

# „Einfluss der Glühatmosfera auf die Grenzschichtausbildung von schmelztauchbeschichtetem Galvannealed-Feinblech“

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Dipl.-Wirt. Ing.**

**Robert Yanik**

aus Paderborn

**Berichter:** Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck  
Prof. Dr.-Ing. Andreas Kern

Tag der mündlichen Prüfung: 09. März 2016





**Berichte aus dem  
Institut für Eisenhüttenkunde**

**Robert Yanik**

---

**Einfluss der Glühatmosfera auf die  
Grenzschichtausbildung von schmelztauch-  
beschichtetem Galvannealed-Feinblech**

---

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. W. Bleck  
Prof. Dr.rer.nat. Dr.-Ing.e.h. W. Dahl  
Prof. Dr.-Ing. H.W. Gudenau  
Prof. Dr.-Ing. D. Senk

---

Band 3/2016

Shaker Verlag

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

Copyright Shaker Verlag 2016

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4514-7

ISSN 0943-4631

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Vorwort

Diese Dissertation wurde mir während meiner Tätigkeit als Projektleiter in den Forschungs- und Entwicklungsabteilungen der thyssenkrupp Steel Europe AG (tk SE) ermöglicht. In dieser Eigenschaft habe ich maßgeblich das Produkt ZF-galvannealed betreut, dessen nähere Betrachtung Gegenstand dieser Arbeit ist.

In diesem Zuge möchte ich mich ganz herzlich bei meinen mittelbaren und unmittelbaren Vorgesetzten bedanken, die mir den nötigen Freiraum für die Anfertigung dieser Arbeit gegeben haben, allen voran Herrn Friedhelm Macherey für seine Unterstützung als direkter Vorgesetzter, Herrn Dr. Thomas Heller und Herrn Prof. Dr. Hans Ferkel für den Rückhalt aus den oberen Managementebenen.

Die Übernahme eines nebenberuflichen Promotionsvorhabens außerhalb einer universitären Einrichtung ist nicht selbstverständlich, daher möchte ich mich ebenfalls ganz herzlich bei meinem betreuenden Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bleck, Leiter der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, bedanken. Sein persönliches Engagement und seine fachlichen Anregungen haben maßgeblich zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen. Mein besonderer Dank gilt zusätzlich Herrn Prof. Dr. Andreas Kern, Leiter des Qualitäts- und Forschungswesens aus dem Bereich Grobblech der thyssenkrupp Steel Europe AG, der im Rahmen dieser Arbeit das Zweitgutachten übernommen hat sowie Herrn Dr. Frank Friedel, der durch seine Fachexpertise maßgeblich am Erfolg dieser Arbeit beteiligt war.

Ebenfalls bedanke ich mich sehr herzlich für alle anderen mittelbaren und unmittelbaren Kollegen bei der thyssenkrupp Steel Europe AG, die mir durch Ihre unermüdliche Unterstützung eine wertvolle und unersetzliche Hilfe während dieser Phase waren, insbesondere mein direkter Kollege Herr Klaus Uran, der durch seine jahrelange Erfahrung auf diesem Gebiet mit wertvollen Tipps, Hinweisen und Anregungen ebenso signifikant zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat wie Herr Horst Berndsen von der metallografischen Seite.

Ein herzliches Dankeschön entsende ich ebenfalls an die Fachabteilungen der Forschungs- und Entwicklungsabteilungen bei tk SE, die durch die Bereitstellung der nötigen Laborressourcen einen essenziellen Erfolgsfaktor dieser Arbeit darstellen.

Als Impulsgeber und treibende Kraft im Rahmen dieser Dissertation nehmen die produzierenden Betriebe bei tk SE, insbesondere die ZF-fähigen Feuerbeschichtungsanlagen eine wesentliche Rolle ein. Die Erkenntnisse aus dieser Arbeit sind u. a. an diesen Anlagen entstanden, daher ebenfalls ein Dankeschön an die Verantwortlichen Personen in diese Richtung.

## Zusammenfassung

Die Beschichtung ZF-galvannealed genießt im Portfolio der Stahlproduzenten einen hohen Stellenwert, da diese Art des Überzuges gleich nach dem gewöhnlichen Reinzinküberzug (=Z-feuerverzinkt) eine der gängigsten metallischen Beschichtungen darstellt, die im kontinuierlichen Schmelztauchveredelungsprozess auf Stahlband appliziert werden. Diese Beschichtung findet nicht nur Verwendung bei industriellen Anwendungen, sondern hat insbesondere auch Zugang zu hochwertigen Automobilblechen, speziell bei asiatischen OEM's (=Original Equipment Manufacturer als Synonym für Autohersteller). So beziehen nahezu sämtliche japanischen Autokunden diesen Überzug und wissen seine Qualitäten und Eigenschaften zu schätzen.

Mit den Vorteilen im Vergleich zu einer gewöhnlichen Z-Beschichtung wie bessere Lackierbarkeit aufgrund der rauen, kristallinen Oberfläche, der besseren Punktschweißneigung und damit einhergehend der höheren Elektrodenstandzeiten aufgrund des Eisengehalts in der Schicht sowie der höheren Schichthärte und Resistenz gegen Steinschläge, ist auch ein entscheidender Nachteil zu nennen, Zinkabrieb.

Aufgrund des spröden Charakters der im ZF-Überzug enthaltenen intermetallischen Phasen im direkten Vergleich zur Reinzinkbeschichtung ist dieser weitaus weniger duktil als die zuletzt genannte und kann sich im nachfolgenden Umformprozess in den Presswerken der Industriekunden und Automobilisten durch sog. Powdering oder Flaking (=beide Begriffe stellen unterschiedliche Formen von Zinkabrieb durch Haftungsverlust dar, die im weiteren Verlauf näher erklärt werden) negativ auf die Qualität auswirken, sofern die Prozesstechnik nicht ausreichend beherrscht wird. Die Prozesstechnik ist jedoch nur so gut wie die theoretischen Grundlagen, die dieser zugrunde liegen und diese somit reflektieren. Letztere sollen im Rahmen dieser Arbeit näher erforscht werden, mit dem Ziel, durch die Schaffung eines fundierten Verständnisses für Mechanismen bei der intermetallischen FeZn-Phasenbildung einen signifikanten Beitrag zur Haftungsverbesserung bei ZF-Überzügen zu leisten. Hierbei wird der Fokus im Speziellen auf die Grenzfläche zwischen Substrat und Überzug gelegt sowie der oberflächennahe Bereich (=sog. Sub Surface) mit in die Betrachtungen einbezogen. Mit Hilfe eines Schmelztauchsimulators werden ZF-Feinbleche unter vorher definierten Laborbedingungen sowie festgelegten Parametervariationen erzeugt und diese metallografisch & metallkundlich untersucht sowie mechanisch geprüft, um das Haftungsvermögen der Schicht zu quantifizieren.

Der Schwerpunkt wird hierbei durch den Einfluss der Glühofenatmosphäre markiert, respektive des Taupunktes als Maß für die Feuchtigkeit im Glühofen auf die Grenzschichtmorphologie der ZF-Beschichtung, die wiederum die Haftungsmechanismen

beeinflusst. Für die Letzteren spielt das Diffusionsverhalten des Substrates/Überzuges als Funktion von Zeit und Temperatur eine wichtige Rolle. Die Haftungsmechanismen können jedoch nicht losgelöst von weiteren Faktoren betrachtet werden, die in der Literatur als wesentliche und entscheidende Parameter für den Diffusionsprozess identifiziert werden.

Die Kenntnis dieser Interdependenzen und Ihre Interaktion mit- und untereinander spielen für das Verständnis der Ausbildung von Mikrostrukturen auf der substratseitigen Grenzfläche bei ZF-Feinblechen eine wesentliche Rolle. Von entscheidender Relevanz für Art und Umfang der Ausbildung einer Mikrostruktur, d. h. die Belegung des flächenmäßigen Anteils auf der substratseitigen Grenzfläche sowie die geometrische Beschaffenheit dieser Mikrostruktur, ist in diesem Kontext die chemische Zusammensetzung des Stahls, insbesondere im Hinblick auf den Si-Gehalt, anzuführen. Letztere muss in Zusammenhang mit den atmosphärischen Glühbedingungen, speziell im Hinblick auf die Ofenfeuchtigkeit und die Verzinkungs- sowie Galvannealingbedingungen, betrachtet werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Laborversuche wurden daher im Schmelztauchsimulator Stahlsorten mit unterschiedlichen Siliziumgehalten eingesetzt. Weiterhin wurde der Taupunkt der reduzierenden  $\text{HN}_x$ -Glühofenatmosphäre, der Bad-Aluminiumgehalt in der Zinkschmelze sowie die Galvannealingleistung variiert und somit die Entstehungsmechanismen dieser bemerkenswerten Mikrostruktur, im Folgenden auch Verzahnung genannt, näher beleuchtet. Hierbei wurde eine Abhängigkeit zwischen dem Si-Gehalt im Stahlsubstrat sowie dem Taupunkt der Glühofenatmosphäre und der Galvannealingleistung festgestellt. Durch ein spezielles Legierungskonzept mit einem gewissen Anteil an Silizium sowie das gezielte Ansteuern einer trockenen Glühofenatmosphäre wird die Bildung einer Mikrostruktur auf der substratseitigen Grenzfläche begünstigt. Diese Erkenntnis hat praktische Relevanz für die Abläufe im Presswerk und geht einher mit niedrigeren Werkzeugstandzeiten, verringerte Nacharbeiten am Bauteil durch Reinigung bzw. Abschleif sowie einer verbesserten Pressteilqualität durch einen geringeren Anteil eingedrückter FeZn-Partikel.

## Abstract

The present work was conducted as a doctoral thesis at thyssenkrupp Steel Europe in cooperation with RWTH Aachen University and deals with hot dip galvanized (=GA) coatings respectively investigates more in detail the phase reaction between steel substrates of different alloying compositions and the zinc layer. The focus of the whole activity is put on the interface area right between the substrate and the coating. It is thought that the morphology of this interface area on the steel substrate site after galvannealing treatment has a significant influence on the coating adhesion in terms of adhesive and cohesive strength when a steel sheet is exposed to strain, bending and shear tension during the forming process. The main assignment was to elucidate the correlation between the composition of the annealing furnace gas atmosphere with respect to the amount of humidity in the furnace which is indicated by the dew point and the regularly under certain conditions periodically appearing ledge structures on the steel substrate. These structures are becoming apparent when the GA-coating is removed by inhibited hydrochloric acid revealing the bare steel substrate surface. Prior to this, various experimental trials have been conducted using a hot dip galvanizing simulator (Rhesca simulator) under predefined laboratory conditions. During the initial trial activities there were various variants in total produced and investigated using different analysis methods. These mentioned variants are a result of the combination of four different steel grades with ascending silicon contents using Ti-stabilized IF-steels. Additionally a highly alloyed high strength steel variant was also used characterized by a high share of alloying elements consisting of C, Si and Mn. The samples have been provided from running production using full hard cold rolled material. After getting cut to size they were used in the hot dip galvanizing Rhesca simulator approaching different dew points in the annealing furnace atmosphere of the annealing chamber but also different bath aluminum contents using three different heats with ascending aluminum contents. Each variant was covered with 5 particular hot dipped samples containing the final condition galvannealed but also one sample in the intermediate condition as galvanized (as dipped) in order to reflect the transitory stage. Additionally electro galvanized steel sheets have also been exposed to a GA treatment by approaching different alloying degrees in order to investigate the influence of a missing aluminum bearing interface layer on the development of ledge structures. Pre trials have been conducted before producing the final samples in order to investigate the correct setup values for the Rhesca simulator and to approach the required coating mass and alloying degree.

As a result it was found that especially for the low Si steel grade there's a strong correlation between the dew point in the annealing furnace atmosphere and the magnitude and shape of

the ledge structures on the interface area at the steel substrate leading to a superior coating adhesion as found in previous studies [1]. These ledge structures are a complicate result of different growth behavior during the FeZn-Phase reaction and are promoted by a retarded diffusion process leading to small concave and convex portions in the interface area of the steel substrate, i.e. there's locally more iron consumed by the FeZn-phase reaction process. Previous studies have clarified that the magnitude and orientation (epitaxial growth) of these ledge structures strongly depend on the grain texture orientation of the steel substrate underneath whereat certain substrate crystal orientations under certain circumstances retard the reaction and thus also promote the development of ledge structures [2] [3]. The present work also reveals other mechanisms and especially the role of oxygen affine elements like silicon with respect to ledge structures development improving coating adhesion of GA-coatings.

The main focus is put on the development mechanism of these remarkable ledge structures.

---

## Inhaltsverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| Vorwort.....  | III |
| Zusammenfassung.....  | V   |
| Abstract.....   | VII |
| Inhaltsverzeichnis.....   | IX  |
| 1 Einleitung.....   | 1   |
| 2 Stand der Technik.....  | 4   |
| 2.1 Kontinuierlicher Feuerbeschichtungsprozess mit Galvannealingbehandlung..... | 4   |
| 2.1.1 Glühofen und atmosphärische Bedingungen.....                              | 8   |
| 2.1.1.1 Rekristallisation.....  | 9   |
| 2.1.1.2 Glühgas-Metall-Reaktionen.....  | 15  |
| 2.1.2 Zinkbadmetallurgie.....   | 27  |
| 2.1.3 Galvannealingprozess.....   | 37  |
| 2.2 Produkteigenschaften von ZF-Beschichtungen.....                             | 55  |
| 2.2.1 Schichthaftung und Prüfmöglichkeiten.....                                 | 55  |
| 2.2.2 Verzahnung und ihr Einfluss auf Haftung.....                              | 62  |
| 2.3 Physikalische Grundlagen für ZF-Beschichtungen.....                         | 75  |
| 2.3.1 Diffusionsvorgänge.....   | 76  |
| 2.3.1.1 Grundlagen der Diffusion.....   | 76  |
| 2.3.1.2 Wachstumskinetik intermetallischer FeZn-Phasen.....                     | 84  |
| 2.3.2 Kristallographie.....   | 88  |
| 2.3.2.1 Kristallographische Grundlagen intermetallischer FeZn-Phasen.....       | 88  |
| 2.3.2.2 Epitaxie bei intermetallischen FeZn-Phasen.....                         | 93  |
| 3 Motivation und Zielsetzung.....   | 107 |
| 4 Experimentelle Methoden.....  | 109 |
| 4.1 Probenmaterial.....   | 109 |
| 4.2 Versuchsvarianten und -durchführung.....                                    | 112 |
| 4.3 Analytische Untersuchungsmethoden und -verfahren.....                       | 122 |
| 4.3.1 Nasschemische Verfahren.....  | 124 |
| 4.3.2 Sonstige Verfahren - Rauheit und magnetinduktive Schichtdickenmessung..   | 126 |
| 4.3.3 Metallografische und metallkundliche Analyseverfahren.....                | 129 |
| 4.3.3.1 Lichtmikroskopie.....   | 129 |
| 4.3.3.2 Rasterelektronenmikroskopie.....  | 131 |
| 4.3.3.3 Fokussierter Ionenstrahl (Focused Ion Beam, FIB).....                   | 135 |
| 4.3.3.4 Transmissionselektronenmikroskop (TEM).....                             | 137 |

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| 4.3.3.5   | Röntgendiffraktometrie (XRD).....   | 138 |
| 4.3.4     | Mechanische Haftungsprüfung.....  | 141 |
| 4.3.5     | Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES).....                                    | 144 |
| 5         | Ergebnisse.....   | 146 |
| 5.1       | Untersuchungsergebnisse Zustand KB-geglüht.....                               | 148 |
| 5.1.1     | Glimmentladungsspektroskopie.....   | 148 |
| 5.1.2     | Rasterelektronenmikroskopie.....  | 151 |
| 5.1.3     | Texturanalyse.....  | 153 |
| 5.2       | Untersuchungsergebnisse Zustand Z-feuerverzinkt.....                          | 155 |
| 5.2.1     | Schichtaufbau im Querschliff.....   | 155 |
| 5.2.2     | FIB/TEM-Untersuchung der Grenzfläche.....                                     | 158 |
| 5.3       | Untersuchungsergebnisse Zustand ZF-galvannealed.....                          | 162 |
| 5.3.1     | Versuchsvariante konstante Galvannealingleistung und variabler Taupunkt.....  | 162 |
| 5.3.1.1   | Nasschemische Schichtanalyse.....   | 162 |
| 5.3.1.2   | Schichtaufbau im Querschliff.....   | 165 |
| 5.3.1.3   | Porigkeit im Oberflächenschliff.....  | 170 |
| 5.3.1.4   | Taktile Rauheitsmessung.....  | 171 |
| 5.3.1.5   | Oberflächennahe Kornlage im Oberflächenschliff.....                           | 173 |
| 5.3.1.6   | Verzahnung im Oberflächenschliff.....   | 175 |
| 5.3.1.7   | Verzahnung im 3°-Schrägschliff.....   | 182 |
| 5.3.1.8   | Mechanische Haftungsprüfung.....  | 184 |
| 5.3.1.9   | FIB/TEM-Untersuchung der Grenzfläche.....                                     | 187 |
| 5.3.2     | Versuchsvariante konstanter Taupunkt und variable Galvannealingleistung.....  | 190 |
| 5.3.2.1   | Feuerverzinkte ZF-Proben.....   | 191 |
| 5.3.2.1.1 | Kristallstruktur im Oberflächenschliff.....                                   | 191 |
| 5.3.2.1.2 | Querschliff- und Verzahnungsuntersuchung.....                                 | 193 |
| 5.3.2.2   | Elektrolytisch verzinkte ZF-Proben.....                                       | 200 |
| 5.3.2.2.1 | XRD-Analyse.....  | 200 |
| 5.3.2.2.2 | Querschliff- und Verzahnungsuntersuchung.....                                 | 202 |
| 6         | Diskussion.....   | 209 |
| 6.1       | Konditionierung der geglühten Kaltbandoberfläche durch externe Oxidation..... | 210 |
| 6.2       | Metallphysikalische Vorgänge bei der FeZn-Legierungsschichtreaktion.....      | 211 |
| 6.3       | Neues Gedankenmodell der Verzahnungsentstehung.....                           | 218 |
| 7         | Fazit und Ausblick.....   | 222 |
| 8         | Verzeichnisse.....  | 224 |
| 8.1       | Literaturverzeichnis.....   | 224 |
| 8.2       | Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....  | 229 |
| 8.3       | Abbildungsverzeichnis.....  | 235 |

9 Anhang.....241