

## Risse in feuerverzinkten Stahlkonstruktionen (flüssigmetallinduzierte Spannungsrisskorrosion)

Die in letzter Zeit vermehrt aufgetretenen Schäden an feuerverzinkten Stahlbauwerken in Form von Sprödbrüchen haben die involvierte Branche verunsichert. Berufene und weniger berufene Experten verfassten dazu Gutachten, welche nur die allgemeine Verunsicherung förderten, aber in keiner Art und Weise zur Lösung des Problems beitragen.

Wenn ein Verband dazu aufruft, auf Feuerverzinkung als Korrosionsschutz zu verzichten, erinnert das an Vorkommnisse des Mittelalters <sup>1</sup>. Das Problem der flüssigmetallinduzierten Rissbildung beim Feuerverzinken ist hinlänglich bekannt und auch in der Fachliteratur beschrieben.

Ein Vorfall bei einem weltweit tätigen Fördermittelhersteller löste im Jahr 2000 eine grossangelegte Studie aus. Die Resultate dieser Studie zeigen dabei eindeutig auf, dass nebst der Qualität des Zinkbades auch die metallurgische Qualität des Ausgangsmaterials sowie die verschiedenen Fertigungstechniken einen wesentlichen Anteil am Schadensbild haben <sup>2</sup>.

Uns liegt daran, nachstehend alle Einflussgrössen und deren Auswirkungen aufzuzeigen, um die Polemik, welche um das Feuerverzinken entstanden ist, zu entkräften, denn am Feuerverzinken als schweren Korrosionsschutz führt nach wie vor kein Weg vorbei. Im Klartext: es gibt keine Alternative.

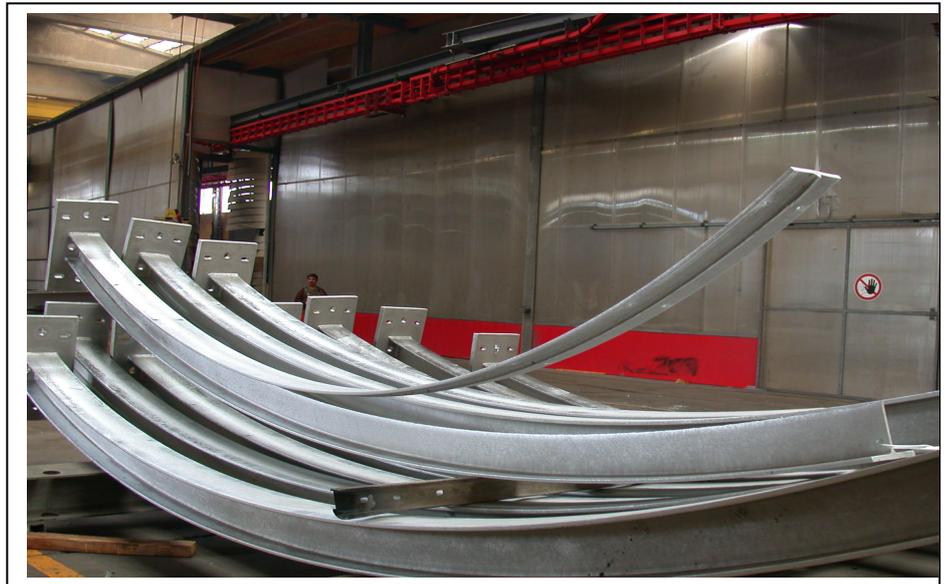
### Stahlqualität

Stahl als Eisenwerkstoff besteht in den unteren Festigkeitsklassen nicht mehr aus Roheisen und den gewünschten Legierungszusätzen, sondern immer oder fast immer zu 100% aus Recyclingmaterial, sogenanntem Shredder.

Trotz guter Vorsortierung und Reinigung dieses Ausgangsmaterials kommen auch unerwünschte Elemente in den Stahl. Kupfer, eines der Elemente, nimmt bei erhöhter Konzentration mehrfach Einfluss. Einerseits führt es bei Kaltverformungen zur Versprödung des Werkstoffes, andererseits sind die Rost- und Zunderschichten dicker und haften besser, so dass sich die Beizzeiten im Reinigungsprozess vor dem Verzinken verlängern. Versprödung im Grundmaterial und längere Beizzeiten begünstigen noch den erhöhten Eintrag von Wasserstoffgas eine weitere Einflussgrösse für Spannungsrisse.

Beim Stahleinkauf ist darauf zu achten, dass er nicht nur die EN/ISO 10025 erfüllt, sondern auch der Cu-Gehalt  $< 0.05\%$  ist. Sind die metallurgischen wie bearbeitungstechnischen Voraussetzungen gegeben würde der Sprödbruch auch auftreten, wenn anstelle von Feuerverzinken ein anderes Korrosionsschutzsystem (Beschichtung) zur Anwendung käme, zwar nicht unmittelbar wie beim Feuerverzinken, aber bei der nachfolgenden statischen Belastung, vorwiegend bei Zugbeanspruchung <sup>3</sup>.

Kupfer im Stahl, welcher nachträglich kalt verformt wird, ergibt eine erhöhte Sprödigkeit und ermöglicht eine massivere Wasserstoffpermeation.  
H.A.H 3884



### Fertigungstechnik

Grundsätzlich sollte Stahl bei der Bearbeitung weder im Gefüge noch in der Struktur negativ gestört werden. Für die Festigkeit des Stahls wesentlich ist – und das muss als Gesetzmässigkeit von allen anerkannt werden – dass man ihn nie im kalten Zustand verformt. Die dabei eintretende Störung in der Kristallstruktur führt zu einer Aufhärtung, also Versprödung mit einhergehendem Festigkeitsverlust. Je nach Legierungszusätzen variiert diese Beeinträchtigung mehr oder weniger stark, ist aber immer vorhanden.

Eine weitere Beeinträchtigung in der Festigkeit ist das Einbringen hoher Temperaturen auf eng begrenztem Raum. Lasertechnik und Lichtbogenschweissen sind die zwei wesentlichsten Einflussfaktoren. Man stört damit ebenso die Kristallstruktur, was zu verschiedenen Wertminderungen führen kann <sup>4</sup>.

Mit nachträglichem Tempern bringt man das Gefüge wieder in den Ausgangszustand, aus verschiedenen, meist finanziellen und terminlichen Gründen wird das aber fast nie praktiziert.

### Vorbehandlung

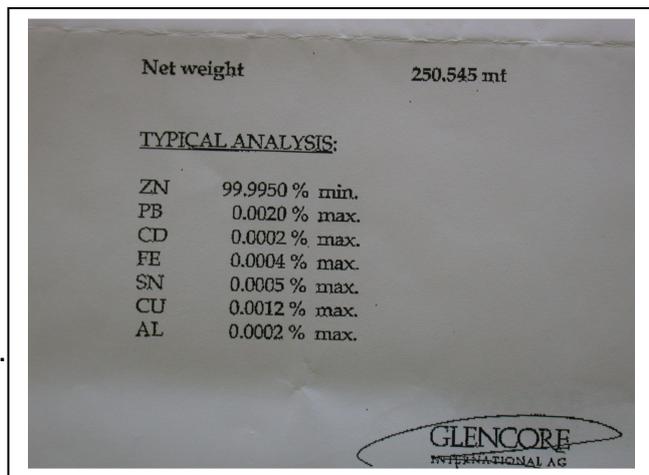
Beim Beizen von Eisenwerkstoffen in Mineralsäuren entsteht Wasserstoffgas. Dabei spielt es keine Rolle, ob es sich um HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> handelt. Der grösste Anteil dieses Gases entweicht in die Umgebung und tritt hin und wieder als Knallgas in Erscheinung. Der atomare Anteil dieses Gases diffundiert in den Stahl und lagert sich mit Vorliebe in sogenannten gestörten Korngrenzen ein. Er effüsiert zwar über die Faktoren Zeit und Temperatur. Sind die Beizzeiten aber > 40', ist die eingelagerte Menge Gas zu hoch, um vor dem Tauchprozess zu entweichen. Verschiedene Versuche bestätigten dies. Der Vollkommenheit wegen muss aber erwähnt werden, dass dabei nebst der Verweildauer auch das Verhältnis freie Säure zu Eisenchlorid sowie die Beizbadtemperatur einen grossen Einfluss ausüben.

### Zink in Rohform

Im Normalfall verzinkt jeder Betrieb nach den normativen Anforderungen von EN/ISO 1461. Leider nimmt man sich nicht überall die Mühe, auch die mitgeltenden Normen zur Kenntnis zu nehmen. Die Klassifizierung des Primärzink nach EN/ISO 1179 (V) reicht von Z 1 bis Z 5 und hat folgende Kodierung:

Z 1	weiss	99.995 %
Z 2	gelb	99.990 %
Z 3	grün	99.950 %
Z 4	blau	99.500 %
Z 5	schwarz	99.500 %

Damit die Anforderungen bezüglich Flüssigmetallkorrosion metallurgisch erfüllt werden können, muss zumindest Z 3 mit 99.950 % zum Einsatz gelangen. Bis hierher ist der Zinnanteil auf die erforderlichen 0.01 % Massenanteil garantiert. Bei Z 4 und Z 5 ist dies nicht mehr der Fall.



H.A.H 6208

### Zinkqualität der Badschmelze

Es sollte zum Wissen jedes Verzinkers gehören, dass die metallurgische Qualität des Kesselinhaltes immer schlechter ist als die Qualität des eingesetzten Zinkes. Mit dem Verzinkungsgut per se schleppt man jede Menge Verunreinigung ein. Beim Recyclingstahl wird es mehr sein, bei höher legierten Stählen ist es weniger. Mit einer guten Badpflege werden diese Verunreinigungen in Grenzen gehalten, dennoch wird die metallurgische Qualität bei Schöpfanalysen 0.3 bis 0.8 % schlechter sein, als die des eingesetzten Zinkes.

Bei Zinn und Cadmium gibt es erfahrungsgemäss eine kleinere Aufkumulierung als z.B. bei Kupfer. Eine kontinuierliche externe Analytik der Badschmelze (Schöpfanalysen) gewährleisten eine den normativen Anforderungen entsprechende metallurgische Qualität.

Elemente		"Zink"
		Massenanteil in g / 100g (%)
Na	Natrium	< 0.005
Mg	Magnesium	< 0.005
Al	Aluminium	< 0.005
Si	Silicium	< 0.005
Ti	Titan	< 0.005
V	Vanadium	< 0.005
Cr	Chrom	< 0.005
Mn	Mangan	< 0.005
Fe	Eisen	0.02
Co	Cobalt	< 0.005
Ni	Nickel	< 0.005
Cu	Kupfer	0.02
Zn	Zink	99.3
As	Arsen	< 0.005
Cd	Cadmium	< 0.005
Sn	Zinn	0.03
Sb	Antimon	< 0.005
Pb	Blei	0.7
Bi	Bismuth	< 0.005

< = kleiner als die Bestimmungsgrenze

H.A.H 6207

## Verzinken

Der Tauchprozess in der Flüssigmetallschmelze wird schon aus wirtschaftlichen Gründen möglichst kurz bei einer gleichbleibenden Temperatur gehalten. Die bestimmenden Faktoren dabei sind die Materialdicke – Wärmeleitfähigkeit – sowie die Geometrie des Verzinkungsgutes und eventuelle Hohlräume.

Die Eintauchgeschwindigkeit sowie der Eintauchwinkel richten sich weitgehend nach diesen Parametern und können vom Optimum abweichen. Nur bei kleineren Bädern besteht dadurch die Gefahr, dass das Verzinkungsgut bis in den Badsumpf gelangt und/oder dieser aufgewirbelt wird.

## Nachbearbeitung

Bei kritischen Stählen sowie bei bestimmten Bearbeitungstechniken kann ein Abschrecken im Wasserbad nach dem Verzinken zu einer zusätzlichen Versprödung führen und ist deshalb zu unterlassen.

## Zusammenfassung

Damit das Risiko einer flüssigmetallinduzierten Rissbildung gering gehalten wird, müssen wie aufgezeigt verschiedene Parameter im Einklang sein.

- Die Stahlqualität muss sich zum Feuerverzinken eignen<sup>5</sup>.
- Die Fertigungstechnik hat möglichst spannungsfrei zu erfolgen, in kritischen Fällen muss ein nachträgliches Tempern vorgenommen werden.
- Der Verzinkungsbetrieb beschränkt die Beizzeiten auf das absolute Minimum, bei optimaler chemischer Badführung und fährt spezielle Beizprozesse, welche ein effizientes diffundieren des diffundierten Wasserstoffes ermöglichen.
- Die Expositionszeit in der Zinkschmelze wird kurzmöglichst gehalten. Die flüssigmetallinduzierte Versprödung wird von Seiten der Metallurgie in erster Linie durch Zinn verursacht, danach kommt Bismut und am Schluss folgt Blei.
- Regelmässige und zuordenbare Analysen der chemischen und metallurgischen Bäder dokumentieren die Professionalität eines Betriebes.
- Je besser die Kommunikation und der Datenfluss zwischen den Beteiligten ist, vom Planer über den Stahlbauer, dem Stahlhändler und dem Verzinkungsbetrieb, desto kleiner ist die Gefahr von Unregelmässigkeiten.

Jahrzehntelange Erfahrung, sowie Prüfungen und Forschungen in Zusammenarbeit mit der EMPA lassen für uns den Schluss zu, dass es sich bei den in letzter Zeit aufgetretenen Störfällen infolge Sprödbruch in erster Linie um ein Problem einzelner

Zinkbadlegierungen, des erhöhten Anteils kritischer Legierungselemente sowie der Fertigungstechnik handelt.

Die Galvaswiss, als Marktleader mit ihren Betrieben in der Schweiz, garantiert ihren Kunden, dass alle vorgängig beschriebenen und vom Verzinkungsbetrieb beeinflussbaren Parameter im normativen, d.h. im optimalen Bereich liegen.

Die Vorbehandlungsbäder werden kontinuierlich analytisch überwacht, zusätzlich werden die Ergebnisse monatlich extern verifiziert.

Erfordern kritische Konstruktionen eine verlängerte Beizdauer, so erfolgt vor dem Verzinkungsprozess über den Faktor Zeit eine Effusion des Wasserstoffgases.

Die Galvaswissbetriebe verwenden ausschliesslich Zink in Rohform der Güteklassen Z 1 – Z 3. Mit regelmässigen Schöpfanalysen, extern ausgewertet, wird der Reinheitsgrad der Badschmelzen dokumentiert. Damit bestätigen wir auch die metallurgische Erfüllung der Trinkwassernorm EN/ISO 10240.

Die Galvaswiss verwendet keine Legierung, welche die Festigkeit des Stahls nachhaltig schädigt.

Bei einer Badgrösse von 16.5 x 2.2 x 4.0 m besteht auch praktisch keine Gefahr, beim Tauchvorgang mit dem Verzinkungsgut in den Badsumpf zu gelangen und diesen aufzuwirbeln.

Die Galvaswiss verwendet keine Abkühlbäder nach dem Verzinken, welche bei kritischen Stählen eine zusätzliche Versprödung bewirken könnten.

Ueber den Aussendienst sowie dem Verkauf sind wir stets bemüht, im Dialog den Kunden in allen Belangen optimal zu beraten. Bei vorhersehbaren Problemen nehmen wir mit dem Kunden Kontakt auf, um gemeinsam eine Lösung anzustreben.

Galvaswiss Oberflächentechnik  
Q + U Management

ppa Haslinger

Literatur:

- 1 ÖSTV Rundschreiben an alle Mitglieder. XI/2006
- 2 EMPA Bestimmung der relevanten Produktionsparameter zur rissfreien Herstellung von geschweissten und schmelztauchverzinkten Kastenprofilen. VII/2000 *Harzenmoser-Zgraggen-Roth*
- 3 EMPA Praktische Metallographie. V/2006 *Zgraggen-Trüllinger-Trzerbiatowski*
- 4 EMPA Einflussgrössen der Haftung von Zinkschichten auf laser-Geschnittenen Bauteilen. VII/2000 *Zrzerbiatowski-Zgraggen-Haslinger*
- 5 EN 10025 Warmgewalzte Erzeugnisse aus unlegierten Baustählen – technische Lieferbedingungen.