

Thiele, M.¹⁾; Schütz, A.¹⁾; Schulz, W.-D.²⁾

¹⁾ Institut für Korrosionsschutz Dresden (IKS)

²⁾ ö.b.u.v. Sachverständiger, Dresden; ehemals IKS

Struktur und Eigenschaften von Zinküberzügen nach DIN EN ISO 1461 aus legierten Zinkschmelzen

Bericht Nr. 158
Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V.
FC 23

1. Zusammenfassung

Es wurden Zinküberzüge, hergestellt in mit Blei, Zinn, Nickel und Wismut legierten Zinkschmelzen, systematisch untersucht und mit den bekannten Eigenschaften der Überzüge aus konventioneller ZnPb-Schmelze verglichen. Die Untersuchungsmethoden und Probensystematik waren dabei so gewählt, dass eine vollständige Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus eigenen früheren Untersuchungen mit konventioneller Schmelze möglich ist, z.B. wurden identische Stahlsorten verwendet. Die Untersuchungen betreffen die Schichtdicke, die Gefügeausbildung und die Haftfestigkeit der Überzüge. Das Ergebnis der Untersuchungen ist, dass es eine für alle Zwecke geeignete Ideal-Zinkschmelze nicht gibt, sondern dass nahezu jede einzelne Schmelze Überzüge mit unterschiedlichen Eigenschaften produziert.

2. Untersuchungen

Um die Eigenschaften von Zinküberzügen aus verschiedenen legierten Zinkschmelzen in Abhängigkeit vom Stahl, der Verzinkungstemperatur und der Tauchdauer zu ermitteln, wurde mit den in Tabelle 1 genannten Baustählen und in Tabelle 2 aufgeführten Zinkschmelzen sowie den nachfolgend genannten Arbeitsparametern gearbeitet.

Bei Schmelze 1 handelt es sich um die konventionelle ZnPb-Schmelze. Sie dient als Reverenz. Die Schmelzen 2 und 3 sind mit Nickel legiert und enthalten zur Erniedrigung der Oberflächenspannung Blei bzw. Wismut in praxisüblichen Konzentrationen. Die Schmelzen 4, 5 und 6 sind zinn-, nickel- und wismutlegierte Schmelzen mit praxisüblichen Konzentrationen.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Stähle

	Niedrigsilizium Stahl	Sandelin Stahl	Sebisty Stahl	Hochsilizium Stahl
C-Gehalt	0,1160%	0,0049%	0,1010%	0,1190%
Si-Gehalt	0,0075%	0,0570%	0,1690%	0,4110%
P-Gehalt	0,0044%	0,0350%	0,0077%	0,0150%
S-Gehalt	0,0100%	0,0070%	0,0066%	0,0030%
Al-Gehalt	0,0530%	0,0320%	0,0210%	0,0390%
Mn-Gehalt	0,5040%	0,5470%	0,4660%	1,4100%
Cu-Gehalt	0,0260%	0,0150%	0,0260%	0,0160%
Ti-Gehalt	0,0011%	0,0180%	0,0011%	0,0046%
Ni-Gehalt	0,0097%	0,0170%	0,0091%	0,0210%

Tabelle 2: Sollwerte der Zinkschmelzen

	Gehalte in %					
	Sn	Bi	Ni	Pb	Al	Zink
Schmelze 1	-	-	-	0,9	0,008	Rest
Schmelze 2	-	-	0,05	0,9	0,008	Rest
Schmelze 3	-	0,1	0,05	< 0,1	0,008	Rest
Schmelze 4	0,3	0,1	0,05	0,9	0,008	Rest
Schmelze 5	1,0	0,1	0,05	0,9	0,008	Rest
Schmelze 6	1,0	0,1	0,05	< 0,1	0,008	Rest

Verzinkungsparameter:

Tauchdauer: 5 / 10 / 15 Minuten nach üblicher Oberflächenvorbereitung

Verzinkungstemperatur: 445°C, 455°C.

Ein Teil der verzinkten Proben wurde direkt nach dem Verzinken im Wasserbad abgeschreckt, um durch das schnelle Abkühlen des Verzinkungsgutes Nachlegierungsvorgänge weitestgehend zu unterbinden. Weiterhin wurde das verzinkte Material auch durch normale Lagerung bei Raumtemperatur ohne weiteren Eingriff abgekühlt, so wie es in den meisten Fällen bei verzinktem Stückgut erfolgt. Eine übermäßig lange Abkühlperiode, wie sie bei besonders dickwandigem Material auftritt, wurde durch das Halten der Proben bei 200°C über eine Stunde simuliert. Dabei ist mit besonders deutlichen Nachlegierungseffekten zu rechnen.

3. Einfluss der Legierungselemente auf die Schichtdicke der Zinküberzüge

Eine Möglichkeit der graphischen Darstellung ist das Aufzeichnen der Zinkschichtdicke als Funktion von den eingesetzten Zinkschmelzen (Abbildungen 1 und 2). Dabei ist zu beachten, dass die gezeichneten Kurven keine mathematische Funktion beschreiben. Jeder Punkt auf einer Kurve ist ein Einzelzustand.

Die Abbildung 1 zeigt die Verhältnisse bei einer Verzinkungsdauer von 10 min und 445°C. Bei Stahl im Niedersilizium-Bereich ist kein Einfluss festzustellen. Die Schichtdicken liegen stets um 100 µm. Im Sandelin-Bereich ist die Wirkung des Nickels in den Schmelzen 2 bis 6 von übergeordneter Bedeutung und in Abb. 1 gut ersichtlich. Für den Sebisty-Bereich gilt, dass die mit Zinn und Nickel legierten Schmelzen 4 und insbesondere 5 und 6 die Schichtdicke am deutlichsten reduzieren. Im Hochsilizium-Bereich ist ein komplizierter Einfluss der Schmelzezusammensetzung ersichtlich, ohne dass gravierende Schichtdickensenkungen

möglich sind. Deutlich wird hierbei, dass sich die Legierungselemente in den Schmelzen gegenseitig beeinflussen, z. B. Zinn, Blei und Wismut mit natürlich Zink.

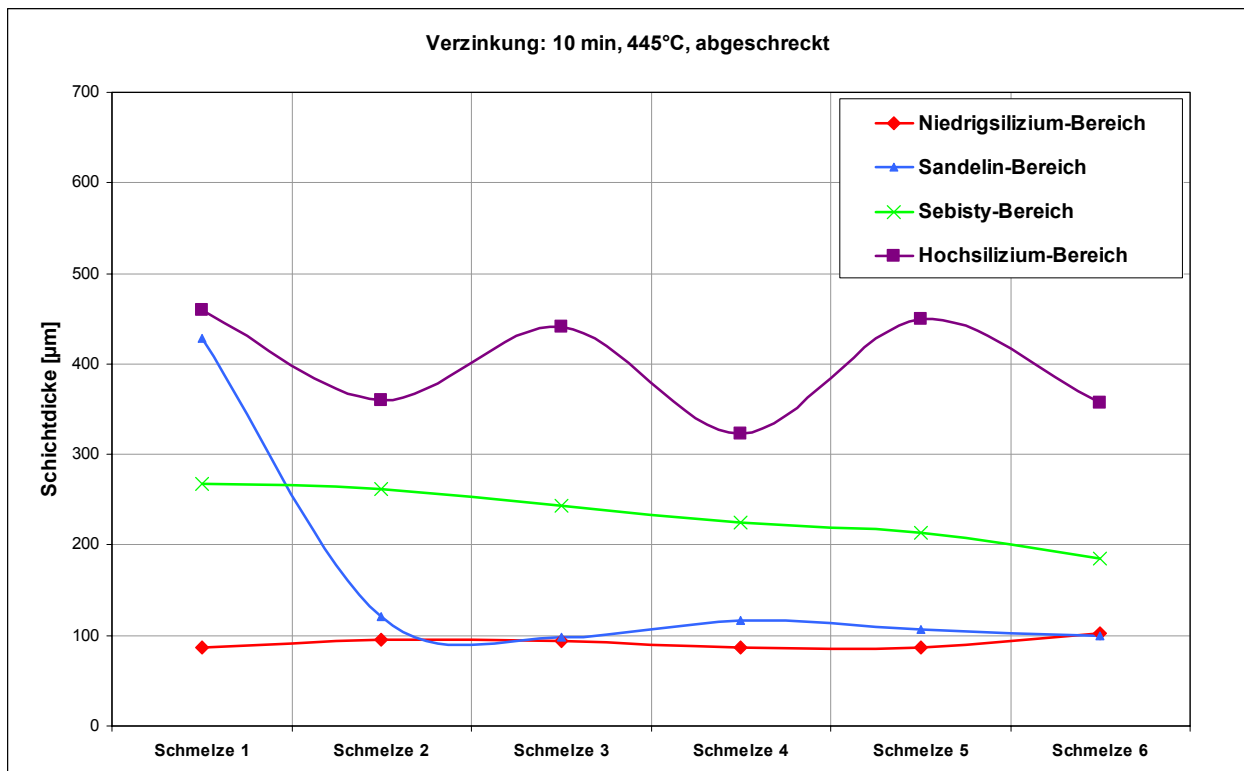


Abb. 1: Zinkschichtdicke in Abhängigkeit von der verwendeten Zinkschmelze, Verzinkungsdauer 10 min, Schmelzetemperatur 445°C

Die Abbildung 2 zeigt die Gegebenheiten bei einer Verzinkungstemperatur von 455°C, also 10°C höher. Bei dieser Temperatur haben sich im Sebisty-Bereich die Wachstumsverhältnisse geändert. Das Wachstum folgt jetzt einem parabolischen Gesetz, wodurch dünnere Überzüge als bei 445°C entstehen. Dabei handelt es sich um den so genannten Sebisty-Effekt. Dieser Effekt ist sowohl in konventioneller ZnPb-Schmelze (Schmelze 1), als auch bei Verwendung der legierten Schmelzen 2 bis 6 nachweisbar. Allerdings ist festzustellen, dass die sonst bei 445°C sehr zuverlässige Nickelwirksamkeit im Sandelin-Bereich bei 455°C nicht vollständig einsetzt, sondern für eine vollständige Unterdrückung des Sandelin-Maximums neben Nickel auch ein Zusatz von Zinn erforderlich ist. In allen anderen Punkten ist die Wirkung der legierten Schmelzen mit der bei 445°C vergleichbar, z. B. fällt bei der (bleifreien) nickel- und wismutlegierten Schmelze 3 auf, dass im Sebisty- und insbesondere im Hochsilizium-Bereich etwas dickere Überzüge entstehen, als bei Schmelze 1, was für die spätere Erklärung der Ergebnisse wichtig ist.

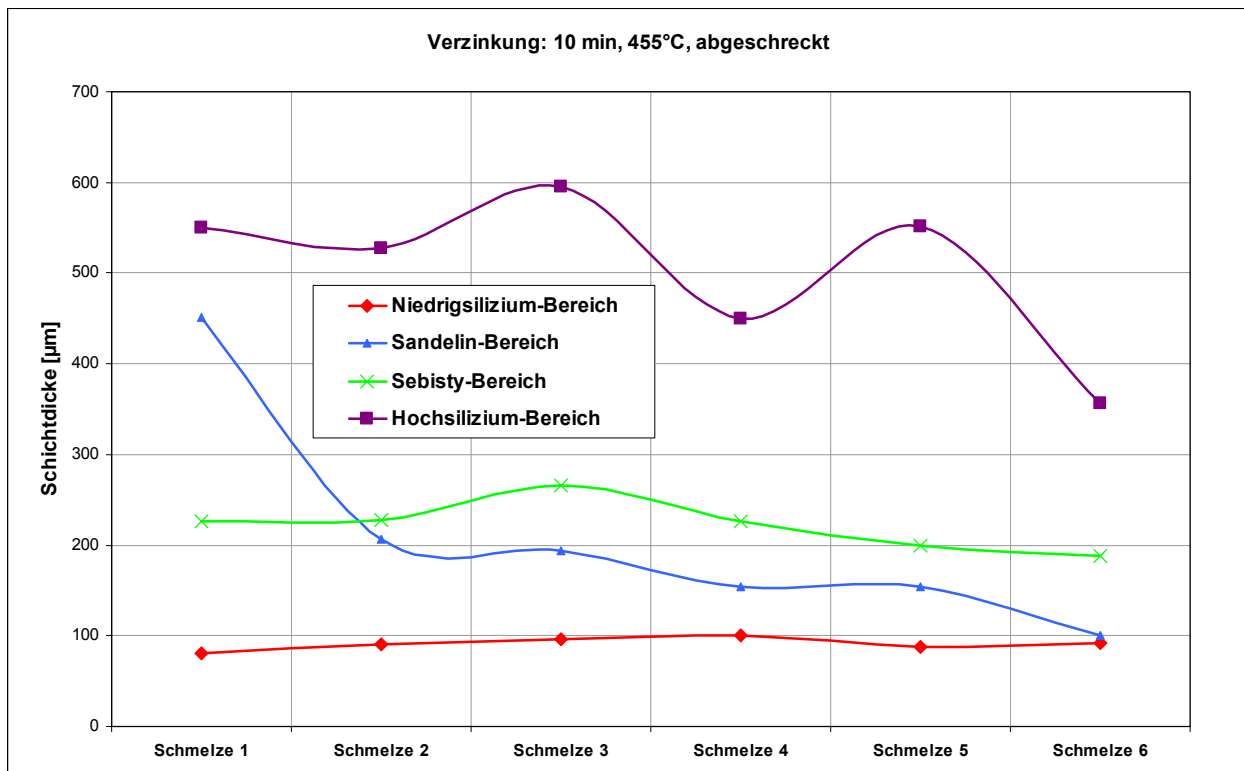


Abb. 2: Zinkschichtdicke in Abhängigkeit von der verwendeten Zinkschmelze, Verzinkungsdauer 10 min, Schmelzetemperatur 455°C

Zusammenfassend lassen sich folgende allgemeine Aussagen aus den Untersuchungen zur Schichtdicke machen:

- Im Niedrigsilizium-Bereich verhalten sich hinsichtlich Schichtdicke alle Proben gleich und damit unabhängig von Legierungszusätzen, Verzinkungstemperatur und -dauer. Die sich stets bildende kompakte und dichte δ_1 -Phase und deren Barrierewirkung bestimmt das Schichtwachstum.
- Im Sandelin-Bereich hat Nickel eine dominierende schichtdickenreduzierende Wirkung. Alle nickellegierten Schmelzen erzeugen gleich dünne Überzüge bei 445°C. Bei 455°C wird dafür zusätzlich Zinn benötigt.
- Im Sebisty- und vor allem im Hochsilizium-Bereich streuen die Zinkschichtdicken bei langer Reaktionszeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Zinkschmelze stark, weil sich Zinn, Blei und Wismut gegenseitig beeinflussen.

Dieser zusätzliche Einfluss von Blei und Wismut auf die Schichtdicke lässt sich getrennt für zinnfreie und zinnhaltige Schmelzen wie folgt erklären:

- Bei zinnfreien, nickellegierten Zinkschmelzen kommt es im Vergleich mit der Referenzschmelze 1 und auch der bleihaltigen Schmelze 2 durch Zugabe von Wismut bei Abwesenheit von Blei (Schmelze 3) zu einem leichten Anstieg der

Schichtdicke im Sebisty- und Hochsilizium-Bereich. Eine mögliche Erklärung ist der bei Bleimangel eintretende Angriff des Wismuts auf die schützende δ_1 -Phase des Zinküberzuges, wodurch die sowieso nur schwache Barrierewirkung der δ_1 -Phase bei den o. g. Stahlsorten weiter reduziert wird.

- Bei ausreichend zinnhaltigen, nickellegierten Zinkschmelzen (Schmelzen 5 und 6) führt ein Zusatz von Wismut (ohne Blei) zu einer Absenkung der Schichtdicke (Schmelze 6). Wird dagegen Wismut + Blei zugesetzt (Schmelze 5), tritt dieser Effekt nicht ein und es entstehen sogar leicht dickere Überzüge. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die schichtdickensenkende Wirkung der Zinnbarriere durch das zugesetzte Wismut, das ja in schmelzflüssigem Zinn zu 100% löslich ist, verstärkt wird. Bei Zugabe von Blei kommt es zur Bildung eines anderen Eutektikums aus insgesamt vier Elementen (einschließlich Zink), das diese Wirkung nicht hat. Die nur 0,3% Zinn enthaltende Schmelze 4 nimmt folgerichtig eine Zwischenstellung ein.

Der Einfluss der Legierungselemente ist zusammenfassend noch einmal in Abbildung 3 dargestellt. Dabei ist die Schichtdicke als Funktion vom Silizium-Gehalt im Stahl schematisch aufgezeichnet.

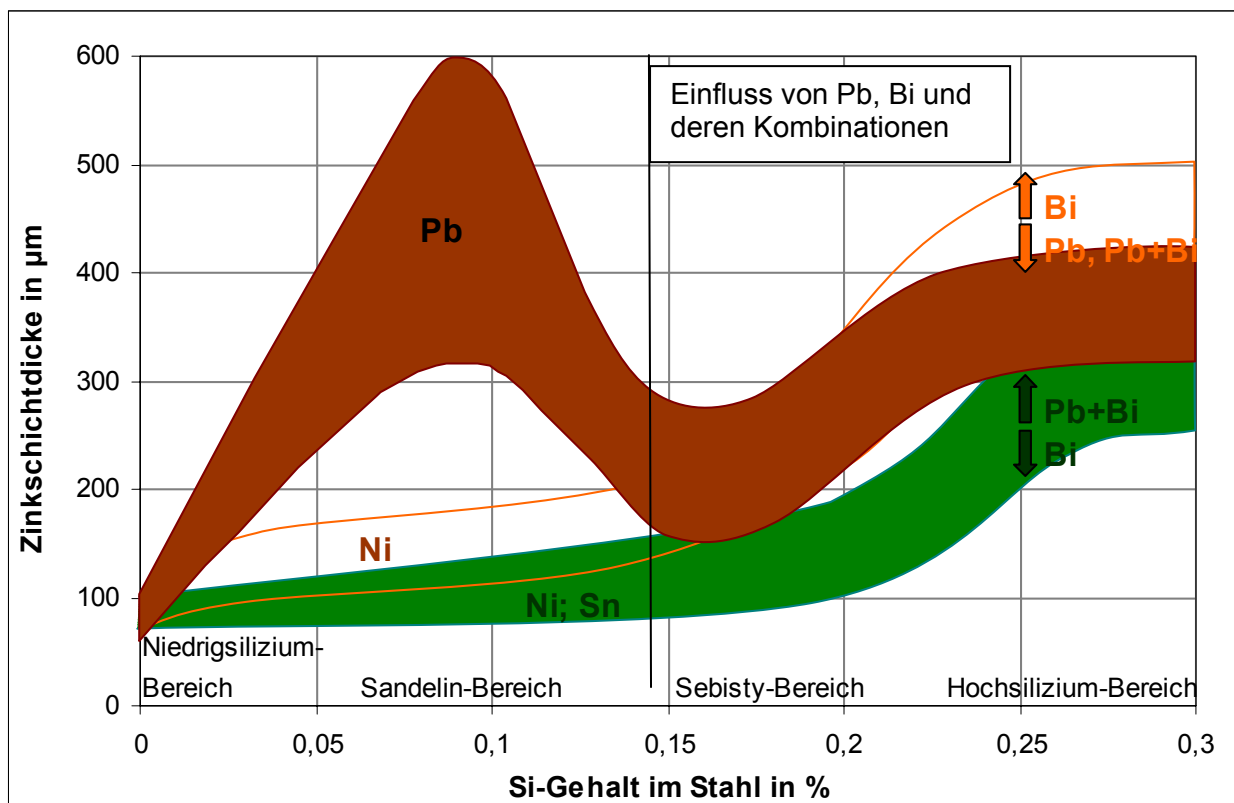


Abb. 3: Einfluss der Legierungselemente in der Zinkschmelze auf die Schichtdicke von Zinküberzügen (schematisch)

4. Einfluss der Legierungselemente auf die Haftfestigkeit der Zinküberzüge

Die Haftfestigkeitsmessungen wurden vom Institut für Stahlbau Leipzig GmbH nach einem für Zinküberzüge modifizierten Verfahren in Anlehnung an ISO 4624 mittels Abreißversuch durchgeführt. Festzustellen ist, dass die Einzelwerte teilweise stark schwanken, was generell charakteristisch für Zinküberzüge ist. Im Mittel ist von einer Standardabweichung von 2 MPa und mehr auszugehen. Charakteristische Proben wurden metallographisch untersucht.

4.1 Haftfestigkeit von Zinküberzügen aus konventioneller ZnPb-Schmelze (Schmelzen 1) sowie nickellegierten Schmelzen (Schmelze 2 und 3)

Die Zinküberzüge aus nur mit Blei legierter Schmelze weisen meist Haftfestigkeitskennwerte von mehr als 20 MPa auf (Tabelle 3). Die Brüche sind überwiegend Adhäsionsbrüche an der Phasengrenze Stahl/ δ_1 -Phase.

Tabelle 3: Haftfestigkeitskennwerte von Zinküberzügen aus konventioneller ZnPb-Schmelze ;
Verzinkungsparameter: 445°C, 10 min, abgeschreckt

Stahl	Schmelze 1 (0,9 Pb)
Niedrigsilizium-Stahl	22 MPa
Sandelin-Stahl	25 MPa
Sebisty-Stahl	13 MPa ^{*)}
Hochsilizium-Stahl	22 MPa

*) bei einer Verzinkungstemperatur > 450°C etwa 20 MPa

Eine Ausnahme bilden Zinküberzüge auf Sebisty-Stählen mit einer Haftfestigkeit deutlich unterhalb von 15 MPa. Der Bruch erfolgt hier in der Regel immer als Kohäsionsbruch zwischen δ_1 -Phase und ζ -Phase. Auf Grund des Kirkendall-Effektes bildet sich an dieser Stelle im Zinküberzug eine Materialverarmungszone, und zwar umso stärker, je länger verzinkt wird und je langsamer sich das Material abkühlt.

4.2 Haftfestigkeit von Überzügen aus zinnhaltigen Schmelzen (Schmelze 4, 5, 6)

Bei allen untersuchten zinnhaltigen Schmelzen ergibt sich bei der Verzinkung von Niedrigsilizium-, Sandelin- und Sebisty-Stahl eine deutlich verringerte Haftfestigkeit im Vergleich zu Schmelze 1, 2 und 3 mit Werten um 10 MPa. Diese Überzüge neigen in der Regel alle zu Kohäsionsbrüchen im stahlnahen Bereich der δ_1 -Phase. Grund für diese Schwachstelle im Überzug ist der sehr hohe Fe-Gehalt der δ_1 -Phase, der bei etwa 10% bis 11% liegt. Damit ist die δ_1 -Phase deutlich spröder als bei Überzügen aus zinnfreien Zinkschmelzen. Das Bruchverhalten und die geringe Haftfestigkeit erklären sich damit.

Tabelle 4: *Haftfestigkeit von Überzügen aus zinnhaltigen Zinkschmelzen,
Verzinkungsparameter: 445°C, 10 min, abgeschreckt*

Stahl	Schmelze 4 (0,3 Sn; 0,05 Ni; 0,1 Bi; 0,9 Pb)	Schmelze 5 (1,0 Sn; 0,05 Ni; 0,1 Bi; 0,9 Pb)	Schmelze 6 (1,0 Sn; 0,05 Ni; 0,1 Bi)
Niedrigsilizium-Stahl	11 MPa	8 MPa	6 MPa
Sandelin-Stahl	8 MPa	7 MPa	4 MPa
Sebisty-Stahl	8 MPa	10 MPa	6 MPa
Hochsilizium-Stahl	27 MPa	27 MPa	25 MPa

Das typische Bruchbild der Zinküberzüge auf Niedrigsilizium- Sandelin- und Sebisty-Stahl zeigt die Abbildung 4.

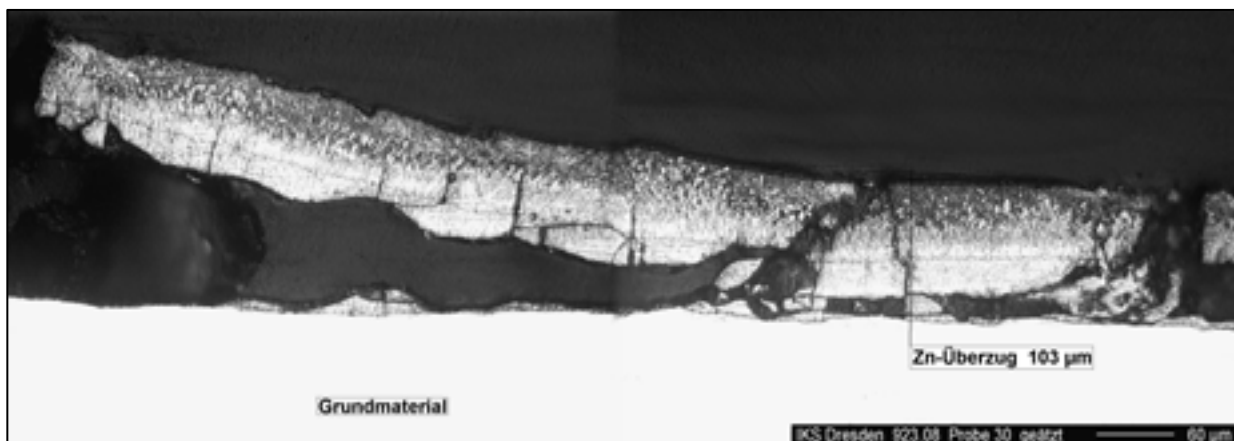


Abb. 4: *Typisches Bruchbild von Zinküberzügen, hergestellt mit zinnlegierten Schmelzen*

Im Gegensatz dazu ergeben sich auf Stahl im Hochsilizium-Bereich sehr hohe Haftfestigkeitskennwerte. Diese Überzüge besitzen keine inneren Schwachstellen wie durchgängige Phasengrenzen oder sehr spröde, kompakte Phasen. Das ursprüngliche Eisen-Zink-Gefüge dieser Überzüge auf Hochsilizium-Stahl wird durch zinn-, nickellegierte Schmelzen auch nicht wesentlich verändert, was mit den gleich bleibenden Haftfestigkeitskennwerten im Vergleich zu Schmelze 1 korreliert. Erst bei hohen Werten kommt es zum Abriss direkt vom Stahl.

Werden die verzinkten Proben beim Abkühlen eine Stunde bei 200°C gehalten, um das Abkühlverhalten von dicken Proben zu simulieren, so ergeben sich die in Tabelle 5 verzeichneten Werte.

Tabelle 5: *Haftfestigkeit von Überzügen aus zinnhaltigen Zinkschmelzen;*
Verzinkungsparameter: 445°C, 10 min, abgekühlt auf 200°C (Haltezeit 1h)

Stahl	Schmelze 4 (0,3 Sn; 0,05 Ni; 0,1 Bi; 0,9 Pb)	Schmelze 5 (1,0 Sn; 0,05 Ni; 0,1 Bi; 0,9 Pb)	Schmelze 6 (1,0 Sn; 0,05 Ni; 0,1 Bi)
Niedrigsilizium-Stahl	11 MPa	8 MPa	3 MPa
Sandelin-Stahl	5 MPa	6 MPa	2 MPa
Sebisty-Stahl	8 MPa	8 MPa	12 MPa
Hochsilizium-Stahl	16 MPa	14 MPa	12 MPa

Es ist zu erkennen, dass das Nachlegieren generell einen negativen Einfluss auf die Haftfestigkeit hat.

Werden die vorstehenden Überzüge im Rahmen einer Oberflächenvorbereitung vor dem zusätzlichen Beschichten (Duplexsysteme) fachgerecht gesweept, dass heißt mit vermindertem Druck und Strahlmittelteilchengröße unterhalb 0,5 mm, so sollten größere Fehler in Form von Abplatzungen ausbleiben. Ausgenommen werden muss dabei die Schmelze 6, da bei diesen Überzügen mit erhöhter Empfindlichkeit gegenüber mechanischen Belastungen zu rechnen ist.

Danksagung

Diese Untersuchungen wurden aus den Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke e.V.“ unter dem Projektkennzeichen AiF 14835 B gefördert, wofür gedankt sei. Weiterer Dank gilt den Mitgliedern des Forschungsbeirates des Gemeinschaftsausschuss Verzinken e. V. (GAV) für die fachliche Betreuung und die konstruktive Diskussion.