

Werner Katzung
Institut für Stahlbau Leipzig

Wolf-Dieter Schulz
ehem. Institut für Korrosionsschutz Dresden

Beitrag zum Feuerverzinken von Stahlkonstruktionen – Ursachen und Lösungsvorschläge zum Problem der Rißbildung

Sonderdruck aus der Fachzeitschrift „Stahlbau“, 74. Jahrgang (2005), Heft 4

Bericht Nr. 152
Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V.
GAV-Nr. FC22/I

Zum Feuerverzinken von Stahlkonstruktionen –

Ursachen und Lösungsvorschläge zum Problem der Rißbildung

Seit beinahe 100 Jahren ist das Feuerverzinken von Stahlkonstruktionen eine technisch und wirtschaftlich hochwirksame Korrosionsschutzmethode. In den vergangenen 10 Jahren wurde jedoch gelegentlich über Rißbildungen im Stahl während des Feuerverzinkens berichtet. Betroffen sind meist Stahlkonstruktionen größerer Abmessungen, bei deren Herstellung Brennschneid-, Schweiß- und Kaltumformungsprozesse zu hohen Eigenspannungen geführt haben.

Mit dem vorliegenden Beitrag soll der technische Kenntnisstand bezüglich der Ursachen der Rißbildung unter Berücksichtigung der Wechselwirkung von Werkstoffeigenschaften, der Art der Konstruktion und der Stahlbaufertigungsmethoden und des Feuerverzinkungsprozesses durch Auswertung der nationalen und internationalen Literatur in Verbindung mit eigenen Erfahrungen bei der Begutachtung von Schadensfällen dargestellt werden.

Cracking of steels during hot dip galvanizing – causes and proposals for solution. *For almost a century, the application of hot-dipped zinc coatings has been a standard method of corrosion protection of steel. But in the past decade, sporadic reports of cracks in steel after hot dip galvanizing have occurred when high residual stress caused by flame-cutting, welding and/or sharply cold forming while the manufacture of big scale steel structures. This report describes the various causes in the formation of crack especially considering the interaction between material, design/manufacture and the hot dip galvanizing process by evaluation of the national and international specialised literature and also by private experience. Recommendations are giving for reduction or avoiding cracks.*

1 Vorbemerkungen

Das Feuerverzinken ist für atmosphärisch beanspruchte Stahlbauteile ein hochwirksamer Korrosionsschutz mit langer Schutzdauer. In vielen Anwendungsfällen stimmen Schutzdauer und Nutzungsdauer überein. Zinküberzüge sind wartungsarmer bzw. wartungsfreier Korrosionsschutz. Bei Betrachtung der Kosten, die für Korrosionsschutzmaßnahmen einschließlich Wartungs- und Instandsetzungskosten während der Nutzungsdauer von Stahlbauten aufzubringen sind, ist Feuerverzinken mit großem Abstand die wirtschaftlichste Korrosionsschutzmaßnahme für Stahlbauten.

Gegenüber dem Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichtungssysteme sind die Anforderungen an



Bild 1. Feuerverzinken von Stahlbauteilen
(Foto: Seppeler-Gruppe/Feuerverzinkung Paul Heinemann)
Fig. 1. Hot dip galvanizing of steel structures
(Photo: Seppeler-Gruppe/Feuerverzinkung Paul Heinemann)

den Werkstoff, das korrosionsschutzgerechte Konstruieren und Fertigen sowie an den Feuerverzinkungsprozeß selbst aufgrund der Spezifik des Verfahrens – Oberflächenvorbehandlung durch Beizen in Salzsäure und Herstellen des Zinküberzugs durch Eintauchen der Stahlkonstruktionen in eine flüssige Zinkschmelze bei ca. 440 bis 450 °C (Bild 1) – allerdings deutlich höher. Insbesondere die während des Feuerverzinkens auf den Werkstoff bzw. die Konstruktion wirkenden thermischen Belastungen und der Kontakt mit der Zinkschmelze können in Verbindung mit Eigenspannungen aus der Herstellung des Werkstoffes bzw. der Konstruktionen zu Verformungen (Beulen) und in kritischen Fällen zu Rissen im Stahl führen, die die Funktionssicherheit tragender Konstruktionen gefährden können (Bilder 2 und 3).

Diese Art der Rißbildung gehört zur Kategorie der Spannungsrißkorrosion (SpRK), meist induziert durch ein Flüssigmetall und ist seit mehr als 100 Jahren unter verschiedenen Namen wie Rotbruch, Lot- oder Lötbruch, Legierungsbruch u. a. m. bekannt. Die Erscheinung der SpRK hat z. T. auch heute noch phänomenologischen Charakter, die grundsätzlichen Ursachen und die Grundvoraussetzungen sind jedoch bekannt.

Während international und insbesondere in Japan seit den 1970er Jahren umfangreiche anwendungstechni-

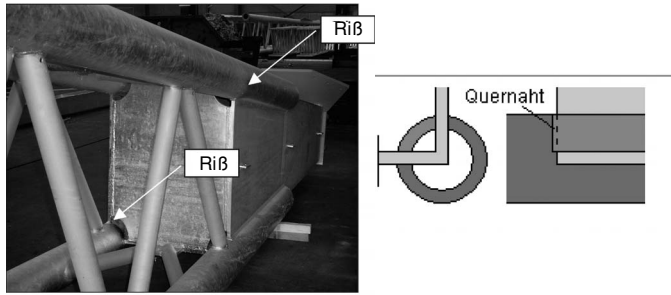


Bild 2. Rißbildung beim Feuerverzinken einer Rohrfachwerkstruktur; Ursache: Hohe Eigenspannungen infolge von Schweißnahthäufung und hoher Steifigkeit (Foto: Insitut für Stahlbau Leipzig)

Fig. 2. Crack in steel framework after hot dip galvanizing; Cause: High residual stress caused by welding and high stiffness (Photo: Insitut für Stahlbau Leipzig)

sche Untersuchungen zu den Ursachen der SpRK in Verbindung mit dem Feuerverzinken hoch- und höherfester Stähle durchgeführt wurden (s. [1] bis [9]), wurde in Deutschland dieses Problem überwiegend aus wissenschaftlicher Sicht abgehandelt (s. [10] bis [16]). Erst ein Beitrag von Sedlacek et al. [17] im Jahre 2004 beschäftigte sich auf der Grundlage eines spektakulären Schadensfalles ausführlicher und anwendungsorientiert mit dieser Problematik.

Die geschädigten Bauteile – Stahlträger im Verbunddeckenbau, die mit Teilkopfplatten angeschlossen werden (Bild 4) – haben allerdings hinsichtlich SpRK ein seit Jahren bekanntes hohes Gefährdungspotential, bedingt durch nicht feuerverzinkungsgerechte Konstruktion und Fertigung. Bereits seit Anfang der 1990er Jahre sind Schäden durch SpRK bei diesem Konstruktionstyp bekannt. In [18] wird erstmals auf dieses für das Feuerverzinken problematische Konstruktionsdetail hingewiesen.

Halbe Kopfplattenanschlüsse gehören zu den typisierten Anschlüssen im Stahlbau und sind als Arbeitshilfen für die Stahlbauindustrie in [19] enthalten. Ein Hinweis auf Nichteignung dieser typisierten Konstruktion für das Feuer-

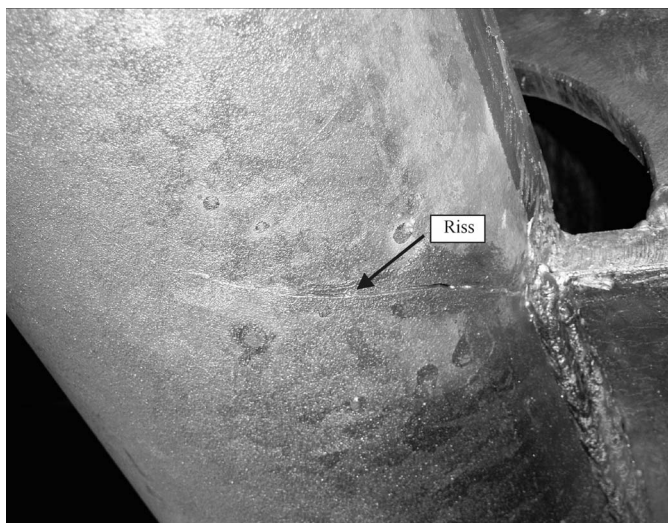


Bild 3. Detail aus Bild 2 (Foto: Institut für Stahlbau Leipzig)
Fig. 3. Detail from fig. 2 (Photo: Institut für Stahlbau Leipzig)

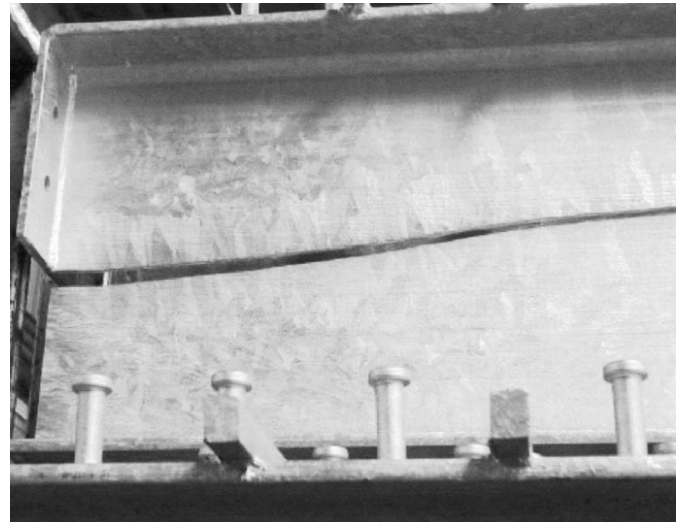


Bild 4. Riß im feuerverzinkten Stahlträger im Verbunddeckenbau mit angeschweißter Teilkopfplatte

(Foto: Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V. Düsseldorf)

Fig. 4. Crack in the web of beam with welded partial end plate

(Photo: Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V. Düsseldorf)

verzinken wurde in einer Kurzmitteilung 3/2003 in [20] gegeben. Zur Vermeidung weiterer Schäden ist ein entsprechender Hinweis in [19] dringend erforderlich. Auch die ebenfalls an diesen Trägern aufgetretene SpRK-Schädigung am Untergurt quer zum Träger, ausgelöst durch „gewaltsame“ Kaltverformung zum Vorkrümmen der Träger, ist bei beabsichtigter Feuerverzinkung eine nicht feuerverzinkungsgerechte Art der Fertigung. Darauf wird bereits in der für das Feuerverzinken geltenden Norm [21] aufmerksam gemacht.

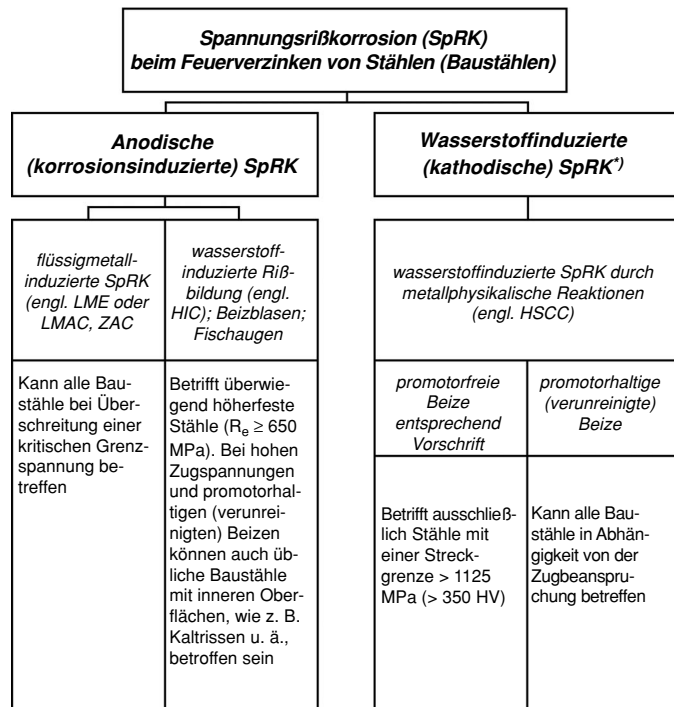
Ein nicht zu unterschätzender Vorteil dieser Veröffentlichung [17] ist jedoch die dadurch ausgelöste breite Diskussion zu dieser Thematik in Deutschland und nicht zuletzt auch dadurch ausgelöste tiefergehende Untersuchungen.

Mit dem vorliegenden Beitrag soll der technische Kenntnisstand auf diesem Gebiet durch Auswertung der nationalen und internationalen Literatur sowie aus eigenen Erfahrungen bei der Begutachtung von Schadensfällen dargestellt werden. Zielstellung ist es, dazu beizutragen, daß das Risiko der Rißbildung beim Feuerverzinken durch alle am Prozeß beteiligten Partner – Stahlhersteller, Planer, Konstrukteure, Stahlbauer, Feuerverzinker – besser bewertet werden kann und Möglichkeiten zur Vermeidung, zumindest aber zur Herabsetzung des Gefährdungspotentials, abgeleitet werden können. Nur so ist es möglich, die Vorteile des wirtschaftlichen Korrosionsschutzverfahrens Feuerverzinken für sicherheitsrelevante Konstruktionen auch zukünftig unbedenklich nutzen zu können.

2 Spannungsrißkorrosion – Ursachen und Voraussetzungen für die Rißbildung beim Feuerverzinken

2.1 Allgemeines

Rißbildung als Folge des Feuerverzinkens oder der Behandlung von Stahlbauteilen in den dazugehörigen wäßrigen Verfahrenslösungen wie Entfettung, Beize und Flußmittel



^{*)} In Bezug auf das Feuerverzinken wird in dieser Arbeit nur die sogenannte klassische wasserstoffinduzierte SpRK betrachtet, d. h. SpRK bei weitestgehender statischer Zugbeanspruchung. Eine dynamische Zugbeanspruchung wirkt i. d. R. auf die SpRK verstärkend.

Bild 5. Schema der Spannungsrißkorrosion (SpRK) beim Feuerverzinken von Baustählen

Fig. 5. Schematic diagram of corrosion cracking at galvanizing of construction steels

gehört – vom Gewaltbruch einmal abgesehen – in das Gebiet der Spannungsrißkorrosion (SpRK), d. h., daß zusätzlich zu den genannten chemischen Einflußfaktoren auch immer materialbedingte Eigenspannungen oder Fremdschpannungen im Bauteil vorhanden sein müssen, um die Rißbildung auszulösen.

In Bild 5 sind die Verhältnisse speziell und ausschließlich aus Sicht des Feuerverzinkens schematisch vereinfacht dargestellt.

Das Phänomen der Spannungsrißkorrosion ist außerordentlich komplex. Es müssen verschiedene Einflüsse und Abhängigkeiten berücksichtigt werden. So ist zunächst zwischen der sogenannten anodischen oder korrosionsinduzierten Spannungsrißkorrosion und der wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion zu unterscheiden. Bei Ersterer ist immer ein (anodischer) Korrosionsprozeß als kerbbildender Initialschritt notwendig, um dann über unterschiedliche Mechanismen einen Rißfortschritt zu erreichen, der schließlich zum typisch verformungsarmen, nahezu korrosionsspurenfreien Spröbruch führt. Zu dieser Gruppe gehören sowohl die flüssigmetallinduzierte Spannungsrißkorrosion als auch die wasserstoffinduzierte Rißbildung/-erweiterung (engl.: hydrogen induced cracking HIC).

Zum anderen gibt es die Gruppe der wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion (wasserstoffinduzierte SpRK, engl.: hydrogen induced stress corrosion cracking HSCC), wo die Bauteilschädigung (Spröbruch) durch eine physikalische Wechselwirkung des Werkstoffes (Stahl) mit dem meist kathodisch entstandenen, eindiffundierten Wasserstoff erfolgt, auf Grund der nur physikalischen Wechselwirkung (fast) ganz ohne Bildung von Korrosionspro-

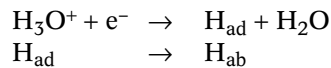
dukten. HIC und wasserstoffinduzierte SpRK (HSCC) werden gemeinsam auch als Wasserstoffversprödung bezeichnet, obwohl sie sich in den Voraussetzungen und im Mechanismus unterscheiden.

Nach den Erfahrungen der Autoren ist die überwiegende Mehrzahl der relevanten Schadensfälle mit Rißbildung in Verbindung mit anderen Faktoren auf flüssigmetallinduzierte Spannungsrißkorrosion zurückzuführen. Umfangreiche metallografische Untersuchungen stützen diese Annahme. Dem gegenüber hat die Wasserstoffversprödung bei Stahlkonstruktionen (s. Bild 5) eine deutlich geringere Bedeutung. Im folgenden wird nur die HIC-Form besprochen, da von normalfesten Baustählen und promotorfreien Vorbehandlungslösungen ausgegangen wird.

2.2 Wasserstoffversprödung

Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit metallischen Werkstoffen, beispielsweise Stahl jeder Art, kann zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führen. Da derartige Werkstoffschädigungen ohne großen Metallabtrag infolge Korrosion zu einem plötzlichen Bruch (Spröbruch) führen können, stellen sie ein ernst zu nehmendes technisches Problem dar (s. [22] bis [25]).

Die Aufnahme von Wasserstoff durch Metalle erfolgt prinzipiell bei ausreichendem äußeren Wasserstoffangebot, z. B. während der Stahlherstellung und Stahlverarbeitung (Hochofenprozeß, Nachbeize), Bauteilherstellung (Schweißen), aber auch in Verbindung mit Oberflächenveredlungstechnologien wie dem Entfetten in wässrigen Lösungen, dem Beizen oder der elektrolytischen Metallabscheidung. Auch einfache Korrosion, z. B. von Stahl, kann als Folge einer kathodischen Wasserstoffentwicklung nach folgenden Gleichungen



zu einer Wasserstoffaufnahme führen.

Von einem Metall (Eisen, Stahl) kann Wasserstoff nur in atomarer Form absorbiert werden (H_{ab}). Dieser kann im Metallgitter gut diffundieren [26] und viele Bereiche des Bauteils erreichen.

Verstärkt wird die Wasserstoffaufnahme von Metallen durch sogenannte Promotoren. Diese sind nach Pöppeling [27] meist schwefelhaltige Verbindungen, insbesondere H_2S und dessen Abkömmlinge, aber auch CO , CO_2 , HCN , HSCN sowie Wasserstoffverbindungen von P, As, Sb, Bi, Se und Te. Promotoren verstärken die Absorption von adsorbiertem atomarem Wasserstoff an Metalloberflächen und/oder verzögern dessen Rekombination zu molekularem Wasserstoff H_2 , der weitgehend unschädlich ist. Zugbeanspruchung – insbesondere bei dynamischer Belastung – begünstigt die Wasserstoffaufnahme von Metallen.

Wasserstoff in Metallen befindet sich in atomarer Form auf Zwischengitterplätzen oder in sogenannten Traps (Fallen), worunter Gitterfehler, innere Phasengrenzen, Poren, Lunker, Risse (Kaltrisse), unter Zugspannung stehende Werkstoffbereiche usw. zu verstehen sind. In und an diesen Heterogenitäten rekombiniert der atomare Wasserstoff zu

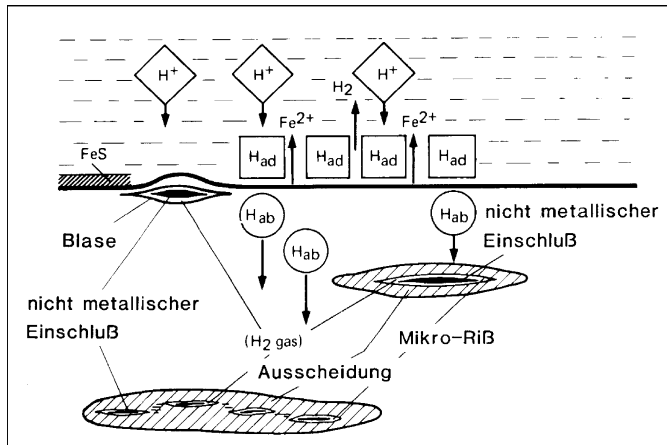


Bild 6. Schematische Darstellung der Riß- und Blasenbildung (HIC) nach [28]

Fig. 6. Schematic illustration of formation of cracks and blisters (HIC) to [28]

H_2 , wobei hohe Drücke aufgebaut werden können, die Sprödbbruch hervorrufen (10^3 bar). Andere Theorien sehen andere, aber immer zum gleichen Effekt führende Mechanismen vor. Zwischen allen diesen Vorgängen und Prozessen besteht ein chemisch/physikalisches Gleichgewicht, das flexibel auf die jeweiligen Gegebenheiten reagieren kann.

An diesbezüglich anfälligen Stählen können ausgehend von vorhandenen, anodisch entstandenen Korrosions- oder auch sonstigen Kerbstellen unabhängig von der Festigkeit des Baustahls durch Wasserstoffaufnahme Innenrisse in beliebiger Werkstofftiefe ausgelöst werden. Äußere Zugspannungen wirken begünstigend, sind aber keine notwendigen Voraussetzungen. Die Rißbildung oder -aufweitung erfolgt nach neueren Theorien unter Beteiligung von absorbiertem Wasserstoff vorzugsweise an inneren Oberflächen, Einschlüssen, Kaltrissen in der Wärmeeinflußzone (HAZ) nach Schweißvorgängen sowie ggf. an harten Gefügebestandteilen, z. B. nach Kaltverformung.

Promotoren, die in verunreinigten Prozesslösungen enthalten sein können sowie vorgebildet im Inneren eines Werkstückes (MnS), begünstigen die Wasserstoffaufnahme und als finale Folge einen eventuellen Sprödbbruch des Bauteils.

Die charakteristischen, im metallografischen Schliff gut erkennbaren Merkmale von HIC sind vereinzelte Längsrisse, die teilweise parallel zueinander verlaufen und die sich ggf. an Werkstoffgegebenheiten wie Sulfideinschlüssen, Kaltrissen usw. orientieren. In [28] wird folgende schematisierte Darstellung angegeben (Bild 6):

Abhilfemaßnahmen

Schweißspannungen und die damit oft verbundenen Kalt- risse, insbesondere in der Wärmeübergangszone sind so weit wie möglich zu minimieren. Das betrifft auch Aufhärtungszonen nach Kaltverformung, ggf. sind sie nachzuwärmen, um sie abzubauen.

Homogene Werkstoffe sind weniger gefährdet als heterogene mit inneren Oberflächen, Einlagerungen von Fremdbestandteilen wie Sulfiden (MnS) und Phosphiden. Ähnliches trifft auf Lunker, Überwalzungen usw. zu.

Weiterhin ist durch eine regelmäßige Pflege der Vorbehandlungslösungen zu vermeiden, daß sich diese mit

Promotoren anreichern. Promotoren können Abbauprodukte von Beizinhibitoren sein, aber auch mit Fetten und dergleichen Verunreinigungen in die Vorbehandlung eingeschleppt werden.

Obwohl sich Stahlwerkstoffe sehr schnell mit Wasserstoff bis zur Sättigungsgrenze beladen, sollten Beizdauern nicht länger sein als es für die Entfernung von Rost und Zunder auf den Bauteilen erforderlich ist [29]. Bei Bauteilen mit nahezu geschlossenen Zunderschichten – erforderliche Beizdauer mehr als 24 Stunden – kann es erforderlich sein, vor dem Beizen zu strahlen.

2.3 Flüssigmetallinduzierte Spannungsrißkorrosion

Die flüssigmetallinduzierte Spannungsrißkorrosion wird im angelsächsischen, insbesondere US-amerikanischen Schrifttum, meist als „Liquid Metal (induced) Embrittlement“ (LME) oder auch – vorwiegend in der englischen Literatur – auf Zinkschmelzen bezogen als „Liquid Zinc Assisted Cracking (ZAC)“ sowie ganz allgemein auch als Liquid Metal Assisted/Assisted Cracking (LMAC) bezeichnet. Sie gehört, wie es erstmals von Spähn [10] vorgeschlagen wurde, zur Kategorie der korrosionsinduzierten (anodischen) Spannungsrißkorrosion SpRK, insbesondere zur Gruppe der metallinduzierten Werkstoffschädigungen und charakterisiert den Fall, daß ein unter Zugspannung stehendes festes Metall durch ein flüssiges Metall korrosiv angegriffen wird. Die ursprüngliche Namensform Rot- oder Lotbruch erinnert daran, daß diese Form der Metallkorrosion erstmals beim Löten von Stahl mit kupferhaltigen Loten bemerkt wurde.

LME – diese Abkürzung soll im folgenden ausschließlich verwendet werden – erfordert die Erfüllung einiger Grundvoraussetzungen und das Vorliegen spezieller, konkreter Werkstoff- bzw. Systemparameter. Unter Bezug auf das gesamte korrodierende System ist für die sich in Rißbildung, Zähigkeitsverlust und Beeinträchtigung der Schwingfestigkeit manifestierende LME-Schädigung beispielsweise nach [9] bis [12] folgendes Voraussetzung:

- ausreichende statische oder dynamische Zug-, Biege- oder Torsionsspannung (Last- wie auch Eigenspannung)
- korrosiv wirkendes Flüssigmetall
- gegenüber LME anfälliges Festmetall
- kritisches Temperaturintervall

Weitere notwendige und förderlich wirkende Bedingungen sind:

- gegenseitige Löslichkeit der Metalle der kritischen Paarung
- gute Benetzbarkeit des festen Metalls durch das flüssige Metall
- Bildung nicht zu hoch schmelzender intermetallischer Phasen/Verbindungen.

Außer der flüssigmetallinduzierten Spannungsrißkorrosion (LME) sind auch Korrosionsfälle bekannt, in denen das angreifende Metall fest war oder ist. Eine derartige Korrosion wird als festmetallinduziert bezeichnet, im angelsächsischen Sprachgebrauch als „Solid Metal (induced) Embrittlement“ (SME). Ein Beispiel dafür sind kadmierte Schrauben aus vergleichsweise weichem Federstahl, die nach [13] bereits weit unterhalb der Schmelztemperatur des Kadmiums im Dauereinsatz bei 150 ... 160 °C metallinduzierte Werkstoffschädigung erleiden können. Als kri-

tische Temperaturgrenze für das Auftreten von SME werden meist 75 % der absoluten Schmelztemperatur eines Metalls angesehen [30].

LME und SME verlaufen nach einem zwar ähnlichen, teilweise aber auch unterschiedlichen Mechanismus. Nach Hasselmann und Speckhardt [31] existieren für beide Korrosionsarten getrennt und nacheinander eine Rißbildungs- und eine Rißfortschrittsphase. Bei LME bestimmt die Rißbildungsphase, die immer mit einem verstärkten örtlichen Angriff des Flüssigmetalls auf das Festmetall verbunden ist, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. Der Rißfortschritt wird dann im weiteren Verlauf von der Geschwindigkeit des kapillaren Flusses des angreifenden Flüssigmetalls entlang der gedehnten, energiereichen Korngrenzen im Riß in Richtung Rißspitze bestimmt, und es vergeht meist nur kurze Zeit bis zum Verlust der Zähigkeit des festen Metalls. Die Autoren beschreiben den Vorgang wie folgt:

- Adsorbierte Atome des angreifenden Metalls werden in der Oberfläche des angegriffenen Metalls gelöst.
- Die so gelösten Atome dringen entlang bevorzugter Pfade in das angegriffene Metall ein (bevorzugte Diffusion entlang der Korngrenzen, kapillarer Fluß).

Unter Hinweis auf [32] geben die Autoren für die Abhängigkeit von LME von der Temperatur und den anliegenden Zugspannungen im Werkstück das in Bild 7 wiedergegebene Diagramm an, das veranschaulicht, daß die Zeit bis zur Auslösung der Rißbildung bei LME mit zunehmender Spannung und Temperatur abnimmt.

Aus Bild 7 gehen außer der Temperatur als Haupteinflußgröße für das Auftreten und den Ablauf von LME und SME die inneren und äußeren Zugspannungen hervor, die auf das Bauteil wirken. Aus dem Diagramm folgt, daß es unterhalb einer Grenztemperatur und einer bestimmten Größe der Zugspannungen im System praktisch keine LME gibt. Genaue und allseits gültige Spannungswerte, oberhalb derer ein fester Werkstoff LME- oder SME-gefährdet ist bzw. systematische Versuche zur Ermittlung derartiger Kenngrößen – insbesondere an Baustählen – sind in der Fachliteratur aber nicht oder nur ansatzweise beschrieben. Das liegt einmal an der Schwierigkeit, die in einem Werkstück vorliegenden oder angreifenden Spannungen zu definieren und zu messen und zum anderen darin begründet, daß auch durch technologische Parameter – beim Feuerverzinken z. B. durch die Eintauchgeschwindigkeit oder den Wärmeübergang Schmelze/Werkstück – Spannungen erzeugt werden, deren Berücksichtigung bei theoretischen Betrachtungen und Deutungen außerordentlich schwer ist. Allgemein anerkannt wird in der Literatur aber, daß mit steigender Härte und Festigkeit bei Baustählen die LME/SME-Anfälligkeit größer wird [30]. Für Baustähle führt z. B. Pargeter [33] in einer neueren Arbeit an, daß bei Festigkeiten unterhalb 275 MPa nur eine geringe LME-Gefahr besteht, diese oberhalb 450 MPa aber deutlich größer wird.

Zur Zeit werden umfangreiche Untersuchungen zu Ursachen der LME durchgeführt. Zielstellung ist es, die Abhängigkeit der LME sowohl von der Höhe der mechanischen Dehnungen als auch von der Größe der zeitabhängigen Veränderung der Dehnungen, also der Dehnrates/Dehngeschwindigkeit, zu ermitteln. Es wird davon ausgegangen, daß aus der Kenntnis der dehnungs- und dehnratenbezogenen Abhängigkeit der LME mittels theoretischer Verknüpfungen Fertigungs- und Verzinkungsparameter

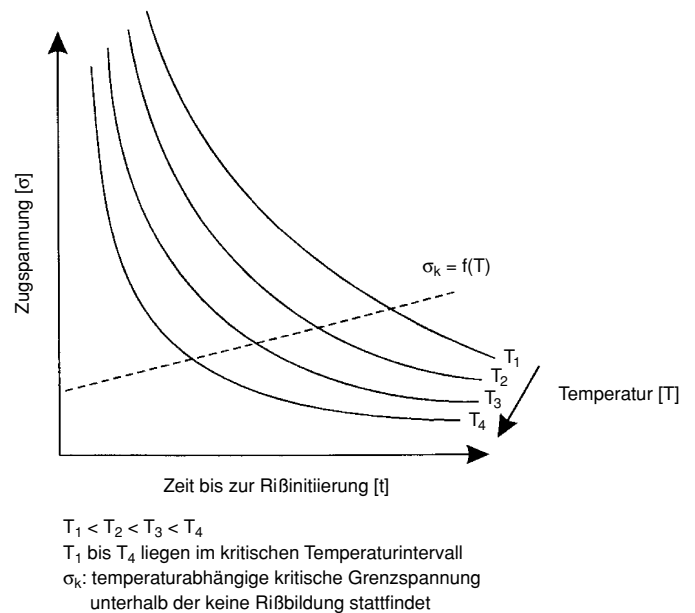


Bild 7. Einflüsse auf die flüssigmetallinduzierte Rißbildung LME (schematisch) nach [31] und [32] bei Temperaturen des Versprödungsbeginns T_V

Fig. 7. Influences on LME (schematic) according to [31] and [31] at temperatures of beginning of crack formation T_v

zur Vermeidung der Rißphänomene abgeleitet werden können. Erste Ergebnisse dazu liegen vor und sollen demnächst veröffentlicht werden [34].

Bei SME sind die Verhältnisse zwar ähnlich, die Phase des Rißfortschritts ist aber stark verzögert. Als Transportmechanismus für das angreifende Metall wird kein kapillarer Fluß des flüssigen, angreifenden Metalls wie bei LME, sondern ausschließlich Diffusion entlang der Korngrenzen gesehen, woraus eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Rißbildung und eine geringere Abhängigkeit von den inneren und äußeren Spannungen im Werkstück resultiert, was in der Praxis auch zu beobachten ist.

Nach u. a. [35] bestehen im Mechanismus von LME und SME auch Ähnlichkeiten mit der wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion (Wasserstoffversprödung), wodurch wasserstoffversprödungsempfindliche Werkstoffe (Stähle) auch bevorzugt gegen LME bzw. SME anfällig sind.

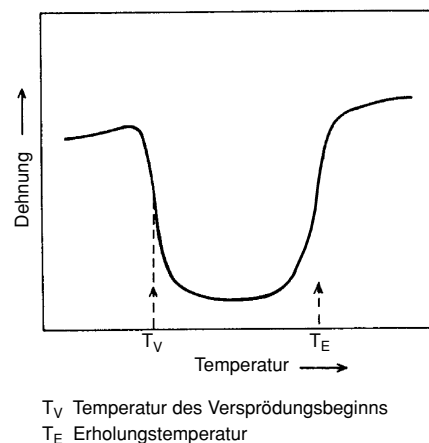


Bild 8. Schematischer Verlauf der Dehnung mit der Temperatur [10]

Fig. 8. Strain-temperature-diagram [10]

LME- und SME-induzierte Brüche in Stählen verlaufen in Verbindung mit Zinkschmelzen und dem Feuerverzinken interkristallin, in Verbindung mit beispielsweise Indium und Gallium – was beim Feuerverzinken aber keine Rolle spielt – auch transkristallin.

Ein wichtiger Gesichtspunkt zur Beurteilung der Gefahr des Auftretens und zum Ablauf von LME/SME ist deren generelle Temperaturabhängigkeit. Es gibt in vielen Fällen nicht nur eine untere Versprödungstemperatur T_V , die erreicht sein muß, um zum Schaden, d. h. Verlust der Werkstoffzähigkeit zu führen, sondern auch eine sogenannte Erholungstemperatur T_E , oberhalb der in der Praxis keine Schädigung des Werkstückes durch LME mehr eintritt. Als Ursache dafür wird angesehen, daß mit steigender Temperatur die mechanischen Spannungen im Festmetall abnehmen und damit auch die LME-Gefahr. Das heißt, es gibt ein Temperaturintervall ΔT , innerhalb dessen LME und SME bevorzugt auftreten und das durch die Größe seiner Temperaturspanne auch ein Maß für die Anfälligkeit eines Korrosionssystems gegen LME und SME ist. Bild 8 zeigt diesen Tatbestand.

3 Werkstoff (Stahl)

3.1 Chemische Zusammensetzung der Stähle

Der Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung der Stähle und der Eignung für das Feuerverzinken wurde bei der Untersuchung der Ursachen von Rissen in Stahlbauteilen großer Abmessungen aus hoch- und höherfesten Stählen für den Brückenbau und die Kraftwerksindustrie in Japan [1] untersucht.

Es wurde festgestellt, daß die Bruchzähigkeit des Stahls in der Zinkschmelze von seiner chemischen Zusammensetzung beeinflusst wird. Ausgehend von dem für die Schweißeignung von Stählen bekannten C-Äquivalent wurde für ca. 200 Typen von Stählen die Empfindlichkeit gegenüber LME (Susceptibility to liquid Metal Embrittlement = S_{LM}) nach der Formel

$$S_{LM} = \frac{\text{Kerbrbruchspannung in fl. Zink}}{\text{Kerbrbruchspannung ohne Zink}} \times 100 [\%]$$

(Beide Messungen bei der gleichen Temperatur zwischen 450 und 470 °C) aus dem Vergleich des Bruchverhaltens der Stahltypen innerhalb von 400 s Tauchdauer bestimmt.

Im Ergebnis der Untersuchungen wurde festgelegt, daß Stähle, die feuerverzinkt werden sollen

$$S_{LM-400} \geq 42 \%$$

haben sollen.

Durch multiple Regressionsanalyse des Zusammenhangs zwischen S_{LM-400} und der chemischen Zusammensetzung der Stähle wurden für Stähle < 0,12 % C folgende Beziehungen gefunden:

$$S_{LM-400} = 201 - 370C - 22Si - 51Mn - 35P + 33S - 28Cu - 22Ni - 87Cr - 123Mo - 275V - 182Nb - 82Ti - 24Al + 1700N - 155000B$$

bzw. ausgedrückt durch das sogenannte „Kohlenstoffäquivalent Zink“ (CEZ)

$$CEZ = C + \frac{Si}{17} + \frac{Mn}{7,5} + \frac{Cu}{13} + \frac{Ni}{17} + \frac{Cr}{4,5} + \frac{Mo}{3} + \frac{V}{1,5} + \frac{Nb}{2} + \frac{Ti}{4,5} + 420B \leq 0,44$$

(CEZ = Kohlenstoff-Äquivalent Zink = Äquivalent der Rißempfindlichkeit von Stählen beim Feuerverzinken)

Anmerkung:

- alle Konzentrationen in [%]
- Die Gleichung gilt für C-Gehalt < 0,12 %.
- Für elementaren B-Gehalt > 0,0004 % ist generell der Wert 0,0004 % B in obiger Gleichung zu verwenden.

Im Gegensatz zum Kohlenstoffäquivalent für die Schweißeignung werden zusätzlich die Elemente Cu, Nb, Ti und B berücksichtigt.

Auf den Einfluß von Spuren des Elementes Bor im Stahl auf die Einhaltung des S_{LM-400} -Wertes von $\geq 42 \%$ wird ausdrücklich hingewiesen und gefordert, daß der Gehalt an nicht gebundenem Bor 2 ppm nicht überschreiten darf. Diese Festlegungen wurden für hoch- und höherfeste Stähle ($R_e \geq 355$ MPa) in die japanischen Industriestandards JIS G 3129 – 1995 und JIS G 3474 – 1995 aufgenommen [36].

Für hoch- bzw. höherfeste Stähle mit C-Gehalt > 0,12 %, niedrigem Mn-Gehalt und ohne Berücksichtigung von Bor wurde eine andere Regressionsgleichung vorgeschlagen:

$$S_{LM-400} = 227 - 320C - 10Si - 76Mn - 50Cu - 30Ni - 92Cr - 88Mo - 200V - 220Nb + 200Ti > 0,42$$

Diese Regressionsgleichung wird gegenüber der v. g. Gleichung für Stähle mit Kohlenstoffgehalt < 0,12 %, wie sie für Stahltürme (-maste) vorgeschlagen wurde, als ungenauer ausgewiesen. Sie soll jedoch nützliche Hinweise zur Angleichung der Stahlzusammensetzung für Stähle im Brückenbau geben, um die Zielwerte der S_{LM-400} -Gleichung zu erreichen. Eine analoge Gleichung für das CEZ wird in den angeführten Quellen nicht angegeben.

Die Übertragung der Ergebnisse von den in Japan untersuchten Stählen auf europäische Stähle ist ohne Detailkenntnisse zu den durchgeführten japanischen Untersuchungen nicht möglich. Insbesondere sind Kenntnisse zur Zusammensetzung der Zinkschmelze, der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Stähle und nicht zuletzt auch deren Fertigungstechnologie erforderlich, um einen sachlichen Vergleich mit den in Europa üblichen Baustählen durchführen zu können.

Der in [1] getroffene Aussage, daß die Optimierung der chemischen Zusammensetzung der Stähle hinsichtlich Vermeidung der Rißbildung beim Feuerverzinken von Stahlbauteilen die effektivste und kostengünstigste (**einzige**) Maßnahme sei, muß widersprochen werden. Bei Stahlkonstruktionen aus Stählen mit der nach [36] optimalen Zusammensetzung sind als Folge nicht feuerverzinkungsgerechter Konstruktion und Fertigung ebenfalls Risse aufgetreten.

In [21] wird darauf hingewiesen, daß Stahlteile, die kaltverformt werden, in Abhängigkeit von der Art des

Stahls und dem Umfang der Kaltverformung verspröden. Durch das Feuerverzinken solcher Stähle wird die ohnehin eintretende natürliche Alterung beschleunigt. Zur Vermeidung der Alterung sollten deshalb alterungsunempfindliche Stähle verwendet werden, wenn auf eine Kaltverformung bei geplanter nachfolgender Feuerverzinkung nicht verzichtet werden kann.

Alterungs- und Versprödungsverhalten der Stähle sind abhängig vom Gehalt an freiem Stickstoff, der wiederum vom Aluminiumgehalt der Stähle abhängig ist. Nach [43] gilt als Anhaltspunkt zur Bindung des freien Stickstoffs ein Verhältnis $\text{Al} : \text{N} \geq 2 : 1$. Auch die Verwendung anderer stickstoffabbinder Elemente, wie z. B. V, Ti und Nb im Verhältnis ihrer Atomgewichte, erfüllen o. g. Anforderungen. Moderne Baustähle gelten als alterungsbeständig.

Die Optimierung der chemischen Zusammensetzung der Stähle ist nur **eine** Maßnahme, die konstruktive Gestaltung, eigenspannungsfreie bzw. -arme Fertigung (oder Beseitigung unvermeidbarer Eigenspannung, z. B. durch Wärmebehandlung) und optimierte Verfahrenstechnologie des Feuerverzinkens sind unverzichtbar weitere Maßnahmen, mit denen das Gefährdungspotential hinsichtlich Rißbildung beim Feuerverzinken abgebaut werden kann.

Auf den indirekten Einfluß des Si-Gehaltes in Stählen auf die Rißempfindlichkeit von Stählen wird in [14] hingewiesen. Danach wirkt die Bildung hochschmelzender intermetallischer Phasen an der Grenzfläche zwischen Stahl und Zink der LME entgegen. Für das Feuerverzinken in unlegierten, konventionellen Zinkschmelzen bedeutet das, daß Stähle mit weniger als 0,02 % Si auf Grund der sofortigen Ausbildung dichter und dicker δ_1 -Legierungsschichten auf dem Stahl relativ resistent gegen LME sein sollten. Tatsächlich ist dieses in der Praxis auch der Fall. Stähle mit höherem Si-Gehalt bilden in unlegierten Schmelzen demgegenüber kaum dichtere Legierungsschichten aus [37], wodurch sie während der Verzinkung dem flüssigen Zink unmittelbarer und direkter ausgesetzt sind als Si-arme Stähle und somit eher zu LME neigen. In Sn-legierten Schmelzen sollte das ähnlich sein, da auch dort die Bildung der dichten δ_1 -Phase auf Si-armen Stählen wesentlich schneller erfolgt als auf Si-reichen Stählen, wo erst die Ausbildung einer zinnhaltigen Sperrschicht erforderlich ist, was aber Zeit erfordert. Unabhängig davon führt aber die Ausbildung jeder dichten und hochschmelzenden Legierungsphase zur Minderung des LME-Risikos.

3.2 Mechanische Eigenschaften der Stähle

Aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Baustähle (Bild 9) ist zu erkennen, daß nach Überschreiten der Elastizitätsgrenze und vor Eintreten des Bruches größere Dehnungen auftreten. Damit wird im Bauteil der Trennbruch durch große Verformungen angekündigt. Diese Zähigkeit (Duktilität) der Stähle ist nicht nur für die Bewertung des Tragverhaltens, sondern auch auf das Verhalten beim Feuerverzinken von großer Bedeutung. Die Verformbarkeit (Duktilität) wird mit zunehmender Streckgrenze (R_e) kleiner. Bei einer Erwärmung des Stahls kommt es zu einer Verringerung der Streckgrenze (R_e), der Bruchfestigkeit (R_m) und des E-Moduls (E).

Bild 10 zeigt schematisch die Verringerung der Streckgrenze in Abhängigkeit von der Temperatur für die Bau-

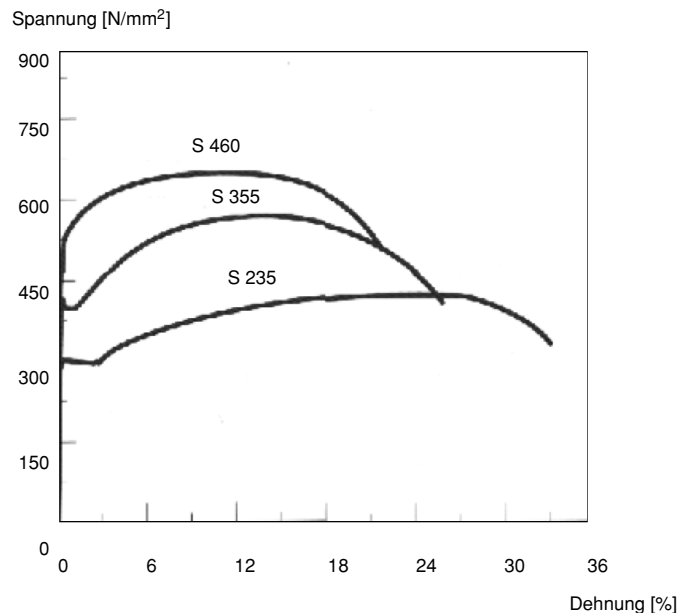


Bild 9. Spannungs-Dehnungs-Diagramm für Baustähle
Fig. 9. Stress-strain diagram for various steels

stähle der Festigkeitsklasse 235 bis 460. Auf die Notwendigkeit ausreichender und den Vorteil hoher Zähigkeit des Stahles wurde bereits hingewiesen.

Neben der Bruchdehnung A , der Gleichmaßdehnung A_g und der Brucheinschnürung Z ist die Kerbschlagarbeit A_v ein wichtiges Maß für die Beurteilung eines Stahles hinsichtlich seiner Zähigkeit.

Die genannten Zähigkeitswerte können in einer Festigkeitsberechnung nicht wertmäßig verwendet werden, sie ermöglichen in erster Linie einen qualitativen Vergleich von Stählen hinsichtlich ihrer Zähigkeit untereinander.

Die Zähigkeit kann bei Walzerzeugnissen in und rechtwinklig zur Walzrichtung unterschiedlich sein. Senkrecht zur Oberfläche ist sie normalerweise ohne besondere Maßnahmen erheblich geringer. Die Ursache hierfür sind nichtmetallische Einschlüsse, die beim Walzen parallel

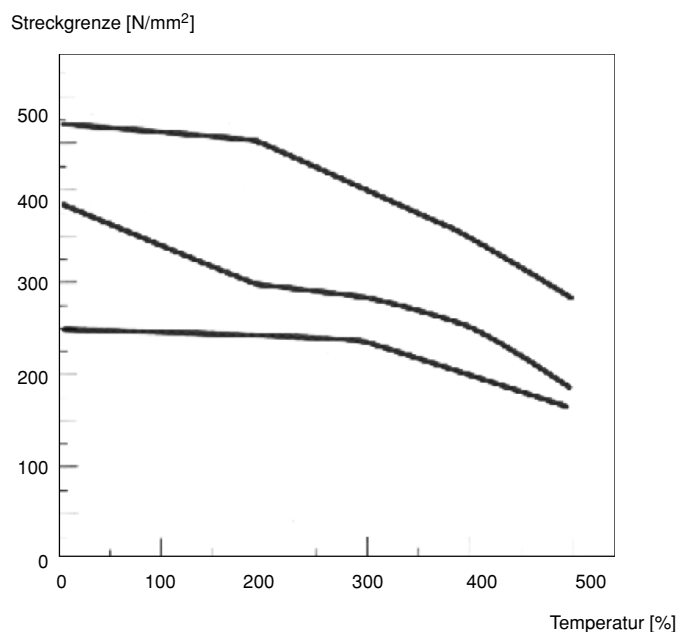


Bild 10. Streckgrenze-Temperatur-Diagramm für Baustähle
Fig. 10. Yield stress-temperature diagram for various steels

zur Oberfläche zu liegen kommen. Bei Beanspruchung senkrecht zur Oberfläche (vorwiegend bei geschweißten Konstruktionen) und zu geringer Zähigkeit kann es zur terrassenbruchartigen Werkstofftrennung kommen. Durch geeignete Einstellung der chemischen Zusammensetzung des Stahls können diese Einschlüsse verringert bzw. verändert werden.

Die Ursache für die eingeschränkte Anwendbarkeit der genannten Zähigkeitswerte liegt in der unvollkommenen Erfassung der am Bauwerk tatsächlich vorhandenen Beanspruchungs- (ebener oder räumlicher Spannungszustand, Eigenspannungen) und Verformbarkeitsverhältnissen. So sind es vor allem hohe Spannungen an den Enden natürlicher und herstellungsbedingter Oberflächenunregelmäßigkeiten, herstellungsbedingte Eigenspannungen in Abhängigkeit der wirklichen Bauteilabmessungen, die Temperatur und die Belastungsgeschwindigkeit, die Einfluß auf das Spröbruchverhalten nehmen.

Um auch quantitativ die Neigung von Stählen zum spröden Bruchverhalten besser erfassen zu können, wird mit Hilfe von bruchmechanischen Berechnungsverfahren und speziellen Versuchen an bauteilähnlichen Prüfkörpern, die den Spannungs- und Verformungszustand im Bauwerk besser erfassen, die „Bruchzähigkeit“ ermittelt. Dabei erhält man für bestimmte Beanspruchungsverhältnisse eine kritische Temperatur, bei der ein Riß nicht „langsam wächst“, sondern schlagartig zu einem Bruch des gesamten Prüfkörpers führt.

Bei der Herstellung der Stähle und Halbzeuge kann durch gezielte Verfahrensweisen (z. B. durch die Art der Beruhigung) die Zähigkeit und auch die Terrassenbruchunempfindlichkeit beeinflusst werden, zu erkennen in der Bezeichnung der Kerbschlagzähigkeit (für Baustähle z. B. JR, JO, J2 usw.).

Eine Verringerung der Spröbruchneigung und Verbesserung der Schweißneigung wird auch mit einem feinkörnigen Gefüge erreicht, z. B. bei höherfesten Feinkornbaustählen. Bei diesen Stählen wird durch die Feinkornbildung und nachträgliche Vergütung auch eine Anhebung der Streckgrenze ohne Verringerung der Zähigkeit erreicht.

3.3 Schweißneigung

Von den Baustählen wird im allgemeinen uneingeschränkte Schweißneigung verlangt, und sie ist im Regel-

fall auch vorhanden. Das bedeutet, daß die Schweißtechnologie und die Zusatzwerkstoffe so ausgewählt werden, daß durch das Schweißen weder ein Festigkeits- noch ein Zähigkeitsabfall in der Wärmeeinflußzone und in der Schweißnaht eintritt und auch die Bruchzähigkeit nicht kleiner als im Grundwerkstoff ist.

Die sich aus diesen Forderungen ergebenden schweißtechnischen Maßnahmen müssen sorgfältig eingehalten werden. Ähnliches gilt für Brennarbeiten, bei denen ebenfalls durch den Wärmeeinfluß Veränderungen im Werkstoff auftreten können. Es ist darauf zu achten, daß Wasserstoff aus dem Schweißprozeß ferngehalten und vor allem bei großen Bauteildicken der Abkühlvorgang verlangsamt wird. Bei Nichteinhaltung der Forderungen wächst die Rißgefahr durch Zähigkeitsabnahme und durch die zusätzlich beim Schweißen durch Schrumpfbegünstigung entstehenden Eigenspannungen.

Die chemische Zusammensetzung der Stähle beeinflusst maßgeblich deren Schweißneigung. Bei der Herstellung der Stähle kann durch eine Erhöhung des Reinheitsgrades, durch bessere Steuerung der Legierungszusätze und durch bestimmte Verfahren, wie normalisierendes Walzen, thermomechanisches Walzen und Abschrecken und Selbstanlassen die Schweißneigung verbessert werden.

3.4 Abhilfemaßnahmen

Bezüglich der Beurteilung der Eignung für das Feuerverzinken auf der Grundlage der Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften der Baustähle kann allgemein gesagt werden, daß das Gefährdungspotential bezüglich Rißbildung beim Feuerverzinken mit wachsender Streckgrenze und dadurch abnehmendem Dehnungsvermögen der Stähle steigt. Ab Güten \geq S 355 sollten Stähle mit hoher Kerbschlagfestigkeit und/oder feinkörnigem Gefüge, welche eine verbesserte Alterungsbeständigkeit zur Vermeidung verformungsarmer Sprödbüchse aufweisen, verwendet werden. Nach Möglichkeit sollte dieser Sachverhalt insbesondere bei der Planung kritischer Konstruktionen (z. B. schweißintensiv, große Kaltverformungen, große Dickenunterschiede u. a.) beachtet werden. Geeignete Güteklassen im Profilstahlbereich, wie z. B. DIN EN 10025-S 355 J2 oder besser, sind in der Regel im Stahlhandel erhältlich.

Tabelle 1. Übersicht Zinkschmelzen 1 bis 4 (Angaben in Gewichtsprozent)

Table 1. Overview zinc melts 1 to 4 (in mass percent)

	Schmelze 1	Schmelze 2	Schmelze 3	Schmelze 4
Blei	0,5 ... 0,9 %	0,5 ... 0,9 %	< 0,6 %	< 0,1 ... 0,3 % ^{*)}
Zinn	(< 0,2 ... 0,3 %)	(< 0,2 ... 0,3 %)	< 0,3 ... 0,4 %	1,2 ... 0,9 % ^{*)}
Wismut	–	–	< 0,1 % ^{**)}	0,08 ... 0,10 %
Nickel	–	0,04 ... 0,06 %	(0,04 ... 0,06 %)	0,04 ... 0,05 %
Aluminium	< 0,01 %	< 0,005 %	< 0,005 %	0,005 ... 0,01 %
Eisen	gesättigt	gesättigt	gesättigt	gesättigt
Zink	Rest	Rest	Rest	Rest

^{*)} Zinn und Blei sind in ihrer Wirkung ähnlich, d. h., bei Absenkung des Bleigehaltes kann der Zinngehalt angehoben werden und umgekehrt.

^{**)} Sehr geringe Bleigehalte können einen Zusatz von Wismut erfordern, um glatte Überzüge zu erzielen.

Erfahrungen, daß sich höherfeste Stähle mit geringerem Kohlenstoffäquivalent, z. B. resultierend aus Festigkeits-erhöhung durch thermomechanisches Walzen anstelle Veränderung der chemischen Zusammensetzung, hinsichtlich Rißbildung beim Feuerverzinken besser verhalten, können aufgrund nicht ausreichender statistischer Absicherung nicht verallgemeinert werden.

Es wäre empfehlenswert, ausgehend von den japanischen Untersuchungen zum Einfluß der Zinkschmelze auf die Kerbbruchspannung der Stähle, solche Untersuchungen auch für übliche europäische Baustähle (S 235 bis mindestens S 460) in den in Tabelle 1 empfohlenen Zinkschmelzen durchzuführen.

Im Ergebnis solcher Untersuchungen können zwar keine Aussagen darüber getroffen werden, ob im konkreten Fall Rißbildung beim Feuerverzinken auftritt oder nicht, das unterschiedliche Gefährdungspotential der Stähle in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren mechanischen Parametern und von der chemischen Zusammensetzung der Zinkschmelze kann jedoch besser beurteilt werden als das z. Z. möglich ist.

Bei der Bestellung der Stähle nur auf die Eignung zum Feuerverzinken hinzuweisen, genügt nicht, da darunter nur Anforderungen an die chemische Zusammensetzung (Si + 2,5 P) hinsichtlich der Dicke des Zinküberzuges verstanden werden [43].

4 Planung, Konstruktion und Fertigung von Stahlkonstruktionen

Für einen wirtschaftlichen und qualitativ hochwertigen Korrosionsschutz müssen die Regeln des korrosionsschutzgerechten Konstruierens und Fertgens bereits in der Phase der Planung von Stahlbauten beachtet werden. Sollen Stahlkonstruktionen feuerverzinkt werden, ist das in besonderem Maße erforderlich. Nur so können die zusätzlichen spezifischen Anforderungen, die sich aus dem Verfahren des Feuerverzinkens ergeben, berücksichtigt und Verzug der Konstruktionen, Risse oder andere Beschädigung der Bauteile vermieden werden.

Feuerverzinken ist ein Schmelztauchverfahren. Alle verfahrenstechnischen Schritte – Oberflächenvorbehandlung (Entfetten, Beizen, Spülen, Fluxen) bis zum eigentlichen

Verzinkungsprozeß – finden in Werksanlagen (Wannen, Kessel) bestimmter Abmessungen in Lösungen bzw. in der Zinkschmelze (440 bis 460 °C) statt. Bei der Gestaltung sind alle sich daraus ergebenden Anforderungen zu beachten. Grundlegende Hinweise dazu werden in den Normen [21], [38] gegeben. Diese alleine reichen jedoch nicht aus, um das Gefährdungspotential bezüglich Rißbildung beim Feuerverzinkungsprozeß vermeiden bzw. reduzieren zu können.

Aus Untersuchungen zum Einfluß von Verfahrensparametern beim Feuerverzinken auf LME (s. Abschn. 5) konnte abgeleitet werden, daß neben der durch die Zinkschmelze auf die Stahlkonstruktion einwirkenden thermischen Belastung auch der u. a. durch die Eintauchgeschwindigkeit des Bauteils in die Zinkschmelze sich ergebende Temperaturgradient und die Dehngeschwindigkeit das Gefährdungspotential hinsichtlich LME beeinflussen. Es konnte ermittelt werden, daß je kleiner der Temperaturgradient [°C/cm] und je höher die Dehngeschwindigkeit ist, auch das Gefährdungspotential hinsichtlich LME kleiner wird. Das resultiert aus der Erkenntnis, daß es einen LME-kritischen Bereich zwischen einem Mindest- und einem Größtwert der Dehnrates gibt (Bild 11), der mit zunehmender Dehngeschwindigkeit schneller durchlaufen wird [34].

Daraus leiten sich konstruktive Forderungen ab, die Voraussetzung dafür sind, die Tauchgeschwindigkeit beim Feuerverzinken so groß wie technisch möglich zu gestalten.

Die Abmessungen von zu verzinkenden Bauteilen sollten deshalb so gewählt werden, daß sie in einem Arbeitsgang getaucht werden können. Es muß aus diesem Grund bereits dem Planer und Konstrukteur bekannt sein, welche nutzbaren maximalen Abmessungen Feuerverzinkungskessel besitzen.

Für Stahlkonstruktionen wirtschaftlich maximal nutzbare Kesselsmaße sind:

- Länge bis ca. 17,00 m
- Breite bis ca. 2,00 m
- Tiefe bis ca. 3,20 m

Bauteilabmessungen, die Mehrfachtauchungen erforderlich machen, sind möglichst zu vermeiden. Rißempfindliche Schweißkonstruktionen aus höherfesten Stählen sollten grundsätzlich nur in einem Arbeitsgang verzinkt werden. Sind in Ausnahmefällen Mehrfachtauchungen unvermeidbar, ist eine Abstimmung zwischen Stahlbauer und Verzinker zwingend erforderlich mit dem Ziel, das Risiko des Verzuges oder der Rißbildung abzugrenzen.

Freischnitte, Durchfluß- und Entlüftungsöffnungen von Bauteilen müssen für eine einwandfreie Oberflächenvorbehandlung und Verzinkung, insbesondere zur Sicherung hoher Eintauchgeschwindigkeiten, so gestaltet sein, daß die Zinkschmelze alle Flächen schnell und ungehindert erreichen und beim Ausziehen auch schnell und ungehindert ablaufen kann. Das gilt nicht nur für Hohlprofilkonstruktionen und Behälter, sondern auch für Stahlkonstruktionen mit Aussteifungen, Schottblechen, Lamellen o. ä. Die Größe der Durchflußöffnungen und Freischnitte ist von der Zinkmenge, welche die Öffnungen passieren muß, abhängig. Es ist zu prüfen, ob die bisherigen Angaben [18] zur Größe der Durchflußöffnungen und Freischnitte für das Erreichen optimaler Eintauchgeschwindigkeiten ausreichend sind. In [39] werden ca. 5 m/min. angegeben, womit ein optimaler Temperaturgradient und eine optimale Dehngeschwindigkeit erreicht werden können.

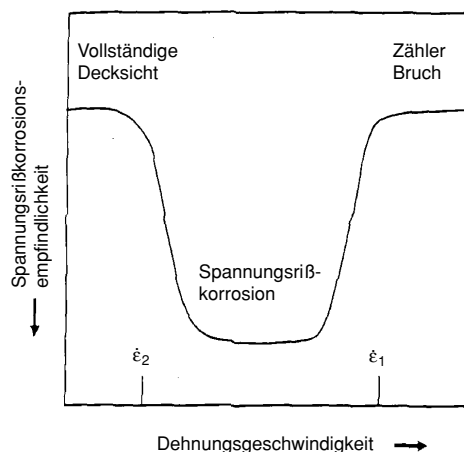


Bild 11. Abhängigkeit der LME von der Dehnrates [34]

Fig. 11. Dependence on the LME on strain rate and threshold of stress [34]

Der Gefahr des Entstehens von Rissen und eines Verziehens der Stahlkonstruktionen beim Feuerverzinken kann durch nachfolgende konstruktive und technologische Maßnahmen begegnet werden:

Erstens:

Bereits bei der Planung sollte der Stahlbauer bemüht sein, fertigungsbedingte Eigenspannungen, vor allem Schweiß-eigenspannungen, möglichst niedrig zu halten. Hierbei kann das Aufstellen eines Schweißfolgeplans und seine Einhaltung bei der Fertigung behilflich sein. Das gilt insbesondere für geschweißte Bauteile, bei denen eine innere statische Unbestimmtheit Zwängungsspannungen im Zinkbad entstehen läßt.

Ausreichend bemessene Freischnitte und Durchflußöffnungen zur Ermöglichung einer hohen Eintauchgeschwindigkeit in die Zinkschmelze sind vorzusehen.

Bei unsymmetrischen Bauteilen sind die Schweißnähte möglichst in die Nähe der Schwerachse des Gesamtprofils zu legen. Anderenfalls sind sie möglichst symmetrisch im gleichen Abstand zur Schwerachse und gleichzeitig auszuführen.

Zweitens:

Mit Zunahme der Dicke zu verschweißender Bauteile wächst die Gefahr eines räumlichen Spannungszustandes und höherer Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich der Schweißnaht und damit die Gefahr der Rißbildung.

Die Dickenunterschiede der unmittelbar miteinander verschweißten Bauteile sind zur Vermeidung von größeren Eigenspannungen zu begrenzen.

Nach [40] ist das Verhältnis unterschiedlich dicker Bleche auf $\leq 2,5$, für komplexe Konstruktionen und Bauteile mit hohem Anteil an Schweißnähten ≤ 2 zu begrenzen.

In [18] und [59] wird angegeben, daß größere Dickenunterschiede von unmittelbar miteinander verschweißten Bauteilen etwa auf $t_{\max} < 5 \cdot t_{\min}$ zu begrenzen sind.

Drittens:

Werkstoffstörungen im Wärmeeinflußbereich von Schweißnähten, insbesondere daraus resultierende Aufhärtungen (im englischen Sprachgebrauch als HAZ = **H**eat **A**ffected **Z**one bezeichnet), sind durch geeignete Schweißtechnologien so gering wie möglich zu halten oder durch nachträgliche Wärmebehandlung zu verringern bzw. zu beseitigen.

Das gilt insbesondere für Kehlnähte. Zum Beispiel kann durch mehrlagiges Schweißen der Aufhärtung gut entgegenwirkt und ein feinkörnigeres Gefüge in der Schweißnaht hergestellt werden.

In [1] wird das mehrlagige Schweißen auch für Kehlnähte, die beim heutigen technologischen Standard einlagig geschweißt werden könnten, insbesondere bei höherfesten Baustählen, als eine der Rißbildung beim Feuerverzinken entgegenwirkende Maßnahme vorgeschlagen.

Viertens:

Bei der Bearbeitung von zu verzinkenden Bauteilen sind Prozesse zu vermeiden, die örtliche Kerben entstehen lassen, oder die entsprechenden Flächen sind sorgfältig nachzuarbeiten. Das gilt insbesondere bei unterschiedlichen

Materialdicken in einem Bauteil für die dünneren Teile und nur für Bereiche mit fertigungsbedingten Gefügeveränderungen durch z. B. Kaltverformung, Schweißen u. a.

Kerben in diesem Sinne sind:

- geometrisch oder steifigkeitsbedingte Sprünge in der Konstruktion
- schweißnahtbedingte Störungen (Einbrandkerben), insbesondere am Ende der Schweißnaht
- Mikrorisse durch Kaltverformung oder Fertigung (z. B. Stanzen)

Fünftens:

Verfestigungen durch Kaltverformung sind auf ein Minimum zu reduzieren. Die Gefahr der von diesen Bereichen ausgehenden Rißbildung nimmt mit der Streckgrenze der Stähle zu. Deshalb sollte bei der Fertigung von Bauteilen aus höherfesten Baustählen Strecken, Stauchen, Biegen, Stanzen u. a. durch Kaltverformung vermieden werden und z. B. Schraubenlöcher nicht gestanzt, sondern gebohrt werden.

Die plastische Verformungsreserve von Stahl wird mit zunehmender Kaltverformung verringert. Damit sinkt auch die Zähigkeit, welche die lokale plastische Verformungsfähigkeit in Bereichen lokaler Spannungsüberhöhung vor Kerben oder Rißspitzen beschreibt. Wenn auf eine Kaltverformung nicht verzichtet werden kann, sollten alterungsunempfindliche Stähle (s. Abschn. 3) verwendet werden.

In [41] und [58] werden Hinweise zum Einfluß der Kaltverformung auf die Schweißbarkeit von Stählen gegeben, die sinngemäß auch für das Feuerverzinken verwendet werden können.

In [1] wird festgestellt, daß im Ergebnis umfangreicher Untersuchungen zur LME Rißbildung überwiegend in HAZ-Bereichen geschweißter Stahlkonstruktionen gefunden wurde. Während in nicht oder wenig geschweißten Konstruktionen, also Konstruktionen mit überwiegenden Schraubenverbindungen, Rißbildung nur in Bereichen qualitativ schlecht hergestellter Schraubenlöcher festgestellt wurde.

Weiterhin begünstigt Kaltverformung in Verbindung mit erhöhten Stickstoffgehalten die Reckalterung, welche zusätzlich zu einer Verschlechterung der Zähigkeit und zu einer Anhebung der Streckgrenze führt.

Für Brücken werden daher in [42] die maximal zulässigen Biegeradien in Abhängigkeit von der Blechdicke angegeben. Zur Verhinderung einer möglichen Alterung werden in [42] auch Mindestabstände von Schweißungen von kaltverformten Bereichen festgelegt.

Es ist zu prüfen, ob solche Regelungen auch für das Feuerverzinken sicherheitsrelevanter Konstruktionen gelten sollten.

Sechstens:

Die Verringerung bzw. Beseitigung von Eigenspannungen, die durch Schweißen, Kaltverformungen u. a. entstanden sind, durch Wärmenachbehandlung der betroffenen Bauteilflächen bei einer Temperatur von ca. 600 °C führt zu einer deutlichen Reduzierung des Gefährdungspotentials hinsichtlich Rißbildung beim Feuerverzinken. Die Wärmenachbehandlung erfordert eine sorgfältige Planung (Größe der Fläche, Temperatur, Zeitdauer) und fachkundige Ausführung der Arbeiten.



Bild 12. Anschluß eines Trägers mit geschraubten Winkeln; Alternative für Trägeranschluß mit angeschweißter Teilkopfplatte (Foto: Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V. Düsseldorf)
Fig. 12. Connection of a beam with bolted steel angel; Optionally for connection with welded partial end plate (Photo: Gemeinschaftsausschuß Verzinken e. V. Düsseldorf)

In [18] werden Konstruktionsdetails, wie z. B. Trägeranschluß mit angeschweißter Teilkopfplatte, der in Verbindung mit dem Feuerverzinken kritisch und nach Möglichkeit zu vermeiden ist, dargestellt. Es wird darauf hingewiesen, daß anderenfalls zur Minimierung des Gefährdungspotentials bezüglich LME aufwendige Nachbehandlungen (Wärmebehandlung, Beschleifen u. a.) erforderlich sind. Eine bessere Alternative wäre z. B. in diesem Fall eine feuerverzinkungsgerechte Konstruktion in Form eines Trägeranschlusses mit geschraubten Winkeln (Bild 12).

5 Flüssigmetallinduzierte Spannungsrißkorrosion (LME) durch Zink und Schmelzebegleiter

5.1 Einfluß von Zink und Legierungselementen der Zinkschmelze

Die erste umfassende wissenschaftliche Arbeit im deutschsprachigen Raum zur Problematik LME – damals noch Rotbruch genannt – stammt von *Schottky* und Mitarbeitern aus dem Jahre 1931 [14]. Die Autoren kommen u. a. zu dem Schluß, daß (reines) Zinn und auch Zink erst bei sehr hohen Temperaturen – Zinn z. B. erst ab 1000 °C – Rotbruch hervorrufen. Für Schmelzen aus Blei plus Wismut werden 400 °C als kritische Temperaturgrenze angegeben, Wismut alleine verursachte keinen Rotbruch.

Da es aber in der Folgezeit immer wieder, insbesondere an Zinkesseln zu Rissen kam, untersuchte *Rädecker* [15], [16] die Angelegenheit in mehreren Arbeiten neu und fand, daß reines Blei (Schmelzpunkt 327 °C) unabhängig von der Temperatur und Wismut (Schmelzpunkt 271 °C) mindestens bis 300 °C Stahl nicht schädigen, gleichfalls Legierungen aus Blei und Wismut mindestens bis 400 °C. Im Gegensatz dazu führen Zink (Schmelzpunkt 419 °C) sowie Mischungen aus Zink und Blei bei 450 °C zu LME, was an gekerbten Proben experimentell nachgewiesen wurde. *Rädecker* stellte auch fest, daß bestimmte Legierungselemente bereits in geringen Konzentrationen die Aggressivität von Metallschmelzen stark erhöhen können, insbesondere Kupfer (Schmelzpunkt 1083 °C) schon in sehr geringen Konzentrationen. So ist eine Zinnschmelze

mit 0,06 % Kupfer bereits bei 270 °C sehr aggressiv und führt gegebenenfalls zu LME. Für Aluminium (Schmelzpunkt 660 °C) ist trotz dessen intensiver Reaktion mit Eisenwerkstoffen keine LME-Wirkung bekannt. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt [9].

Etwa zur gleichen Zeit veröffentlichten *Breyer* und *Johnson* [44], daß Mischungen von Blei und Zinn zwischen 300 und 450 °C an Stahl LME hervorrufen können. *Old* und *Trevena* [45] stellten dazu parallel fest, daß gleiches für Gemische aus Zink und Zinn sowie Blei und Zinn ab 198 °C bzw. 183 °C gilt.

Landow, *Harsalia* und *Breyer* beschrieben schließlich 1981 [46], daß durch einen Gehalt von je 10 % Zinn bzw. Wismut in schmelzflüssigem Blei ein besonders breites Schädigungsintervall für Stahl gegeben ist (Bild 13), und zwar etwa zwischen 230 °C und 470 °C, wobei 230 °C die Temperatur des Versprödungsbeginns und 470 °C die Erholungstemperatur ist (s. a. Bild 8).

Nach den genannten Autoren sowie [47] tritt der Verlust der Werkstückzähigkeit immer spontan ein. Das sollte

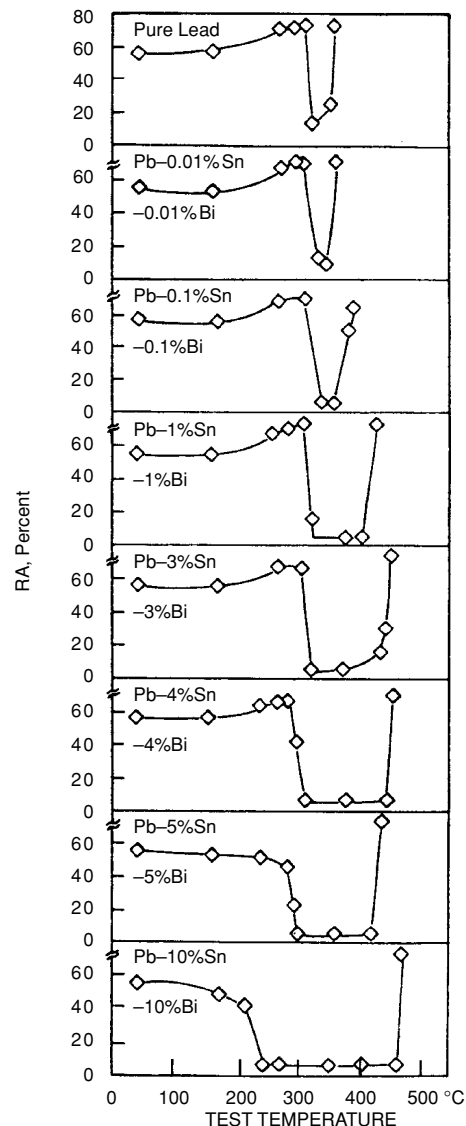


Bild 13. Vergleich der Zähigkeitseigenschaften des Stahles AISI 4140 beim Einwirken von Blei-Zinn-Wismutlegierungen nach [46]

Fig. 13. Comparison of ductility of steel AISI 4140 at the exposure to lead-tin bismuth alloys according to [46]

ein Hinweis darauf sein, daß evtl. auftretende LME im Normalfall direkt während des Verzinkungsvorganges oder unmittelbar danach eintritt und somit sofort erkannt werden kann. Spätschädigungen sollten die Ausnahme sein.

In einem neueren Forschungsbericht [2] über die Wirkung einzelner Zusätze zu bleigesättigten Zinkschmelzen werden im Zusammenhang mit der Entwicklung einer neuartigen, hellglänzende Überzüge liefernden Schmelzlegierung folgende Aussagen gemacht:

- Blei wirkt prinzipiell verstärkend auf durch Zinkschmelzen hervorgerufene LME.
- Nickel hat keinen negativen Einfluß auf LME, es wirkt eher sogar positiv.
- Wismut bis 0,1 % hat keinen negativen Einfluß, ab 0,2 % ist eine Zunahme der Rißbildung zu beobachten.
- Zinn hat bis 0,2 % keinen Einfluß auf LME, oberhalb 0,3 % kann es aber LME begünstigen.

Außerdem wird angemerkt, daß eine Kaltverformung diese Wirkungen prinzipiell verstärkt, was in Übereinstimmung mit anderen Aussagen der Literatur sowie Erfahrungen der Praxis steht.

Ähnliches berichtet Kamdar [4], der zudem anmerkt, daß Zinn/Bleischmelzen Stahl besonders gut benetzen und somit infolge Erhöhung der thermischen und damit auch mechanischen Spannungen prinzipiell LME verstärken.

LME verläuft zwar nicht in jeden Fall zwingend interkristallin, bei Stahl in Zinkschmelzen aber immer. Im metallografischen Schliff ist bei interkristallinem Verlauf stets eine starke Verästelung entlang von Korngrenzen zu erkennen, und zwar bis in die äußerste Rißspitze. Die Rißflanken sind überwiegend verzinkt, im Rißgrund meist nur sehr dünn. Der Riß ist i. d. R. deutlich, aber nicht vollständig mit Zinkmasse gefüllt. In legierten Zinkschmelzen sind im Riß und insbesondere in der Rißspitze die Legierungselemente Zinn und Wismut um den Faktor 10 ... 20, Blei sogar um den Faktor 20 ... > 50 gegenüber der Zinkschmelze angereichert. Dieser Tatbestand ist deswegen besonders wichtig, weil damit im Riß und insbesondere in der Rißspitze Legierungen entstehen können, die von der eigentlichen Schmelze stark abweichen und damit ggf. ganz andere Eigenschaften als diese aufweisen. Das kann hinsichtlich LME positiv sein, aber auch negativ. Hinsichtlich der Elemente Blei, Zinn und Wismut führt die beschriebene Anreicherung im Riß zu einer Legierung, wie sie in [46] beschrieben wird.

In Bild 14 sind metallografische Aufnahmen wiedergegeben, wie sie bei der Untersuchung eines typischen Schadensfalls erhalten wurden [48]. Ganz ähnliche Ergebnisse werden auch in [17] und [49] beschrieben. Daß der interkristalline Rißverlauf im Stahl nicht auf den ersten Blick deutlich zu erkennen ist, hängt damit zusammen, daß das im Riß vorhandene Zink bei dem notwendigen Ätzzvorgang den Stahl immer kathodisch vor jeder Korrosion, d. h. auch vor einer Anätzung schützt und beliebig oft nicht geätzt werden kann, ohne das Rißbild drastisch zu verändern. Die chemische Zusammensetzung der Zinkmasse in der unmittelbaren Rißspitze beträgt im konkreten Fall in etwa

- Blei 30 ... 50 %
- Zinn 8 ... 12 %
- Wismut 0,5 ... 1 %
- Zink Rest.

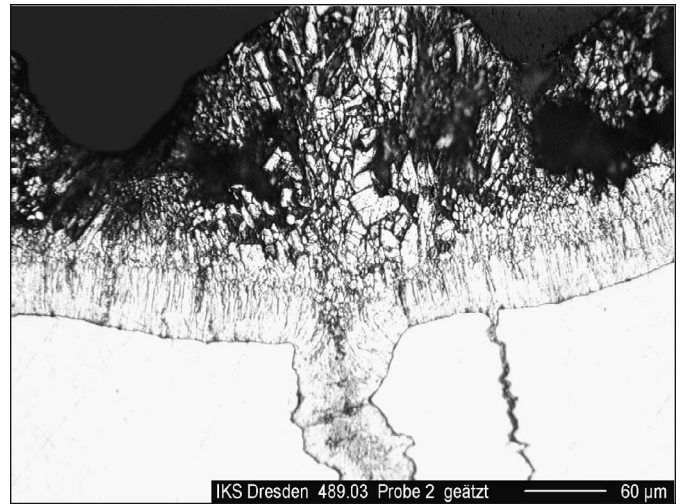


Bild 14a. Rißanfang, Rißflanke normal verzinkt
Fig. 14a. Outside of a crack, normally galvanized

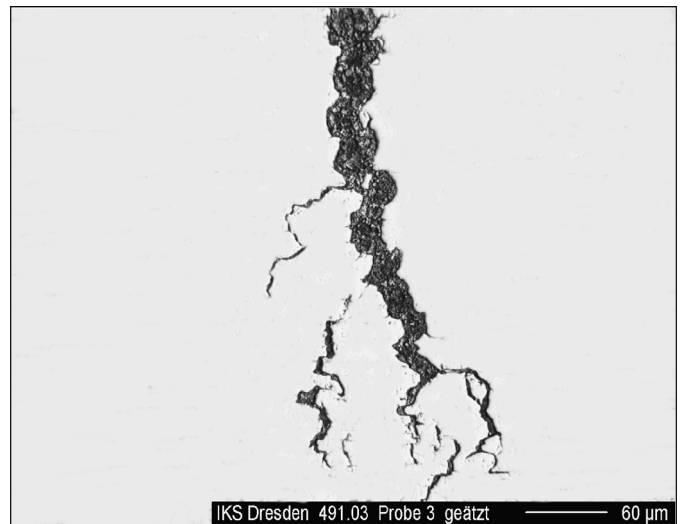


Bild 14b. Rißspitze, teilweise mit Zinkmasse gefüllt
Fig. 14b. Head of a crack, partially filled with zinc

Bei der Beurteilung der Korrosivität derartiger Metallgemische ist übrigens auch immer zu berücksichtigen, daß diese i. d. R. eutektische Gemische bilden, die meist einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt haben als jedes Einzelmetall. Dadurch ist die Gefahr des korrosiven LME-Angriffes in die unmittelbare Abkühlphase nach dem Verzinken verlängert. Dieses erklärt die Beobachtung, daß Bauteile auch kurz nach dem eigentlichen Verzinken noch reißen können.

5.2 Möglichkeiten der Einflußnahme auf die Verhinderung von LME seitens der Zinkschmelze

In Auswertung vorstehender Ausführungen zur Wirksamkeit einzelner Legierungsbestandteile auf das Ausmaß und den Mechanismus von LME ist zu erkennen, daß sich diese Korrosionsart durch Maßnahmen des Feuerverzinkers zwar nicht prinzipiell vollständig vermeiden, wohl aber kalkuliert begrenzen läßt. Im folgenden sind Möglichkeiten beschrieben, die sich hinsichtlich der Zusammensetzung der Schmelze und der Technologie der Feuerverzinkung, insbesondere hinsichtlich Flußmitteleinsatz und Eintauchgeschwindigkeit anbieten.

5.2.1 Zusammensetzung der Zinkschmelze

Die in Tabelle 1 angegebenen Zinkschmelzen sind in der Praxis üblich und weltweit erprobt. Sie sind erfahrungsgemäß geeignet, die schmelzebedingte Gefahr von LME niedrig zu halten, wenn die angegebenen Konzentrationen der Legierungsbestandteile eingehalten werden. Das betrifft insbesondere die Elemente Blei, Zinn und Wismut.

Schmelze 1:

Diese **konventionelle Zinkschmelze**, die als Basis- und Bezugsschmelze für alle nachfolgend genannten Zinkschmelzen zu betrachten ist, enthält lediglich Blei und in geringen Mengen Aluminium als Legierungsbestandteile und ist in dieser Form seit fast 100 Jahren im großtechnischem Einsatz. In der Praxis ist es teilweise üblich, evtl. noch in geringen Konzentrationen Zinn zuzugeben, um den Glanz der Überzüge zu erhöhen, ohne die LME-Gefahr merklich zu steigern. Einen ähnlichen Effekt hat Aluminium, wobei teilweise zusätzlich eine schichtdicken-senkende Wirkung beobachtet wird. Blei wird aus technologischen Gründen zugegeben. Es erniedrigt darüber hinaus die Oberflächenspannung des flüssigen Zinks, so daß gleichmäßige und glatte Überzüge entstehen. Die aus Schmelze 1 entstehenden Überzüge sind hinsichtlich Schichtdicke, Haftfestigkeit und Aussehen allerdings voll vom Si- und P-Gehalt des zu verzinkenden Stahles abhängig [37] und variieren zwischen 50 und mehreren 100 µm. Auf dickwandigen Bauteilen mit erhöhtem Si-Gehalt können sie grau sein.

Die Gefahr des Auftretens von LME ist abhängig von den auf das Werkstück einwirkenden Zugspannungen und prinzipiell bekannterweise gering.

Schmelze 2:

Diese an die in Großbritannien Mitte der 1980er Jahre entwickelte **TECHNIGALVA**-Legierung (siehe z. B. [50]) angelehnte Zinkschmelze enthält als wirksamen und wesentlichen Zusatz geringe Mengen an Nickel mit dem Ziel, die bei konventionellen Schmelzen wie Schmelze 1 große Schichtdickenerhöhung bei mittleren Si-Gehalten des zu verzinkenden Stahls drastisch zu senken. Die gleichfalls zugesetzten Elemente Blei und Aluminium haben die gleiche Wirkung und den gleichen Zweck wie bei Schmelze 1.

Mit geringen Zinnzugaben von etwa 0,15 % sowie Magnesium arbeitet auch die in den 1970er in Frankreich entwickelte Legierung **POLYGALVA** [51].

Die Gefahr des Auftretens von LME entspricht der von Schmelze 1.

Schmelze 3:

Diese an die unter dem Namen **BRITE-PLUS** aus Kanada stammende Schmelzeformulierung [52] angelehnte Schmelze arbeitet gegenüber den Schmelzen 1 und 2 prinzipiell mit einem geringen Zinnzusatz zur Schmelze sowie einem Wismutgehalt von ca. 0,1 %. Der Aluminiumgehalt ist gegenüber Schmelze 1 und 2 unverändert. Der Bleigehalt sollte aufgrund des möglichen erhöhten Legierungszusatzes an Zinn auf unter 0,6 % abgesenkt werden.

Es entstehen sehr glänzende und gleichmäßige Schichten in Dicken, die denen aus den Schmelzen 1 und

2 ähneln. Ein zusätzlicher Nickelzusatz wie in Tabelle 1 angegeben, senkt die Schichtdicke vorwiegend bei mittleren Si-Gehalten der zu verzinkenden Stähle.

Die Gefahr des Auftretens von LME ist mit der für die Schmelzen 1 und 2 vergleichbar.

Schmelze 4:

Diese mit der Bezeichnung **GALVECO** seit Ende der 1990er Jahre propagierte und vertriebene Zinkschmelze [53] arbeitet mit einem hohen Zinngehalt, der über die gesamte Breite des technisch üblichen Si- und P-Gehaltes der Baustähle die Schichtdicke drastisch senkt und diese auch bei dickwandigen Konstruktionen unterhalb 250 bis 300 µm hält, teilweise im Zusammenwirken mit dem gleichfalls zulegierten Nickel.

Nach Untersuchungen der Entwickler [54] ist zur Absenkung der gegenüber den Schmelzen 1, 2 und 3 erhöhten LME-Gefahr der Bleigehalt in der Schmelze stark zu reduzieren, d. h., dieser ist im Idealfall gegen Null zu fahren, zumindest aber unter 0,1 bis 0,3 % zu senken. Das steht in Übereinstimmung mit der von uns zitierten Literatur von *Landow*, *Harsalia* und *Breyer* [46], wonach insbesondere eine Legierung aus Blei, Zinn und Wismut die LME-Gefahr erhöht. Das Absenken der Bleikonzentration in der Schmelze würde diese Gefahr verringern, da die aggressive Blei-Zinn-Wismutlegierung, die sich im Riß bildet, auf Grund des abgesenkten Bleigehaltes so nicht mehr entstehen kann. Es ist eine der wenigen denkbaren Maßnahmen, um die ungünstige Wirkung des Dreistoffgemisches Blei, Zinn und Wismut zu minimieren. Das auch denkbare Absenken des Zinngehaltes ist nicht möglich, wenn eine sichere Reduzierung der Zinkschichtdicke auf Werte unter 250 µm und Beibehaltung des Glanzes über einen großen Si-Bereich der Stähle garantiert werden soll. Der Wismutzusatz wird in der angegebenen Menge benötigt, um bei sinkendem Bleigehalt die Oberflächenspannung der Schmelze nicht ansteigen zu lassen und damit die Glattheit der Überzüge zu gefährden.

Die Anwendung anderer als der angegebenen Schmelzen bringt im Rahmen der Forderungen der DIN EN ISO 1461 keine Vorteile. Entweder steigt die LME-Gefahr wie bei erhöhten Legierungsgehalten, oder die Schmelzen sind teurer, ohne daß ein zusätzlicher Effekt erreicht wird, wie das z. B. für mittlere Zinngehalte zutrifft. Eine Erhöhung des Aluminiumgehaltes steigert die Gefahr der Schwarzfleckigkeit bzw. erfordert eine völlig andere Verfahrensführung, ohne allerdings den in der Norm geforderten Schichtdicken zu genügen.

5.2.2 Einfluß der Verfahrensparameter des Feuerverzinkens

Aus umfangreichen Untersuchungen [1], [2], [8], [34], [39] kann abgeleitet werden, daß von den Verfahrensparametern des Feuerverzinkens der sich beim Eintauchen der Konstruktionen in die 440 bis 450 °C heiße Zinkschmelze im Bauteil ergebende Temperaturgradient und seine Änderung während der Zeit bis zum vollständigen Eintauchen der Konstruktion von wesentlicher Bedeutung für LME ist.

Das wird indirekt auch durch Versuche von *Klemens* und *Kaszas* belegt, die bei der Untersuchung der Spannungsrißkorrosion von Baustählen in flüssigem Zink [55],

bei denen aufgrund der Probenform und -größe (ca. 220 mm lang) sowie der Versuchsanordnung in der Probe für nur sehr kurze Zeit ein Temperaturgradient aufgebaut wurde, weder bei ungekerbten noch bei gekerbten Proben unabhängig von unterschiedlich großen Vorlasten oder Dehnraten Brüche fanden.

Übereinstimmend wird von allen Autoren festgestellt, daß das Gefährdungspotential von Stahlkonstruktionen gegenüber LME umso geringer, je kleiner der Temperaturgradient ist.

Feldmann und Mitarbeiter [34] haben bei ihren Untersuchungen zur Dehnungs- und Dehnratenabhängigkeit der LME ermittelt, daß es zwischen einem Mindest- und einem Größtwert der Dehnrate einen Bereich höchster LME-Empfindlichkeit gibt. Aus ihren bisherigen Arbeiten zur LME-Abhängigkeit von der Dehnrate und von der Schwellenspannung schließen sie:

1. Eine kritische Dehnung ε und eine kritische Dehnrate $\dot{\varepsilon}_1$ beim Feuerverzinken wird bei hochfesten Stählen eher erreicht als bei niedrigfesten Stählen.
2. Bei einer Dehnrate $\dot{\varepsilon}_0$ springt die LME-Anfälligkeit bei Vorhandensein einer Schwellenspannung an, die mit größer werdenden Dehnraten wieder abklingt.
3. Höhere Eintauchgeschwindigkeiten dämpfen die LME-Anfälligkeiten sehr gut ab.

Diese Erkenntnisse decken sich mit Erfahrungen aus der Praxis und aus den Verzinkungsexperimenten von *Pankert* und *Gilles* [56]: Bei großen Eintauchgeschwindigkeiten (entspricht hohen Frequenzen) sowie hohen Vorwärmtemperaturen und kleinen Wärmeübergangsgeschwindigkeiten (entspricht kleinen Dehnungen $\dot{\varepsilon}_0$) werden nahezu keine Risse festgestellt. Dies gilt auch für hochfeste Stähle, die ein erweitertes Gebiet der dehnratenabhängigen Spannungsrißkorrosionsempfindlichkeit besitzen.

Auf der Grundlage o. g. Erkenntnisse wurden insbesondere durch [39] Untersuchungen durchgeführt, die das Ziel hatten, den Temperaturgradienten beim Eintauchprozeß zu verringern. Es wurde festgestellt, daß durch die Zulegierung von Sn und Bi in die Zinkschmelze in Verbindung mit dem Pb-Gehalt die Benetzungsfähigkeit der Stahloberfläche und die Wärmeübergangsgeschwindigkeit deutlich steigt und dadurch der Temperaturgradient im Stahl während des Eintauchvorganges vergrößert wird.

Der Temperaturgradient kann verringert werden durch:

- Veränderung der Zinkschmelzezusammensetzung hinsichtlich optimaler Pb-Sn-Bi-Anteile
- Erhöhung der Eintauchgeschwindigkeit
- Steiler Eintauchwinkel
- Erhöhung des Salzgehalts im Flux, optimal sind 400 bis 500 g/l
- Trockentemperatur nach dem Fluxen möglichst um 100 °C
- Schmelzetemperatur so niedrig wie möglich.

Mit diesen Maßnahmen ist es möglich, die Größe des Temperaturgradienten in klassischen Zinkschmelzen und in Technigalva-Schmelze (Sn-frei) von ca. 70 °Ccm⁻¹ auch in Schmelze 4 zu erreichen.

6 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Rißbildung beim Feuerverzinken ist ein ungewöhnlich komplexes Problem. Es ist so alt wie das Feuerverzin-

ken selbst und wird sowohl werkstoffseitig als auch durch Konstruktion und Fertigung der Bauteile sowie der Feuerverzinkung an sich bestimmt. Die Entwicklungen in der Vergangenheit und Gegenwart auf allen drei Gebieten haben i. d. R. das Problem der Rißbildung von Stahlkonstruktionen beim Feuerverzinken verschärft.

Da die Nutzung der technischen und wirtschaftlichen Vorteile des Feuerverzinkens im Korrosionsschutz von Stahlbauteilen aber unerlässlich ist, muß diesen Gegebenheiten von allen Beteiligten Rechnung getragen werden, d. h., die Grundanforderungen, die das Verfahren stellt, müssen erfüllt werden.

Das sind im einzelnen:

Anforderungen an den Werkstoff

Für normalfeste Stähle, z. B. S 235, S 275, sind keine besonderen Anforderungen hinsichtlich Rißbildung zu beachten.

Für das Feuerverzinken von Bauteilen aus hoch- und höherfesten Baustählen (\geq S 355) sollten insbesondere bei Bauteilen mit großen Kaltverformungen nur alterungsbeständige Werkstoffe, wie z. B. die J2 Güten nach DIN EN 10025 oder Werkstoffe mit feinkörnigem Gefüge nach DIN EN 10113 Teile 2 und 3, verwendet werden.

Stähle mit einem Si+P-Gehalt < 0,03 % sind gegenüber LME weniger gefährdet, jedoch sowohl aus metallurgischen als auch wirtschaftlichen Gründen kaum verfügbar.

Eine Beurteilung des Gefährdungspotentials europäischer Stähle hinsichtlich Rißbildung beim Feuerverzinken in Abhängigkeit von der Beeinflussung der Kerbbruchspannung durch flüssiges Zink (S_{LM-400}) und der chemischen Zusammensetzung ist durch Übernahme der Ergebnisse der japanischen Untersuchungen [1] ohne Kenntnisse wesentlicher Untersuchungsparameter nicht möglich. Es sollte jedoch geprüft werden, ob derartige Untersuchungen für die Lösung des Problems der Rißbildung beim Feuerverzinken hilfreich sind.

Anforderungen an die Konstruktion und Fertigung

Die Konstruktion und Fertigung der Stahlkonstruktionen müssen so erfolgen, daß Eigenspannungen so gering wie möglich sind. Das ist insbesondere bei Schweißkonstruktionen zu beachten und durch geeignete Schweißtechnologien (Schweißfolgepläne) zu erreichen. Besonderes Augenmerk ist auf die Wärmeeinflußzonen (HAZ) zu legen, um Aufhärtungen und ungünstige Gefügeveränderungen zu vermeiden (beispielsweise mehrlagig Schweißen).

Kaltverformungen sind auf ein Mindestmaß zu beschränken.

Kerben in durch die Bearbeitung der Stähle (Schweißen, Kaltverformen) verfestigten Bereichen sind durch geeignete Nachbearbeitung zu minimieren.

Durch eine fachkundig geplante und durchgeführte Wärmenachbehandlung von Bauteilen mit Eigenspannungen aus Konstruktion und Fertigung wird das Gefährdungspotential hinsichtlich Rißbildung beim Feuerverzinken deutlich reduziert.

Die Konstruktion und insbesondere die Größe der Freischnitte muß so gestaltet sein, daß höchstmögliche Eintauchgeschwindigkeiten der Bauteile in die Zinkschmelze möglich sind.

Anforderungen an das Feuerverzinken

Obwohl die Wasserstoffversprödung bei der Rißbildung feuerverzinkter Baustähle keine dominierende Rolle spielt, sind im Interesse der Rißvermeidung in kritischen Bereichen (Aufhängungen, innere Oberflächen) die Vorbehandlungslösungen entsprechend geeigneten betrieblichen Vorschriften zu kontrollieren und zu pflegen und das Beizen auf den Zeitraum zu beschränken, wie er für die Entfernung von Rost und Zunder erforderlich ist.

Die chemische Zusammensetzung der Schmelze sollte sich an die Vorgaben von Tabelle 1 halten.

Durch geeignete Maßnahmen wie Erhöhung der Eintauchgeschwindigkeit, steiler Eintauchwinkel, optimaler Salzgehalt im Flux und möglichst hohe Trockentemperatur nach dem Fluxen kann der Verzinker zusätzlich positiv Einfluß nehmen. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Mehrkosten für die Erhöhung des Salzgehaltes durch Reduzierung des Hartzink- und des Zinkascheanfalls [57] kompensiert werden.

Abgeleitet aus der angeführten Literatur sowie aus umfänglichen eigenen Erfahrungen soll abschließend darauf hingewiesen werden, daß alle bekannten Schäden an Stahlkonstruktionen durch Feuerverzinken nur dann aufgetreten sind, wenn sich ungünstige Faktoren, verursacht von allen am Prozeß beteiligten Parteien, addiert bzw. überlagert haben.

Die Autoren danken den Mitgliedern des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e. V. sowie den zur Konsultation hinzugezogenen Vertretern der Metallurgie, des Deutschen Stahlbau-Verbandes (DSTV) und der Zinklieferanten für ihre Mitarbeit.

Literatur

- [1] Interpretation zinc assisted cracking on big scale steel structures and preventive methods. 2001, referiert in ILZRO Project ZC - 21 - 2.
- [2] Poag, G., Zervoudis, J.: Influence of various parameters on steel cracking. AGA Tech Forum, Oct. 8. 2003. Kansas City, Missouri.
- [3] Kinstler, Th. J.: Metalplate Galvanizing, Inc. Privatmitteilung.
- [4] Kamdar, M. H.: Liquid metal embrittlement, Report Benet Weapons Laboratory. US Army Armands Research Develop.
- [5] Toi, J., Lee, J.-M.: Institute of Industrial Science. University of Tokyo.
- [6] D'Haeyer, R.: Cracking of welded steel components. April 2003, Centre de Recherches Metallurgiques. Liège, Belgien.
- [7] Abe, H., Tezawa, T., Kanaya, K., Yashamita, T., Aihara, S., Kanazawa, S.: Study of HAZ cracking of hot dip galvanizing steel bridges. IIW-Doc. IX-1795-94.
- [8] Cresdee, R. B. et al.: Analysis of beam distortion during hot dip galvanising. Materials Science and Technology, Febr. 1993, Vol. 9.
- [9] Shunk, F. A., Warke, W. R.: Specificity as an aspect of LME. Scripta Metall. 8 (1974), S. 519-526.
- [10] Spähn, H.: In E. Kunze: Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1, S. 506 ff., Wiley Verlag VCH, Weinheim/Bergstraße 2001.
- [11] Buchner, K. H., Albright, D. J.: Einige Untersuchungen auf dem Gebiet des durch Flüssigmetall induzierten Sprödbrechens. Z. Metallkunde 64 (1973), S. 818-821.
- [12] Herbsleb, G., Schwenk, W.: Untersuchungen zur Lötbrüchigkeit hochlegierter Stähle. Werkstoffe und Korrosion 28 (1977), S. 145-153.
- [13] Spähn, H.: Rißschäden an Verbindungsstellen durch Langzeit-Temperaturbeanspruchung bei 150 ... 160 °C, ausgelöst durch galvanisch abgeschiedenes Cadmium. TA/MP – BASF Prüfbericht (intern) 1965.
- [14] Schottky, H., Schichtel, K., Stolle, R.: Der Rotbruch des Stahles durch Metalle. Arch. Eisenhüttenwesen 4 (1931), S. 541.
- [15] Radecker, W.: Die Erzeugung von Spannungsrissen in Stahl durch flüssiges Zink. Stahl und Eisen 73 (1953), S. 654-658.
- [16] Radecker, W.: Der interkristalline Angriff von Metallschmelzen auf Stahl. Werkstoffe und Korrosion 24 (1973), S. 851-859.
- [17] Sedlacek, G. et al.: Zur sicheren Anwendung feuerverzinkter Stahlträger. Stahlbau 73 (2004), H. 6, S. 427-437.
- [18] Broschüre Korrosionsschutz von Stahlbauten aus Walzprofilen durch Feuerverzinken. ARCELOR SECTIONS COMMERCIAL S. A., Ausgabe 1-2004 Arcelor Gruppe.
- [19] DSTV-Stahlbau Verlag: Typisierte Anschlüsse im Stahlhochbau Bd. 1. Düsseldorf, Sept. 2000.
- [20] Hüller, V.: DSTV intern 3/2003.
- [21] DIN EN ISO 1461: Durch Feuerverzinken auf Stahl aufgebraute Zinküberzüge (Stückverzinken). Anforderungen und Prüfungen. Deutsche Fassung EN ISO 1461: 1999.
- [22] Nürnberger, U.: Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen. Bauverlag GmbH: Wiesbaden und Berlin, 1995.
- [23] Institut für Korrosionsschutz Dresden: Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen. TAW-Verlag: Wuppertal, 1997.
- [24] Wendler-Kalsch, E., Gräfen, H.: Korrosionsschadenskunde. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1998.
- [25] Kuron, (Hrsg.): Wasserstoff und Korrosion. Verlag Irene Kuron: Bonn, 2000.
- [26] König, H. J., Lange, H. W.: Arch. Eisenhüttenwesen 46 (1975), S. 669-675.
- [27] Pöpperling, R., Schwenk, W., Venkateswarlu, J.: VDI-Bericht 365 (1980), S. 49-58.
- [28] Pöpperling, R.: Mannesmann Sonderdruck 6247 E.
- [29] Stieglitz, U., Schulz, W.-D.: Feuerverzinken – Einfluß des Entfettens auf das Beizen. Metalloberfläche 47 (1993) 12, S. 610-616.
- [30] Wheeler, D. A., Hoagland, R. G., Hirth, J. P.: Evidence for crack tip oxidation effects during LME of AA 7075 by mercury. Corrosion 45 (1989), p. 207.
- [31] Hasselmann, U., Speckhardt, H.: Flüssigmetall induzierte Rißbildung bei der Feuerverzinkung hochfester HV-Schrauben großer Abmessungen infolge thermisch bedingter Zugbeanspannungen. Mat.-wiss. u. Werkstofftechn. 28 (1997), S. 588-598.
- [32] Gordon, P., An, H. H.: The mechanism of crack initiation and crack propagation in metal induced embrittlement of metals. Metallurg. Transactions A Volume 13 A (1982).
- [33] Pargeter, R.: Liquid metal penetration during hot dip galvanizing. Veröffentlicht auf TWI Website.
- [34] Feldmann, M., Pinger, T.: Mitteilung an GAV Düsseldorf vom 24. 12. 2003.
- [35] Preece, C. M.: Liquid metal embrittlement of iron alloys. Tagungsbericht „Stress corrosion cracking and Hydrogen embrittlement of iron based alloys“. Juni 1973 Unieux Firminy, Frankreich.
- [36] Japanese Industrial Standard JIS G 3129 – 1988: High tensile strength steel for tower structural purposes. Japanese industrial Standard JIS G 3129 – 1995. High tensile strength steel for tower structural purposes.
- [37] Schubert, P., Schulz, W.-D., Katzung, W., Rittig, R.: Struktur und Eigenschaften von Feuerzinküberzügen. Metall 53 (1999), S. 260-268.
- [38] DIN EN ISO 14713: Schutz von Eisen- und Stahlkonstruktionen vor Korrosion Zink- und Aluminiumüberzüge. Leitfäden. Deutsche Fassung EN ISO 14713: 1999.
- [39] FuE-Berichte 2001/2002: Mitteilung Umicore.

- [40] Japanese Architectural Standard Spezifikation, JASS 6, Steel work. Zusammenge stellt durch Architectural Institute of Japan.
- [41] DAST-Rili 009: Empfehlungen zur Wahl der Stahlgütegruppen für geschweißte Stahlbauten. Ausgabe 9/98.
- [42] DIN 18809: Stählerne Straßen- und Wegbrücken, Bemessung, Konstruktion, Herstellung. Ausgabe 1987-09.
- [43] prEN 10025-2, 2004: Warmgewalzte Erzeugnisse aus Baustählen – Teil 2: Technische Lieferbedingungen für unlegierte Baustähle.
- [44] Breyer, N. N., Johnson, K. L.: J. Testing Evaluation 2 (1974), S. 471.
- [45] Old, C. F., Trevena, P.: Liquid metal embrittlement. Met. Sci. 13 (1979), S. 591.
- [46] Landow, M., Harsolia, A., Breyer, N. N.: Liquid metal embrittlement. J. Materials Energy Systems 2 (1989), p. 50.
- [47] Nicoles, M. G., Old, C. F.: Review of LME. J. Mater. Sci 14 (1979), p. 1.
- [48] Schulz, W.-D.: Labor- und Metallografiebericht Nr. 1664/2003. Institut für Korrosionsschutz Dresden (IKS), 2002.
- [49] Zraggen, M., Trzebiatowski, O. v., Winkler, R., Trüllinger, S.: Flüssigmetallversprödung beim Feuerverzinken. EMPA Dübendorf, 2003.
- [50] Taylor, M., Murphy, S.: Ein Jahrzehnt mit Technigalva. Proceedings Intergalva 1997, Birmingham.
- [51] Dreulle, N., Dreulle, P., Vacher, J. C.: Metall 34 (1981), S. 834.
- [52] BritePlusBrochureCominco.pdf-Datei, Internet.
- [53] Beguin, Ph., Bosschaerts, M., Dhaussy, D., Pankert, R., Gilles, M.: Galveco – eine Lösung für die Feuerverzinkung von reaktivem Stahl. Proceedings Intergalva 2000, Berlin.
- [54] Dr. R. Pankert: Umicore/Belgien, Privatmitteilung.
- [55] Klemens, D., Kaszas, S.: Untersuchung der Spannungsrißkorrosion von Baustählen im flüssigen Zink Werkstoffe und Korrosion 43 (1992), S. 561–564.
- [56] Pankert, R., Dhaussy, D., Beg_in, P., Gilles, M.: Drei Jahre industrielle Erfahrung mit Galveco® Legierung. GAV-Forschungskolloquium Feuerverzinken, Wiesbaden 6./7. 11. 2003.
- [57] Katzung, W., Rittig, R.: Abhängigkeit der Zinkaschebildung und der Zinkauflage beim Feuerverzinken von den Prozessparametern der Vorbehandlung. Institut für Stahlbau Leipzig GmbH. GAV-Bericht Nr. 140. Metall, 52. Jhg. Nr. 5/1998.
- [58] prEN 1993-10: Nov 2003 (Eurocode 3): Design of steel structures, Part 1-10: Selection of materials for fracture toughness and through-thickness properties. (Bemessung und Konstruktion von Stahlbauten, Teil 1-10: Stahlgütewahl).
- [59] Katzung, W., Marberg, D.: Beuth-Kommentare Korrosionsschutz. Durch Feuerverzinken auf Stahl aufgetragene Zinküberzüge Kommentar zu DIN EN ISO 1461. Berlin/Wien/Zürich: Beuth Verlag GmbH 2003.

Autoren dieses Beitrages:

Dr. rer. nat. Werner Katzung, Geschäftsführer, Institut für Stahlbau Leipzig GmbH, Handelsplatz 2, 04319 Leipzig
 Dr. rer. nat. Wolf-Dieter Schulz, Öffentlich bestellter und vereidigter Sachverständiger für Korrosion und Korrosionsschutz, Erlweinstraße 1c, 01069 Dresden

