

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

**Ermittlung des Einflusses der Feuerverzinkungs-
bedingungen, insbesondere der Zusammensetzung der
Zinkschmelze (Pb, Ni, Sn, Al), der Tauchdauer und des
Abkühlverlaufes auf die Haftfestigkeit und das
Bruchverhalten von Zinküberzügen nach DIN EN ISO 1461
(vorm. DIN 50976)**

Sonderdruck aus der Fachzeitschrift „Mat.-wiss. u. Werkstofftech.“, 32. Jahrgang, Nr. 5/01,
Seiten 483–492, unter dem Titel „Zum Einfluss von Abkühlverlauf und Tauchdauer auf die
Haftfestigkeit und das Bruchverhalten von Zinküberzügen nach DIN EN ISO 1461“

Bericht Nr. 148
Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V.
GAV-Nr. FC 20

Zum Einfluss von Abkühlverlauf und Tauchdauer auf die Haftfestigkeit und das Bruchverhalten von Zinküberzügen nach DIN EN ISO 1461

The influence of cooling conditions and immersion time on the adhesive power and the nature of the break of zinc coatings in according to EN ISO 1461

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

Zinküberzüge sind äußeren und inneren mechanischen Belastungen ausgesetzt.

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

- chemische Zusammensetzung der Stähle (Si/P-Gehalt)
 - Verzinkungsbedingungen (Zinkschmelzezusammensetzung, Tauchdauer)
 - Abkühlbedingungen
- auf das Haftfestigkeitsergebnis zu ermitteln.

Im Ergebnis der Haftfestigkeitsprüfung mit dem modifizierten Abreißversuch nach ISO 4624, metallographischen, rasterelektronenmikroskopischen (REM) und EDX-Untersuchungen und auch Schichtdickenbestimmungen kann festgestellt werden, dass die Struktur und der Gefügebau von Zinküberzügen insbesondere abhängig sind von der Tauchdauer und den Abkühlbedingungen.

Die Ursachen dafür konnten ermittelt werden.

Die größten Haftfestigkeitskennwerte für Zinküberzüge wurden erhalten, wenn die feuerverzinkten Konstruktionen sofort nach dem Verzinkungsprozess in kaltem Wasser abgeschreckt wurden.

Vorschläge für die Nutzung der gefundenen Effekte in der Praxis werden unterbreitet.

Zinc coatings are exposed external and internal mechanical stresses

The object of our investigation was to determine the influence on the adhesion test results of the parameters originally determining the structure and the properties of the zinc coatings, such as

- chemical composition of steels (Si/P-content)
- galvanizing conditions (zinc melt composition, immersion time)
- cooling conditions

The results of the adhesion test by the modified pull-off-test in according to ISO 4624, metallographic, scanning electron microscope and EDX analytical investigations and also layer thickness measurements make it possible to state that the structure and constitution of zinc coatings are especially depended on the immersion time and cooling conditions.

The reasons for this would be found.

The best results for adhesive power of zinc coatings were received by cooling in cold water immediately after the hot dip galvanizing process. Relevant informations for the galvanizing industry are given.

0 Allgemeines

Zinküberzüge nach DIN EN ISO 1461 sind bei Transport, Montage und bestimmungsgemäßem Gebrauch den verschiedensten Belastungen ausgesetzt (Schlag, Verformung, z. B. durch Biegen oder Richten, mechanischer Abrieb, z. B. beim Sweepen oder beim Anziehen verzinkter Schrauben, Temperaturschwankungen). Das Verhalten gegenüber diesen Belastungen wird entscheidend von der Dicke und der Struktur (Schichtaufbau und -gefüge) des Überzugs bestimmt. In ungünstigen Fällen kann dabei die chemische und physikalische Heterogenität der Zinküberzüge zu Schäden wie Risse, Brüche, Abplatzungen oder Abblätterungen führen [1–33]. In einer Reihe von Untersuchungen wurde bestätigt, dass dicke Zinküberzüge schlechter haften und mechanisch anfälliger sind als dünne Überzüge [4–8]. In eigenen Arbeiten [9] wurde

festgestellt, dass dabei der Bruch bei Zinküberzügen auf heute üblichen Baustählen im Allgemeinen aber nicht an der Nahtstelle Stahl/Zink auftritt, sondern innerhalb des Zinküberzuges an der Phasengrenze δ_1/ζ , was so in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde. Ein größerer Anteil an Fe-Zn-Legierungsschichten im Überzug [6] bzw. die Einlagerung von Fe-Zn-Kristallen in die Reinzinkschicht [10] verschlechtern ebenfalls die Haftung. Zinküberzüge mit fehlender Reinzinkschicht (η -Phase) neigen eher zum Abplatzen als solche mit deutlicher Reinzinkschicht [6, 11].

Zusätzlich zu äußeren mechanischen Belastungen unterliegt ein Zinküberzug auch inneren Spannungen (Druck oder Zug), die z. B. während des Verzinkungsvorganges entstehen. So verursacht der Einbau von Eisenatomen in einem Zinkkristall Änderungen von Form und Größe der Elementarzelle. Die dadurch verursachten Volumendifferenzen zwischen Reaktionspartnern und Reaktionsprodukt führen zu inneren Spannungen im Überzug. Beispielsweise ist das Volumen der Fe-Zn-Legierungsschichten viel größer als das des Eisens [12] oder des Zinks.

Blei ist in konventionellen Zinkbädern (0,7–1,2 Masse-%) und somit auch in konventionellen Zinküberzügen praktisch

¹⁾ Institut für Stahlbau Leipzig

²⁾ Institut für Korrosionsschutz Dresden

immer enthalten. Blei ist in festem Zink tropfenförmig verteilt, wobei es an Phasengrenzen und Korngrenzen zu lokalen Anreicherungen kommen kann. Bei der Abkühlung wird Blei unterhalb von 318 °C fest und kann die Ursache für Schädigungen an Korngrenzen sein [13]. Von den Autoren sind verschiedentlich Schadensfälle bearbeitet worden, bei denen Bleianreicherungen im Bereich 10...20% zwischen der kompakten und palisadenförmigen δ_1 -Phase zu Auftrennungen zwischen diesen Phasen führten.

Das Ziel dieser Publikation ist es, den Einfluss des Abkühlverhaltens konventioneller, bleihaltiger und bleifreier Zinküberzüge auf deren Haftfestigkeit in Abhängigkeit vom Si-Gehalt des verzinkten Stahles grundlegend darzustellen und Hinweise für die Praxis zu erarbeiten.

1 Experimentelles

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle ist in *Tabelle 1* aufgeführt.

Für die Versuche wurden Probestücke der Abmessung 150 × 200 × 10/12 mm aus warmgewalztem sowie 100 × 50 × 1,5 mm aus kaltgewalztem Stahl verwendet.

Das Verzinken aller Stahlproben wurde in Zinkschmelzen folgender Zusammensetzung durchgeführt:

- eisengesättigt / bleigesättigt / Al-Gehalt < 0,0001%
- eisengesättigt / bleifrei / Al-Gehalt < 0,0001%

Die Verzinkungstemperatur betrug 445 °C und die Tauchzeiten 5 und 15 min sowie für ausgewählte Stahlsorten und Schmelzezusammensetzungen 460 °C und 10 min.

Die Abkühlung der Proben erfolgte nach dem in *Tabelle 2* angegebenen Schema, wobei die Abkühlkurven I und II einer Abkühlung entsprechen, wie sie für ca. 10 mm bzw. > 25 mm dickes Material in der Praxis vorkommt (siehe *Abb. 1*). Die Abkühlkurve III entspricht Abschrecken in kaltem Wasser.

Die Messung der Haftfestigkeit der Zinküberzüge erfolgte mittels Haftabzug nach einer Methode von Katzung und Mitarbeitern [14], die mit ausreichender statistischer Sicherheit

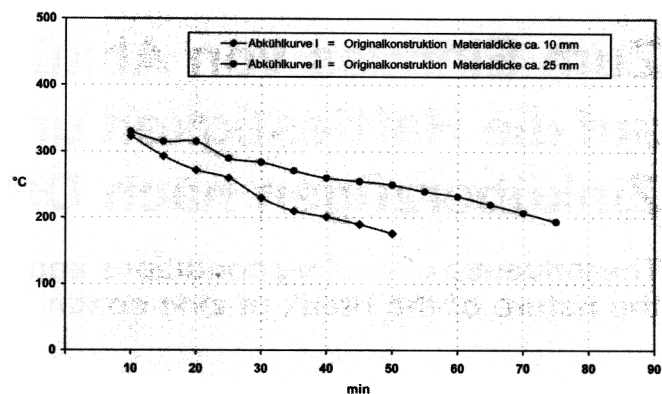


Abb. 1. Abkühlkurve (Luft) von feuerverzinkten Stahlkonstruktionen unterschiedlicher Materialdicke

Fig. 1. Cooling curves (air) of hot dip galvanized steel structures of different thickness

die Haftfestigkeit von Zinküberzügen bis $\leq 45 \text{ N/mm}^2$ zu ermitteln gestattet.

2 Ergebnisse

2.1 Nachlegieren

Es ist bekannt, dass während des Abkühlens von Zinküberzügen Nachlegierungseffekte, d. h. Eisen-Zink-Reaktionen stattfinden. Schnelle Abkühlung unterdrückt das Nachlegieren weitgehend, während es bei langsamer Abkühlung zu einem ausgeprägten Nachlegierungseffekt kommt. Beim Nachlegieren sind prinzipiell Änderungen im gesamten Zinküberzug möglich. Von *Horstmann* wurde insbesondere das Aufzehren der η -Schicht durch das Nachwachsen der Fe-Zn-Legierungsschicht untersucht [15]. Auf die damit verbundenen

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten feuerverzinkten Stahlsorten

Table 1. Chemical composition of the investigated steel types

| Stahlmarke | Lieferform | Materialdicke [mm] | Si [%] | P [%] | Bezeichnung aus verzinkungstechnischer Sicht |
|------------|------------|--------------------|--------|-------|--|
| | wgw | 10 | | | Niedrigsiliziumstahl |
| Z St E 340 | kgw | 1,5 | | | Sandelinstahl |
| RSt 37-2 | wgw | 10 | | | Sebistystahl |
| St 52-3 | wgw | 12 | | | Hochsiliziumstahl |

Tabelle 2. Charakteristik der untersuchten Abkühlkurven

Table 2. Characteristics of the investigated cooling curves

| Abkühlkurve | Charakteristik |
|-------------|---|
| I | Entspricht der Abkühlung von Material der Dicke von ca. 10 mm; das Verzinkungsgut hat nach 40 Minuten ca. 200 °C erreicht (Abb. 1) |
| II | Entspricht der Abkühlung von Material der Dicke von ≥ 25 mm; das Verzinkungsgut hat nach ca. 70 Minuten 200 °C erreicht (Abb. 1) |
| III | Abgeschreckt in kaltem Wasser |

Änderungen im Eisengehalt der Zinkoberfläche (Nachlegieren, Durchlegieren) wird in [9] näher eingegangen. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse zeigen, dass darüber hinaus beim Nachlegieren auch deutliche Änderungen in der ζ - und δ_1 -Schicht ablaufen.

Zinküberzüge, wie sie üblicherweise in Querschliffbildern zu sehen sind, unterscheiden sich von Zinküberzügen, die sich noch in der Schmelze befinden, wie folgt:

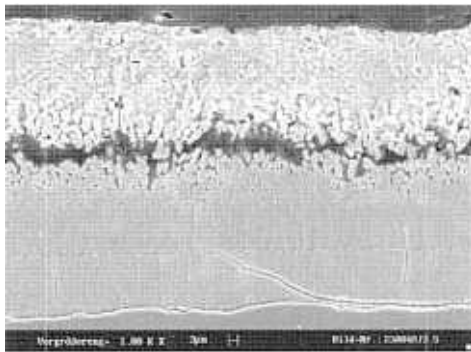
- Beim Herausziehen des Verzinkungsgutes wird ein Teil der Schmelze mitgerissen, sodass an der Oberfläche des Zinküberzuges eine η -Schicht (Reinzinkschicht) haften bleibt. Im Inneren des Verzinkungskessels gibt es eine solche Schicht nicht, sondern die Außengrenze des Zinküberzuges wird von der ζ -Schicht gebildet.
- Bei der Abkühlung des Verzinkungsgutes verändern Nachlegierungsvorgänge die Struktur des Überzuges mehr oder weniger stark. Dadurch werden die für das Wachsen des Zinküberzuges in der Schmelze verantwortlichen Strukturen verwischt.

Normalerweise lässt sich an einem Querschliffbild nicht beurteilen, welche Details der Struktur vom Feuerverzinken und welche vom Nachlegieren verursacht werden, da das Schliff-

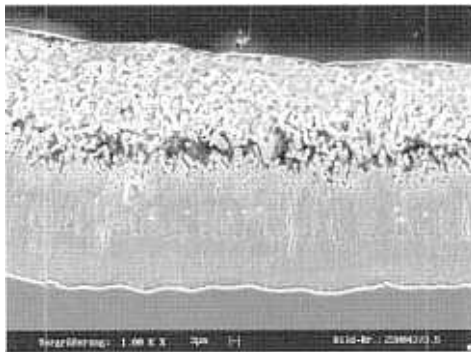
bild die Summe beider Vorgänge wiedergibt. Um das Wachsen des Zinküberzuges verstehen zu können und Fehlinterpretationen zu vermeiden, ist es aber wichtig, die Strukturen des Überzuges zu kennen, wie sie im Inneren der Schmelze vorliegen. Hierzu bietet die Abkühlkurve III (Abschrecken) eine gewisse Möglichkeit, da hierbei das Nachlegieren weitgehend unterdrückt wird.

2.2 Vergleich der Abkühlkurven I, II und III für Niedrigsiliziumstahl (unberuhigter Stahl)

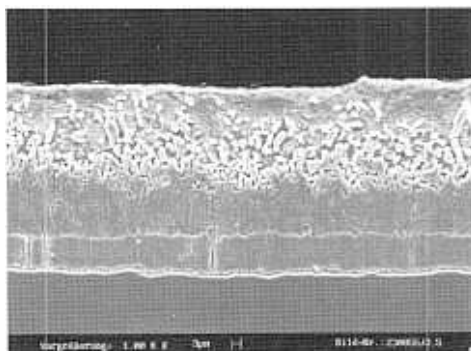
Die Gegebenheiten können der Abb. 2 entnommen werden. Auffällig an den Bildern a und b ist die Entstehung eines Risses parallel zur Oberfläche in der mit Hartzinkkristallen durchsetzten schmalen ξ -Schicht, die normalerweise den Verbund zwischen δ_1 - und η -Schicht herstellt. Die Aufnahmen sind typisch für die gesamte Probe, d. h. der Spalt erstreckt sich über größere Bereiche hinweg. Bei langsamer Abkühlung (Kurve II) ist der Spalt häufiger und breiter als bei schnellerer Abkühlung (Kurve I). Das deutet darauf hin, dass die Spaltbildung unter dem Einfluss des Nachlegierens geschieht. Aus



a: Abkühlvariante II
(Abkühlen von Material der
Dicke > 25 mm)
Verstärkte Spaltbildung in der ζ -Schicht



b: Abkühlvariante I
(Abkühlen von Material der
Dicke 10 mm)
Spaltbildung in der ζ -Schicht



c: Abkühlvariante III
(Abschrecken)
Kompakter Zinküberzug ohne Spalt

Abb. 2. REM-Querschliffaufnahmen vom Zinküberzug auf Si-armem Stahl ($< 0,0017\%$ Si, 445°C , 5 min), a: Abkühlvariante II (Abkühlen von Material der Dicke > 25 mm) Verstärkte Spaltbildung in der ζ -Schicht, b: Abkühlvariante I (Abkühlen von Material der Dicke 10 mm) Spaltbildung in der ζ -Schicht, c: Abkühlvariante III (Abschrecken) Kompakter Zinküberzug ohne Spalt

Fig. 2. SEM images of metallographic sections of the zinc coating on steel low in Si ($< 0,0017\%$ Si, 445°C , 5 min), a. cooling curve II (cooling of steel with a thickness of > 25 mm) clear fissuring in the ζ layer, b. cooling curve I (cooling of steel with a thickness of 10 mm) f fissuring in the ζ layer, c. cooling curve III (quenching) zinc coating without fissuring

Tabelle 3. Gegenüberstellung der Haftfestigkeit (N/mm²) und Restdicke (µm) nach Stempelabzug von unterschiedlich abgekühlten Zinküberzügen

Table 3. Comparison of the adhesive power (N/mm²) and the residual layer thickness (µm) of differently cooled zinc coatings after the pull-off test

Stahlsorte: < 0,0017% Si / 0,0095% P
 Schmelzezusammensetzung: Fe_{ges} / Pb_{ges} / Al 0,0001%
 Schmelzetemperatur: 445 °C
 Tauchdauer: 5 min

| | Abkühlbedingungen | | |
|-------------------------------------|--|---|----------------------------------|
| | Abkühlkurve I (Material der Dicke > 25 mm) | Abkühlkurve II (Material der Dicke ca. 10 mm) | Abkühlkurve III (Abschrecken) |
| Haftfestigkeit (N/mm ²) | 10 | 14 | 29 |
| Restdicke des Zinküberzuges (µm) | 60 ± 7 | 49 ± 3 | 8 ± 5 |

der η-Schicht wandert in der Nachlegierungsphase Zink in die Legierungsschichten ein, wobei Trennungen und Hohlräume zwischen den Schichten entstehen können. Diese als *Kirkendall-Effekt* [2] bekannte Erscheinung kann zu Abblätterungen der äußeren Zinkschicht von den darunterliegenden Legierungsschichten führen.

Abbildung c zeigt den Aufbau des Zinküberzuges nach dem Abschrecken in Wasser (Abkühlkurve III). Die Probe zeigt eine kompakte Struktur und an keiner Stelle einen Riss. Dies gilt auch für Zinküberzüge, die bei 15 min Tauchdauer erzeugt wurden. Daraus lässt sich schließen, dass die Rissbildung nicht während des Feuerverzinkens, sondern erst beim Abkühlvorgang stattfindet.

Die Untersuchungen der Zinküberzüge auf Haftfestigkeit durch Stempelabzug bestätigen diesen Zusammenhang. Wie aus den Haftfestigkeitswerten in *Tabelle 3* ersichtlich ist, sind diese von den Abkühlbedingungen des Zinküberzuges abhängig. Je länger der Abkühlvorgang dauert, umso geringer ist die Haftfestigkeit. Durch Abschrecken des Zinküberzuges in Wasser wird die Haftfestigkeit auf das ca. 3-fache - verglichen mit einer Abkühlung von Material > 25 mm - erhöht.

Die in *Tabelle 3* ebenfalls aufgeführten Restschichtdicken, die nach Stempelabzug auf dem Stahl verbleiben, lassen unter Betrachtung der REM-Aufnahmen (Abb. 2) den Schluss zu, dass sich der Bruch bei den langsam abgekühlten Proben im Spalt, d.h. in der ζ-Schicht befindet. Der abgeschreckte Zinküberzug hingegen weist, wie die REM-Aufnahmen zeigen, keine Trennungen und Hohlräume auf. Sein Bruch liegt in der δ₁-Schicht.

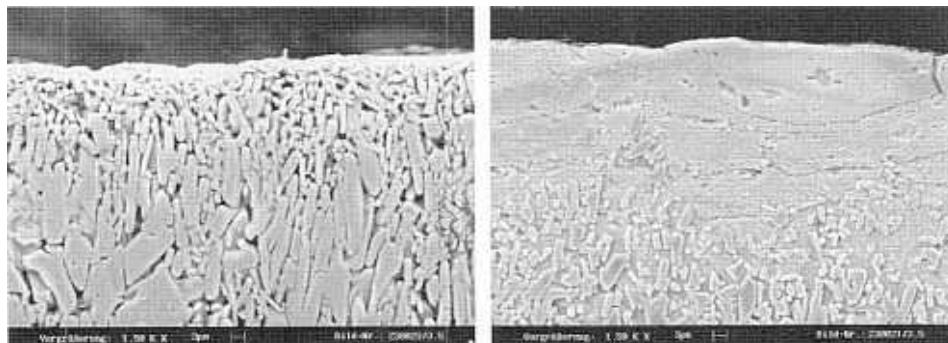
2.3 Vergleich der Abkühlkurven II (Abkühlkurve von Material der Dicke ≥ 25 mm) und III (Abschrecken) für den Sebisty- und den Hochsiliziumstahl (Si-beruhigter Stahl)

Die Auswertung anhand der REM-Abbildungen von Zinküberzügen mit ausgeprägter Nachlegierungsphase (Abkühlkurve II), verglichen mit Zinküberzügen mit unterdrückter Nachlegierung (Abkühlkurve III), bringt für beide Stahlsorten folgende Aussage:

Bei langsamer Abkühlung wird die η-Schicht aufgezehrt und die Hartzinkkristalle dringen bis an die Zinkoberfläche vor (Abb. 3a und 4a). Im Zusammenhang damit steigt der Eisengehalt der Zinkoberfläche an [9]; diese verliert ihren metallischen Glanz und wird grau. Eine zinkreiche Zwischenkristallphase ist in den REM-Abbildungen der nachlegierten Proben nicht mehr erkennbar.

Abgeschreckte Proben besitzen dagegen bei beiden Stählen und Tauchdauern noch eine zinkreiche Zwischenkristallphase und eine deutliche η-Reinzinkschicht an der Oberfläche (Abb. 3b und 4b). Der Eisengehalt dieser Schicht liegt bei 0,3% Fe (0,17% Si, 5 min). Bei „normalen“, d. h. nachlegierten Querschliffbildern ist an diesen reaktiven Stählen dagegen keine η-Schicht mehr zu beobachten.

In *Tabelle 4* sind die Teilschichtdicken für die η- und die ζ-Schichten einzeln abgeschätzt worden. Es ist zu erkennen, dass in allen Fällen durch das Nachlegieren die Dicke der η-Schicht abgenommen und die Dicke der ζ-Schicht zuge-



a: Abkühlvariante II - η-Schicht aufgezehrt b: Abkühlvariante III - keine Nachlegierung

Abb. 3. REM-Querschliffaufnahmen von Zinküberzügen auf Sebistystahl (0,17% Si, 445 °C, 5 min) nach unterschiedlichen Abkühlvarianten, a: Abkühlvariante II – η-Schicht aufgezehrt, b: Abkühlvariante III – keine Nachlegierung

Fig. 3. SEM images of metallographic sections of zinc coatings in the Sebisty area (0,17% Si, 445 °C, 5 min) with different cooling curves, a. cooling curve II – without η layer, b. cooling curve III – with η layer

| Si-Gehalt im Stahl | Tauchdauer | Teilschichtdicken [μm] | | | |
|--------------------|------------|-------------------------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| | | Abkühlkurve II | | Abkühlkurve III | |
| [%] | [min] | ζ -Schicht | η -Schicht | ζ -Schicht | η -Schicht |
| 0,15 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 0,25 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 0,35 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 0,45 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 0,55 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 0,65 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 0,75 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 0,85 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 0,95 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1,05 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1,15 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1,25 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1,35 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1,45 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1,55 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1,65 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1,75 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1,85 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 1,95 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2,05 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2,15 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2,25 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2,35 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2,45 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2,55 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2,65 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2,75 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2,85 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 2,95 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3,05 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3,15 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3,25 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3,35 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3,45 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3,55 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3,65 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3,75 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3,85 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 3,95 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 4,05 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 4,15 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 4,25 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 4,35 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 4,45 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 4,55 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 4,65 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 4,75 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 4,85 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 4,95 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5,05 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5,15 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5,25 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5,35 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5,45 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5,55 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5,65 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5,75 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5,85 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5,95 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6,05 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6,15 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6,25 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6,35 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6,45 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6,55 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6,65 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6,75 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6,85 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6,95 | 10 | 10 | | | |

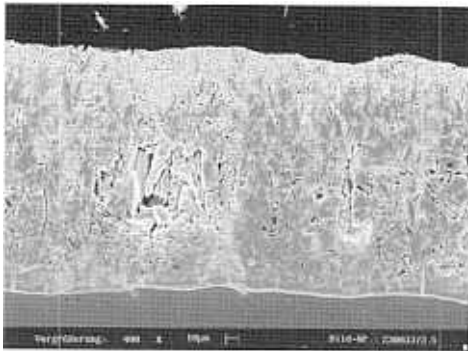
Im nicht nachlegierten (abgeschreckten) Zustand macht die ζ -Schicht einen homogenen und kompakten Eindruck (Abb. 5b und 6b). Es besteht ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Hartzinkkristallen und Zwischenkristallphase und ein guter Verbund zwischen beiden. Bei den nachlegierten Überzügen ist dagegen eine Vielzahl kleiner und größerer Hohlräume in der ζ -Schicht entstanden. In ähnlicher Weise wie beim Nachlegieren die η -Schicht an der Oberfläche des Überzugs aufgezehrt wird, wird auch die zinkreiche Zwi-

Auch in der δ_1 -Schicht finden Veränderungen durch das Nachlegieren statt (*Abb. 7a* und *8a*). Durch das Eindringen von Zink in die δ_1 -Legierungsschicht wird diese Schicht dicker und ihr Eisengehalt sinkt. Auffällig ist weiterhin, dass erst durch das Nachlegieren eine deutliche Phasengrenze δ_1/ζ ent-

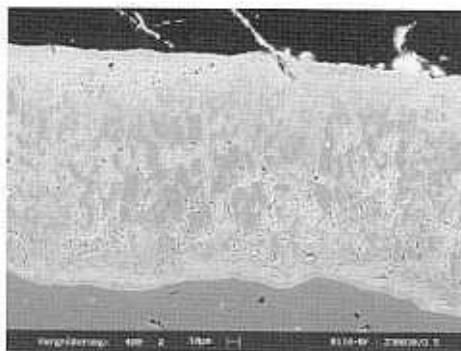


a: Abkühlvariante II - nach Nachlegierung in ζ -Schicht Hohlräume

Fig. 5. SEM images of metallographic sections of zinc coatings in the Sebisty area (0,17% Si, 445 °C, 5 min), a. cooling curve II – cavitation in the ζ layer by galvanizing during cooling, b. quenching – no galvanizing during cooling – good connection between hard zinc crystals and zinc rich phase



a: Abkühlvariante II - nach Nachlegierung in ζ-Schicht Hohlräume



b: Abschrecken - keine Nachlegierung - guter Verbund zwischen Hartzinkkristallen und Zwischenkristallphase

Abb. 6. REM-Querschliffaufnahmen von Zinküberzügen auf Si-reichem Stahl (0,32% Si, 445 °C, 5 min), a: Abkühlvariante II – nach Nachlegierung in ζ-Schicht Hohlräume, b: Abschrecken – keine Nachlegierung – guter Verbund zwischen Hartzinkkristallen und Zwischenkristallphase

Fig. 6. SEM images of metallographic sections of zinc coatings on steel rich in Si (0,32%, 445 °C, 5 min), a. cooling curve II – cavitation in the ζ layer by galvanizing during cooling, b. quenching – no galvanizing during cooling – good connection between hard zinc crystals and zinc rich phase

steht. In der Zinkschmelze verwischt diese Grenze (Abb. 7b und 8b) durch den mit dem Wachsen des Überzugs verbundenen lebhaften Stoffaustausch. Besonders deutlich wird das in der Abb. 9, wo der zungenförmige Angriff des schmelzflüssigen Zinks auf die Stahloberfläche sichtbar wird. Derartige Momentaufnahmen vom Wachsen des Überzugs kann man nur an abgeschreckten Proben erhalten.

Den Einfluss der Abkühlbedingungen auf die Haftfestigkeit Si-beruhigter Stähle zeigt Tabelle 5. Es ist zu erkennen, dass

kurze Verzinkungsdauern und eine möglichst schnelle Abkühlung bei allen Stählen die größten Haftfestigkeitswerte ergeben. Beim Sebisty-Stahl ergibt sich insbesondere bei Erhöhung der Tauchdauer auf 15 Minuten ein deutlicher Haftfestigkeitsabfall, und zwar für alle Proben auf etwa 11 N/mm². Da nahezu alle dickwandigen Stahlbauteile hinsichtlich ihres Si-Gehaltes dem Sebisty-Bereich zuzuordnen sind, kann davon ausgegangen werden, dass in der Praxis Haftfestigkeitswerte von etwas über 10 N/mm² dominierend sind.

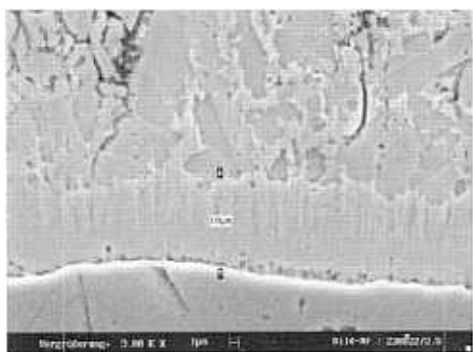
Tabelle 5. Gegenüberstellung der Haftfestigkeit (N/mm²) von unterschiedlich abgekühlten Zinküberzügen

Table 5. Comparison of the adhesive power (N/mm²) of differently cooled zinc coatings

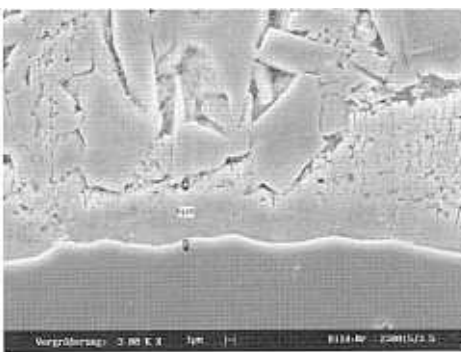
Schmelzzusammensetzung: Fe_{ges} / Pb_{ges} / Al < 0,0001%

Schmelzetemperatur: 445 °C

| Stahlsorte | | Tauchdauer | | Abkühlbedingungen | | | |
|------------|-------|--|--------|---|--------|----------------------------------|--------|
| | | Abkühlkurve I (Material der Dicke > 25 mm) | | Abkühlkurve II (Material der Dicke ca. 10 mm) | | Abkühlkurve III (Abschrecken) | |
| Si [%] | P [%] | 5 min | 15 min | 5 min | 15 min | 5 min | 15 min |
| | | 21 | 11 | 21 | 11 | | 11 |
| | | 22 | 21 | 23 | 22 | | > 36* |



a: Abkühlvariante II - 10 μm dicke δ₁-Schicht



b: Abschrecken - 6 μm dicke δ₁-Schicht

Abb. 7. REM-Querschliffaufnahmen von Zinküberzügen auf Sebisty-Stahl (0,17% Si, 445 °C, 5 min), a: Abkühlvariante II – 10 μm dicke δ₁-Schicht, b: Abschrecken – 6 μm dicke δ₁-Schicht

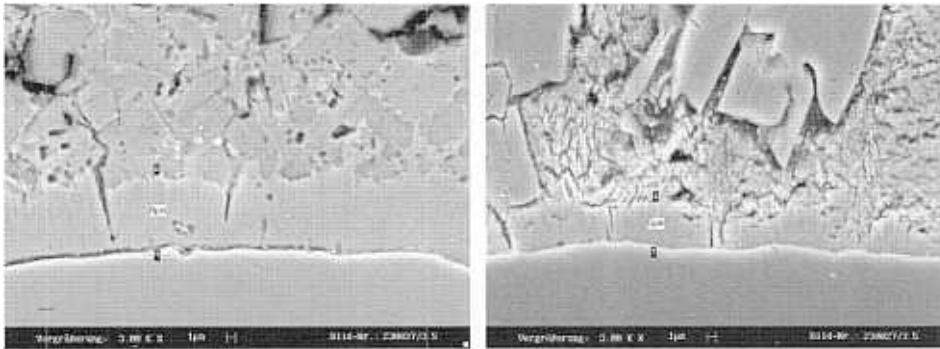
Fig. 7. SEM images of metallographic sections of zinc coatings in the Sebisty area (0,17% Si, 445 °C, 5 min), a. cooling curve II – δ₁ layer of 10 μm thickness, b. quenching – δ₁ layer of 6 μm thickness

Tabelle 6. Gegenüberstellung der Restdicke (μm) nach Stempelabzug auf unterschiedlich abgekühlten Zinküberzügen
Table 6. Comparison of the residual thickness (μm) after pull-off test of differently cooled zinc coatings

Schmelzezusammensetzung: $\text{Fe}_{\text{ges}} / \text{Pb}_{\text{ges}} / \text{Al} < 0,0001\%$
 Schmelzetemperatur: 445°C

| Stahlsorte | | Tauchdauer | | Abkühlbedingungen | | | |
|------------|-------|---|-------------|--|-------------|----------------------------------|------------|
| | | Abkühlkurve I (Material der Dicke $> 25\text{ mm}$) | | Abkühlkurve II (Material der Dicke ca. 10 mm) | | Abkühlkurve III (Abschrecken) | |
| Si [%] | P [%] | 5 min | 15 min | 5 min | 15 min | 5 min | 15 min |
| | | | 45 ± 7 | 18 ± 14 | 49 ± 14 | | 11 ± 6 |
| | | | 59 ± 15 | 82 ± 8 | 59 ± 15 | | * |

* keine Restdicke, da nur Kleberbrüche



a: Abkühlvariante II - $8\text{ }\mu\text{m}$ dicke δ_1 -Schicht b: Abschrecken - $5\text{ }\mu\text{m}$ dicke δ_1 -Schicht

Abb. 8. REM-Querschliffaufnahmen von Zinküberzügen auf Si-reichem Stahl ($0,32\%$ Si, 445°C , 5 min), a: Abkühlvariante II – $8\text{ }\mu\text{m}$ dicke δ_1 -Schicht, b: Abschrecken – $5\text{ }\mu\text{m}$ dicke δ_1 -Schicht
Fig. 8. SEM images of metallographic sections of zinc coatings on steel rich in Si ($0,32\%$ Si, 445°C , 5 min), a. cooling curve II – δ_1 layer of $8\text{ }\mu\text{m}$ thickness, b. quenching – δ_1 layer of $5\text{ }\mu\text{m}$ thickness

Welche Gründe für dieses Verhalten von Sebisty-Stahl wahrscheinlich verantwortlich sind, zeigt *Abb. 10*. Bei Tauchdauern von 15 Minuten konzentrieren sich die durch Diffusionsvorgänge entstehenden Materialdefizite im Überzug (Kirkendall-Effekt) nicht mehr auf die ζ -Phase, sondern fast ausschließlich auf die Grenzfläche zwischen der δ_1 - und der ζ -Schicht. Zwischen beiden Phasen bildet sich ein deutlich sichtbarer Riss, und zwar unabhängig von den Abkühlbedin-

gungen, der wahrscheinlich stets eine Haftfestigkeit von ca. $10\ldots 11\text{ N/mm}^2$ ergibt. Die Restdicke nach dem Stempelabzug zur Ermittlung der Haftfestigkeit ist in *Tabelle 6* angeführt.

2.4 Zinküberzüge aus Pb-freier Schmelze

Einen besonderen Einfluss auf die Haftfestigkeit und das Bruchverhalten von Zinküberzügen hat das in konventionellen Zinkschmelzen stets vorhandene Blei. Aus diesem Grunde wurden Zinküberzüge aus bleifreien Zinkschmelzen hergestellt und mit Zinküberzügen aus bleihaltigen Schmelzen verglichen. Die untersuchten 4 Stähle wurden bei Schmelzetemperaturen von 445°C und 460°C und mit Tauchdauern von 5 und 15 min verzinkt. Insbesondere interessierte in der Auswertung, ob der Bleigehalt in der Schmelze einen Einfluss auf Struktur und Haftfestigkeit der entstehenden Überzüge hat und ob die durch Nachlegieren (Abkühlkurven I und II) entstehenden Strukturveränderungen vom Blei beeinflusst werden.

In Abschnitt 2.2 und 2.3 wurden die Nachlegierungseffekte in der bleihaltigen Normalschmelze ausführlich beschrieben. In der bleifreien Schmelze ergeben sich in Auswertung von Metallographie- und REM-Aufnahmen generell geringere Gefügestörungen durch Nachlegieren als in der bleihaltigen Schmelze. Beim unberuhigten, Si-armen Stahl tritt z.B. kein Spalt in der ζ -Schicht auf (*Abb. 11b*) und bei den siliziumberuhigten Stählen gibt es in der ζ -Schicht keine größeren Hohlräume mehr, wie sie für die bleihaltige Schmelze typisch sind.

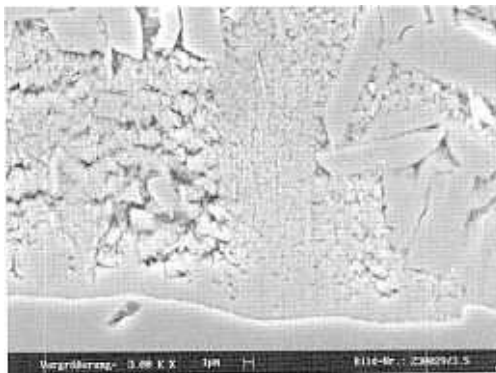


Abb. 9. REM-Querschliffaufnahmen vom Zinküberzug auf Si-reichem Stahl ($0,32\%$ Si, 445°C , 5 min), abgeschreckt – zungenförmige Transportbahn

Fig. 9. SEM image of a metallographic section of the zinc coating on steel rich in Si ($0,32\%$ Si, 445°C , 5 min) quenching – transport path of zinc towards to the steel surface

Tabelle 7. Gegenüberstellung der Haftfestigkeit (N/mm²) von Zinküberzügen verschiedener Stahlsorten aus unterschiedlichen Schmelzezusammensetzungen und mit zwei Abkühlkurven (Schmelzetemperatur: 445 °C)

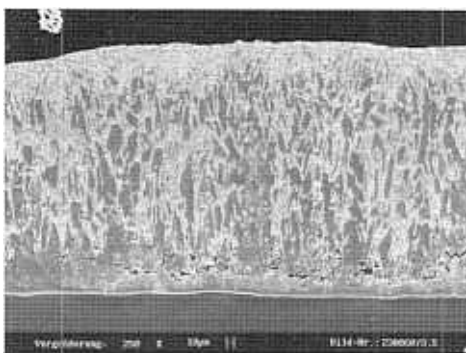
Table 7. Comparison of the adhesive power (N/mm²) of zinc coatings on different steel types from different composition of the zinc melt and with two cooling curves (zinc melt temperature: 445 °C)

| Abkühlung | | Fe _{ges} / Pb _{ges} / Al < 0,0001% | | | | Fe _{ges} / Pb _{frei} / Al < 0,0001% | | | |
|---------------|----|--|--------|----------------|--------|---|--------|----------------|--------|
| Tauchdauer | | Abkühlkurve I | | Abkühlkurve II | | Abkühlkurve I | | Abkühlkurve II | |
| Si-Gehalt [%] | | 5 min | 15 min | 5 min | 15 min | 5 min | 15 min | 5 min | 15 min |
| | 14 | 16 | | 10 | 12 | 36 | 16 | 35 | 18 |
| | 14 | 16 | | 17 | 13 | 21 | 19 | 12 | 21 |
| | 21 | 11 | | 21 | 11 | 17 | 11 | 16 | 11 |
| | 23 | 22 | | 22 | 21 | 19 | 25 | 20 | 16 |

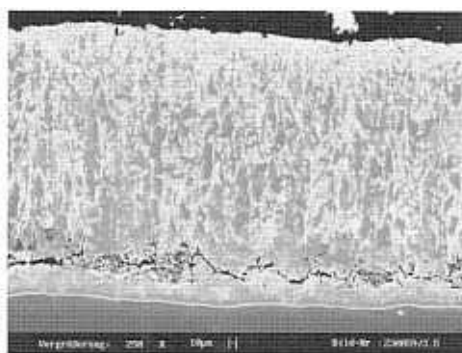
Tabelle 8. Gegenüberstellung der Restdicke (µm) nach Stempelabzug von Zinküberzügen verschiedener Stahlsorten aus unterschiedlichen Schmelzen und mit zwei Abkühlvarianten (Schmelzetemperatur: 445 °C)

Table 8. Comparison of the residual thickness (µm) after pull-off test of zinc coatings on different steel types from different zinc melts and with two cooling curves (zinc melt temperature: 445 °C)

| Abkühlung | | Fe _{ges} / Pb _{ges} / Al < 0,0001% | | | | Fe _{ges} / Pb _{frei} / Al < 0,0001% | | | |
|---------------|---------|--|--------|----------------|---------|---|--------|----------------|---------|
| Tauchdauer | | Abkühlkurve I | | Abkühlkurve II | | Abkühlkurve I | | Abkühlkurve II | |
| Si-Gehalt [%] | | 5 min | 15 min | 5 min | 15 min | 5 min | 15 min | 5 min | 15 min |
| | 49 ± 3 | 16 ± 15 | | 7 | 31 ± 28 | 13 ± 11 | 12 | 12 ± 10 | 21 ± 11 |
| | 20 ± 11 | 22 ± 18 | | 12 | 19 ± 19 | 18 ± 11 | 11 | 15 ± 11 | 15 ± 14 |
| | 18 ± 14 | 49 ± 11 | | 19 | 45 ± 7 | 48 ± 6 | 8 | 52 ± 8 | 56 ± 9 |
| | 82 ± 15 | 62 ± 8 | | 25 | 59 ± 15 | 79 ± 26 | 33 | 72 ± 12 | 49 ± 26 |



a: Abkühlkurve I



b: Abkühlkurve II

Abb. 10. REM-Querschliffaufnahmen von Zinküberzügen auf Sebestystahl (0,17% Si, 445 °C, 15 min) Haftfestigkeit: 11 N/mm², a: Abkühlkurve I, b: Abkühlkurve II

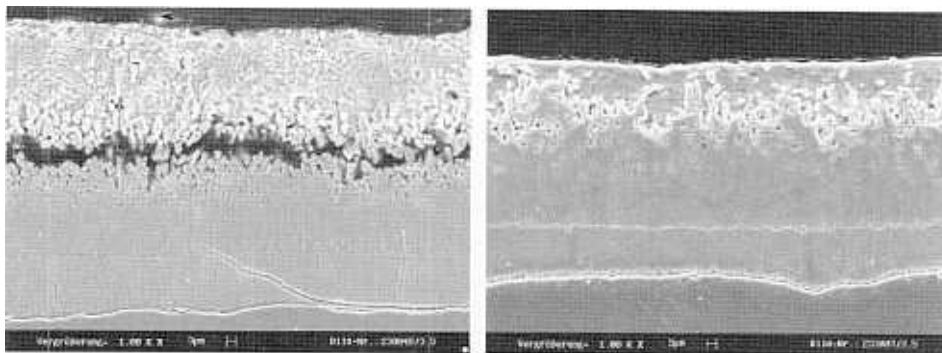
Fig. 10. SEM images of metallographic sections of zinc coatings in the Sebesty area (0,17% Si, 445 °C, 15 min) adhesive Power: 11 N/mm², a. cooling curve I, b. cooling curve II

Beim Niedrigsiliziumstahl drückt sich die ungestörte Struktur in einer Erhöhung der Haftfestigkeit aus (siehe Tabelle 7). Die ermittelten Haftfestigkeitswerte der Zinküberzüge auf Sandelin- und Si-reichem Stahl aus Pb-freier Schmelze lassen keine eindeutige Tendenz erkennen. Die Haftfestigkeit der bei 5 min Tauchdauer erzeugten Zinküberzüge auf Sebestystahl verringert sich sogar leicht.

Die in Tabelle 8 aufgeführten hohen Werte der Restdicke nach Haftfestigkeitsprüfung der Zinküberzüge auf Si-armem Stahl (5 min Tauchdauer, Abkühlkurve I und II) zeigen, dass der Überzug am Nachlegierungsspalt in der ζ-Schicht reißt (Abb. 11a). Die Überzüge aus Pb-freier Schmelze weisen hin-

gegen aufgrund der ungestörten Struktur (Abb. 11b) niedrigere Restdicken auf.

Beim Feuerverzinken sind schon seit einiger Zeit Bestrebungen im Gange, Blei wegen dessen toxischen Charakters zu substituieren [16 bis 19]. In manchen Ländern ist die Verwendung von Blei im Zinkbad aus Umweltschutzgründen schon heute verboten. Wird ohne Blei gearbeitet, dann ist als zusätzlicher Vorteil zu erwarten, dass durch Nachlegieren generell weniger Schädigungen im Zinküberzug auftreten als in einer bleihaltigen Schmelze. Das dürfte auch für die applikativen Eigenschaften wie Korrosionsschutzverhalten und mechanische Beständigkeit positive Auswirkungen haben.



a: Bleihaltige Schmelze - Spaltbildung

b: Bleifreie Schmelze - ungestörte Struktur

Abb. 11. REM-Querschliffaufnahmen von Zinküberzügen auf Si-armem Stahl ($< 0,0017\%$ Si, 5 min, 445°C , Abkühlvariante II), a: Bleihaltige Schmelze – Spaltbildung, b: Bleifreie Schmelze – ungestörte Struktur

Fig. 11. SEM images of metallographic sections of zinc coatings on steel low in Si ($< 0,0017\%$ Si, 5 min, 445°C , cooling curve II), a. Pb containing melt – fissuring, b. melt without Pb – no fissuring

Speziell ergeben sich am Si-armen Stahl bei kurzen Tauchdauern trotz ausgeprägter Nachlegierungsphase hohe Haftfestigkeitswerte, die in der bleihaltigen Schmelze bei weitem nicht erreicht werden.

Als Ursache für das unterschiedliche Verhalten der beiden Schmelzen ist die strukturschädigende Rolle des Bleis im Zinküberzug anzusehen. In [20] wird angegeben, dass sich Blei an Strukturgrenzen von Legierungsschichten abscheiden kann, wodurch die Verschmelzung von Kristallen und damit die Bildung kontinuierlicher Schichten verhindert wird. Ähnliches beschreibt [13], wobei angemerkt wird, dass hohe Bleigehalte in der Zinkschmelze zu Defekten im Überzug führen können. Das liegt an den unterschiedlichen Schmelzpunkten beider Metalle. Bei der Abkühlung wird zuerst die η -Phase fest und scheidet Blei an den Korngrenzen aus (Segregation). Bei 318°C wird dann Blei fest und ist die Ursache für Phasengrenzschädigungen.

3 Zusammenfassung

3.1 Abgeschreckte Zinküberzüge

Querschliffbilder abgeschreckter Zinküberzüge ermöglichen näherungsweise einen Einblick in die Struktur des Zinküberzuges, wie sie unmittelbar in der Zinkschmelze vorliegt. Dabei werden die Transportstrukturen für Eisen und Zink deutlich, die das Wachsen des Überzuges ermöglichen. Auf siliziumhaltigen Stählen wachsen Überzüge auf, deren ζ -Schicht aus Hartzinkkristallen besteht, die in eine zinkreiche Zwischenkristallphase eingebettet sind. Unter dem Einfluss des hydrostatischen Drucks der Zinkschmelze dringt die Reinzinkmasse leicht zwischen den Kristallen in das Innere der Schicht ein. Der Überzug ist deshalb dicht gepackt und frei von Anomalien und Schädigungen und weist einen einwandfreien Verbund zwischen Hartzinkkristallen und Zwischenkristallphase auf. ζ -Schichten dieser Struktur sind gegenüber mechanischen Belastungen (Sweepen, Stempelabzug, Probenpräparation) sehr stabil [9]. Die Hartzinkkristalle sind in eine Art Kitt eingebettet, der in der Lage ist, mechanische Belastungen bis zu einem bestimmten Grade elastisch abzufangen.

3.2 Nachlegierte Zinküberzüge

Beim Nachlegieren dringen im gesamten Zinküberzug die zinkreichen Phasen (η -Phase, Zwischenkristallphase) in die eisenreichen Phasen (Hartzinkkristalle, δ_1 -Phase) ein. Das verursacht folgende Änderungen in der Struktur des Zinküberzuges:

- Aufzehrung der zinkreichen Phasen und Entstehung von Hohlräumen und Spalten
- Absinken des Eisengehaltes bzw. Zunahme des Zinkgehaltes in den eisenreichen Phasen

Diese Veränderungen äußern sich in den einzelnen Teilen des Zinküberzugs folgendermaßen:

- Zinkoberfläche:
Die η -Schicht wird aufgezehrt. Die Hartzinkkristalle dringen bis zur Oberfläche vor. Durch die Erhöhung des Eisengehaltes wird die Oberfläche grau.
- ζ -Schicht:
Die Zwischenkristallphase wird aufgezehrt. Es entstehen sperrige Kristallstrukturen, zwischen denen sich kleinere und größere Hohlräume bilden. Eine Nachlieferung von Zinkmasse ist nicht möglich, sodass die ζ -Schicht ihren Zusammenhalt und ihre Homogenität verliert.
- δ_1 -Schicht:
Durch das Eindringen von Zink nimmt die Dicke der δ_1 -Schicht zu und es sinkt ihr Eisengehalt.
- Phasengrenzen:
Am Übergang zwischen der kompakten δ_1 -Schicht und der kristallinen ζ -Schicht entstehen Materialtrennungen, die zu Hohlräumen und Rissen führen (Kirkendall-Effekt). Die kompakte, eisenreiche δ_1 -Schicht kann viel Zink aufnehmen, sodass die ζ -Schicht im Grenzbereich zur δ_1 -Schicht an Zink verarmt. Die Risse bilden sich bei den siliziumarmen Stählen in der dünnen, kristallinen ζ -Schicht zwischen η -Schicht und δ_1 -Schicht und bei den siliziumhaltigen Stählen im unteren Teil der ζ -Schicht in Nähe der δ_1 -Schicht. In der zinkreichen Masse vorhandene Bleitropfen dringen beim Nachlegieren nicht mit in die δ_1 -Schicht ein und reichern sich in den Rissen an. Bei Schadensfalluntersuchungen werden diese Bleianreicherungen in Bruchflächen nachgewiesen. Sie sind jedoch nicht die Ursache des Schadens, sondern nur ein Indikator für den Nachlegierungsvorgang, der die eigentliche Schadensursache darstellt.

3.4 Schlussfolgerungen für die Praxis

Durch Nachlegieren entstehen im Zinküberzug beträchtliche Strukturveränderungen. Durch diese wird die Stabilität des Zinküberzugs bei mechanischer Belastung negativ beeinflusst. Insbesondere Risse an Phasengrenzen und Hohlräume in der ζ -Schicht sind hierfür die Ursache. Beim Niedrigsiliziumstahl führt die Rissbildung in der ζ -Schicht zu Abblätterungen der Reinzinkschicht [2]. Für die siliziumhaltigen Stähle ist die Rissbildung in der Nähe der Phasengrenze δ_1/ζ typisch, was beispielsweise beim Sweepen [9] zum Herausbrechen von Teilen des Zinküberzugs führen kann.

Für die Praxis des Feuerverzinkens bedeutet das, dass Nachlegierungsvorgänge ungünstig sind und möglichst unterdrückt werden sollten. Im einzelnen zieht das folgende Schlussfolgerungen nach sich:

- Zinküberzüge sollen unter Bedingungen abkühlen, bei denen ein Wärmestau vermieden wird. Noch heiße Teile dürfen nicht aufeinander gestapelt werden.
- Die beste Form des Abkühlens ist das Abschrecken, da dadurch jegliches Nachlegieren vermieden werden kann.
- Dünnes Verzinkungsgut (großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen) kühlt schneller ab als dickes und ergibt demzufolge mechanisch stabilere Zinküberzüge.
- Das Abtropfen von Hohlprofilen über der heißen Zinkschmelze sollte durch verzinkungsgerechtes Konstruieren möglichst schnell erfolgen. Andernfalls ist die Abkühlphase zu lang (das Teil hängt lange über der heißen Zinkschmelze und wird außerdem durch das im Hohlprofil befindliche geschmolzene Zink lange warm gehalten), sodass mit Schäden durch Nachlegierung zu rechnen ist.
- Generell sollte die Tauchzeit der zu verzinkenden Teile in der Schmelze so kurz wie möglich gehalten werden, um die dadurch auftretende Nachlegierung und die damit im Zusammenhang stehende Verringerung der Haftfestigkeit der Zinküberzüge durch meist parallel zur Oberfläche verlaufende Rissbildung im Rahmen zu halten.
- Feuerverzinkte Teile sollten nicht längere Zeit bei Temperaturen um 200 °C oder darüber eingesetzt werden. Die in Normen gelegentlich angegebene Temperatur von 250 °C ist als zu hoch einzuschätzen.

Zum Teil sind diese Schlussfolgerungen in der Praxis bekannt. Ihre Einhaltung führt immer zu optimal haftenden Überzügen. Je mehr von ihnen abgewichen wird – oft bauteilbedingt – um so problematischer wird die Haftfestigkeit des Zinküberzuges.

Danksagung

Wir danken dem **Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V. (GAV), Düsseldorf**, für seine tatkräftige Unterstützung bei der Koordinierung, Betreuung und Durchführung dieses Forschungsvorhabens.

Ebenso gilt unser Dank der Großverzinkerei Landsberg, die die Ermittlung von Temperaturverlaufskurven in Abhängigkeit von Abkühldauer und Materialdicke ermöglichte.

Literaturverzeichnis

1. 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.
2. Horstmann, D., Fehlererscheinungen beim Feuerverzinken, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1975.
3. 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.
4. DIN 50976 Feuerverzinken von Einzelteilen (Stückverzinken), Mai 1989.
5. Haarmann, R., Verzinkung von Blechen und Breitband, Jahrbuch der Oberflächentechnik 12, (1956), S. 250–257, Metallverlag GmbH Berlin.
6. Horstmann, D., Das Haften von Zinküberzügen auf allgemeinen Baustählen, Stahl und Eisen 91 (1971) 3, S. 125–129.
7. Gramberg, U., Günther, T., Vergleichende Untersuchungen zur Prüfung der Verformbarkeit und Haftfestigkeit von Zinküberzügen auf Stahlrohren, Metalloberfläche/Angew. Elektrochemie 26 (1972) 11, S. 420–427.
8. Böttcher, H.-J., Feuerverzinkung, Jahrbuch Oberflächentechnik 38 (1982) S. 222. Metall-Verlag GmbH Berlin/Heidelberg.
9. Schubert, P., Schulz, W.-D., Katzung, W., Rittig, R. Ermittlung des Einflusses des Schichtaufbaues/-gefüges auf die Haftfestigkeit von Zinküberzügen nach DIN EN ISO 1461 (vorm. DIN 50976) mit und ohne mechanische Belastung, Metall 53, Nr. 5/1999.
10. 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.
11. Nieth, F., Die Haftfestigkeit feuerverzinkter Überzüge. Bänder, Bleche, Rohre, Düsseldorf 14 (1973), Nr. 3.
12. Sjoukes, F., Der beschleunigte Angriff durch Zink auf siliziumhaltigen Stählen. Eine Hypothese, Draht 31 (1980) 12, 915–921.
13. Reumont, G., Perrot, P., Fundamental study of lead additions in industrial zinc baths. Intergalva Birmingham 1997.
14. Katzung, W. und Mitarbeiter, Untersuchung zur Optimierung des Haftfestigkeitsprüfverfahrens mittels Abrissversuch für die Bestimmung der Haftfestigkeit von Zinküberzügen, FuE-Bericht Reg.-Nr. 926/95 (Gewiplan).
15. Horstmann, D., Der Einfluss der Arbeitsweise beim Feuerverzinken von allgemeinen Baustählen auf die Dicke und den Gefügaufbau des Zinküberzuges, Stahl und Eisen 90 (1970) 11, S. 571–579.
16. Gagné, M., Hot-Dip Galvanizing with Zinc-Bismuth Alloys, Metall, 53. Jg., Nr. 5/99, S. 269–271, Giesel-Verlag Isernhagen.
17. Hänsel, G., Einfluss von Legierungs-/Begleitelementen in der Zinkschmelze auf den Verzinkungsvorgang. Seminar Berg- und Hüttenschule Clausthal-Zellerfeld, 20./21.10.1997.
18. Beguin, Ph., Bosschaerts, M., Dhaussy, D., Pankert, R., Gilles, M., GALVECO, a solution for galvanizing reactive steel, Intergalva 2000, Berlin.
19. Zervoudis, J., Reactive steel galvanizing with Zn-Sn-V(Ni) alloys, Intergalva 2000, Berlin.
20. Mackowiak, J., Short, H. R., Metallurgy of galvanized coatings, International Metals Reviews, Review 237, 1979, No. 1.

Anschrift: Herrn Dr. rer.nat. W. Katzung, Institut für Stahlbau Leipzig, Arno-Nitzsche-Str. 45, 04277 Leipzig