

# Feuerverzinken von Stückgut

Werkstoffe – Technologien – Schichtbildung – Eigenschaften – Fehler

Wolf-Dieter Schulz, Marc Thiele

2. Auflage mit 95 Abbildungen  
und 25 Tabellen



Fachverlag für

- Oberflächentechnik – Galvanotechnik
- Produktion von Leiterplatten und Systemen

## Vorwort

Die Schichtbildung ist der wohl wichtigste Schritt der Feuerverzinkung von Stückgut. Er hat allerdings in den letzten Jahrzehnten nach den bekannten Publikationen von *Bablik* und *Horstmann* sowie der Auflage des *Handbuches Feuerverzinken* von 1970 zumindest im deutschsprachigen Raum keine tiefgreifende Gesamtdarstellung mehr erfahren, sodass viele Phänomene der heutigen Verzinkungspraxis nicht zusammenhängend und ausreichend erklärt sind. Einzelne Vorträge und Veröffentlichungen können diesem Anspruch naturgemäß nicht genügen.

Ziel der vorliegenden Publikation ist es, das Stückverzinken mit einem einheitlichen theoretischen Ansatz zu versehen. Dabei werden aufgrund der großen Stofffülle, aber auch aus didaktischen Gründen, hin und wieder Vereinfachungen gemacht. Ich halte es aber für besser, die große Linie zu kennen, als mit allzu vielen, sich scheinbar ständig widersprechenden Details vertraut gemacht zu werden. Es ist der Sinn dieses Buches, dem Leser ein Schema zum Nachdenken zu geben.

Die im Folgenden wiedergegebenen und interpretierten wissenschaftlichen und praktischen Ergebnisse entstammen Arbeiten, die insbesondere am Institut für Korrosionsschutz Dresden – teilweise noch von *Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. mult. K. Schwabe* initiiert – seit 1970 durchgeführt wurden. Beteiligt daran war bis 1990 *Gunter Horst Schmidt* aus Pirna.

Nach 1990 erfolgten fast alle Arbeiten im Auftrag des Gemeinschaftsausschusses Verzinken e.V., Düsseldorf, und vielfach gemeinsam mit dem Institut für Stahlbau Leipzig. Den jeweiligen langjährigen Leitern *Jürgen Marberg* und *Dr. Werner Katzung* sei für ihre fachlich enge und konstruktive Mitarbeit herzlich gedankt.

Am Institut für Korrosionsschutz Dresden bearbeitete die Thematik der Feuerverzinkung insbesondere *Dr. Peter Schubert*, der sehr großen Anteil am Inhalt der vorliegenden Schrift, den experimentellen Messungen und den theoretischen Betrachtungen hat. Auch *Ulrich Stieglitz* und *Dr. Dietmar Meyer* bin ich für begleitende Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Als Mitautor schließlich hat *Dr. Marc Thiele* wichtige Aspekte zur wissenschaftlichen Ausarbeitung der wasserstoffbasierten Theorie der Schichtbildung beigetragen und praktische Untersuchungen dazu durchgeführt, die eine ganz wesentliche Stütze dieser Publikation sind.

Da die erste Auflage unseres Buches relativ schnell vergriffen war, war eine zweite Auflage notwendig. Entsprechend Hinweisen aus der Praxis haben wir diese zweite Auflage um Aussagen zur Technologie der Feuerverzinkung und zum Korrosionsverhalten feuerverzinkter Überzüge erweitert, sodass die dargestellte Thematik umfangreicher geworden ist. Aussagen im Zusammenhang mit der flüssigmetall-induzierten Spannungsrisskorrosion haben wir dem inzwischen fortgeschrittenen Stand der Technik angepasst. Die Neuauflage enthält zudem Anmerkungen zu speziellen Zinkschmelzen und deren Einfluss auf das Verzinkungs-

ergebnis. Die das Buch abschließenden, didaktisch formulierten Fragen und Antworten wurden den Neuerungen angepasst.

Allen genannten Mitarbeitern danke ich für ihr Engagement. Für die Bereitstellung von Bildern und Grafiken danke ich dem Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V.

Im Namen aller Autoren wünsche ich dem Buch eine freundliche Aufnahme und viel Erfolg in Lehre und Praxis.

Wolf-Dieter Schulz  
Dresden, Frühjahr 2012

# 1 Einleitung

Das Feuerverzinken von Stückgut nach DIN EN ISO 1461 ist insbesondere für atmosphärisch beanspruchte Stahlbauteile ein hochwirksames Korrosionsschutzverfahren, aber auch für Rohre, Stalleinrichtungen, Hafenanlagen, Pkw- und Lkw-Teile und vieles andere, wenn bestimmte Voraussetzungen gegeben sind oder eingehalten werden können.

In vielen Anwendungsfällen stimmen bei einer Feuerverzinkung Schutzdauer und Nutzungszeitraum weitestgehend überein, sodass die spezifischen Korrosionsschutzkosten – das heißt die Kosten pro Nutzungsdauer – die auch Wartung und Pflege beinhalten, gering sind und von keiner anderen Korrosionsschutzart unterboten werden. In dieser Hinsicht ist Feuerverzinken die wirtschaftlichste Korrosionsschutzmaßnahme für atmosphärisch beanspruchte Stahlbauteile.

Gegenüber anderen Korrosionsschutzverfahren sind die Anforderungen an den Werkstoff, an das korrosionsschutzgerechte Konstruieren und Fertigen sowie an den eigentlichen Korrosionsschutzprozess aber teilweise deutlich höher und verlangen vom jeweiligen korrosionsschutzausführenden Betrieb Spezialkenntnisse, zum Beispiel zur Technologie und insbesondere auch zur Schichtbildung. Dabei ist es wichtig, die Eigenschaften der verwendeten Basiswerkstoffe Stahl und Zink gut zu kennen, das Schichtwachstum in Abhängigkeit vom eingesetzten Stahlwerkstoff, der Zinkschmelze und von der Temperatur einschätzen zu können und aus dem jeweiligen Gefügebau Rückschlüsse auf die Qualität der Überzüge und eventuell notwendige Veränderungen in der Verzinkungstechnologie zu ziehen. Nur mit diesen Kenntnissen sind zum Beispiel Fehler im Verzinkungsprozess korrigierbar. Es ist selbstverständlich, dass technologische Kenntnisse und solche zum Korrosionsverhalten von Zinküberzügen, aber auch Kenntnisse eher allgemeiner Art, immer außerordentlich hilfreich sind.

In den nachfolgenden Kapiteln soll versucht werden, durch eine einheitliche Betrachtungsweise des Feuerverzinkungsprozesses dem Leser zu der vorstehend genannten Problematik Hinweise zu geben. Dabei werden Ausführungen zur Technologie der Verzinkung sowie zu den im Detail ablaufenden Vorgängen bei der Schichtbildung anhand von detaillierten Forschungsergebnissen gemacht und diskutiert. Diese Ergebnisse wurden überwiegend mit Unterstützung des Gemeinschaftsausschusses *Verzinken e. V.* am *Institut für Korrosionsschutz Dresden* und am *Institut für Stahlbau Leipzig* erarbeitet. *Kapitel 7* ist das Herzstück des Buches. Es enthält eine ganzheitliche Darstellung des Schichtwachstums in Abhängigkeit von der Stahlzusammensetzung und der Verzinkungstemperatur in Verbindung mit der sich einstellenden Schichtstruktur. Weitere Kapitel beschreiben übliche Schmelzen der Praxis sowie das Korrosionsverhalten von Zinküberzügen und geben Beispiele, die die angebotenen Themen und Theorien unterstützen. Typische Fehler sowie ausgewählte Fragen und Antworten zur behandelten Thematik schließen das Buch ab.

## 2 Die Werkstoffe Stahl und Zink, Flussmittel

Der Werkstoff Stahl, die Zinkschmelze und die sich beim Stückverzinken bildenden intermetallischen Phasen aus beiden Metallen sind stoffseitig verantwortlich für den konkreten Ablauf der Eisen/Zink-Reaktion. Diese bestimmt die Eigenschaften der sich bildenden Zinküberzüge hinsichtlich ihrer Haftfestigkeit und Schichtdicke als auch in Bezug auf ihr Aussehen und ihre Korrosionsbeständigkeit. Eine gewisse und keinesfalls unbedeutende Rolle bei der Schichtbildung spielt auch das Flussmittel. Die nachfolgenden Ausführungen enthalten die dafür zum Verständnis und insbesondere für den Feuerverzinker wichtigen und notwendigen Fakten.

Metalle werden seit etwa 6000 Jahren durch den Menschen genutzt. Als erste Zentren der Metallver- und -bearbeitung traten der Vordere Orient sowie China in Erscheinung. Anfänglich wurden Kupferwerkstoffe wie Bronze und später Eisen, welches etwa ab 800 v. Chr. verhüttet wird, genutzt. Frühzeitig verwendete Metalle waren darüber hinaus Silber, Blei, Zinn und Quecksilber sowie seit dem ausgehenden Mittelalter Zink, welches von den *neuzeitlichen* Metallen das am längsten bekannte ist. Wer im 18. Jahrhundert als Erster relativ reines Zinkmetall dargestellt hat, ist umstritten, mehrere Namen sind im Gespräch wie beispielsweise Markgraf *Löhneiß* und andere. Fest steht aber, dass dabei die Bergbauregionen um Goslar und auch in Oberschlesien eine bedeutende Rolle gespielt haben.

Die anderen, heute umfänglich genutzten Gebrauchsmetalle wurden meist erst im 19. Jahrhundert entdeckt und in der Regel oft erst viele Jahre nach ihrer Entdeckung zum ersten Mal verwendet. Ein Beispiel dafür stellt das Titan dar, welches erst im 2. Weltkrieg wegen seiner physikalischen und optimalen mechanischen Eigenschaften Beachtung fand.

Der Verbrauch von Metallen hat insbesondere im 20. Jahrhundert stark zugenommen. Beispielsweise stieg der Weltverbrauch von Stahl im Laufe des 20. Jahrhunderts etwa um das Zwanzig- bis Fünfundzwanzigfache, von etwas weniger als 40 Millionen Tonnen im Jahr 1900 auf knapp 900 Millionen Tonnen im Jahr 2000. Für Aluminium ist der relative Anstieg des Verbrauchs noch viel größer. Die entsprechenden Zahlen für den gleichen Zeitraum sind 5000 Tonnen zu Beginn des Jahrhunderts und etwa 20 Millionen Tonnen zur Jahrtausendwende. Vergleichsweise gering ist demgegenüber die Verbrauchssteigerung für die Buntmetalle Zink und Kupfer, bei denen sich im gleichen Zeitraum der Jahresverbrauch in etwa nur versechsfachte. Für Zink beträgt dieser heute etwa 9 Millionen Tonnen, wovon ungefähr 90 % mit Korrosionsschutz (z. B. Verzinken, Pigmente in Beschichtungsstoffen, Messing und andere Legierungen) in Verbindung stehen.

Die Verfügbarkeit der derzeit bekannten und mit den heutigen Mitteln und Methoden als abbaubar angenommenen Metallvorräte ist sehr unterschiedlich. Während sie für Eisen

etwa 400 Jahre beträgt – Eisen ist immerhin das vierthäufigste Element in der Erdkruste – liegt sie für Zink nur bei etwa 50 Jahren. Die intensive Erforschung der Erdoberfläche und Erdkruste führt aber ständig zur Entdeckung neuer Lagerstätten und zwar in einem weitaus stärkeren Ausmaß als in der gleichen Zeiteinheit verbraucht wird. Hinzu kommt, dass mit verbesserten Methoden auch immer ärmere Erze abgebaut beziehungsweise aufbereitet werden können, wodurch die perspektivische Verfügbarkeit ebenfalls verbessert wird. In diesem Zusammenhang soll erwähnt werden, dass insbesondere bei Stahl auch die Recyclingquote sehr hoch ist. Sie beträgt in Deutschland zurzeit knapp 50 % des Verbrauches, und ein weiterer Anstieg wird erwartet.

Das für den Feuerverzinker ebenfalls interessante, teilweise konkurrierende Metall Aluminium ist zu 6 % bis 8 % an der Erdkruste beteiligt und damit ausreichend vorhanden. Allerdings ist die Gewinnung des Aluminiums aus seinen Erzen derzeit noch außerordentlich energieintensiv.

Die an der Börse immer wieder auftretenden starken Preisschwankungen für die vorstehend genannten Gebrauchsmetalle haben ihre Ursache also nicht in einer existentiellen Verknappung einzelner Metalle, sondern ausschließlich in zeitlich begrenzten Lieferengpässen oder in Spekulationsgeschäften.

## 2.1 Bezeichnung der Metalle nach europäischen Normen

### 2.1.1 Stahl

Im Folgenden wird ausführlich auf die sehr differenzierte Bezeichnung von Stählen eingegangen, da die Stahlzusammensetzung einen starken Einfluss auf die Schichtbildung beim Feuerverzinken hat. Der Verzinker sollte zumindest im Groben eine Vorstellung von dem haben, was sich hinter einem Stahlnamen verbirgt.

Die Bezeichnung für Stähle ist in Europa seit einiger Zeit einheitlich genormt, und zwar unter anderem durch die Normen DIN EN 10020, DIN EN 10025, DIN EN 10027-1, DIN EN 10027-2. Damit ist der früher üblichen nationalen Bezeichnungsvielfalt ein Ende gesetzt, wobei allerdings anzumerken ist, dass die Bezeichnung der Stähle für den All-round-Praktiker trotzdem unübersichtlich geblieben ist. So gibt es verschiedene Bezeichnungen mit oft identischen Symbolen, außerdem noch nationale Zusatznormen und in der Praxis sind auch noch die alten Bezeichnungen üblich.

Die nachfolgenden Beschreibungen bestimmter Normen erfolgen aus verzinkungstechnischer Sicht und erheben keinen Anspruch auf vollständige Wiedergabe des jeweiligen Norminhaltes.

DIN EN 10020 *Begriffsbestimmung für die Einteilung der Stähle* teilt nach der chemischen Zusammensetzung (Punkt 3) und nach Hauptgüteklassen (Punkt 4) ein. In *Tabelle 1* wird die Grenze zwischen unlegierten und legierten Stählen in Bezug auf deren chemische Zusammensetzung (Schmelzeanalyse) angegeben. Für die Verzinkung ist insbesondere der

**Tab. 1: Grenze zwischen unlegierten und legierten Qualitätsstählen  
(Schmelzanalyse)**

<i>Chemisches Element</i>	<i>Grenzwert in Masseprozent</i>
Al (Aluminium)	0,30
B (Bor)	0,008
Bi (Wismut)	0,10
Co (Kobalt)	0,30
Cr (Chrom)	0,30
Cu (Kupfer)	0,40
Mn (Mangan)	1,65
Mo (Molybdän)	0,08
Ni (Nickel)	0,30
Pb (Blei)	0,40
Si (Silizium)	0,60
Ti (Titan)	0,05
V (Vanadium)	0,10
W (Wolfram)	0,30
Zr (Zirkonium)	0,05
Sonstige (mit Ausnahme von C, P, S und N)	0,10

Gehalt an Silizium wichtig, der mit maximal 0,6 % sehr hoch liegen kann. Aussagen zum ebenfalls wichtigen Phosphor- sowie zum Schwefelgehalt macht die Tabelle nicht.

Hinsichtlich der Güteklasse unterscheidet die Norm zwischen unlegierten Qualitätsstählen und unlegierten Edelstählen. Unlegierte Qualitätsstähle sind danach Stähle, für die festgelegte Anforderungen, zum Beispiel an die Zähigkeit, Korngröße und/oder Umformbarkeit bestehen. Unlegierte Edelstähle unterscheiden sich von Qualitätsstählen dadurch, dass sie bezüglich nichtmetallischer Einschlüsse einen höheren Reinheitsgrad aufweisen. Sie haben in der Regel eine eng eingeschränkte Streckgrenze, Zähigkeit und Kerbschlagfestigkeit sowie oft auch eine besondere Eignung zum Kaltumformen und Schweißen. Der Höchstgehalt an Phosphor und Schwefel beträgt 0,020 % (Schmelzeanalyse).

DIN EN 10027-1 *Bezeichnungssysteme für Stähle; Kurznamen, Hauptsymbole* beinhaltet die Regeln für die Bezeichnung von Stählen mittels Kennbuchstaben und -zahlen. Die Kennbuchstaben und -zahlen sind so gewählt, dass sie Hinweise auf wesentliche Merkmale, zum Beispiel auf das Hauptanwendungsgebiet, auf mechanische und physikalische Eigenschaften oder die chemische Zusammensetzung geben. Die Kurznamen der Stähle ergeben sich wie folgt:

- Kategorie 1: Kurznamen, die Hinweise auf die Verwendung und die mechanischen oder physikalischen Eigenschaften der Stähle enthalten
- Kategorie 2: Kurznamen, die Hinweise auf die chemische Zusammensetzung der Stähle enthalten

Zur Bildung des Kurznamens einer Stahlsorte nach Kategorie 1 dienen die nachfolgend aufgeführten Hauptsymbole, die in geregelter Reihenfolge zusammenzustellen sind. An diese dürfen Zusatzsymbole angefügt werden.

Die Hauptsymbole bestehen aus großen, vorangestellten Buchstaben für die Stahlgruppe – zum Beispiel S für Stähle des Stahlbaus oder G für den Stahlguss – mit der Mindest-

## 3 Technologie der Feuerverzinkung

Im Folgenden wird die Schichtbildung beim Feuerverzinken aus technologischer Sicht beschrieben, da außer von der chemischen Zusammensetzung des zu verzinkenden Stahls, der Zinkschmelze und der Verzinkungstemperatur für die Qualität der erzielten Überzüge auch die Technologie der Feuerverzinkung verantwortlich ist. Obwohl in diesem Buch eigentlich ausschließlich die Stückverzinkung nach DIN EN ISO 1461 behandelt wird, sollen der Vollständigkeit und Vergleichbarkeit halber aber zunächst auch kurz die anderen üblichen Schmelztauchverfahren beschrieben werden.

### 3.1 Verfahrenstechnische Varianten

Es wird unterschieden zwischen

- kontinuierlichen Verfahren (für Band, Bandstahl und Draht)
- diskontinuierlichen Verfahren (für abgelängte Profile, Konstruktions- und Kleinteile).

In allen Fällen ist es erforderlich, dass die Eisen- oder Stahloberfläche frei von arteigenen Stoffen (Rost, Zunder) und artfremden Stoffen (Öle, Fette, Reste von Beschichtungen, Schweißrückstände, Formsandreste bei Gussteilen, Reste von Ziehhilfsmitteln) ist, das heißt, jede Feuerverzinkung bedarf genau so wie jede andere Oberflächenbeschichtung grundsätzlich einer ausreichenden Oberflächenvorbereitung.

Die Art der Oberflächenvorbereitung ist verfahrens- und produktabhängig. Sie kann aus einer Glühbehandlung (bei kontinuierlichen Verfahren wie der Band- und Drahtverzinkung üblich), aus einer Reinigung mittels wässriger Lösungen (bei diskontinuierlichen Verfahren wie dem Stückverzinken üblich), aus einer mechanischen Reinigung (z. B. durch Strahlen) oder auch aus einer kombinierten Reinigung mechanisch/wässrig bestehen.

#### 3.1.1 Kontinuierliches Feuerverzinken von Bandstahl und Stahldraht

In modernen, kontinuierlich arbeitenden Bandverzinkungsanlagen läuft das Band vom Coil durch einen Glühofen mit Verbrennungs-, Oxidations- und Reduktionszone. Danach wird es unter Schutzgas der Zinkschmelze zugeführt. Nach dem Austreten des Bandes aus der Zinkschmelze passiert es Abstreifwalzen oder -düsen, durch die der Zinküberzug

vergleichmäßig wird. Nach Durchlaufen einer Kühlstrecke wird das Band wieder aufgewickelt. Damit der Durchlauf durch den Glühofen und die Zinkschmelze kontinuierlich erfolgen kann, sind vor und hinter der Zinkschmelze Schlingengruben angeordnet, in denen die erforderliche Bandreserve Platz hat, um am Beginn der Linie das Anschweißen des Bandanfangs an das Ende des vorherigen Coils und am Ende der Linie das Trennen zu ermöglichen (Abb. 15). Es sind Durchlaufgeschwindigkeiten von bis zu 200 m/min und mehr möglich, je nach Dicke des Bandes und gewünschter Überzugdicke.

Die Breite des Bandes beträgt üblicherweise bis 1650 mm und die Blechdicke bis zu 3 mm. Die Dicke des Zinküberzuges ist in weiten Grenzen variierbar (etwa 5  $\mu\text{m}$  bis 40  $\mu\text{m}$ ), die Dickenangabe erfolgt meist in  $\text{g}/\text{m}^2$ , und zwar beidseitig, das heißt 10  $\mu\text{m}$  entsprechen bei beidseitig gleichdicker Verzinkung einer Zinkauflage von etwa 140  $\text{g}/\text{m}^2$ . Durch verfahrenstechnische Varianten ist auch ein einseitiges Verzinken oder ein Verzinken mit unterschiedlichen Überzugdicken auf beiden Seiten des Bandes möglich. Ebenso kann die Zinkblumenbildung auf dem erstarrenden Überzug gezielt beeinflusst werden. Einen mikroskopischen Schliff durch eine kontinuierliche Feuerverzinkung zeigt *Abbildung 16*.

**Abhaspel**  
**Scheren/Schweißautomaten**  
**Einlaufspeicher**  
**Thermische Oberflächenvorbereitung**  
**Zinkkessel**  
**Abstreifeinrichtung**  
**Schichtdickenmessung**  
**Dressiergeräte**  
**Streck-/Richteinheit**  
**Oberflächennachbehandlung**  
**Auslaufspeicher**  
**Aufhaspel**

Abb. 15: Arbeitsgänge und Maschineneinrichtungen (Auswahl) zum Aufbringen von Schmelztauchüberzügen auf Stahlband im kontinuierlichen Durchlauf, schematisch

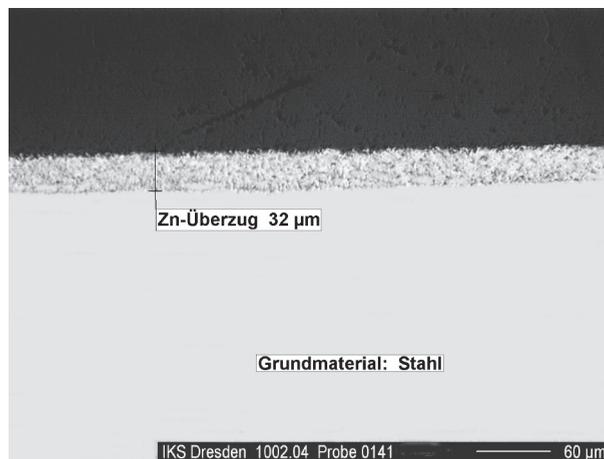


Abb. 16: Schliff durch einen Zinküberzug auf bandverzinktem Feinblech, Überzugdicke etwa 30  $\mu\text{m}$

Als Folge der hohen Durchlaufgeschwindigkeit des Bandes ist die Reaktionsdauer zwischen Stahl und Zinkschmelze sehr kurz, was zur Folge hat, dass sich nur außerordentlich dünne Eisen-Zink-Legierungsphasen bilden, die im Schliffbild normalerweise nicht zu erkennen sind. Der überwiegende Teil des Überzuges besteht aus Zink entsprechend der chemischen Zusammensetzung der Zinkschmelze. Dies hat den Vorteil, dass das feuerverzinkte Band meist eine gute Kaltumformbarkeit aufweist, die ausschließlich von der Stahlgüte abhängt. Das Band wird nach dem Verzinken je nach den Erfordernissen nachgewalzt, gerichtet, chemisch passiviert und/oder geölt.

Eine spezielle Variante des Bandverzinkens ist das *Galvannealing*, eine Kombination aus den englischen Worten *galvanizing* (Feuerverzinken) und *annealing* (Glühen), bei dem das bandverzinkte Blech im Coil oder im kontinuierlichen Durchlauf (z. B. noch in der Verzinkungslinie) getempert wird. Durch dieses Diffusionsglühen wird der gesamte Zinküberzug gezielt in Eisen-Zink-Legierungsphasen umgewandelt, wodurch die Oberfläche ein mattgraues Aussehen erhält. Dieses Produkt ist besonders geeignet für Anwendungen, bei denen gute Schweißbarkeit, Lackierbarkeit und Haftfestigkeit für Klebungen erforderlich sind.

Über die Liefermöglichkeiten (Rollen, Tafeln, Spaltband, Stäbe, Stahlsorten), Überzugarten (Zink, Zinklegierungsüberzüge), Zinkauflagen, Ausführung des Überzuges (übliche Zinkblume, kleine Zinkblume, Zink-Eisen-Legierung), Oberflächenart (übliche Oberfläche, verbesserte Oberfläche, beste Oberfläche), Oberflächenbehandlung (chemisch passiviert, geölt, chemisch passiviert und geölt, unbehandelt) und die Verarbeitung informiert DIN EN 10346. Seit einigen Jahrzehnten verwendet man auf Grund seiner hohen Korrosionsbeständigkeit als Überzugmetall auch Legierungen aus etwa 55 Masse-% Aluminium, 43,4 Masse-% Zink und 1,6 Masse-% Silizium, auf dem Markt bekannt geworden als *Galvalume (AZ)*, aber je nach Lizenznehmer auch unter zahlreichen anderen Namen im Handel. Eine andere Entwicklung ist der Einsatz einer Legierung aus circa 95 Masse-% Zink, 5 Masse-% Aluminium und Spuren der Mischmetalle Cer und Lanthan, bekannt geworden als *Galfan (ZA)*. Weiterhin existiert noch die Zinklegierung *AS* mit etwa 10 % Silizium, geeignet beispielsweise für erhöhte thermische Beanspruchung. Die Verfahrenstechnik des Aufbringens dieser Aluminium-Zink- beziehungsweise Zink-Aluminium-Überzüge entspricht grundsätzlich dem in *Abbildung 15* angegebenen Arbeitsablauf, nur ist die Verzinkungstemperatur auf Grund des Aluminiumanteils und der Bildung eutektischer Gemische teilweise deutlich erhöht (*AZ* bei 565 °C), teilweise aber auch erniedrigt (*ZA* bei 385 °C).

Die Vorteile der Legierungsüberzüge aus Zink und Aluminium liegen in einem zum Teil verbesserten Umformverhalten und in einer höheren Korrosionsbeständigkeit bei Temperaturbelastung und bei atmosphärischer Korrosion.

Die Einsatzgebiete bandverzinkter beziehungsweise -legierverzinkter Feinbleche, oft mit zusätzlicher Bandbeschichtung (DIN EN 10169-1; -2 sowie DIN 55634), liegen primär in der Bauindustrie, in der Automobil- und in der Haushaltgeräteindustrie sowie im Maschinenbau.

Auch das Drahtverzinken (DIN EN 10264-1 bis -3) erfolgt im kontinuierlichen Durchlauf, wobei der Verfahrensablauf üblicherweise einer Mischung der Verfahrensabläufe nach *Abbildung 15* und *17* entspricht.

### 3.1.2 Stückverzinken

Das übliche Stückverzinken erfolgt diskontinuierlich nach einem prinzipiellen Verfahrensablauf gemäß *Abbildung 17*, und zwar heutzutage üblicherweise im so genannten *Trockenverzinkungsverfahren*. Nur in Ausnahmefällen setzt man auch noch das ursprüngliche *Nassverzinken* ein. Das vor allem zur Herstellung dünner und passfähiger Überzüge auf Kleinteilen benutzte Hochtemperaturverzinken bei 530 °C bis 600 °C findet ausschließlich mittels Trockenverzinken statt.

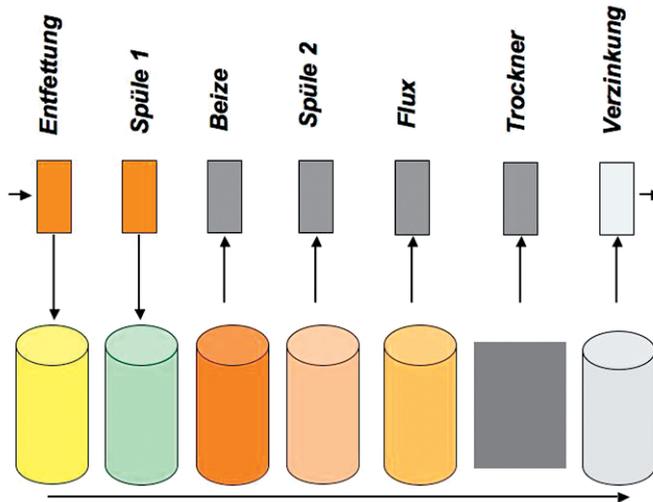


Abb. 17: Schematischer Ablauf des Stückverzinkens entsprechend DIN EN ISO 1461

*Trockenverzinkungsverfahren:* Beim Trockenverzinken werden die separat durch Tauchen in eine wässrige Flussmittellösung mit Flussmittel beladenen Bauteile vor dem Verzinken in einem Trockenofen bei Temperaturen zwischen 60 °C bis 120 °C weitestgehend getrocknet und anschließend in die Zinkschmelze eingefahren. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die technisch einfache Handhabung, die Eignung des Verfahrens für große Bauteile und die weitgehende Freiheit des Verzinkungsgutes von Flussmittelrückständen.

*Nassverzinkungsverfahren:* Bei der Nassverzinkung – teilweise für Rohre, Behälter und Hohlkörper im Einsatz – ist ein Teil der Zinkschmelzoberfläche durch Flussmittel, zum Beispiel in einem Profilrahmen, abgedeckt. Durch dieses wird das zu verzinkende Bauteil nass in die Zinkschmelze eingefahren und außerhalb des Flussmittelbereiches nach dem Verzinken wieder herausgefahren. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Teile vor dem Verzinken nicht getrocknet werden müssen, was für Hohlkörper und Rohre günstig ist. Nachteilig ist, dass der Aluminiumgehalt der Zinkschmelze 0,002 % nicht übersteigen darf, da es sonst zu Fehlstellen kommt (Schwarzfleckigkeit). Außerdem ist der Hartzinkanfall höher als beim Trockenverzinkungsverfahren.

## 4 Schichtwachstum

### 4.1 Konventionelle Zinkschmelze

Beim Feuerverzinken üblicher Baustähle in konventionellen Zinkschmelzen, meist mit knapp 1 % Blei legiert, erhält man in Abhängigkeit von der Verzinkungstemperatur und -dauer sowie der Stahlzusammensetzung Zinküberzüge mit großen Unterschieden hinsichtlich der Schichtdicke, des Wachstums, der Gefügeausbildung und des Aussehens. Die dafür verantwortlichen Reaktivitätsunterschiede der einzelnen Stähle hängen mit deren Silizium- und teilweise Phosphorgehalt zusammen und sind für die Feuerverzinkung nicht ohne Probleme, da auch viele Eigenschaften der Überzüge damit verbunden sind.

Über die Wirkung dieser Einflussfaktoren auf die Ausbildung von Feuerzinküberzügen ist im Laufe der Jahre eine Fülle empirischen Materials zusammengetragen worden [2] sowie [35-42], es fehlte aber lange Zeit ein ganzheitliches Systematisierungsprinzip. Auch die von *Horstmann* [43] gegebene Interpretation, wonach die Ausbildung des Zinküberzuges nur auf thermodynamische Gleichgewichtszustände der Reaktionspartner zurückzuführen ist, kann viele Phänomene, die beim Feuerverzinken auftreten, nicht erklären.

In [44] wurden erstmals Hinweise darauf gefunden, dass im zu verzinkenden Stahl gelöster Wasserstoff bei der Ausbildung des Zinküberzuges eine bisher nicht vermutete Rolle spielt beziehungsweise eine Erklärung liefern kann, die diskussionsfähig ist. Allerdings wird dieses Phänomen nur für den Bereich der Verzinkung bei Normaltemperatur, also bis etwa 460 °C, beschrieben. Für den höheren Temperaturbereich und insbesondere für die Hochtemperaturverzinkung fehlte eine entsprechende Erklärung.

Im Folgenden werden Arbeiten beschrieben und diskutiert, die mit dem Ziel, eine umfassende Modellvorstellung zur Schichtbildung beim Feuerverzinken unter kinetischen (Wachstumsgeschwindigkeit, Transportbarrieren) und thermodynamischen Aspekten (Gefügeausbildung) zu formulieren, durchgeführt wurden. Im Ergebnis dieser Arbeiten gelingt es, das unterschiedlich reaktive Verhalten von Baustählen insbesondere in konventionellen Zink-Schmelzen zwischen 435 °C und 620 °C ganzheitlich und für die Praxis anwendbar zu erklären.

Grundlage für die Vorgänge beim Feuerverzinken ist die Reaktion zwischen Zink und Eisen beziehungsweise Stahl. Durch wechselseitige Diffusion bilden sich intermetallische FeZn-Verbindungen, welche auch als Phasen bezeichnet werden. Einen umfassenden Überblick gibt [45]. Dort wird hauptsächlich von den thermodynamischen Gegebenheiten des Systems Eisen-Zink ausgegangen, welches in *Abbildung 18* in Form eines Zustands-

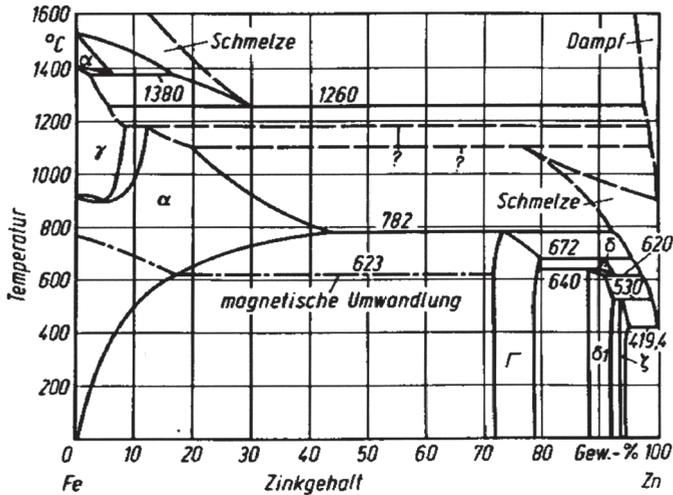


Abb. 18: Zustandsschaubild Eisen/Zink (vereinfacht) nach [45]

schaubildes in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur wiedergegeben ist. Reaktionskinetische Gesichtspunkte werden dabei nicht betrachtet.

Eine wesentliche Beobachtung beim Feuerverzinken wurde von *Bablik* bereits 1940 gemacht [46]. Er stellte fest, dass bei unberuhigten, siliziumarmen Stählen das Schichtwachstum zwischen 430 °C und 490 °C nach einem parabolischen Zeitgesetz abläuft, ab 490 °C nach einem linearen Zeitgesetz und ab 530 °C wieder parabolisch. Bei Arbeiten zur Ursache dieser starken Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstums bemerkte *Horstmann* [43], dass sich bei der Reaktion von reinem  $\alpha$ -Eisen mit Zink bei Temperaturen bis 490 °C dichte, fest am Eisen haftende Legierungsschichten bilden, die aus einer sehr dünnen  $\Gamma$ -Schicht, einer darüber liegenden dickeren  $\delta_1$ -Schicht und einer sich daran anschließenden  $\zeta$ -Schicht bestehen, aus der sich ständig Kristalle lösen und in die Schmelze abschwimmen. Zwischen 490 °C und 530 °C kommt es dann infolge des Wechsels der Reaktionsart zum linearen Wachstum, da sich keine dichte, sondern nur eine in sich gerissene  $\delta_1$ -Schicht bildet, die das Schichtwachstum nicht behindert, sodass die Gesamtwachstumsgeschwindigkeit des Überzuges sehr hoch ist. Oberhalb von 530 °C ist außer der  $\Gamma$ -Phase nur die  $\delta_1$ -Schicht beständig, sie bildet sich kompakt und dicht aus, wodurch die Reaktionsart erneut zum parabolischen und damit gehemmten Schichtwachstum übergeht.

Neben der Abhängigkeit von der Verzinkungstemperatur und natürlich auch von der Verzinkungsdauer hängt das Schichtwachstum wesentlich von der chemischen Zusammensetzung des Stahles ab. Der klar dominierende Faktor ist dabei dessen Siliziumgehalt. Weiterhin ist auch dem Phosphor zumindest partiell eine deutliche Wirkung zuzuschreiben. Aus neueren Untersuchungen von *Katzung* und *Rittig* [40] geht hervor, dass insbesondere bei Siliziumgehalten unter 0,03 % – also bei sehr wenig Silizium – ein deutlicher, schichtdickensteigernder Einfluss des Phosphors vorhanden ist. Mit steigendem Siliziumgehalt wird der Einfluss des Phosphors auf die Schichtdicke der Zinküberzüge geringer. Unterhalb von 0,02 % Phosphor kann der Phosphoreinfluss prinzipiell vernachlässigt werden.

Die Wirkung des Siliziums im Stahl wurde von *Bablik* [47], *Sandelin* [48] und *Sebisty* [49] beschrieben. Sie stellten fest, dass Silizium ein Schichtwachstum nach linearem Zeitgesetz auslöst, mit der Ausnahme eines parabolischen – also gehemmten – Schichtwachstums im Sebisty-Bereich bei Verzinkungstemperaturen von 450 °C bis etwa 470 °C, was in der Literatur allgemein als Sebisty-Effekt bezeichnet wird. Die *Abbildung 19* gibt diesen Wissensstand mit Kennzeichnung der Bereiche linearen Schichtwachstums in einer Darstellung von *Horstmann* wieder [43].

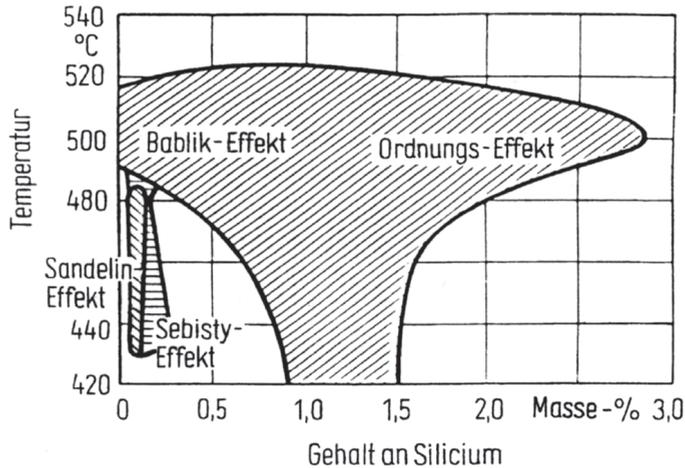


Abb. 19: Gebiete mit linearem Schichtwachstum [43]

*Schubert* und *Schulz* [14] fanden durch Auswerten rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen, dass Stähle beim Feuerverzinken in Abhängigkeit von ihrem Siliziumgehalt unterschiedlich ausgasen (*Abb. 20*). Für die Vorgänge beim Feuerverzinken im Normaltem-

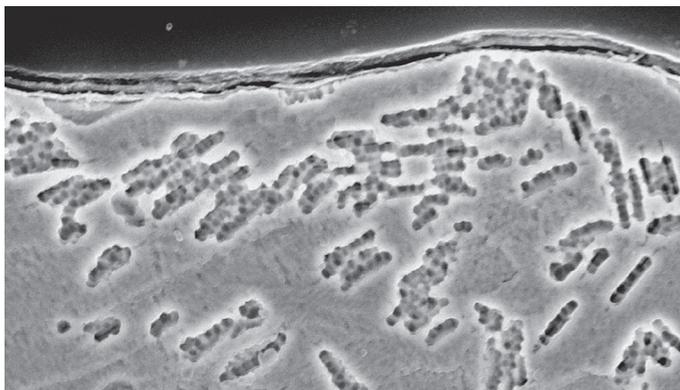


Abb. 20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Zinküberzuges mit aneinandergereihten Blasenketten, wie sie für absorbierten, molekularen Wasserstoff typisch sind [14]

peraturbereich zwischen 440 °C und 460 °C stellten die Autoren für phosphorarme Stähle die folgende Hypothese auf, die zum besseren Verständnis der weiteren Ausführungen bereits an dieser Stelle kurz erwähnt werden soll:

#### *Niedrigsilizium-Bereich (< 0,03 % Si)*

Die  $\alpha$ -Eisenrandzone von siliziumarmen, früher meist so genannten unberuhigten Stahl, führt zu einer anfänglich hohen Reaktivität zwischen Stahl und Zinkschmelze und damit zur schnellen Bildung einer  $\delta_1$ -Schicht. Im Verlauf der Reaktion reißt der Verbund zwischen dem Stahl und der  $\delta_1$ -Schicht allerdings ab und es kommt zur Ausbildung eines Spaltes zwischen Stahl und Überzug. Dadurch wird der Stofftransport der Verzinkungsreaktion stark behindert und die Wachstumsgeschwindigkeit des Überzuges sinkt auf den für derartige Stähle typischen Wert ab. Als Ursache für dieses Verhalten kommen entweder die Unfähigkeit der kompakten  $\delta_1$ -Phase, einem sich ändernden Phasengrenzverlauf zu folgen oder Gase wie Wasserstoff infrage, die aus dem Inneren des Stahles beim Verzinkungsvorgang verzögert zur Oberfläche in die erwärmte Randschicht eindiffundieren (zur Wasserstofflöslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (Kap. 2)) und bei ihrem Austritt aus dem Stahl (Effusion) infolge von Druckaufbau (Rekombination von atomarem Wasserstoff zu molekularem Wasserstoff) den Verbund der starren und relativ dicken  $\delta_1$ -Schicht mit dem Stahlgrundwerkstoff beeinträchtigen. Im weiteren Verzinkungsverlauf manifestiert sich der Spalt zwischen Stahlgrundwerkstoff und Zinküberzug, was den Übergang in das parabolische Zeitgesetz des Schichtwachstums hervorruft.

#### *Sandelin-Bereich (0,03 % bis 0,12 % Si)*

Infolge des Fehlens einer gasarmen Randschicht aus  $\alpha$ -Eisen auf dem siliziumberuhigten Stahl unterbleibt die Bildung der kompakten  $\delta_1$ -Phase und des Spaltes zu Beginn des Verzinkungsvorganges. Der Überzug wächst gleichmäßig und schnell nach einem linearen Zeitgesetz. Gleichzeitig setzt sofort nach dem Eintauchen des Stahls in die Schmelze die Abgabe von Wasserstoff ein. Das bewirkt einen zügigen Abtransport der FeZn-Legierungsschichten aus der Reaktionszone Stahl/Überzug und eine Auflockerung der entstehenden Struktur. Von großem Einfluss auf die Dicke der Überzüge ist die Temperatur der Zinkschmelze. Mit sinkender Temperatur verschwindet das Sandelin-Maximum (Sandelin-Effekt) auf Grund der verringerten Wasserstoffeffusion aus dem Stahl und der allgemein verlangsamten Reaktionskinetik. Der Abtransport der Legierungsteilchen – also der Reaktionspartner – aus der Reaktionszone erfolgt verzögert, und es können sich dichtere Legierungsschichten bilden, die das Wachstum des Überzuges behindern.

#### *Sebisty-Bereich (0,12 % bis 0,28 % Si)*

Im *Sebisty*-Bereich ist die Temperaturabhängigkeit der Schichtbildung von großer Bedeutung. Wie sich aus *Abbildung 19* und noch deutlicher aus *Abbildung 24* erkennen lässt, sinkt mit steigender Temperatur der Schmelze die Verzinkungsgeschwindigkeit erstaunlicherweise. Bei 460 °C beträgt sie nur noch rund 20 % bis 30 % des Wertes bei 440 °C (*Sebisty*-Effekt). Verständlich wird der Effekt dadurch, dass ab 450 °C im Bereich der Phasengrenze erneut eine  $\delta_1$ -Phase sowie eine Art Spalt auftreten, durch die der Materialtransport zwischen Stahl und Zinküberzug behindert wird und das Schichtwachstum verlangsamt.

## 5 Schichtaufbau

### 5.1 Konventionelle Zinkschmelze

Im Folgenden werden die Gefügeausbildungen der vorstehend beschriebenen Zinküberzüge dargestellt, um das Schichtwachstum in Abhängigkeit vom Siliziumgehalt der Stähle, der Verzinkungstemperatur und der Verzinkungsdauer deutlich und erklärbar zu machen.

*Gefügeausbildung im Temperaturbereich 435 °C bis 490 °C*

Die übliche Verzinkungstemperatur liegt zwischen 435 °C und 460 °C. Es wurde bereits festgestellt, dass für diesen Bereich eine allseits starke Abhängigkeit von den Verzinkungsparametern und dem Silizium- und Phosphorgehalt im Stahl besteht. Das spiegelt sich auch im Gefüge der aufwachsenden Zinküberzüge wider.

*Abbildung 34a* zeigt den typischen Aufbau eines Zinküberzuges auf Niedrigsilizium-Stahl. Auf eine direkt am Stahl anliegende, kompakte und relativ gleichmäßig ausgebildete  $\delta_1$ -Phase, die durch einen schmalen, aber bei höheren Vergrößerungen deutlich sichtbaren Spalt in weiten Bereichen vom Stahluntergrund getrennt ist (Detail in *Abb. 41*), befindet sich die  $\zeta$ -Phase mit einem schmalen Zweiphasengebiet zur  $\eta$ -Phase hin, bestehend aus ( $\zeta + \eta$ ), das durch abschwimmende  $\zeta$ -Kristalle gekennzeichnet ist. Daran schließt sich nach außen (oben) die  $\eta$ -Phase an (Reinzinkschicht). Die unmittelbar am Stahl anliegende

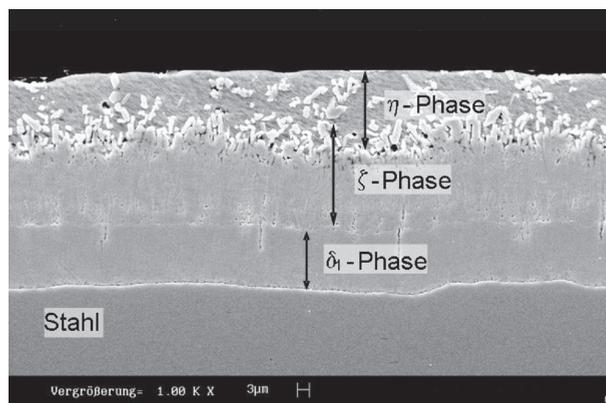


Abb. 34a: Zinkschichtaufbau auf Niedrigsilizium-Stahl;  
Verzinkungsparameter: 460 °C, 10 Minuten; REM-Aufnahme

$\Gamma$ -Phase ist nicht sichtbar ausgebildet. Sie tritt erst bei längeren Verzinkungsdauern in Erscheinung, also zum Beispiel auf Verzinkungskesseln.

Die *Abbildung 34b* zeigt die charakteristische Struktur von Zinküberzügen auf Sandelin-Stahl unter gleichen Verzinkungsbedingungen wie *Abbildung 34a*. Der Überzug besteht aus kleinen, etwa 1  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  großen Hartzinkkristallen ( $\zeta$ -Phase), die in erstarre Zinkschmelze eingebettet sind ( $\eta$ -Phase). Eine  $\delta_1$ -Phase ist kaum ausgebildet und auch in der *Abbildung* nicht zu erkennen. Die große Schichtdicke resultiert aus dem linearen Wachstumsgesetz. Die Streifenstruktur senkrecht zur Oberfläche kennzeichnet das Wachsen des Überzuges während des Verzinkungsprozesses.



Abb. 34b: Zinkschichtaufbau auf Sandelin-Stahl; Verzinkungsparameter: 460 °C, 10 Minuten; REM-Aufnahme

Bei Sebisty-Stahl ist die Besonderheit zu beachten, dass die Schichtbildung oberhalb und unterhalb von 450 °C nach unterschiedlichem Zeitgesetz und damit auch nach unterschiedlichem Mechanismus erfolgt.

Bei Verzinkungstemperaturen < 450 °C entsteht ein Überzug, der vollständig durchleiert ist und zudem Schichtdicken über 200  $\mu\text{m}$  aufweist (*Abb. 34c*). Über einer 5  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  dünnen und oft nur sporadisch ausgebildeten  $\delta_1$ -Phase erstrecken sich senkrecht zur Stahloberfläche bis zu 100  $\mu\text{m}$  lange, stängelige  $\zeta$ -Kristalle mit dazwischenliegender Zinkmasse (Schmelze), die etwa 1 % Eisen und kleine, aber deutliche Hohlräume im Zinküberzug aufweist. Die abschließende  $\eta$ -Schicht (Reinzinkschicht) ist nur sehr dünn ausgebildet und an manchen Stellen gar nicht vorhanden. Zwischen  $\delta_1$ - und  $\zeta$ -Phase sind oft parallel zur Oberfläche verlaufende Risse vorgebildet, die bei mechanischer Belastung und Abblättern des Überzuges dann später die Bruchstelle im Zinküberzug darstellen.

Bei Verzinkungstemperaturen > 450 °C bilden sich dagegen bis etwa 470 °C bis 480 °C Zinküberzüge wie im Niedersilizium-Bereich. Es entsteht ein Schichtgefüge, das dem

auf Niedrigsilizium-Stahl stark ähnelt, wie die *Abbildung 34d* zeigt. Die  $\delta_1$ -Phase ist etwa 25  $\mu\text{m}$  dick und sehr kompakt. Nach einer mehr oder minder deutlich ausgeprägten Schicht aus dicht gepackten  $\zeta$ -Kristallen folgt die  $\eta$ -Phase. Das Wachstum ist wie bei Niedrigsilizium-Stahl gehemmt und erfolgt auf Grund der dichten  $\delta_1$ -Phase und eines angedeuteten Spaltes zwischen Grundwerkstoff und Zinküberzug nach dem parabolischen Gesetz.

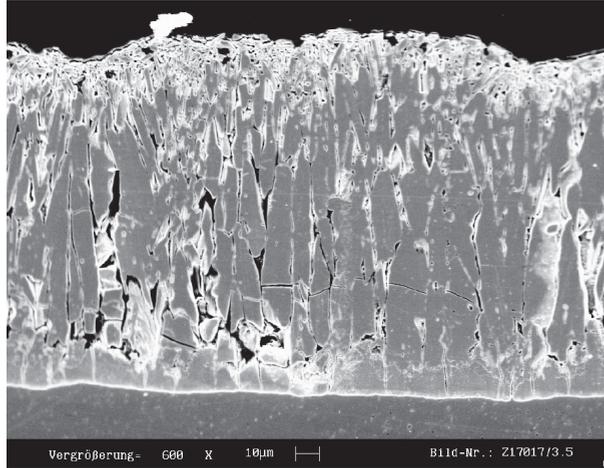


Abb. 34c: Zinkschichtaufbau auf Sebisty-Stahl;  
Verzinkungsparameter: 445 °C, 10 Minuten; REM-Aufnahme

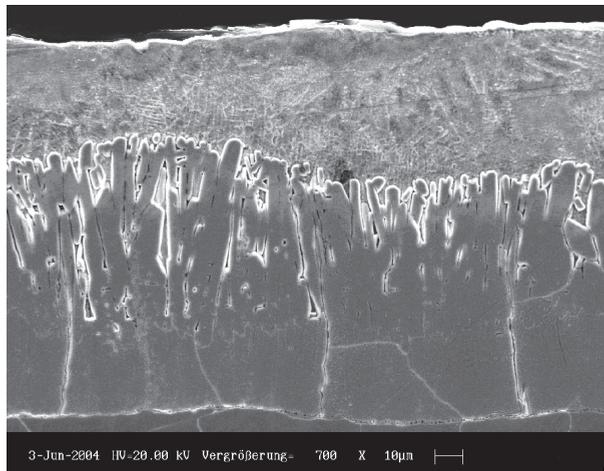


Abb. 34d: Zinkschichtaufbau auf Sebisty-Stahl;  
Verzinkungsparameter: 460 °C, 10 Minuten; REM-Aufnahme

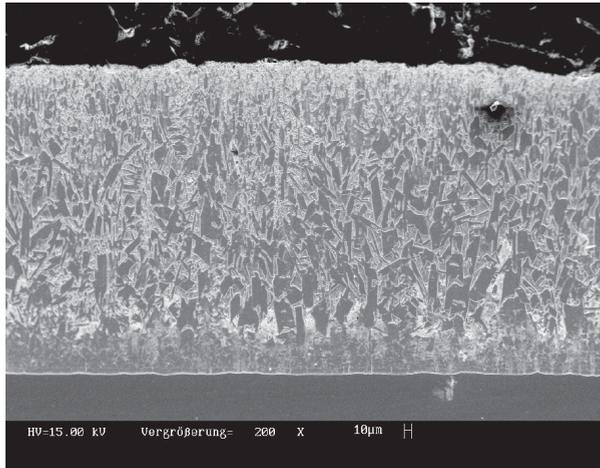


Abb. 34e: Zinkschichtaufbau auf Hochsilizium-Stahl;  
Verzinkungsparameter: 445 °C, 10 Minuten; REM-Aufnahme

Hochsilizium-Stahl mit mehr als 0,28 % Silizium ist dadurch gekennzeichnet, dass der sich bildende Überzug überwiegend aus  $\zeta$ -Phase besteht. Typisch für das Gefüge sind die scharfkantigen, relativ großen  $\zeta$ -Kristalle, die zur Oberfläche hin kleiner werden (Abb. 34e). Die am Stahlsubstrat vorhandene  $\delta_1$ -Schicht ist 5  $\mu\text{m}$  bis 7  $\mu\text{m}$  dick, aufgelockert und mit  $\zeta$ - und  $\eta$ -Phase vermischt. Auf Grund der zwischen den Phasen vorliegenden Zinkmasse (Schmelze) kommt es zu einem schnellen Wachstum nach dem linearen Zeitgesetz, woraus hohe Schichtdicken resultieren. Die großen  $\zeta$ -Kristalle sind in eine spezielle  $\eta$ -Phase eingebettet, die etwa 0,5 % Eisen enthält. Sie wirkt auf Grund ihrer Duktilität ausgleichend, was für die Haftfestigkeit des Überzuges von Bedeutung ist (Kap. 8.1).

#### *Gefügeausbildung im Temperaturbereich 490 °C bis 530 °C*

Im Temperaturbereich 490 °C bis 530 °C existieren im Schichtaufbau keine Unterschiede zwischen den verschiedenen siliziumhaltigen Stählen. Alle Zinküberzüge bestehen bei etwa 500 °C aus einem gleichartigen, feinkristallinen Gefüge aus einer ( $\delta_1 + \zeta$ )-Phase, welches dem Aussehen nach dem Schichtaufbau im Sandelin-Bereich bei 460 °C, bestehend aus ( $\zeta + \eta$ )-Phase, so stark ähnelt, dass es durch einfaches Betrachten sowohl unter dem Licht- wie auch Elektronenmikroskop davon nicht zu unterscheiden ist. Der Grund dafür ist vermutlich, dass

- im Sandelin-Bereich der effundierende Wasserstoff die Bildung kompakter Großkristalle verhindert
- im Temperaturbereich 490 °C bis 530 °C die Nähe zur Instabilitätsgrenze der  $\zeta$ -Phase gleiches bewirkt

Die Einflussfaktoren auf das Verzinkungsverhalten des Stahles, die im Normaltemperaturbereich bestimmend sind, wie die Wasserstoffeffusion, die Legierungselemente und die