bis 10]. So führt z. B. ein größerer Anteil an Fe-Zn-Legierungsschichten im Überzug [11] bzw. die Einlagerung von Fe-Zn-Kristallen in die Reinzinkschicht [12] zu einer verschlechterten Haftfestigkeit. Zinküberzüge mit fehlender Reinzinkschicht (η -Phase) neigen generell eher zum Abplatzen als solche mit deutlicher Reinzinkschicht [11, 13]. Dabei spielen zusätzlich zur äußeren mechanischen Belastung auch innere Spannungen (Druck oder Zug) eine Rolle, die schon während des Verzinkungsvorganges entstehen. Der Einbau von Eisen-

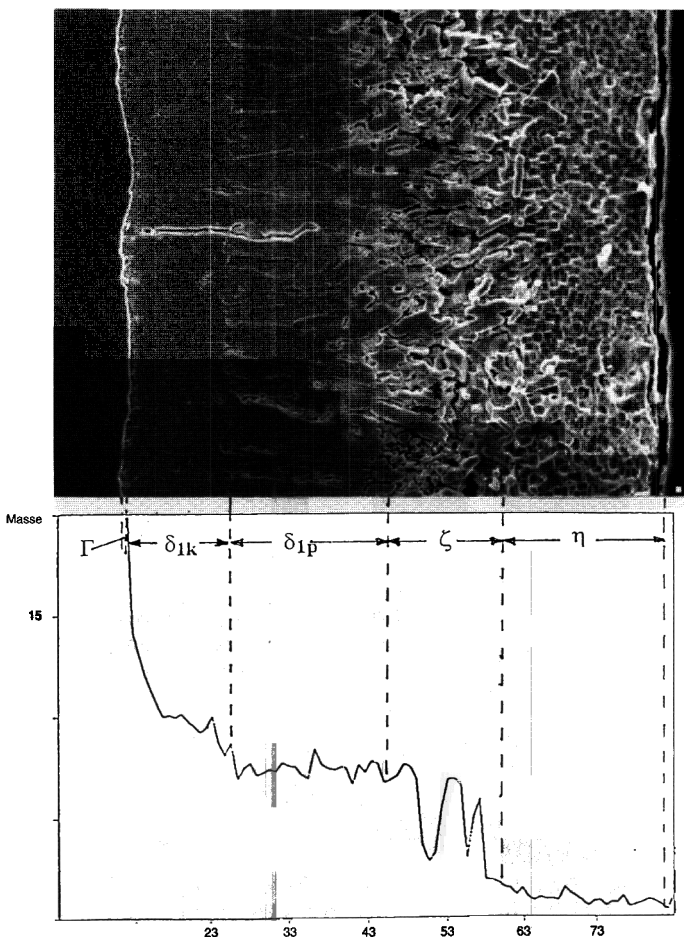


Abb. 5:
Konzentrationsprofil
des Eisens im Zinküber-
zug des siliziumarmen
Stahles (< 0,0017 % Si,
445 °C, 5 min) im
Vergleich zu den
einzelnen Fe-Zn-
Legierungsschichten im
REM-Querschliffbild

atomen in die Elementarzelle des Zinkkristalls führt dazu, daß das Volumen der Fe-Zn-Legierungsschichten viel größer ist als das des Eisens oder des Zinks [2, 3]. Auch die Wärmeausdehnungskoeffizienten der einzelnen Phasen unterscheiden sich untereinander sowie relativ zu Stahl und Zink deutlich, was beim Abkühlen zu inneren Spannungen und teilweise auch zu Rissen führt [3, 8, 14].

2.2.1 Eisengehalt der Hartzinkkristalle (ζ -Phase)

Zur Charakterisierung des Eisengehaltes der Legierungsphasen wurde mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer das Konzentrationsprofil des Eisens (Fe-Scan) quer durch den Zinküberzug aufgenommen. In Abb. 5 ist ein solches Konzentrationsprofil für den unberuhigten Stahl dargestellt und mit dem zugehörigen REM-Bild verglichen. Der Scan beginnt links im Stahl mit hohen Eisenwerten (in Masse-%), die in der Phasengrenze Stahl/Überzug steil abfallen. Nach Durchlaufen der einzelnen Legierungsphasen bzw. Schichten endet der Scan rechts im Bild an der Zinkoberfläche. Auf eine sehr dünne Γ -Phase in Stahlnähe folgt eine ca. 13 μm dicke kompakte δ_1 -Schicht, deren Eisengehalt zur Oberfläche hin abnimmt. Die Grenze zwischen der kompakten und der anschließenden palisadenförmigen δ_1 -Schicht (Schichtdicke ca. 20 μm) ist deutlich ausgeprägt. In den stengeligen, zusammengewachsenen Kristallen der δ_1 -Palisadenschicht bleibt der Eisengehalt bei etwa 7,5 % konstant. Die ζ -Phase ist bei diesem Stahl relativ dünn (ca. 15 μm) und in ihren Grenzen fließend. An der Oberfläche befindet sich eine ca. 20 μm dicke „Reinzinkschicht“, die aber auch noch etwa 1 % Fe enthält.

Auffällig an den Eisen-Scans ist in vielen Fällen, daß der Eisengehalt in der von Hartzinkkristallen durchsetzten ζ -Phase nicht über einen oberen Grenzwert hinaus ansteigt. Dieser obere Grenzwert entspricht dem Eisengehalt der Hartzinkkristalle, während die zwischen den Kristallen befindliche zinkreiche Phase weniger Eisen enthält. Immer wenn der Scan in Abb. 6 diese Phase erfaßt, sinkt der Eisengehalt deutlich unter den Wert der Hartzinkkristalle ab. Die etwa 1 Masse-% Eisen enthaltende Zwischenkristallphase als Transportphase für Zink in Richtung auf den Stahl und für Eisen in Richtung auf das Zinkbad ist der eigentliche Geburtsort für die Hartzinkkristalle. Sie ist notwendige Voraussetzung für das Wachsen des Zinküberzugs. In Abb. 7 wurde bei

Abb. 6:
Zur Definition des Begriffes Hartzinkplateau im Konzentrationsprofil des Eisens senkrecht durch den Zinküberzug des Hochsiliziumstahles, (445 °C, 15 min)

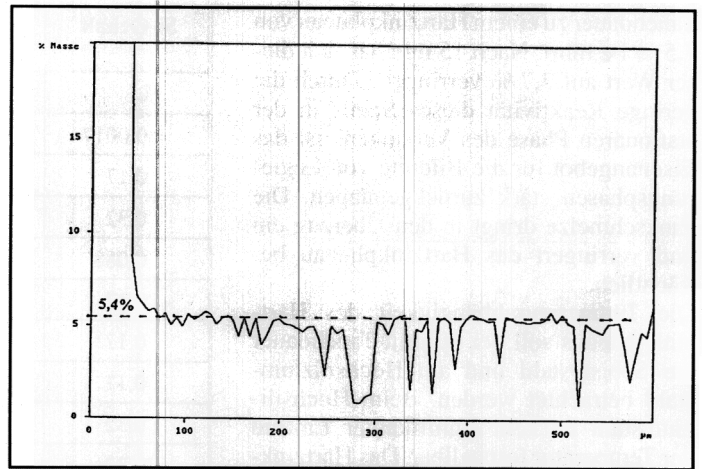
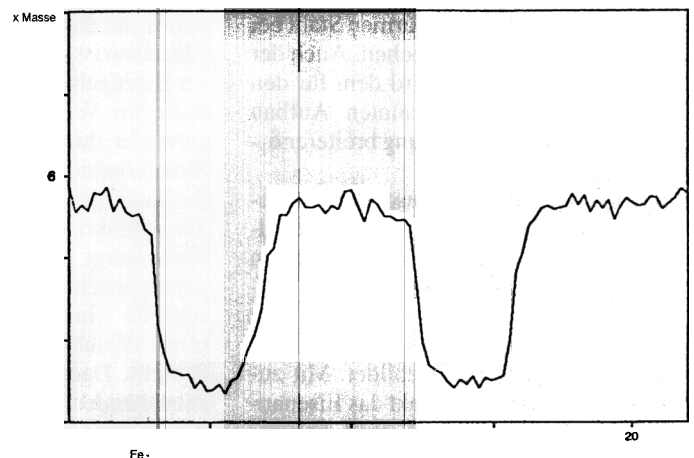
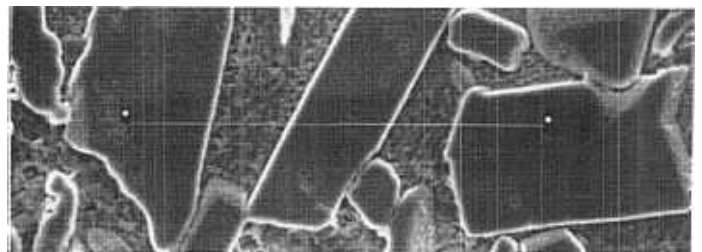


Abb. 7:
Der Eisengehalt im Scan schwankt zwischen 5-6 % auf den Hartzinkkristallen und etwa 1 % in den Kristallzwischenräumen (0,32 % Si, 445 °C, 10 min)



hoher Vergrößerung ein Scan von nur 22 μm Länge über 3 Hartzinkkristalle und 2 Kristallzwischenräume hinweg geführt. Es ist zu erkennen, daß der Eisengehalt auf den Hartzinkkristallen zwischen 5 und 6 % liegt und jeweils in der Zwischenkristallphase auf etwa 1 % abfällt. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, soll der über die gesamte ζ -Schicht konstante obere Grenzwert des Eisengehaltes als „Hartzinkplateau“ bezeichnet und als ein charakteristischer Parameter des Zinküberzugs aufgefaßt werden. Im Beispiel von Abb. 6 beträgt das Hartzinkplateau 5,4 % Fe.

In Tabelle 3 sind typische Werte des Hartzinkplateaus zusammengestellt. Das Hartzinkplateau wurde für unterschiedliche Reaktivitäten Stahl/flüssiges Zink be-

stimmt, ausgedrückt durch den Wachstumswert d. h., durch die Schichtdickenzunahme pro Zeiteinheit in $\mu\text{m}/\text{min}$. Beeinflusst wird der Wachstumswert durch den Siliziumgehalt des Stahls und durch die Schmelztemperatur. Weiterhin wurde die Tauchdauer variiert. Die Tabelle zeigt, daß der Eisengehalt der Hartzinkkristalle in weiten Grenzen variiert und nicht nur im Intervall 6,0 – 6,2 %, wie es i. d. R. in der Literatur für die ζ -Phase angegeben wird. In allen Fällen nimmt dabei das Hartzinkplateau mit zunehmender Tauchdauer ab. Am stärksten ist diese Abnahme beim siliziumarmen Stahl, bei dem sich auch die δ_1 -Palisadenschicht am Hartzinkplateau beteiligt (Abb. 8). Zu Beginn des Verzinkungsvorganges liegt bei diesem Stahl ein hohes Eisenangebot vor, was nach 5 min

Tauchdauer zu einem Hartzinkplateau von 7,5 % Fe führt. Nach 15 min hat sich dieser Wert auf 3,7 % verringert. Durch die geringe Reaktivität dieses Stahls in der stationären Phase des Verzinkens ist das Eisenangebot für die Bildung von Legierungsphasen stark zurückgegangen. Die Zinkschmelze dringt in den Überzug ein und verringert das Hartzinkplateau beträchtlich.

Die Temperaturabhängigkeit des Hartzinkplateaus soll bei 10 min Tauchdauer am Sebestyahl und am Hochsiliziumstahl betrachtet werden. Beim Hochsiliziumstahl ist kein signifikanter Einfluß der Temperatur feststellbar. Das Hartzinkplateau scheint sich bei den reaktiven Stählen generell und sehr schnell auf Werte zwischen 5 und 6 % einzupegeln. Beim Sebestyahl ist das aufgrund des Sebesty-effektes anders. Mit steigender Temperatur verringert sich hier die Überzugsdicke, und die Struktur des Überzugs wird der eines siliziumarmen Stahles ähnlich (vgl. Abb. 1). Diese Tendenz ist auch aus den Eisen-Scans ablesbar. Mit zunehmender Temperatur steigt das Hartzinkplateau auf Werte an, die dem siliziumarmen Stahl bei kurzer Tauchdauer entsprechen. Auch der Aufbau des Überzugs wird dem für den siliziumarmen Stahl bekannten Aufbau immer ähnlicher (Ausbildung breiterer δ_1 - und η -Schichten).

Auf Folgendes sei noch besonders hingewiesen. Es ist keineswegs selbstverständlich, daß es im Zinküberzug überhaupt ein Hartzinkplateau gibt. Zu Beginn des Verzinkungsvorganges werden aufgrund des hohen Eisenangebotes Hartzinkkristalle mit hohem Eisengehalt gebildet. Mit zunehmender Tauchdauer sinkt das Eisenangebot und damit auch der Eisengehalt der Hartzinkkristalle. Diese Tendenz ist aus Tabelle 3 deutlich ablesbar. Während des Wachsens des Überzugs werden in der ζ -Schicht ständig neue Kristalle gebildet. Zu

Si-Gehalt	Schmelztemperatur	Wachstums-wert	Tauchdauer / min			
			2	5	10	15
< 0,0017	445	3,1	–	7,5	5,9	3,7
0,17	445	18,9	–	6,9	6,0	4,8
0,32	445	35,0	7,1	6,3	5,8	5,4
0,088	445	38,3	–	5,2	5,1	4,9
0,17	440	19,2	–	–	5,7	–
0,17	450	–	–	–	7,2	–
0,17	460	3,8	–	–	7,5	–
0,32	440	24,3	–	–	5,7	–
0,32	450	34,1	–	–	5,2	–
0,32	460	42,7	–	–	5,6	–

Tab. 3: Hartzinkplateau von Feuerzinküberzügen (in Masse-% Fe) in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt des Stahles, der Tauchdauer und der Schmelztemperatur

einem bestimmten Zeitpunkt koexistieren also im Überzug Hartzinkkristalle ganz unterschiedlichen Lebensalters miteinander, die zum Zeitpunkt ihrer Entstehung ganz unterschiedliche Eisengehalte hatten. Wenn es dennoch ein Hartzinkplateau gibt, dann ist das nur so erklärbar, daß sich der Eisengehalt der zuerst gebildeten Kristalle im Verzinkungsverlauf verringert, entweder durch Eisenabgabe oder durch Zinkaufnahme. Das ist nur möglich durch Stoffaustausch mit der zinkreichen Zwischenkristallphase. Diese zinkreiche Phase sorgt aufgrund ihrer guten Transporteigenschaften (Diffusion) für die schnelle Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts in der gesamten ζ -Schicht. Dadurch wird auch den gerade entstehenden Kristallen „gesagt“, daß sie den Eisengehalt des jeweils aktuellen Hartzinkplateaus anzunehmen haben. Ein einmal entstandener Kristall stellt somit kein fertiges Gebilde dar, sondern verändert sich im Verzinkungsablauf in Größe

und Zusammensetzung in der beschriebenen Weise.

2.2.2 Eisengehalt der Oberfläche des Zinküberzugs

Da verzinkte Stahlteile nur relativ langsam abkühlen, finden auch nach Beendigung des eigentlichen Verzinkungsvorganges noch Diffusionsvorgänge von Eisen und insbesondere von Zink statt, was zu einem Aufgliedern der Zinkoberfläche führt. Vom Eisengehalt der Zinkoberfläche werden verschiedene Qualitätsparameter des Überzugs beeinflusst. So sind Zinküberzüge mit Reinzinkschicht im allgemeinen mechanisch stabiler als solche mit fehlender Reinzinkschicht [11, 13]. Beim Sweepen ist der Abtrag auf einer eisenreichen, harten Oberfläche größer als auf einer zinkreichen, weichen Oberfläche. Auch das Aussehen und die Dekorativität des Überzugs werden vom Eisengehalt der Oberfläche beeinflusst. Zinkreiche Oberflächen sind hell und glänzend, während mit zunehmendem Eisengehalt matte und graue Oberflächen entstehen. Für die Haftfestigkeit organischer Beschichtungen auf Zinküberzügen (Duplex-Systeme) ist der Eisengehalt der Oberfläche ebenfalls wichtig. Mit steigendem Eisengehalt nimmt die Haftfestigkeit zu. Deshalb ergeben sich bei galvannealtem Material mit durchweg etwa 6 % Fe hohe Haftfestigkeitswerte.

Von Horstmann ist dieser Nachlegierungseffekt näher untersucht worden [15]. Die Zunahme der Legierungsschichtdicke liegt beim Nachlegieren in Abhängigkeit von der Stahlart, der Wärmekapazität des Bauteils und der Schmelztemperatur im Bereich 10 μm – 50 μm . Dabei gelten

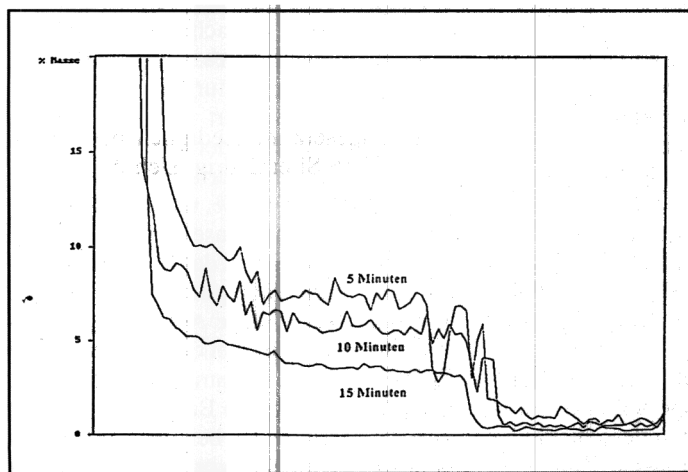


Abb. 8: Konzentrationsprofil des Eisens in den Zinküberzügen auf dem siliziumarmen Stahl (< 0,0017 % Si, 445 °C) in Abhängigkeit von der Tauchdauer

2.2.3 Die Phasengrenze Stahl/Überzug

Aus den Eisen-Scans lassen sich Aussagen darüber gewinnen, an welcher Stelle im Überzug der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Wachsen des Überzugs erfolgt. Für die Legierungsbildung, die zum Wachsen des Überzugs führt, ist der Transport von Zink in Richtung auf den Stahl und von Eisen in Richtung auf die Zinkschmelze notwendig. Geschwindigkeitsbestimmend für das Wachsen des Überzugs ist dabei der Transport des Eisens als des langsameren der beiden Elemente. Die Geschwindigkeit des Eisentransports ist in den einzelnen Fe-Zn-Legierungsschichten unterschiedlich groß. Das läßt sich am Eisenscan ablesen. An Stellen im Scan, wo ein geringes Eisengefälle auftritt, ist das Eisen gut beweglich, so daß Konzentrationsunterschiede schnell ausgeglichen werden. Das ist z. B. in der ζ -Phase der Fall, in der aufgrund dieser guten Beweglichkeit thermodynamisches Gleichgewicht herrscht und ein Hartzinkplateau auftritt. Je steiler das Eisengefälle im Scan wird, um so größer ist die Hemmung des Eisentransports. Es gehört zu den wichtigsten Aussagen der Eisenscans, daß in allen untersuchten Fällen das steilste Eisengefälle direkt in der

Phasengrenze zwischen Stahl und Überzug auftritt (vgl. Abb. 6 und 8). Das deutet darauf hin, daß in dieser Phasengrenze der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Wachsen des Zinküberzugs stattfindet.

2.3 Mikrohärteverlauf

Die während des Verzinkungsvorganges entstehenden Fe-Zn-Legierungsphasen weisen eine ganz unterschiedliche Härte auf. Tiefere Schichten im Zinküberzug sind härter als oberflächennahe Schichten, was durch sukzessives Abbeizen des Überzugs [6] bzw. durch Mikrohärtemessungen im Querschliff [16] nachgewiesen werden kann. Im Zusammenhang damit ist der mechanische Abrieb durch Schleifen bei Reinzink etwa 5 mal größer als im Falle der δ_1 -Schicht [6]. Die in der Literatur [2, 3, 8, 16-18] angegebenen Werte für die Vickershärte HV bewegen sich für die Γ -Phase im Intervall 250 – 500, für die δ_1 -Phase im Intervall 200 – 380, für die ζ -Phase im Intervall 110 – 270 und für Reinzink bei 70. Diese Werte korrelieren klar mit dem Eisengehalt dieser Phasen: Je höher der Eisengehalt ist, um so härter sind die Legierungsphasen. Interessant ist dabei, daß die Härte der Fe-Zn-Legierungsphasen merklich über der Härte von Eisen (150) bzw. von Zink

(70) liegt. Durch die Legierungsbildung sind also Stoffe mit deutlich neuen Eigenschaften entstanden. Das ist von Bedeutung für die mechanische Belastbarkeit und die Haftfestigkeit des Überzugs. Dicke Hartzinkschichten haben zwar einerseits eine gute Abriebfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Andererseits sind eisenreiche, harte Legierungsschichten aber spröde und damit gegenüber bestimmten Arten von mechanischer Belastung besonders anfällig. Es ist bekannt, daß gerade in den inneren, harten und spröden Legierungsschichten häufig Risse, Spalte oder Abblätterungen auftreten, während das in den äußeren, zinkreichen und damit weichen Schichten seltener der Fall ist.

Um diesen Zusammenhang zwischen Härte und mechanischer Belastbarkeit näher zu untersuchen, wurden an Querschliffproben Werte der Vickershärte mit einer Prüflast von 0,5 N gemessen. Die in den Tabellen 5 und 6 angegebenen Härtewerte sind Mittelwerte aus je 6 Einzelmessungen bei den Tauchdauern 5, 10 und 15 min. Die Messungen erfolgten jeweils in Stahlnähe, in der Überzugsmitte und in Oberflächennähe. In der Überzugsmitte (ζ -Schicht) ist der Härtewert nicht einem einzelnen Hartzinkkristall zuzuordnen, sondern der gesamten, aus Hartzinkkristallen und weicher Zwischenkristall-

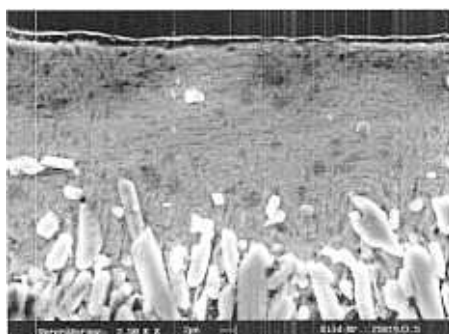


Abb. 11a: $A_s = 3,1 \mu\text{m/min}$, $<0,0017 \%$ Si, 445°C , ca. $30 \mu\text{m}$ Reinzinkschicht (von $103 \mu\text{m}$ Überzugsdicke)

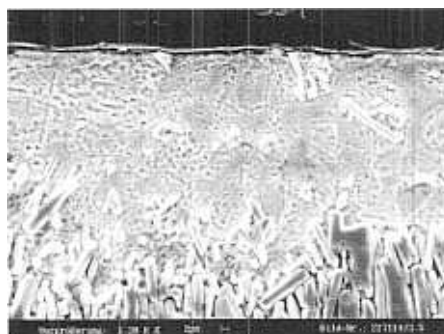


Abb. 11b: $A_s = 3,8 \mu\text{m/min}$, $0,17 \%$ Si, 460°C , ca. $50 \mu\text{m}$ Reinzinkschicht (von $169 \mu\text{m}$ Überzugsdicke)

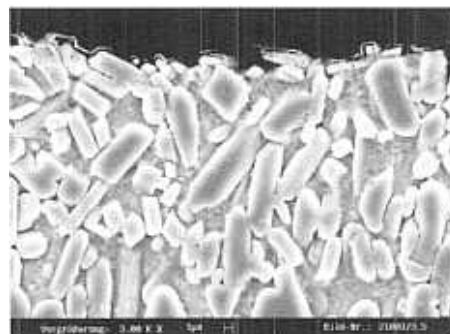


Abb. 11c: $A_s = 18,9 \mu\text{m/min}$, $0,17 \%$ Si, 445°C

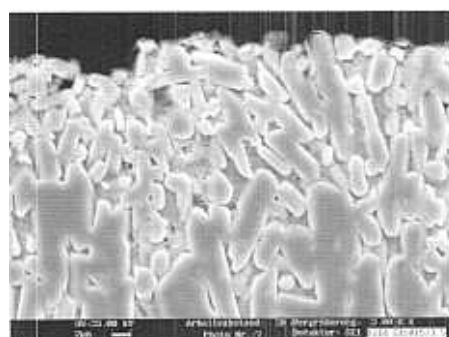


Abb. 11d: $A_s = 35,0 \mu\text{m/min}$, $0,32 \%$ Si, 445°C

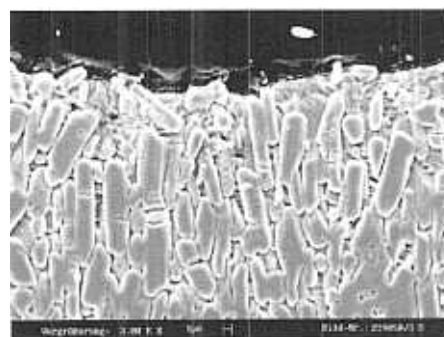


Abb. 11e: $A_s = 38,3 \mu\text{m/min}$, $0,088 \%$ Si, 445°C



Abb. 11f: $A_s = 42,7 \mu\text{m/min}$, $0,32 \%$ Si, 460°C

Abb. 11: REM-Querschliffbilder von Zinküberzügen in Oberflächennähe bei unterschiedlichen Wachstumswerten A_s

Si-Gehalt %	Meßstelle im Zinküberzug		
	Stahlnähe	Überzugsmitte	Oberflächennähe
< 0,0017	418	265	59
0,088	157	105	84
0,17	311	100	60
0,32	284	106	93

Tab. 5:
Einfluß des Siliziumgehaltes im Stahl auf die Mikrohärtigkeit von Feuerzinküberzügen (Schmelzetemperatur 445 °C)

Si-Gehalt %	Schmelzetemperatur °C	Meßstelle im Zinküberzug		
		Stahlnähe	Überzugsmitte	Oberflächennähe
0,17	440	282	129	75
0,17	450	306	152	65
0,17	460	386	118	56
0,32	440	235	110	81
0,32	450	284	112	84
0,32	460	279	102	86

Tab. 6: Einfluß der Schmelzetemperatur auf die Mikrohärtigkeit von Feuerzinküberzügen

phase bestehenden ζ -Schicht. In den Tabellen sind die Werte der Vickershärte HV in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt des Stahles und von der Schmelzetemperatur angegeben.

In Übereinstimmung mit dem Konzentrationsprofil des Eisens nehmen die Mikrohärtewerte bei allen untersuchten Proben von innen nach außen ab. Die Werte in Stahlnähe liegen in dem in der Literatur angegebenen Intervall für die δ_1 -Phase. Am höchsten ist die Härte der kompakten δ_1 -Phase im Zinküberzug des unberuhigten Stahles. Beim Sandelinstahl liegt in Stahlnähe der niedrigste Härtewert vor, da hier nur eine sehr dünne δ_1 -Schicht vorhanden ist (1–2 μm) und dadurch die Härtemessung in der ζ -Schicht erfolgte. Am geringsten ist die Oberflächenhärte bei Überzügen, die eine ausgeprägte Reinzinkschicht haben (siliziumarmer Stahl, Sebestystahl bei 460 °C), während die Stähle mit höheren Wachstumswerten (Hochsiliziumstahl, Sandelinstahl) infolge des Durchlegierungseffektes höhere Härtewerte an der Oberfläche aufweisen. Die Härtewerte in der Mitte des Zinküberzugs liegen insbesondere bei den Stählen mit hohen Wachstumswerten und damit dicken Zinküberzügen mit 100 bis 110 nur wenig über den Oberflächenwerten. Das bestätigt die aus Schadensbildern abgeleitete allgemeine Beobachtung, daß die ζ -Schicht trotz der in ihr eingelagerten Hartzinkkristalle weich ist und dadurch mechanische Belastungen bis zu einem bestimmten Maße abfangen kann. In

Übereinstimmung damit treten in der ζ -Schicht nur selten Beschädigungen auf und ausreichend dicke ζ -Schichten sind in der Lage, z. B. beim Sweeney die tiefer liegenden spröden Legierungsschichten vor der Einwirkung der Strahlmittelteilchen zu schützen [19].

Das größte Gefälle der Härtewerte in Richtung Stahlnähe \rightarrow Oberflächennähe tritt beim siliziumarmen Stahl auf. Die geringe Reaktivität Stahl/Zink führt hier zu einer deutlichen Schichtstruktur parallel zur Oberfläche, wobei sich die einzelnen Schichten in ihrem Eisengehalt und damit auch in ihrer Härte stark unterscheiden. Je mehr die Reaktivität Stahl/Zink ansteigt, um so homogener wird der Zinküberzug, was sich außer im Querschliffbild und in den Fe-Scans auch im Härteprofil senkrecht zur Oberfläche äußert. Im gleichen Sinne wirkt auch zunehmende Tauchdauer. Beim Sandelinstahl besteht z. B. der Zinküberzug fast nur noch aus feinkristalliner, homogener ζ -Schicht, weshalb auch das Härtegefälle im Überzug dieses Stahles besonders gering ist.

Ein signifikanter Einfluß der Temperatur auf die Härtewerte (Tabelle 6) ist beim Hochsiliziumstahl nicht zu erkennen. Beim Sebestystahl kann man an den Härtewerten sehr schön den Sebestyeffekt ablesen. Bei 450 °C setzt in Übereinstimmung mit dem Schichtdickenverlauf die Hemmung der Fe-Zn-Reaktion ein, was sich sofort in einem Anstieg der Mikrohärtigkeit in Stahlnähe und in einem Abfall der Mikrohärtigkeit in Oberflächennähe äußert.

Mit weiter steigender Temperatur werden dann in Stahlnähe die Härtewerte erreicht, wie sie dem siliziumarmen Stahl entsprechen (Tabelle 5).

3 Zusammenfassung

An vier Stählen mit unterschiedlichem Siliziumgehalt (< 0,0017 %, 0,088 %, 0,17 %, 0,32 % Si) wurden Struktur und Gefüge von Feuerzinküberzügen untersucht (Rasterelektronenmikroskopie, Metallographie, EDX-Analysen sowie Schichtdicken- und Mikrohärtmessungen). Es ergeben sich für die einzelnen Stähle Zinküberzüge, die sich in Struktur, Gefüge, Überzugsdicke, Wachstumsgeschwindigkeit und Mikrohärtigkeit in charakteristischer Weise unterscheiden.

Die δ_1 -Phase ist generell kompakt, aber lediglich beim unberuhigten Stahl sowie ab 450 °C Schmelzetemperatur auch beim Stahl mit 0,17 % Si deutlich ausgebildet. Die ζ -Schicht aller Zinküberzüge besteht aus Hartzinkkristallen von unterschiedlicher Form und Größe, die in eine weiche, zinkreiche Zwischenkristallphase eingebettet sind, was besonders deutlich beim Si-beruhigten Stahl zu beobachten ist. Der Eisengehalt der Hartzinkkristalle schwankt in Abhängigkeit von der Stahlart und der Tauchdauer im Bereich 5,0 bis 7,5 % Fe, während die Zwischenkristallphase etwa einen Eisengehalt von 1 % aufweist. Im Verzinkungsverlauf wird die ζ -Schicht gleichmäßiger und nähert sich einem thermodynamischen Gleichgewicht an. Die für den Massetransport von Eisen und Zink sorgenden Transportbahnen (Zwischenkristallphase) verlaufen senkrecht zur Oberfläche zwischen den Hartzinkkristallen. Der Eisengehalt der η -Phase an der Oberfläche beeinflusst verschiedene Qualitätsparameter des Zinküberzugs, z. B. dessen Härte. Er wird vom Nach- bzw. Durchlegierungseffekt bei der Abkühlung des Verzinkungsgutes bestimmt und hängt vom Wachstumswert des Überzugs, d. h. vom Siliziumgehalt des Stahles ab.

Die Überzugsdicken steigen bei den siliziumberuhigten Stählen und bei Tauchdauern bis 15 Minuten nach einem linearen Zeitgesetz an. Lediglich beim Stahl mit 0,17 % Si erniedrigt sich die Wachstumsgeschwindigkeit beim Übergang von 440 °C zu 460 °C Schmelzetemperatur (Sebestyeffekt), verbunden mit Änderungen der Struktur, der Mikrohärtigkeit und dem Eisengehalt der Legierungsphasen. Der Zinküberzug wird dem Überzug auf einem unberuhigten Stahl ähnlich. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für das Wachsen des Zinküberzugs liegt unmittelbar

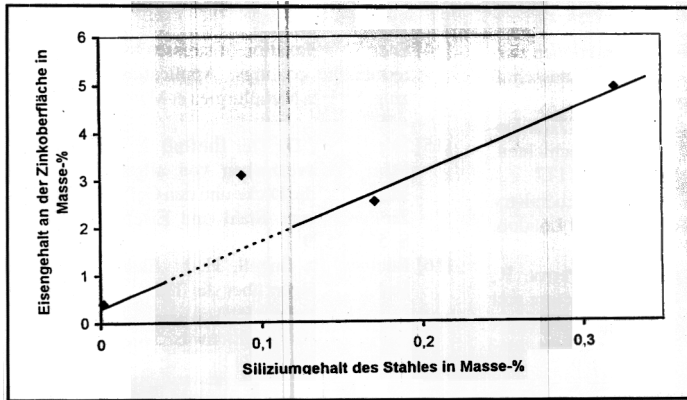


Abb. 9: Eisengehalt an der Oberfläche des Zinküberzugs als Funktion des Siliziumgehaltes im Stahl (445 °C, Mittelung über die Tauchdauer)

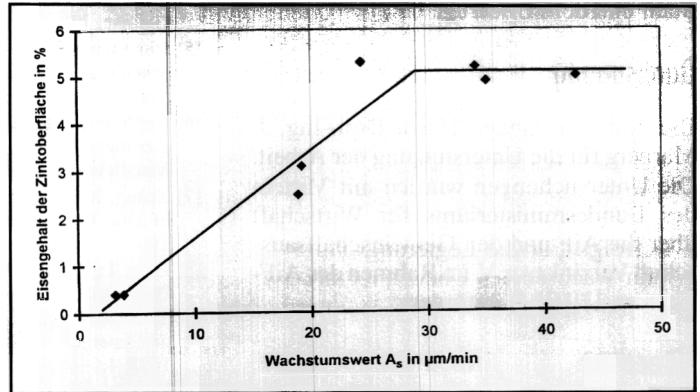


Abb. 10: Eisengehalt der Zinkoberfläche in Abhängigkeit vom Wachstumswert des Überzugs

Si-Gehalt	Schmelztemperatur	Tauchdauer/min		
%	°C	5	10	15
0,17	440	4,5	2,3	2,6
0,17	450	4,8	2,1	0,2
0,17	460	0,4	0,3	0,4
0,32	440	4,9	5,5	5,4
0,32	450	5,3	4,7	5,5
0,32	460	5,7	5,1	4,2

Tab. 4: Eisengehalt (in Masse-%) an der Oberfläche von Zinküberzügen in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur und der Tauchdauer

für das Nachlegieren des Überzugs die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für das Wachstum der Legierungsschichten während des Verzinkens. In Abb. 9 ist der Eisengehalt der Zinkoberfläche in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt des Stahles für 445 °C Schmelztemperatur dargestellt. Es ergibt sich im untersuchten Fall eine lineare Beziehung mit der Regressionsgeraden

$$\%Fe = 0,29 + 14,2 \cdot \%Si$$

Der Wert des Sandelinstahles (0,088 % Si, 3,1 % Fe) paßt allerdings aufgrund des Sandelineffekts sowie wegen der wesentlich anderen Wärmekapazität unserer Sandelinproben nicht in die Abbildungen. Das Diagramm zeigt, daß auch bei unruhigten Stählen mit 0,4 % Fe in der Reinzinkschicht der Eisengehalt deutlich höher als in der Zinkschmelze ist. Nur bei Proben mit sehr geringer Wärmekapazität ist u.U. mit geringeren Fe-Werten und damit möglicherweise mit einer echten Reinzinkschicht zu rechnen. Der Eisengehalt der Oberfläche steigt dann beim Sebestystahl auf 2,5 % (hellgraues Aussehen) und beim Hochsiliziumstahl auf 4,9 % (mattes, dunkelgraues Aussehen) an. In Abb. 10 ist der Eisengehalt der Zinkoberfläche

in Abhängigkeit vom Wachstumswert dargestellt, der ein Maß für die Reaktivität des Systems Stahl/flüssiges Zink ist. Das Diagramm zeigt vergleichbar mit Abb. 9 zunächst einen linearen Anstieg des Eisengehaltes mit dem Wachstumswert. Bei höheren Wachstumswerten geht der Eisengehalt in einen Sättigungswert über, der bei etwas über 5 % liegt. Bei diesen Proben ist der Überzug durchlegiert und kann trotz weiter steigendem Wachstumswert an der Oberfläche keine höheren Eisenwerte annehmen.

In Tabelle 4 ist der Eisengehalt an der Zinkoberfläche für den Sebesty- und den Hochsiliziumstahl in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur und der Tauchdauer dargestellt. Die Werte gelten für die Wärmekapazität der von uns verwendeten Proben. Am Hochsiliziumstahl ist keine Abhängigkeit von der Temperatur und der Tauchdauer erkennbar. Die Eisenwerte liegen bei etwa 5 % und entsprechen einem durchlegierten Überzug. Das ist bei den hohen Wachstumswerten dieses Stahles (vgl. Tabelle 3) auch zu erwarten. Der Zinküberzug auf dem Sebestystahl mit seinem niedrigeren Wachstumswert hat dagegen geringere Eisengehalte an der Oberfläche. Der Sebestyeffekt ist an den Eisenwerten von Tabelle 4 dadurch ablesbar, daß bei

450 °C/15 min der Eisengehalt an der Oberfläche bis auf 0,2 % abgesunken ist und dann auch bei 460 °C niedrig bleibt. Das entspricht genau dem bekannten Schichtdickenverlauf für diesen Stahl und der daraus ablesbaren Hemmung im Wachstum des Überzugs, die sich aufgrund des Sebestyeffekts aufbaut. Bei 460 °C hat der Sebestystahl nach Tabelle 3 nur noch einen Wachstumswert von 3,8 µm/min, was zur Bildung einer glänzenden, eisenarmen Zinkoberfläche führt.

In Abb. 11 a bis f ist dargestellt, wie sich in Abhängigkeit vom Wachstumswert die Struktur des Zinküberzugs in Oberflächennähe ändert. Der Wachstumswert, beeinflusst über den Siliziumgehalt des Stahles und die Schmelztemperatur, nimmt in den 6 Abbildungen von Abb. 11a (3,1 µm/min) nach Abb. 11f (42,7 µm/min) zu. Bei niedrigen Wachstumswerten (unruhigter Stahl Abb. 11a bzw. Sebestystahl bei 460 °C, Abb. 11b) bildet sich eine deutliche, ca. 30-50 µm dicke „Reinzinkschicht“ mit einem Eisengehalt von 0,4 – 1,0 % aus. Hartzinkkristalle liegen hier nur im Inneren des Überzugs vor. Bei höheren Wachstumswerten (18,9 µm/min) dringen die Hartzinkkristalle infolge des Nachlegierungseffektes bis an die Oberfläche vor (Sebestystahl bei 445 °C im Bild 11c). Die Kristalle sind hier in eine zinkreiche Zwischenkristallphase eingebettet, so daß sich bei der Analyse ein Mittelwert zwischen beiden Phasen ergibt (2,5 % Fe). Mit weiter ansteigendem Wachstumswert (35,0 – 42,7 µm/min) nimmt der Anteil der Zwischenkristallphase immer mehr ab (Abb. 11d bis f). Beim Hochsiliziumstahl/460 °C sind praktisch nur noch Hartzinkkristalle zu erkennen (Abb. 11f). Das führt zu einem Eisengehalt an der Oberfläche des durchlegierten Überzugs von ca. 5,0 %, der in etwa dem Hartzinkplateau im Inneren des Überzugs entspricht.

bar in der Phasengrenze zwischen dem Stahl und dem Überzug.

Danksagung

Die Autoren danken Herrn Dipl.-Ing. J. Marberg für die Unterstützung der Arbeit. Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft über die AiF und den Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V. im Rahmen des AiF-Themas 110 96 B gefördert.

Literatur

- [1] Rensen, C., van Eijnsbergen, J. F. H.: Einführung in die Mechanismen des beschleunigten Schichtdickenwachstums in hochsiliziumhaltigen Stählen, Feuerverzinken 22(1993)3, S. 36 – 38
- [2] Sjoukes, F.: Der beschleunigte Angriff durch Zink auf siliziumhaltigen Stählen, Draht 31(1980) 12, S. 915 – 921
- [3] Mackowiak, J.; Short, N.R.: Metallurgy of galvanized coatings, International Metals Reviews 24(1979)1, Review 237, S. 1 – 19
- [4] Horstmann, D.: Der verstärkte Angriff des Zinks auf Eisen im Temperaturgebiet um 500 °C, Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. 290, Westdeutscher Verlag Köln und Opladen 1956
- [5] Horstmann, D.: Der Ablauf der Reaktionen zwischen Eisen und Zink, Gemeinschaftsausschuß Verzinken e.V., Düsseldorf 1974
- [6] Nieth, F.: Abriebverhalten von Eisen-Zink-Legierungsschichten und Reinzinkschichten, Metalloberfläche 22(1968)6, S. 175 – 177
- [7] Zhang, X.G.: Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press New York und London, 1996
- [8] Foct, J.; Aryani, J.; Corroyez, P.; Perrot, P.; Goodwin, F.E.; Wegria, J.: Microstructure and mechanical behaviour of zinc coatings, Report on General Assembly, EGGA Amsterdam, Mai 1992, 4.6 – 4.13
- [9] Horstmann, D.: Fehlererscheinungen beim Feuerverzinken, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1975
- [10] Vazquez, A.J.; Ruiz, J.L.; Fernandez, B.J.; Fernandez, N.: Adherence of galvanized coatings, EGGA-report on General Assembly, Amsterdam 1992, Proceedings S. 3.13 – 3.15
- [11] Horstmann, D.: Das Haften von Zinküberzügen auf allgemeinen Baustählen, Stahl und Eisen 91(1971)3, S. 125 – 129
- [12] Horstmann, D.; Stricker, F.: Der Einfluß der Verzinkungsbedingungen auf Dicke, Aufbau und Eigenschaften von Zinküberzügen. In: Jahrbuch Oberflächentechnik 1965, S. 158, Metall-Verlag GmbH Berlin
- [13] Nieth, F.: Die Haftfestigkeit feuerverzinkter Überzüge. Bänder, Bleche, Rohre, Düsseldorf 14(1973), Nr. 3
- [14] Foct, J.: Relaxation of stresses by cracks in intermetallic coatings: Application to galvanizing, Scripta Metallurgica et Materialia, 28, 127 – 132
- [15] Horstmann, D.: Der Einfluß der Arbeitsweise beim Feuerverzinken von allgemeinen Baustählen auf die Dicke und den Gefügebau des Zinküberzuges, Stahl und Eisen 90(1970)11, S. 571 – 579
- [16] Reutner, P.; Engell, H.-J.: Elektrochemische Untersuchungen über die Thermodynamik der intermetallischen Phasen des Systems Eisen-Zink, Arch. Eisenhüttenwes. 51(1980)11, 457 – 462
- [17] Wiegand, H.; Nieth, F.: Festigkeitswerte von Eisen-Zink-Legierungsschichten, Metalloberfläche 20, (1966)9, 393 – 398
- [18] Kaiser, H.: De-alloying and dissolution induced cracking of the zinc-iron δ -phase, Materials and Corrosion 47(1996), 34 – 41
- [19] Schulz, W.-D.; Schubert, P.; Katzung, W.; Rittig, R.: Der Maler und Lackierermeister, Veröffentlichung in Vorbereitung.

M