



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy



Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

Entwicklung von Zn-Al-Mg-Legierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken von Warmband mittels CVGL[®]-Technologie

Dipl.-Ing. Alfred Hackl



Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Montanistischen Wissenschaften
an der Montanuniversität Leoben

Leoben, Mai 2010

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Hackl Alfred

Leoben, Mai 2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 2006 bis 2010 am Institut für Nichteisenmetallurgie verfasst.

Besonderer Dank gilt dem Leiter des Institutes für Nichteisenmetallurgie Herrn Ao. Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Helmut Antrekowitsch.

Gleichzeitig danke ich Herrn Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Gregor Mori für seine Hilfestellungen und Begutachtung der Arbeit.

Allen Mitarbeitern des Intitutes für Nichteisenmetallurgie danke ich herzlich für ihre Unterstützung während der letzten Jahre.

Zu großem Dank bin ich der Firma Wuppermann, insbesondere Herrn Dr.-Ing. Peter Jongenburger verpflichtet. Ebenso möchte ich hier Herrn Dipl.-Ing. Rolf Brisberger und Herrn Harald Vasold für ihre Unterstützung und Hilfe hervorheben.

Weiters möchte ich meiner Verlobten Alexandra ein herzliches Dankeschön aussprechen, die immer auf meiner Seite stand und auf deren Unterstützung ich mich stets verlassen konnte.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von Zn-Al-Mg-Legierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken von Warmband. Industriepartner war in diesem Projekt die Firma Wuppermann in Judenburg, ein Warmbandveredler für Produkte im Baubereich. Zu Beginn des praktischen Teils erfolgt eine Beschreibung der Herstellung unterschiedlicher Zn-Al-Mg-Beschichtungen mittels des CVGL[®]-Verfahrens. Mit dieser Technologie konnte eine hohe Flexibilität hinsichtlich der Legierungsvariation erreicht werden. Ein weiterer Bereich beschäftigt sich mit der Gefügecharakterisierung der unterschiedlichen Überzüge mit Rasterelektronenmikroskop und Mikrosonde. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der verschiedenen Zn-Al-Mg-Überzüge. Es erfolgte eine Quantifizierung der Schutzwirkung mittels Salzsprühtest und Stromdichte-Potenzialmessungen. Weiters wurde die Auswirkung des korrosiven Angriffs auf das Gefüge untersucht. Um die Korrosionsbeständigkeit im landwirtschaftlichen Bereich ebenfalls zu bestimmen, fand ein neuartiger Korrosionstest statt. Im Rahmen dieser Untersuchungen zeigte sich, dass die Korrosionsbeständigkeit entscheidend vom Magnesiumgehalt beeinflusst wird. Hierbei konnte eine Vervielfachung der Lebensdauer im Salzsprühtest nachgewiesen werden. Darüber hinaus kam es zur Überprüfung der Weiterverarbeitbarkeit des Zn-Al-Mg-beschichteten Materials. Dazu erfolgten Punktschweißversuche, Abriebtest und eine Bestimmung der Reibungskoeffizienten mittels Streifenziehversuch. In diesem Zusammenhang konnte auch die Eignung der Weiterverarbeitbarkeit direkt in firmeninternen Prozessen getestet.

Abstract

This doctoral thesis deals with the development of Zn-Al-Mg-alloys for continuous hot dip galvanizing of hot rolled steel strip. The project partner was the company Wuppermann in Judenburg, Austria, a galvanizer of hot rolled steel strip for applications in the building industry. The first part of this work gives a detailed description of the production of different Zn-Al-Mg-coatings using the CVGL[®]-process, whereby a high flexibility concerning the usage of different alloys was reached. Another focus lies on the characterization of microstructures of different coatings by means of the secondary electron microscope and microprobe. The main focus, however, was the investigation of the corrosion resistance of the Zn-Al-Mg-coatings. A quantification of the protective effects was carried out by salt spray test and potentiodynamic measurements. Furthermore, the influences of the corrosive attack on the microstructure were studied. To attain knowledge about the corrosion protection in agricultural areas, a new corrosion test was implemented. In the context of these investigations, the determining effect of the magnesium content on the corrosion resistance could be shown. Concerning this, a multiplication of the durability in the salt spray test could be demonstrated. Another work package of the thesis is the verification of the processability of Zn-Al-Mg-coated materials. For that purpose welding tests, attrition tests and the determination of friction coefficients were performed. Additionally, the applicability of the processability in in-house facility was proven.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	STATISTISCHE DATEN ZUM THEMA KORROSIONSSCHUTZ MIT ZINK.....	3
3.	VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN VERZINKUNG	5
3.1	Elektrolytische Verzinkung	5
3.2	Kontinuierliche Feuerverzinkung	7
3.2.1	Konventionelles Bandverzinkungsverfahren	7
3.2.2	CVGL [®] -Verfahren	11
4.	GEBRÄUHLICHE ZINKLEGIERUNGEN BEIM KONTINUIERLICHEN FEUERVERZINKEN.....	14
5.	SCHICHTAUFBAU	16
5.1	Schichtaufbau von konventionellen Reinzinküberzügen	16
5.2	Schichtaufbau von Zn-Al-Mg-Legierungen	17
6.	WIRKUNG VON AL UND MG	19
6.1	Aluminium.....	19
6.1.1	Al-Verteilung in der Zinkschicht.....	21
6.2	Magnesium	21
7.	KORROSION	24
7.1	Korrosion von verzinktem Stahl.....	24
7.2	Korrosionsprodukte	27
7.2.1	Korrosionsprodukte von Reinzink.....	27
7.2.2	Korrosionsprodukte von Zn-Al-Mg-Schichten.....	28
8.	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	31
8.1	Herstellung der Zn-Al-Mg-Überzüge mittels CVGL [®] -Technologie.....	32
8.1.1	Versuchsaufbau I	32
8.1.2	Versuchsaufbau II	33
8.2	Verwendete Zn-Al-Mg-Legierungen	37
8.2.1	Nomenklatur der Überzüge	37
8.2.2	Versuchsablauf.....	37
8.2.3	Analyse der Legierungen	38
8.2.4	Dichten und Schmelzintervalle der Legierungen.....	40
8.3	Charakterisierung des Schichtaufbaus.....	42
8.4	Korrosionsbeständigkeit der Zn-Al-Mg-Überzüge	53
8.4.1	Salzsprühtest.....	53
8.4.1.1	Testparameter und Durchführung	54
8.4.1.2	Ergebnisse des Salzsprühtests	54

8.4.2	Untersuchung der Korrosionsprodukte.....	56
8.4.2.1	Analyse der Korrosionsprodukte	59
8.4.3	Stromdichte-Potenzialmessungen (i-U-Messungen).....	63
8.4.3.1	Beschreibung der Messung.....	63
8.4.3.2	Ableitung der Korrosionsgeschwindigkeit aus der i-U-Kurve.....	65
8.4.3.3	Auswertung der i-U-Kurven	67
8.4.4	Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit in Schweineexkrementen	71
8.4.4.1	Charakterisierung der Korrosionsprodukte.....	72
8.4.4.2	Einfluß der Zusammensetzung der Zn-Al-Mg-Überzüge auf die Standzeit im SU-Test.....	85
8.4.5	Die Rolle von $MgZn_2$ beim Korrosionsangriff.....	90
8.4.5.1	Untersuchungsablauf	91
8.4.5.2	Untersuchungen am Überzugstyp 2/2	91
8.4.5.3	Untersuchungen am Überzugstyp 5/5	93
8.4.6	Zusammenfassung der Korrosionsergebnisse	97
8.5	Weiterverarbeitbarkeit	99
8.5.1	Schweißbarkeit der ZM-Überzüge.....	99
8.5.1.1	Arbeitsvorgang und Versuchsparameter	99
8.5.1.2	Auswertung	101
8.5.2	Bestimmung der Reibungskoeffizienten mittels Streifenziehversuch	102
8.5.3	Bestimmung des Abriebverhaltens mittels Ziehsickenversuch.....	104
8.5.4	Überprüfung der Weiterverarbeitbarkeit in Produktionsprozessen.....	107
8.5.4.1	Umformverhalten und Haftung der Schichten	107
8.5.4.2	Profilierung	107
8.5.4.3	Nachwalzen	108
8.5.4.4	Herstellung von Rohren.....	109
8.5.5	Diskussion der Weiterverarbeitbarkeitsuntersuchungen	109
9.	ZUSAMMENFASSUNG	110
10.	AUSBLICK	113
11.	LITERATUR	114
12.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS VON A – Z	119
13.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	120
14.	TABELLENVERZEICHNIS	124
15.	ANHANG	125
15.1	Stromdichte-Potenzial-Kurven.....	126
15.2	Proben aus dem SU-Test.....	132

1. Einleitung

Dass für Korrosionsschutz gerade in unseren Zeiten eine enorme Relevanz besteht, zeigt die Tatsache, dass in einem Industrieland durch Korrosion jährlich ein Schaden von ca. 4 % des Brutto-Inlandproduktes entsteht. Dabei stellt das Rosten von Stahl den größten Anteil dar [1]. Der beinahe ununterbrochen starke Anstieg des Stahlkonsums verschärft die Situation zusätzlich.

Verzinken hat sich aus qualitativen und wirtschaftlichen Gründen als Korrosionsschutz für Stahl sehr bewährt. Es gibt unterschiedliche Verfahren um Stahl mit Zink zu beschichten, wobei das Feuerverzinken, das am häufigsten angewendete metallische Rostschutzverfahren darstellt [2]. Seit Jahrzehnten werden Anlagen und Überzugslegierungen weiterentwickelt und optimiert, um den Bedarf an hochwertigen Zinkschichten zu decken. Der Fokus liegt dabei sehr oft auf einer Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, aber auch andere Produkteigenschaften, wie Weiterverarbeitbarkeit, müssen erfüllt werden, wobei sich Produkte wie Galfan[®], Galvannealed[®] oder Galvalume[®] für spezifische Anwendungsgebiete etabliert haben. Der Standardzinküberzug mit ca. 0,2 % Aluminium ist aufgrund des breiten Anwendungsspektrums nach wie vor die dominierende Zinklegierung.

Vor allem im Blankeinsatz, das heißt ohne zusätzliche Lackierung (wie im Baubereich üblich), wird höherer Korrosionsschutz großteils durch größere Schichtdicken gewährleistet. Eine Schichtdickenerhöhung ist allerdings aus technischen und weiterverarbeitungs-spezifischen Gründen begrenzt. Auch aus ökologischer und ökonomischer Sicht scheint eine solche Maßnahme nicht zielführend zu sein. Weitaus gewinnbringender und umweltschonender hingegen ist das Aufbringen von Legierungen, die einen erhöhten Korrosionsschutz bei dennoch gleich bleibender oder sogar geringerer Auflagenstärke mit sich bringen. Das Zulegieren von Aluminium und Magnesium stellt hier eine Lösung des Problems dar. Diese Elemente erhöhen bei gleicher Schichtstärke die Korrosionsbeständigkeit erheblich [3]. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgen daher umfangreiche Untersuchungen unterschiedlicher Legierungskonzepte mittels CVGL[®]-Technologie.

Diese Arbeit ist in Kooperation mit der Firma Wuppermann Engineering in Judenburg entstanden. Die Firma Wuppermann betreibt in Judenburg eine kontinuierliche Feuerverzinkung von ausschließlich Warmband. Die beschichteten Bänder werden entweder firmenintern umgeformt oder direkt an den Kunden verkauft. Abnehmer der Produkte sind Kunden aus der Baubranche, die diese Bänder, Profile oder Rohre blank, das heißt ohne Lackierung, einsetzen.

Bislang wurde die Standardzinklegierung mit ca. 0,2 % Aluminium für das Verzinken der Stahlbänder verwendet. Eine Auflagenstärke mit 1000 g/m² für gewisse Produktgruppen im Blankeinsatz stellt hier keine Seltenheit dar. Einer weiteren Erhöhung der Zinkschicht sind aber aus prozesstechnischen Gründen Grenzen gesetzt. Auch für die Weiterverarbeitung stellen höhere Schichtauflagen meist ein Problem dar, wobei vor allem die Schweiß- und die Umformbarkeit darunter leiden. Darüber hinaus sprechen ebenfalls wirtschaftliche Argumente gegen eine weitere Erhöhung der Schichtdicke.

Ziel dieser Arbeit ist es, verschiedene Zn-Al-Mg-Legierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken von Warmband mittels CVGL[®]-Technologie zu entwickeln. Diese Beschichtungen sollten auch mit geringen Auflagenstärken einen hohen Korrosionsschutz gewährleisten.

Um ein Verständnis für die Eigenschaften der Überzüge zu erlangen, ist eine Charakterisierung der Mikrostrukturen essentiell. Weiters soll die Korrosionsbeständigkeit der beschichteten Proben untersucht und der Einfluss der Legierungsgehalte bestimmt werden. Neben der Quantifizierung dieser sind die auftretenden korrosionstechnischen Mechanismen von Interesse. Die Beschichtungen sollten nicht nur einen erhöhten Korrosionsschutz bieten, sondern auch eine problemlose Weiterverarbeitbarkeit muss gegeben sein. Dafür sind Eigenschaften wie die Schweißbarkeit und Abriebbeständigkeit sowie die Eignung zur Weiterverarbeitbarkeit in firmeninternen Prozessen zu untersuchen.

2. Statistische Daten zum Thema Korrosionsschutz mit Zink

mit Zink

Im Jahr 2008 betrug die weltweite Zinkproduktion über 11 Millionen t [4-6]. Dabei wird ein großer Anteil aus sekundären Rohstoffen gewonnen. In Deutschland stammen beispielsweise heute über 30 % des gewonnenen Zinks aus Recyclingmaterial [7]. In Abbildung 1 ist der Zinkverbrauch den einzelnen Sparten zugeordnet.

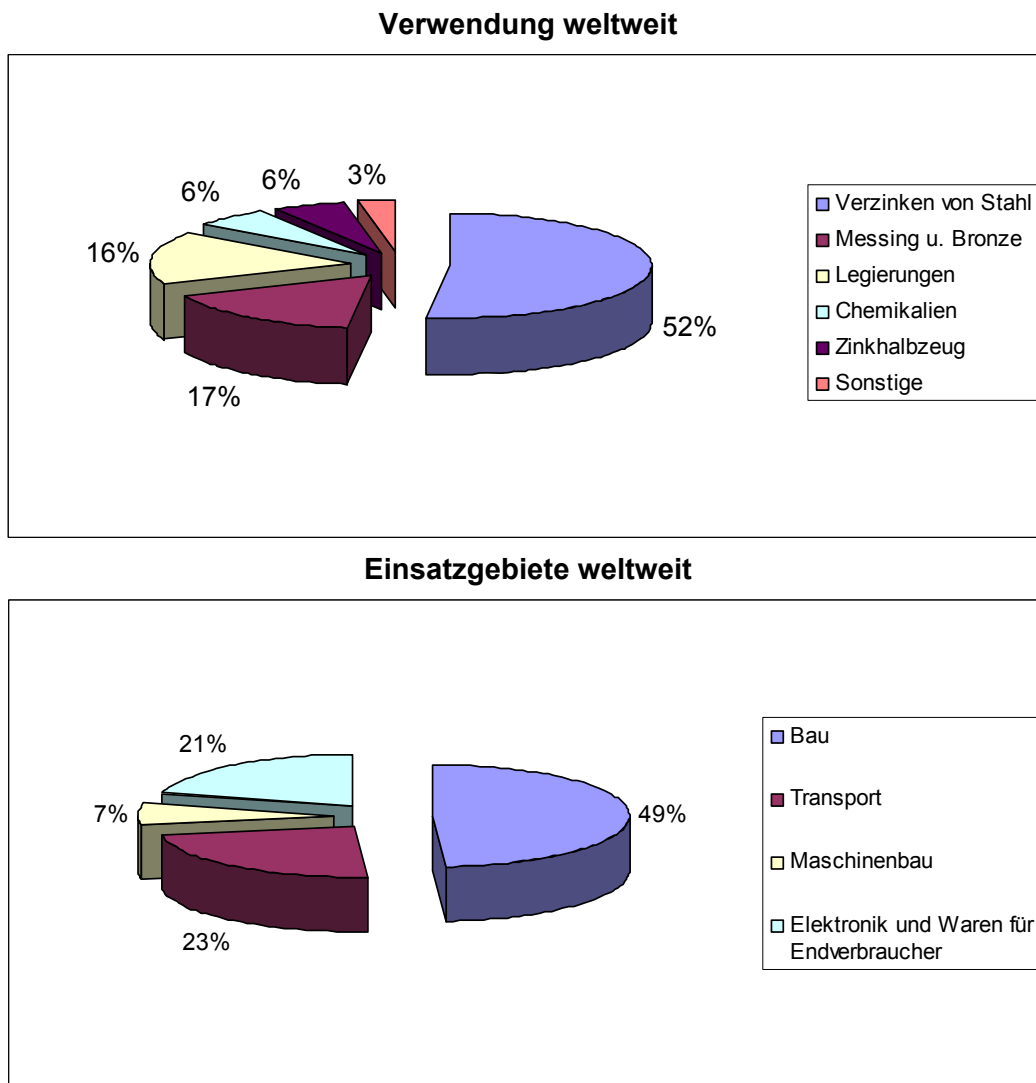


Abbildung 1: Weltweiter Zinkverbrauch aufgegliedert in Verwendungs- und Einsatzgebiete [8]

In etwa die Hälfte des Zinks wird als Korrosionsschutz für Stahl verwendet. Die Hauptanwendungsgebiete für Zink liegen dementsprechend im Bau- und Transportwesen.

In Abbildung 2 ist die weltweite Produktionsmenge an verzinktem Stahl von 1997 bis 2006 angeführt.

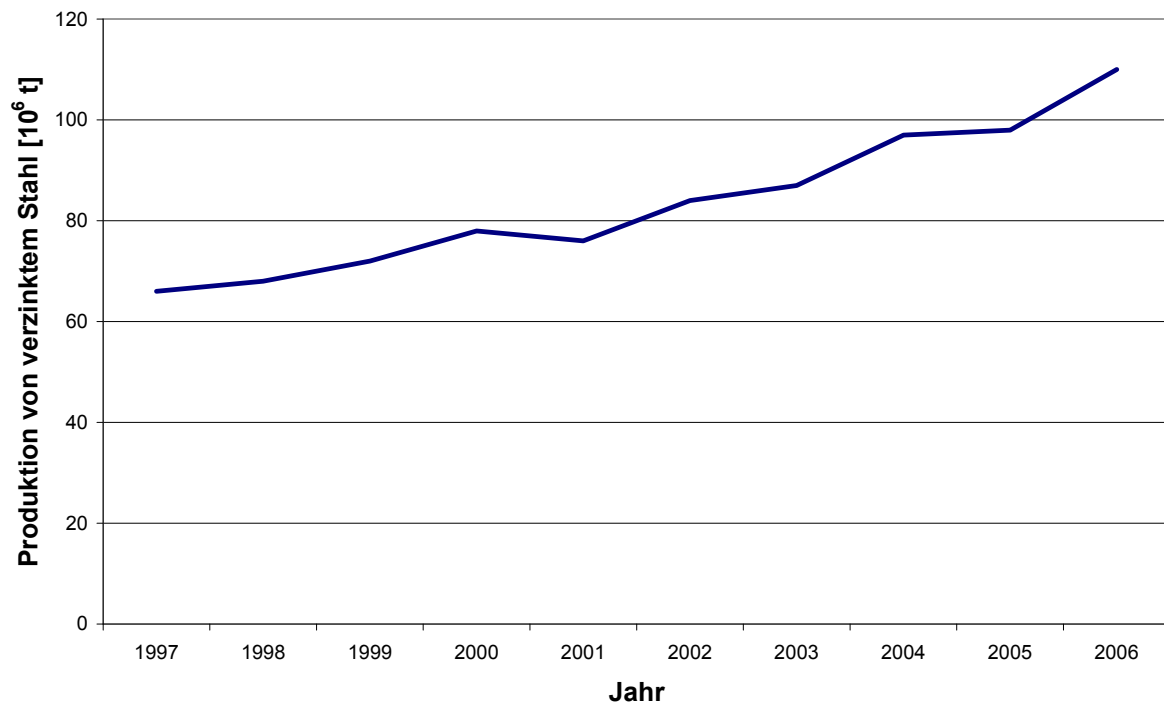


Abbildung 2: Weltweite Produktionsmenge von verzinktem Stahl [9]

In den letzten Jahren kam es zu einem starken Zuwachs im Bereich der Verzinkung [5]. Ein Grund für diesen starken Anstieg ist unter anderem die steigende Produktionsmenge in China [9]. Auch für die Zukunft ist eine Erhöhung für verzinkten Stahl aufgrund des stark steigenden Stahlverbrauchs zu erwarten.

3. Verfahren zur kontinuierlichen Verzinkung

Das Feuerverzinken ist mit Abstand die dominierende Verzinkungsmethode [5]. Gründe hierfür sind einerseits das besonders wirtschaftliche Verfahren, und andererseits die ständige anlagentechnische Weiterentwicklung. Der frühere Vorteil des elektrolytischen Verzinkens bestand in der Herstellung einer genauen und gleichmäßigen Schichtstärke. Durch ständige Optimierung der Anlagenteile im Bereich der Feuerverzinkung können nun ebenfalls Schichtstärken in engen Toleranzen auf Stahlbänder sehr wirtschaftlich aufgebracht werden. Das ist auch der Grund, warum bei Anwendungen in der Automobilindustrie das elektrolytische Verzinken immer mehr von der kontinuierlichen Feuerverzinkung verdrängt wird.

Im Folgenden ist die Verfahrensweise des elektroytischen und des kontinuierlichen Feuerverzinkens näher beschrieben.

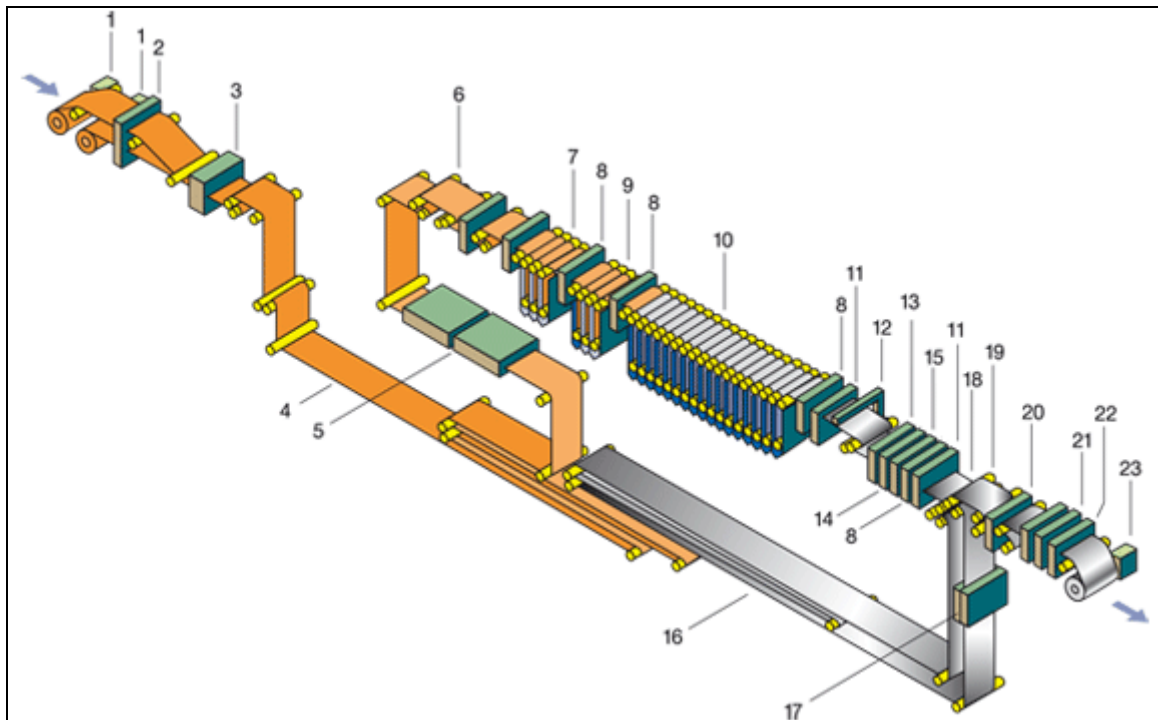
3.1 Elektrolytische Verzinkung

Das galvanische Verzinken ist ein sehr weit verbreitetes Verfahren. Nachfolgend sind einige Vorteile gegenüber anderen Verzinkungsverfahren angeführt [10].

- Einfaches Einstellen der Zinkschichtdicke
- Keine Bildung von spröden, intermetallischen Phasen an der Grenzschicht Eisen/Zink
- Keine Veränderung der Werkstücke durch Wärmeeinfluss
- Keine Reststoffe in Form von Hartzink oder Zinkasche
- Hygienischeres Arbeiten, da bei Raumtemperatur verzinkt wird und keine gesundheitsschädigende Dämpfe entstehen.
- Gleichmäßigere Überzüge aus reinem Zink
- Ständige Betriebsbereitschaft der Anlage (ohne Aufheizen zu müssen)

Anlagenaufbau

In Abbildung 3 ist schematisch der Ablauf einer kontinuierlichen elektrolytischen Verzinkungslinie dargestellt.



01.) Abhaspel	09.) Beize	17.) Inspektionsstand
02.) Schopfschere	10.) Elektrolytische Verzinkung mit 17 Zellen	18.) Oberflächeninspektionssystem
03.) Schweißmaschine	11.) Trockner	19.) Rauheitsmessung
04.) Einlaufspeicher	12.) Zinkschichtdickenmessung	20.) Besäumschere
05.) Bandvorreinigung	13.) Aktivierung	21.) Elektrostatische Ölmaschine
06.) Streckrichter	14.) Phosphatierung	22.) Ölaufgabenmessung
07.) Elektrolytische Reinigung	15.) Passivierung (chromfrei)	23.) Aufhaspel
08.) Spüle	16.) Auslaufspeicher	

Abbildung 3: Schema einer elektrolytischen Bandverzinkung [11]

Das Band wird abgehaspelt, die Enden geschnitten, geschweißt und es gelangt dann in den Speicher. Anschließend findet die mehrere Stufen umfassende Reinigung und Aktivierung der Stahloberfläche statt. Es folgt die Verzinkungssektion, in der eine 2,5 μm bis 10 μm starke Zinkschicht aufgebracht wird. Hier läuft das Band durch eine Reihe von Verzinkungszellen, wobei vertikale, horizontale und radiale Geometrien Anwendung finden können. Zur Herstellung des Elektrolyten wird hochreines Elektrolytzink mit 99,995 %, meist in Form von Granalien, in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst [10]. Das verzinkte Band wird danach gespült, um den anhaftenden Elektrolyten zu entfernen. Die folgende Nachbehandlung kann z.B. eine Phosphatierung oder das Aufbringen einer Anti-Fingerprint-Beschichtung umfassen. Nach dem Trockner gelangt das Band in den Auslaufteil, wo das Band wieder geschnitten und aufgehaspelt wird [10]. Nachfolgend sind einige Daten zur elektrolytischen Verzinkung angeführt [10]:

- Stromdichten:	sulfatische Elektrolyte	10.000 bis 15.000 A/m ²
	chloridische Elektrolyte	bis zu 22.000 A/m ²
- Stromausbeute	reine Zinkschichten	97 - 98 %
	Zinklegierungsschichten	90 - 95 %

3.2 Kontinuierliche Feuerverzinkung

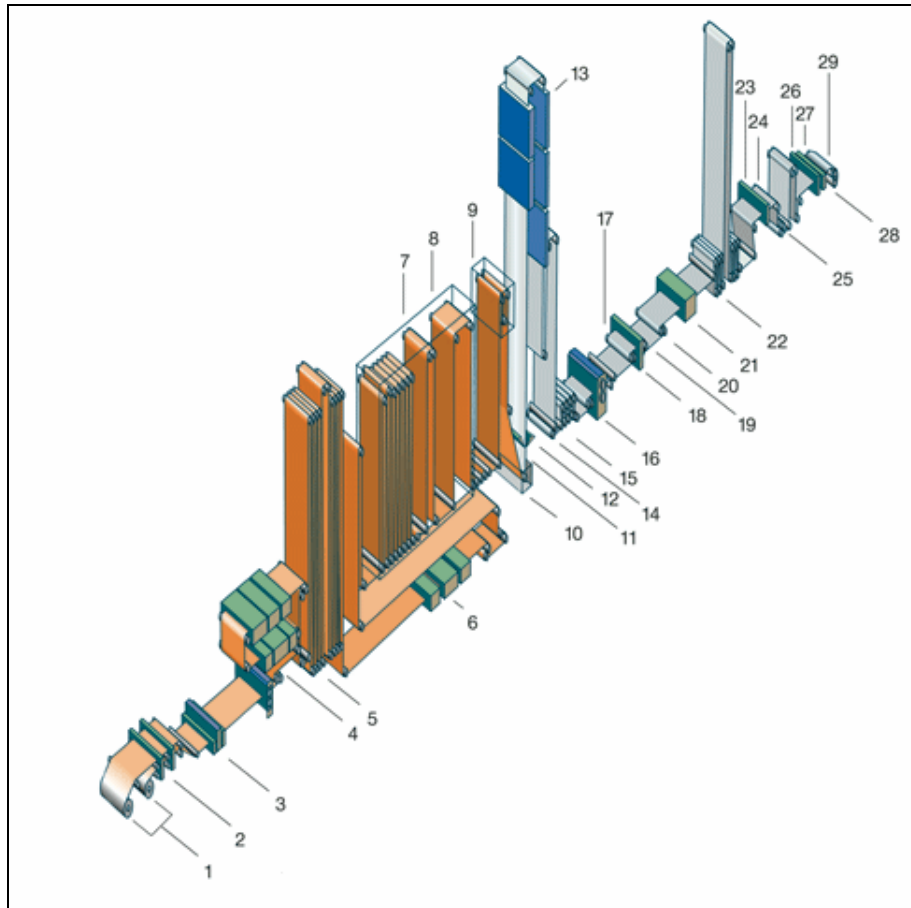
Feuerverzinken bedeutet sehr vereinfacht ausgedrückt, Stahl nach geeigneter Reinigung und Vorbehandlung in ein Zinkbad mit ca. 450 °C zu führen, sodass die Oberfläche mit Zink überzogen ist.

Die zwei wesentlichen Verfahren beim Feuerverzinken sind hier das diskontinuierliche Stückverzinken und das kontinuierlichen Bandverzinken. Zusätzlich ist noch das Rohrverzinken (diskontinuierlich) und das Drahtverzinken (kontinuierlich) anzuführen.

Die Forschungstätigkeiten im Rahmen dieser Dissertation behandeln das kontinuierliche Bandverzinken, weswegen bei der Anlagenbeschreibung auf diese Verzinkungssparte näher eingegangen wird.

3.2.1 Konventionelles Bandverzinkungsverfahren

Prinzipiell gibt es hier zwei Verfahrensvarianten: die Cook-Norteman Verzinkungslinie und den Verfahrensweg nach Sendzimir. Die Cook-Norteman-Linie ist ähnlich dem Stückverzinken. Die zusammengeschweißten Coils durchlaufen nach einer Reinigung (alkalische Bäder und Säurebäder) eine Flussmittelbehandlung, um Oxidation zu verhindern. Dieser Prozesstyp läuft „kalt“, das heißt ohne zwischengeschaltetem Glühofen. Viele Bandtypen müssen deshalb vor dem Einbringen in die Verzinkungslinie geglüht werden [12]. Der Sendzimir-Verzinkungsprozess ist die am weitesten verbreitete Technologie. Das Grundkonzept für diesen Aufbau ist bereits Anfang der 30er Jahre von Thadaeus Sendzimir entwickelt und in Westeuropa erstmals 1936/37 beim Bau der Feuerverzinkungsanlage realisiert worden [13]. In Abbildung 4 ist das Schema einer kontinuierlichen Bandverzinkung dargestellt.



01.) Abhaspel 1+2	10.) Zinktiegel	20.) Oberflächeninspektionssystem
02.) Banddickenmessung	11.) Düsenabstreifer	21.) Chemische Nachbehandlung
03.) Schweißmaschine	12.) Zinkschichtdickenregelung	22.) Auslaufspeicher
04.) Bandreinigung (alkalisch/ elektrolytisch)	13.) Bandkühlung	23.) Doppelkopf-Besäumschere
05.) Einlaufspeicher	14.) Schichtdickenmessung	24.) Bandbreitenmessung
06.) Beizstation	15.) Zwischenspeicher	25.) Bandinspektion beidseitig (vertikal/horizontal)
07.) Redundante Glühtemperatur- messung	16.) Dressiergerüst	26.) Elektrostatische Ölmaschine
08.) Glühofen	17.) Rauheitsmessung	27.) Ölaufagenmessung
09.) Induktionsofen	18.) Streckrichter	28.) Rotierende Schere
	19.) Zerstörungsfreie Messung (technische Eigenschaften)	29.) Aufhaspel

Abbildung 4: Schema einer kontinuierlichen Feuerverzinkung von Bändern [14]

Damit der gesamte Ablauf mit einem „endlosen“ Band erfolgen kann, ist es notwendig, die einzelnen Bänder vor dem Einlaufspeicher zusammenschweißen, der unterschiedlich ausgeführt sein kann. Üblich ist hier die vertikale, horizontale und spiralförmige Anordnung.

Das Band gelangt zunächst in die Reinigung, welche aus zahlreichen, hintereinander geschalteten Stufen besteht und eine chemische, elektrolytische und mechanische Reinigung umfasst. Hierbei ist eine gründliche Verfahrensweise Voraussetzung für das erfolgreiche und vollständige Haften der Zinkschicht am Stahlsubstrat. Verunreinigungen

(Fette, Öle) und Oxide an der Oberfläche haben später beim Verzinkungsprozess weitreichende Folgen und führen zum Ausschuss des Bandes.

Nach der Bandreinigung gelangt das Band in einen Glüh- bzw. Aufwärmofen mit reduzierender H_2/N_2 -Atmosphäre. Hier kommen verschiedene Arten von Öfen zum Einsatz: vertikale, horizontale und „L“-förmige Bauweisen [15]. Die gewählte Ofentemperatur ist unter anderem vom Bandtyp abhängig. Bei dieser Arbeit kam es, wie beschrieben, ausschließlich zur Verzinkung von Warmband (unlegierter Baustahl). Im Folgenden wird kurz auf die Unterschiede in der Ofenfahrweise zwischen Warm- und Kaltband eingegangen.

Bei Warmbändern dient der Ofen zum Aufwärmen des Stahlbandes und um gegebenenfalls die restlichen organischen Verunreinigungen sowie Oxide auf der Oberfläche in der Ofenatmosphäre zu reduzieren. Das Band wird dadurch für das Verzinken „aktiviert“.

Bei Kaltbändern hingegen hat der Ofen nicht nur die Funktion des Vorwärmens, sondern es erfolgt eine rekristallisierende Glühung. Dazu ist eine Temperatur von über 700 °C notwendig, wobei bei Warmbändern mit einer Ofentemperatur von ca. 550 °C gearbeitet wird.

Komplizierter ist die Verzinkung wenn im Stahlsubstrat Legierungsbestandteile wie Si, Mn und Al enthalten sind (z.B. bei Multiphasenstähle), denn bei einer Arbeitstemperatur von $700 - 850\text{ °C}$ werden die Eisenoxide zwar reduziert, aber die Oxide dieser Legierungsbestandteile nicht. Diese Elemente diffundieren bei den vorliegenden Temperaturen sehr schnell an die Oberfläche und binden den wenigen Sauerstoff, der in der Ofenatmosphäre vorhanden ist, an sich. Oxide, welche die Haftung der Zinkschicht reduzieren bzw. unmöglich machen, sind die Folge.

Eine Lösung besteht hier in der Voroxidation des Stahlbandes. Vereinfacht ausgedrückt wird das Band gezielt voroxidiert, damit sich eine FeO-Schicht bildet. Diese wird dann im Ofen wieder reduziert und so die Oxidation der Legierungsbestandteile verhindert. Dabei ist es wichtig, die richtige Stärke der FeO-Schicht zu erzeugen, damit diese nicht zu früh oder zu spät reduziert wird.

Nach Verlassen des Ofens gelangt das Stahlband über einen Kanal (auch Tauchrüssel genannt), der einem Schutz vor der Atmosphäre darstellt, in den Zinktiegel. Dort befindet sich die Zinkschmelze mit einer Temperatur von ca. 450 °C . In Abbildung 5 ist schematisch die Verzinkungseinrichtung dargestellt.

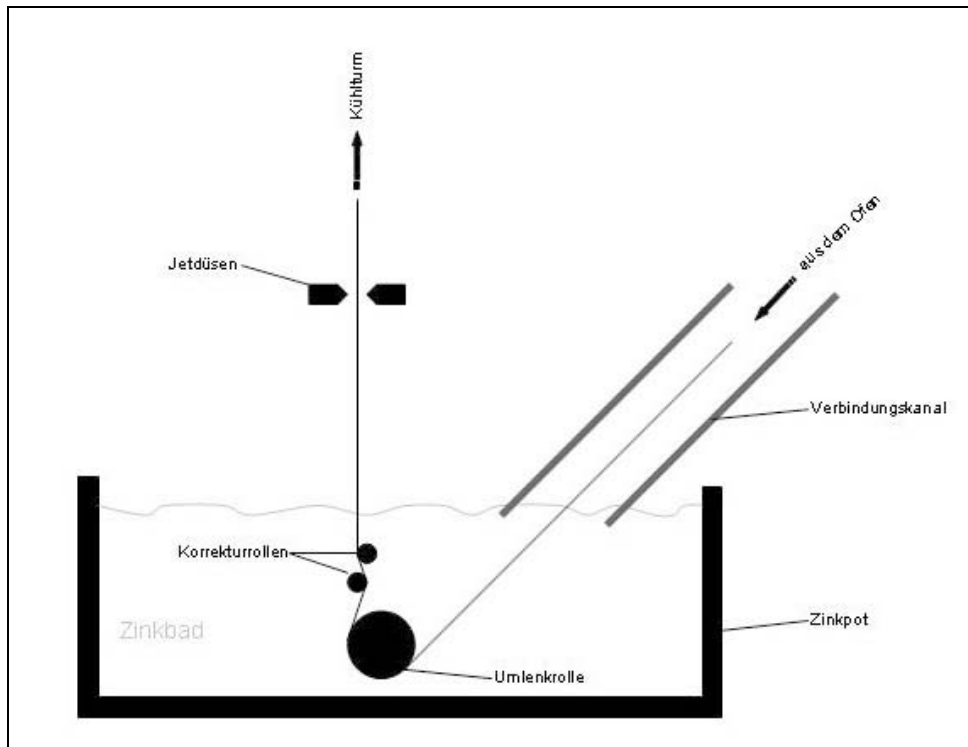


Abbildung 5: Prinzipskizze eines konventionellen Zinktiegels

Das Band wird direkt im Schmelzbad durch eine Umlenkrolle in vertikale Richtung gebracht. Es folgen Korrekturrollen, um den Bandlauf zu stabilisieren. Diese Rollen bringen den Nachteil mit sich, dass sich ständig das im Bad unerwünschte Eisen löst. Typische Tauchzeiten liegen zwischen 4 und 8 Sekunden bei Bandgeschwindigkeit von über 175 m/min [12]. Im Zinkbad werden zwei Arten von Schlacken unterschieden. Die „Oberschlacke“ schwimmt auf der Badoberfläche und kann regelmäßig abgezogen werden und beeinflusst die Bandqualität nicht negativ. Die Bodenschlacke kann hingegen zu Problemen an der Bandoberfläche führen (siehe Kapitel 6.1).

Nach dem Bad folgen die Abstreifdüsen, oder auch Jetdüsen genannt. Diese blasen entweder Luft oder Stickstoff an die Bandoberfläche und regulieren so die Zinkschichtdicke und gewährleisten einen gleichmäßigen Überzug. Direkt danach erfolgt für gewöhnlich eine Dickenmessung. In diesem Bereich ist es auch üblich, dass Sprühdüsen angebracht sind. Diese verhindern die Ausbildung von „Spangles“, also den Zinkblumen, indem sie Wasserdampf, wässrige Lösungen oder Zinkpulver auf die noch nicht erstarrte Zinkschicht sprühen [16]. Diese Substanzen stellen Erstarrungskeime dar, wodurch die Ausbildung großer Zinkkristalle vermieden wird. Eine weitere Maßnahme, um der Entstehung von Spangles entgegen zu wirken, ist das Einstellen eines niedrigen Pb- und Sb-Gehaltes im Bad. Etwas anders wäre der Aufbau in diesem Bereich bei der Erzeugung von Galvannealed-Bändern, wo unmittelbar nach den Jetdüsen ein Inline-Glühofen folgt

(Induktionsofen oder über Gas beheizt), um die bei diesem Überzugstyp gewünschten Fe-Zn-Reaktionen zu fördern [17].

Danach schließt der Kühlturm an, wo mittels Luftstrom eine Bandkühlung stattfindet. Bis zum Ende des Kühlturms muss die Zinkschicht vollständig erstarrt sein, da ansonsten der Überzug an der Umlenkrolle ankleben würde. Nach dem Kühlturm folgt noch eine Wasserkühlung. Danach schließen Teilabschnitte wie Ölen, Passivierung, gegebenenfalls Inline-Nachwalzung, Schneiden und Aufhaspeln an.

3.2.2 CVGL[®]-Verfahren

Das CVGL[®]-Verfahren wurde von der Firma SMS DEMAG entwickelt und bei der Firma Wuppermann in Judenburg im Jahr 2002 erstmalig in Betrieb genommen [18]. Im Folgenden wird näher auf die Verfahrensweise und den Aufbau der Anlage eingegangen.

Aufbau und Funktionsweise der CVGL[®]-Technologie

In Abbildung 6 ist eine Prinzipskizze des CVGL[®]-Verfahrens ersichtlich.

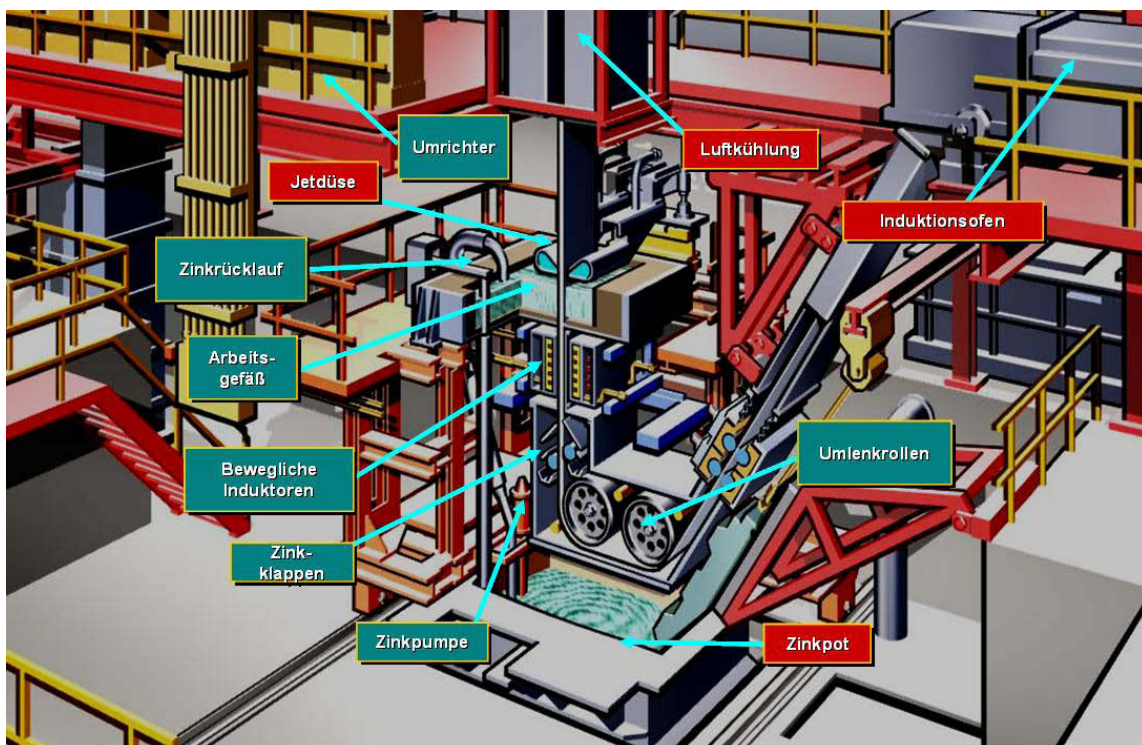


Abbildung 6: Prinzipskizze des CVGL[®]-Aufbaus [18]

Das Band, welches aus dem Ofen kommt, gelangt sofort in einen luftdichten Rüssel, um so den Kontakt mit der Atmosphäre und der damit verbundenen Oxidation an der Oberfläche des Bandes zu vermeiden. Die Umlenkung des Stahlbandes in die Vertikale erfolgt nicht wie üblich im Zinkbad, sondern noch davor. Dadurch ergibt sich ein weiterer wesentlicher Vorteil

dieses Verfahrens, da die Umlenkrollen nicht vom Bad angegriffen werden und keine Verunreinigung des Bades durch Fe-Partikel stattfindet.

Das Band läuft anschließend innerhalb eines keramischen Kanals von unten nach oben und durch einen kleinen Zinkpot hindurch. Die Abdichtung des Tiegels nach unten hin erfolgt elektromagnetisch durch zwei Induktoren, die rechts und links neben dem Keramikkanal angeordnet sind [3,18]. Mittels der standardmäßigen Abstreifdüsen oberhalb des Zinkbades werden die gewünschten Schichtdicken eingestellt [3].

Beim CVGL[®]-Prozess wird immer frische Schmelze mit der gewünschten Zusammensetzung und Temperatur aus einem separaten Reservoir in das Arbeitsgefäß gepumpt. Das Verfahren erlaubt aufgrund seiner Konstruktion die Verwendung einer viel geringeren Menge an Zinkschmelze. Am Beispiel der Verzinkungsanlage der Firma Wuppermann in Judenburg bedeutet dies, dass anstatt eines 30-t-Zinkpots eine Arbeitswanne mit ca. 3 t flüssiger Zinklegierung zur Anwendung kommt [19]. Die Flexibilität ist dadurch hoch, sodass sich das Verfahren insbesondere für schnell aufeinander folgende Versuchssequenzen mit unterschiedlichen Zinklegierungen eignet. Mit dem wesentlich geringeren Einsatzvolumen an Zinklegierungsmetall ist es möglich, kostengünstig Versuchsmaterial zu veredeln.

Elektromagnetische Dichtung

Beim CVGL[®]-Verfahren wird eine induktive Abdichtung mit einem zusätzlichen Magnetfeld zur Korrektur der Bandlage verwendet. Um die Funktionsweise zu erläutern, ist nachfolgend kurz das Prinzip der Induktion angeführt.

Wenn sich ein elektrischer Leiter in einem Magnetfeld B befindet, welches sich über die Zeit verändert, wird in den Leiter Spannung induziert. Diese ist proportional zur Veränderung des magnetischen Flusses Φ (siehe Glg.4.1) [18].

$$U = \frac{d\Phi}{dt} \quad (3.1)$$

Die induzierte Spannung erzeugt einen Stromfluss in vertikaler Richtung, bezogen auf die Orientierung des Magnetfeldes. Zusätzlich tritt im Leiter eine Kraft auf, die vertikal zur Richtung des Stromflusses gerichtet ist. Aus diesen Gründen können in alle leitenden Materialien, flüssig als auch fest, Wirbelströme induziert werden.

Beim CVGL[®]-Prozess wirken die Kräftekomponenten als eine Art von Auftriebskraft für die Zinkschmelze und dichtet so das Zinkbad nach unten hin ab [18].

Die induktive Abdichtung besteht aus zwei Induktoren, welche genau gegenüber montiert sind. Jeder Induktor besteht aus sechs übereinander angeordneten Spulen, die

phasenverschoben mit einer Frequenz von 50 Hz betrieben werden. Diese erzeugen ein magnetisches Feld. Sie sind so gewickelt, dass die jeweils gegenüberliegende Spule um 180°-phasenverschoben arbeitet. Eine positive Spule eines Induktors ist genau einer negativen Spule am anderen Induktor gegenüber angeordnet. Dadurch wird eine Kraft hervorgerufen, die aufwärts im Kanal gerichtet ist, und die das Zinkbad nach unten hin abdichtet.

Im Folgenden sind nochmals die grundlegenden Charakteristika des CVGL[®]-Verfahrens angeführt.

- Der Al-Gehalt in Zinkschichten (auch konventionell hergestellt) ist in der Regel höher, als es der Al-Badgehalt vermuten ließe [20]. Dadurch sinkt der Al-Gehalt in der Nähe des Bandes überproportional. Temperaturmessungen haben gezeigt, dass beim CVGL[®]-Verfahren eine starke Durchmischung in diesem Bereich vorherrscht, und somit eine Homogenisierung des gesamten Bades ausgelöst wird. Das bedeutet, dass der kritische Einlaufbereich immer mit homogener Schmelze versorgt wird [18].
- Eine weitere Besonderheit ist die geringe Füllhöhe (ca. 300 mm) des Arbeitsgefäßes. Die Tauchzeit in der ca. 4 t schweren Legierung beträgt so nur zwischen 0,1 - 0,4 s. Der Angriff der Schmelze auf das Stahlband ist deshalb erheblich geringer [18].
- Das Verfahren ist durch das geringere Badvolumen flexibler und eignet sich besser für schnellen Wechsel der Zusammensetzung.
- Die Umlenkwalzen laufen nicht im Schmelzbad, wodurch weniger Fe in der Schmelze gelöst wird.
- Die Struktur der Zinküberzüge ist vergleichbar mit jenen von konventionell feuerverzinkten Produkten [18].
- Der Al-Gehalt der Zinkschichten ist, bei vergleichbaren Bedingungen, geringer als bei konventionell hergestellten Überzügen [18].

4. Gebräuchliche Zinklegierungen beim kontinuierlichen Feuerverzinken

Die Hauptaufgabe von Zinkbeschichtungen ist es, das Substrat beziehungsweise den darunterliegenden Stahl vor dem Rosten zu schützen. Zusätzlich müssen die Beschichtungen weiterverarbeitbar sein. Es werden hohen Anforderungen an die Umform-, Schweiß- und Lackierbarkeit beziehungsweise Oberflächenqualität gestellt. Neben den anlagentechnischen Weiterentwicklungen fanden ebenso legierungstechnische statt. Bisher haben sich eine Vielzahl von verschiedenen Zinklegierungen etabliert. Das Ausgangs- bzw. Standardprodukt ist die Zinklegierung mit ca. 0,2 % Aluminium. Bei den Produktweiterentwicklungen sind Galvannealed[®], Galfan[®] und Galvalume[®] zu nennen, wo jeweils eine Verbesserung von gewissen Eigenschaften gegenüber dem Standardprodukt vorliegt. In Abbildung 7 sind die Weiterentwicklungen zeitlich gegliedert angeführt.

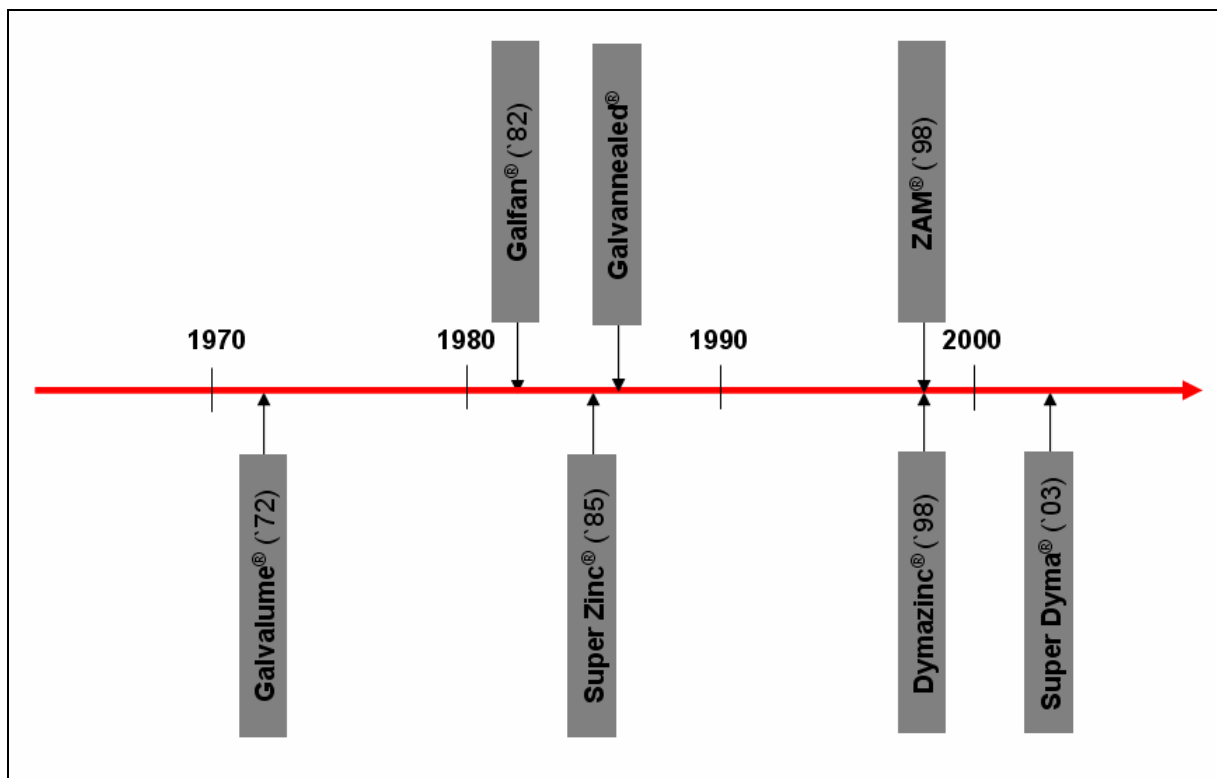


Abbildung 7: Zeitliche Gliederung nach den Markteinführungen unterschiedlicher Zinklegierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken [21-23]

Die Zusammensetzung von Galvalume[®] beträgt 55 % Al, 43,5 % Zn und 1,5 % Si. Hier steht der hohe Flächenkorrosionsschutz durch den Passivierungseffekt im Vordergrund. Die

Hauptanwendungsgebiete sind bei diesem Produkt der Fassadenbau und die Bedachung. Ein Nachteil ist die geringere Fernschutzwirkung gegenüber der Standardzinklegierung. Das bedeutet, dass durch die verringerte kathodische Schutzwirkung unverzinkte Stellen durch Beschädigungen oder auch unverzinkte Schnittkanten nicht ausreichend geschützt werden [3],[12],[13],[21].

Der Galfan[®]-Überzug enthält neben Zink als Hauptbestandteil 5 % Aluminium und geringe Zusätze an Mischmetall (Ce und La). Als Vorteile gegenüber dem Standardüberzug sind hier eine bessere Korrosionsbeständigkeit, gute Haftung und ausgezeichnete Umformeigenschaften zu nennen. Die Anwendungsgebiete sind dementsprechend Automobil-, Bau- und Agrarindustrie, vor allem dort, wo nach der Verzinkung noch hohe Umformgrade gefordert werden (z.B. Tiefziehteile) [3,12,13,21,24].

Galvannealed[®]-Überzüge enthalten ca. 10 % Fe in der Zinkschicht. Diese sind spröde und nur dünne Schichten sind gut umformbar, zeichnen sich aber durch eine sehr gute Schweiß- und Lackierbarkeit aus. Die Anwendungen liegen im Automobilbereich [3,12,13,17,25-27].

Betrachtet man die Eigenschaften in Summe, so hat der Standardzinküberzug ein sehr breites Anwendungsgebiet, und nur im Falle besonderer Anforderungen werden andere Überzugsvarianten gewählt. Der höchste Korrosionsschutz wurde mit Hilfe immer weiter zunehmender Schichtdicken gewährleistet. Diese höheren Zinkauflagen können sich aber nachteilig auf die Weiterverarbeitbarkeit auswirken. Das Zulegieren von Aluminium und Magnesium in die Zinkschmelze stellt eine Lösung des Problems dar. Diese Legierungselemente erhöhen bei gleicher Schichtstärke die Korrosionsbeständigkeit maßgeblich.

Japanische Stahlfirmen haben die ersten Zn-Al-Mg-Überzüge zur Marktreife gebracht. Die Einsatzgebiete sind hier vorwiegend im Baubereich und der Landwirtschaft angesiedelt [21,23].

Das auf Galfan[®] basierende Produkt Super Zinc[®] wurde von Nippon Steel eingeführt und besitzt neben 4,5 % Aluminium einen Magnesiumgehalt von 0,1 %. Mit Dymazinc[®] (Zn – 0,2 % Al – 0,5 % Mg) und SuperDyma[®] (Zn – 11 % Al – 3 % Mg – 0,2 % Si) folgten weitere Beschichtungsvarianten von Nippon Steel. Zeitgleich mit Dymazinc führte Nisshin Steel ZAM[®] (Zn – 6 % Al – 3 % Mg) auf dem Markt ein [21].

5. Schichtaufbau

In diesem Kapitel sind die Gefüge und der Schichtaufbau von Zinkschichten näher beschrieben. Durch das Zulegieren von Legierungsbestandteilen wie Aluminium und Magnesium ändert sich das Gefüge und somit auch die Eigenschaften.

5.1 Schichtaufbau von konventionellen Reinzinküberzügen

Die Gründe für den Al-Zusatz sind in Kapitel 6.1 beschrieben. Abbildung 8 zeigt schematisch den Aufbau einer konventionellen Zinkschicht.



Abbildung 8: Schematische Darstellung des Aufbaus einer konventionellen Zinkschicht [20]

Prinzipiell folgt nach der Stahloberfläche die Fe_2Al_5 -Hemmschicht. Die Funktion dieser nur wenigen 100 nm dicken Schichten wird in Kapitel 6.1 näher beschrieben. Darauf folgt die Deltaphase, eine Fe-Zn-Phase mit 7 - 11,5 % Fe [17], welche optisch kaum aufzulösen ist [28]. Die Dicke dieser Schicht, beziehungsweise ob sich überhaupt eine solche Schicht ausbildet, hängt unter anderem stark von der Tauchzeit ab. Je länger das Band im Zinkbad ist, desto dicker wird diese Fe-Zn-Schicht ausfallen. Die Temperaturführung stellt ebenfalls einen wichtigen Einflussfaktor dar. Auf der Fe-Zn-Schicht befindet sich die eigentliche Beschichtung (auch η -Phase genannt). Diese besteht aus Zn-Dendriten und erscheint als polykristalline Struktur. Die Al_2O_3 -Schicht wirkt zusätzlich als Schutzschicht und lässt die Oberfläche auch glänzender erscheinen [12].

5.2 Schichtaufbau von Zn-Al-Mg-Legierungen

Der Schichtaufbau ist vom Legierungsgehalt der Elemente abhängig. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Legierungen weisen einen maximalen Gehalt von Aluminium und Magnesium von je 5 % auf.

Bisher erfolgten von verschiedenen Autoren Untersuchungen ähnlicher Zn-Al-Mg-Legierungen. In Tabelle 2 (siehe Kapitel 6) sind diese, schon auf dem Markt bekannten Überzugstypen, angeführt. Besonders die Beschichtung mit der Bezeichnung ZAM ist bezüglich Zusammensetzung den hier untersuchten Legierungen nahe, weswegen diese Überzugslegierung zur Erörterung des Gefügebau im Folgenden herangezogen wird.

Tsujimura [29] hat die Mikrostruktur dieser Legierung näher beschrieben. Das Gefüge besteht aus primären Al-Ausscheidungen und ternärem Eutektikum. Das primäre Aluminium wandelt sich bei Raumtemperatur in eine eutektische Zn/Al-Struktur um. Das ternäre Eutektikum besteht aus Zn, primären Al und $MgZn_2$ -Ausscheidungen. Die Oberfläche von ZAM enthält fast ausschließlich ternäres Eutektikum. Theoretisch müsste sich allerdings nicht $MgZn_2$, sondern Mg_2Zn_{11} ausscheiden. Praktisch tritt diese Phase aber nur bei sehr geringen oder sehr hohen Kühlraten auf [30-32].

De Bruycker [30] hat gezeigt, dass $MgZn_2$ nicht nur im Eutektikum, sondern auch in Form von großen hexagonalen Ausscheidungen im Gefüge vorkommen.

In Abbildung 10 ist der Erstarrungsweg von ZAM-Überzügen nach einer Theorie von De Bruycker [30] näher erklärt.

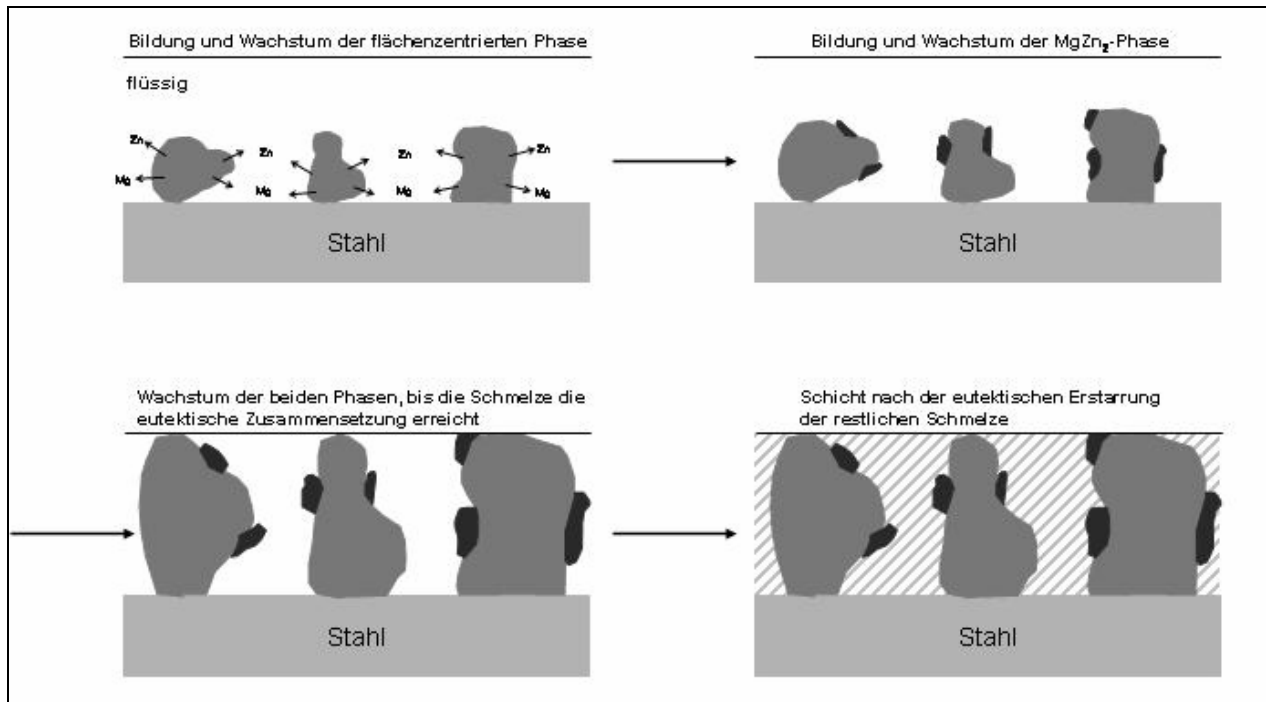


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Erstarrungsweges eines ZAM-Überzugs nach De Bryucker [30]

Der erste Gefügebestandteil, der sich beim Abkühlen aus der Schmelze ausscheidet, ist die flächenzentrierte Phase. Diese ist reicher an Aluminium, so dass die umgebende Schmelze an Zink und Magnesium angereichert wird. Deswegen bildet sich direkt neben den primären flächenzentrierten Dendriten als zweite Phase MgZn₂. Beide Gefügebestandteile wachsen bis die restliche flüssige Schmelze die eutektische Zusammensetzung erreicht. Wenn nun die Restschmelze eutektisch erstarrt, dann ist die Erstarrung abgeschlossen. Der Hauptunterschied zwischen ZAM und SUPER DYMA ist die Menge an primärer flächenzentrierter Phase, die sich bildet, bevor die restliche Schmelze eutektisch erstarrt.

6. Wirkung von Al und Mg

Neben den grundlegenden Aufgaben des Aluminums bei der Verzinkung erhöhen diese beiden Elemente die Korrosionsbeständigkeit stark. Besonders das Magnesium führt zu einer signifikanten Verbesserung des Korrosionswiderstands. Im Folgenden wird näher auf die Wirkung der beiden Legierungselemente eingegangen.

6.1 Aluminium

Bei der Produktion von feuerverzinktem Feinblech wird üblicherweise zwischen 0,18 und 0,2 % Al beigemischt [17], was wie folgt begründet wird:

- Die erste Besonderheit ist die Badführung. Die Eisenlöslichkeit in einer Zinkschmelze bei der üblichen Badtemperatur von 460 °C liegt bei ca. 0,002 Gew.-% [17]. Kommt es mit der Zeit zu einem Überschreiten der Löslichkeitsgrenze, so verbindet sich das Fe zuerst mit dem Al und bildet feste Fe_xAl_y -Ausscheidungen. Diese Partikel steigen aufgrund geringerer Dichte auf und bilden die „Oberschlacke“. Diese kann relativ einfach von der Badoberfläche entfernt werden und stellt hinsichtlich Produktqualität ein vergleichsweise geringes Gefahrenpotenzial dar. Wenn nun kein oder zu wenig Al dem Bad beigemischt ist, dann reagiert das Eisen mit dem Zink und es entstehen unterschiedliche Phasen. Diese Partikel besitzen jedoch eine höhere Dichte und sinken somit auf den Boden der Zinkschmelze ab, um dort die „Bodenschlacke“ zu bilden. Diese Schlackenmenge nimmt mit der Zeit zu und führt zu einem beträchtlichen Problem bezüglich Oberflächenqualität. Die Bodenschlacke kann dann nur mehr durch Zugabe von Al allmählich wieder aufgelöst werden. Beim Aufsteigen der Partikel in Richtung Badoberfläche ist dann in diesem Zeitraum mit verringerter Bandqualität zu rechnen, da die Teilchen zahlreich an der Bandoberfläche haften und dort Fehler verursachen [17,20].
- Der zweite Grund für die Zugabe von Al ist noch bedeutender als die Schlackenregulierung. Es handelt sich um die Reaktionen am Band. Diese bestimmen letztendlich die Qualität und Eigenschaften des beschichteten Produktes [17]. Beim Eintritt des Stahlbandes in die Zinkschmelze muss die Bildung einer haftvermittelnden bzw. durch die Zinkschmelze benetzbare Zwischenschicht für den späteren Verbund zwischen der Stahlbandoberfläche und der Zinkschicht, gewährleistet sein, das heißt Sicherstellung des ganzheitlichen Haftverbundes [17,33,34]. Darüber hinaus würden ohne Al-Zusätze an der Bandoberfläche Fe-Zn-Schichten entstehen und die gesamte Zinkschicht wäre davon betroffen. Diese Phasen sind sehr spröde im Vergleich zum reinen Zink. Schlechtere Umform- und Verarbeitbarkeit, sowie Einschränkungen bezüglich des gewohnt blanken Produktaussehens wäre das Resultat. Zusätze von Al reagieren aber schneller mit dem Stahlband und es kommt zu einer dünnen Schicht,

welche die Fe-Zn-Reaktionen hemmt. Diese Lage wird auch als Hemmschicht bezeichnet. Die Hemmung der Fe-Zn-Reaktionen ist begrenzt und kann nicht beliebig lange verhindert werden [17].

Der Hemm- oder auch Sperrschicht kommt also große Bedeutung zu. Das Aluminium liegt im Bad in zwei Formen vor. Zum einem ist es im Zink gelöst und zum anderen tritt es, wie zuvor beschrieben, als intermetallischen Fe-Zn-Partikeln auf, die an die Badoberfläche steigen. Zur Bildung der Hemmschicht kann aber nur das gelöste, „aktive“ Aluminium beitragen. Der Anteil des aktiven Aluminium ist jedoch von der Menge des gelösten Fe im Bad abhängig [12]. In Bäder mit mehr als 0,15 % aktiven Aluminium bildet sich eine Fe-Al-Hemmschicht. Diese besteht großteils aus Fe_2Al_5 [35-37]. Ebenso wird vermutet, dass Zn Bestandteil der Hemmschicht ist. Unklar ist jedoch, ob Zn in gelöster Form in Fe_2Al_5 , oder in tertiären Fe-Al-Zn-Phasen auftritt. Auch eine Kombination von beiden Ausbildungsformen wäre denkbar [35,38,39].

Es kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Erhöhung des Al-Gehaltes des Zinkbades sich die Stärke der Hemmschicht vergrößert, und somit die Bildung von Fe-Zn-Phasen verstärkt gehemmt wird [40],[41]. Das bedeutet, die Zeitdauer der Hemmung der Fe-Zn-Reaktionen vergrößert sich mit zunehmendem Al-Gehalt im Bad sowie mit abnehmender Badtemperatur [12,42].

Der Aufbau der Sperrschicht erfolgt in zwei Schritten. Im ersten, bestimmt durch eine hohe Al-Aufnahme an der Grenzfläche Substrat/Bad, passiert die Bildung der Fe_2Al_5 -Schicht. Der Zeitraum, bis sich eine dünne Schicht über das Band legt, bewegt sich im Rahmen von Millisekunden. Laut Berechnungen von Dutta [43] ist die Bedeckungsgeschwindigkeit temperaturabhängig und liegt für 480 °C bei nur 1 ms und bei 2 ms für 440 °C. Es sei angemerkt, dass die Parameterwahl für diese Ermittlung auf IF-Stähle abgestimmt wurde. Der zweite Schritt ist dann das diffusionsgesteuerte Wachstum [12,44]. Die Stärke der Fe_2Al_5 -Hemmschicht beträgt ca. 250 nm [12].

Faderl et. al [40] stellte mittels Schmelztauchsimulator verzinkte Proben her und untersuchte deren Hemmschicht. Es konnte gezeigt werden, dass diese Zwischenschichten, bei einem Al-Gehalt von 0,2 % im Zinkbad, einen sehr homogenen und relativ grobkörnigen Aufbau haben. Mit geringerer Bändeingangstemperatur bilden sich die Hemmschichten bezüglich Größenverteilung der Körner nicht mehr so einheitlich aus. Es liegen damit feinkörnigere Strukturen neben grobkörnigeren Kornpaketen vor [40].

Wie schon beschrieben, kommt es nur zur Hemmung und nicht zur vollständigen Vermeidung von Fe-Zn-Reaktionen. Ab einer bestimmten Tauchzeit entstehen sogenannte „Outbursts“ [12]. Das bedeutet, dass es an gewissen Stellen dennoch zur Bildung von Fe-Zn-

Phasen kommt, und diese die Hemmschicht durchbrechen. Keimstellen solcher Ausbrüche sind bevorzugt die Korngrenzen des Stahlsubstrates [12,45,46].

6.1.1 Al-Verteilung in der Zinkschicht

Der Al-Gehalt in der erzeugten Zinkschicht kann nicht mit jenem im Bad gleichgesetzt werden. Die Rate der Al-Aufnahme in die Zinkschicht ist von der Bandeingangstemperatur und der Tauchzeit abhängig [12,47,48].

Die Bildung einer Al_2O_3 -Schicht auf der Schichtoberfläche belegt ebenfalls die Tatsache, dass Aluminium nicht homogen über die Schicht verteilt ist.

Untersuchungen mittels Schmelztauchsimulator zeigten, dass die Steigerung der Parameter Al-Gehalt des Bades, Zinkbadtemperatur, Tauchzeit und die Temperaturdifferenz zwischen Bandeingang und Zinkbad, einen Anstieg des Al-Gehaltes in der Zinkschicht verursachen [40]. Die Menge an Aluminium im Bad hat aber die stärkste Triebkraft zu dieser Steigerung.

Faderl et. al. [40] fand durch zwei Messungen der Al-Verteilung (mit GDOES) derselben Proben, die in einem Abstand von mehreren Wochen stattfanden, heraus, dass mit der Zeit der Al-Gehalt an der Oberfläche signifikant höher war. Als mögliche Gründe hierfür vermutete man die Festkörperdiffusion von Aluminium in Richtung Schichtoberfläche und die erhöhte Zinkabtragung im Rahmen der Probenvorbereitungen (Ablösen der Al_2O_3 -Schicht an der Oberfläche) für die GDOES-Messungen.

Aluminium bringt neben diesen grundlegenden Eigenschaften noch die Vorteile von steigendem Korrosionswiderstand und verbesserter Umformeigenschaften mit sich (z.B. Galfan).

6.2 Magnesium

Magnesium erhöht sehr stark die Korrosionsbeständigkeit der Zinküberzüge [49-53]. In Abbildung 10 sind für verschiedene Zn-Al-Mg-Beschichtungen die Korrosionsbeständigkeit, ermittelt von Tsujimura [29] mittels CCT (cyclic corrosion test), angeführt.

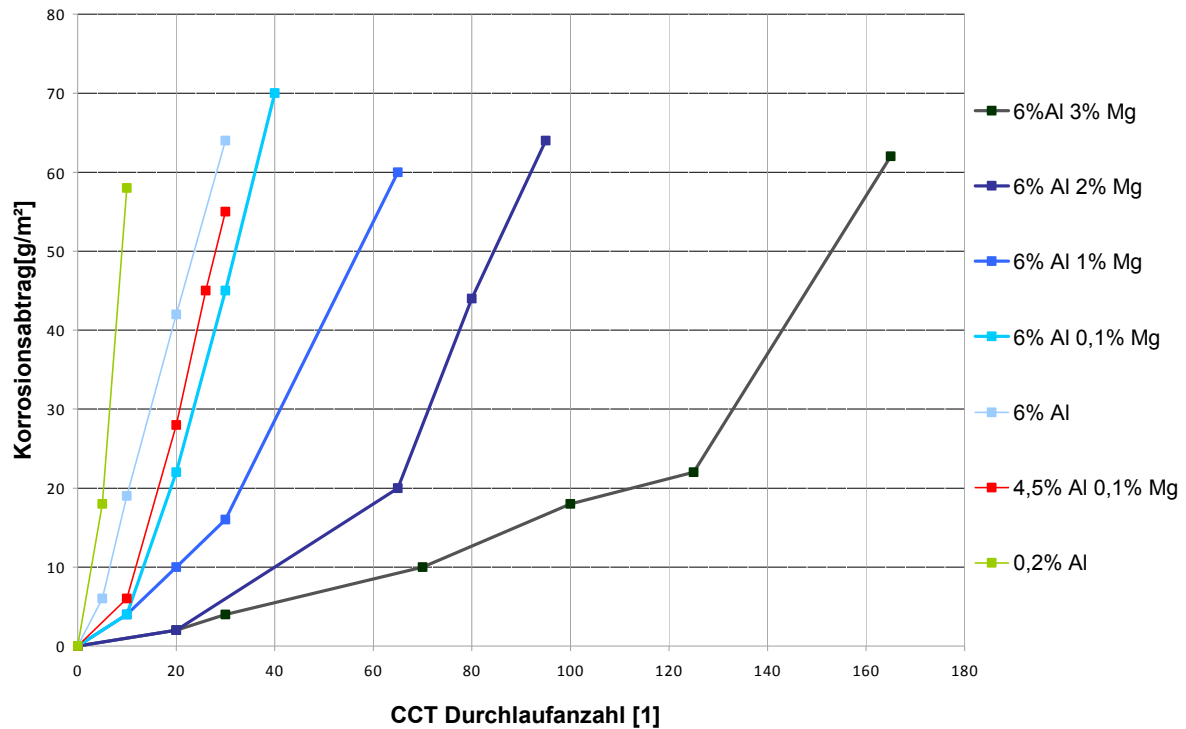


Abbildung 10: Korrosionsbeständigkeit verschiedener Zn-Al-Mg-Überzüge bei der Bestimmung mit CCT [29]

Beim Überzug mit 6 % Aluminium ist erkennbar, dass sich mit zunehmendem Magnesiumgehalt der Korrosionsschutz erheblich steigert.

Wesentliche Gründe hierfür ist die Tatsache, dass im Vergleich zu Reinzinkschichten unterschiedliche Korrosionsprodukte entstehen, die den Korrosionsfortschritt hemmen [54] (siehe Kapitel 7.2).

Magnesium hat neben diesem positiven Effekt allerdings den Nachteil, dass es zu einer Verschlechterung des Rissverhaltens kommt [55]. Als Grund kann hier der komplexe Schichtaufbau, der ein verändertes Verhalten beim Umformen aufweist, genannt werden [56-58]. Insbesondere die harte und spröde $MgZn_2$ -Phase scheint einen erheblichen Einfluss auf die Rissbeständigkeit zu haben. Diese stellen häufig bei Belastungen den Ausgangspunkt für Risse dar [30]. Zudem steigern Magnesiumzugaben die Härte des Überzugs erheblich. In Abbildung 11 sind Härtewerte in Abhängigkeit des Magnesiumgehaltes bei einer Zinkschicht mit 5 % Aluminium angeführt.

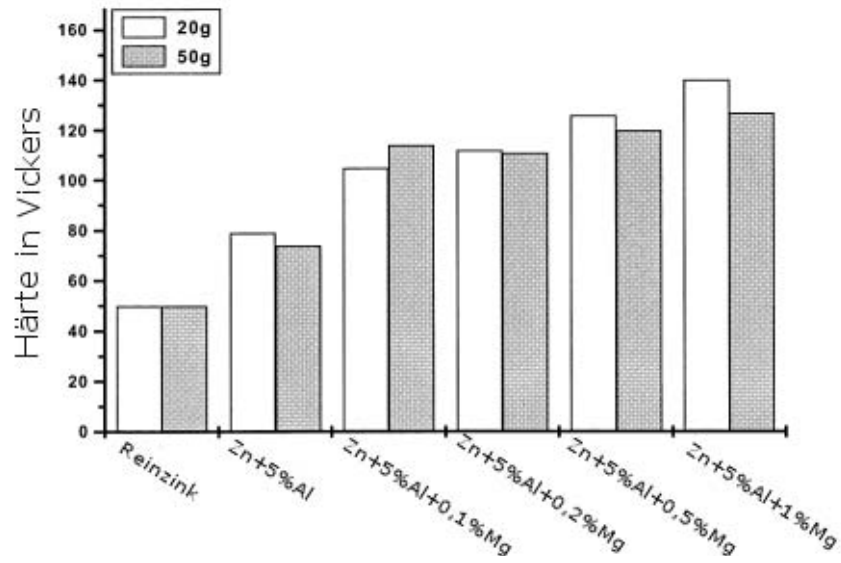


Abbildung 11: Einfluss von Magnesiumzugaben auf die Oberflächenhärte [30]

Es ist deutlich die Härtesteigerung mit zunehmendem Magnesiumgehalt zu erkennen. Das ist auf den zunehmenden Anteil an $MgZn_2$ im Gefüge zurückzuführen. Ebenfalls dürfte auch eine Gefügefeynung, da mit zunehmendem Gehalt an Magnesium das feine ternäre Eutektikum vermehrt auftritt, eine Rolle spielen [30].

7. Korrosion

Stahl weist durch das Verzinken eine erheblich höhere Lebensdauer auf und ungewollte korrosive Beschädigungen können vermieden werden. Dabei schützt das Zink das Eisen durch kathodische Schutzwirkung. Aufgrund des unedlen Charakters des Zinks gegenüber dem Stahl „opfert“ sich die Beschichtung sozusagen für das Substrat auf. Kleine Verletzungen des Überzugs durch beispielsweise Risse oder Kratzer wirken sich aufgrund einer sogenannten Fernschutzwirkung nicht negativ auf die Korrosionsbeständigkeit aus. Außerdem bildet sich an der Atmosphäre bei den Zinkbeschichtungsflächen eine Zinkpatina aus, welche die Schutzwirkung des Zinks erhöht [21].

Im Folgenden wird näher auf die Korrosion von verzinktem Stahl sowie auf die Korrosionsprodukte von konventionellen Zinkschichten, und im Vergleich dazu, auf jene von Zn-Al-Mg-Schichten eingegangen.

7.1 Korrosion von verzinktem Stahl

Die Stärke des Zinkabtrags hängt sehr stark von der Atmosphäre ab. Entscheidend ist der pH-Wert des einwirkenden Mediums sowie bei wässrigen Substanzen die Temperatur. Besonders wirkt sich der SO_2 -Gehalt der Atmosphäre aus (industriennahe Atmosphäre), wodurch das Regenwasser auf pH-Werte um 5 sinkt und somit sehr aggressiv auf die Zinkschicht wirkt. Bei den heutigen Umweltbedingungen ergeben sich stark unterschiedliche Werte [57,59].

In Tabelle 1 sind die Korrosivitätskategorien und die Korrosivitätsraten von Zinküberzügen für verschiedene Atmosphärentypen (DIN EN ISO 12944) eingetragen.

Tabelle 1: Korrosionsraten- und Kategorien von Zinküberzügen [60]

Korrosivitäts- kategorie	Typische Umgebung		Korrosions- belastung	Durchschn. Zink-Abtrag
	Innen	Außen		
C1	Geheizte Gebäude mit neutralen Atmosphären, z.B.: Büros, Läden, Schulen,....		Unbedeutend	< 0,1 µm/a
C2	Ungeheizte Gebäude, in denen Kondensation auftreten kann, z.B. Lager, Sporthallen,...	Atmosphären mit geringer Verunreinigung. Meistens ländliche Bereiche	Gering	0,1 bis 0,7 µm/a
C3	Produktionsräume mit hoher Luftfeuchte und etwas Luftreinigung, z.B. Anlagen zur Lebensmittelherstellung	Stadt- und Industrieatmosphäre, mäßige Verunreinigungen durch Schwefeldioxid. Küstenbereich mit geringer Salzbelastung	Mäßig	0,7 bis 2,1 µm/a
C4	Chemieanlagen, Schwimmbäder, Bootschuppen über Meerwasser	Industrielle Bereiche und Küstengebiete mit mäßiger Salzbelastung	Stark	2,1 bis 4,2 µm/a
C5-I	Gebäude oder Bereiche mit nahezu ständiger Kondensation und mit starker Verunreinigung	Industrielle Bereiche mit hoher Feuchte und aggressiver Atmosphäre	Sehr stark (Industrie)	4,2 bis 8,4 µm/a
C5-M	Gebäude oder Bereiche mit nahezu ständiger Kondensation und mit starker Verunreinigung	Küsten- und Offshorebereiche mit hoher Salzbelastung	Sehr stark (Meer)	> 4,2 bis 8,4 µm/a

Im Wesentlichen kann die Korrosion von Zink durch folgende Reaktionen beschrieben werden [61]:

Anodische Reaktionen



Kathodische Reaktion

Zn(OH)₂ hat eine geringere Leitfähigkeit und blockiert die kathodische Reaktion.

Bei Reinzinküberzügen ist das Zn(OH)₂ nicht sehr beständig und wandelt sich nach Gleichung 7.2 in ZnO um. Das Zinkoxid leitet besser und somit wird die kathodische Reaktion nicht so gehemmt, wie das beim Hydroxid der Fall ist.

Wenn die kathodische Reaktion (Gleichung 7.3) verlangsamt stattfindet, dann wird auch die anodische Reaktion (Gleichung 7.1) erschwert und somit die Korrosionsgeschwindigkeit verringert [61].

Um die Korrosionsbeständigkeit diverser Materialien zu überprüfen, kam es zur Entwicklung einer Vielzahl von Korrosionstests. Neben den Tests in natürlicher Atmosphäre, also Freibewitterungsversuchen, können auch beschleunigte Untersuchungen in Klimakammern durchgeführt werden. In diesen besteht die Möglichkeit, unterschiedliche klimatische und atmosphärische Bedingungen zu simulieren [60]:

- Stadtatmosphäre mit SO₂ und NO_x
- Industrielatmosphäre mit SO₂
- Meeresatmosphäre mit Cl und SO₂

Das Zulegieren von Aluminium und Magnesium erhöht die Korrosionsbeständigkeit der Zinkschicht erheblich. In Tabelle 2 sind diesbezüglich die bekannten und gängigen Produkte und die Korrosionsschutzverbesserung, im Vergleich zu Reinzinküberzügen, zusammengefasst.

Tabelle 2: Bekannte Zn-Al-Mg-Überzüge

Produktname	Legierungsgehalte	Korrosionsschutz	Test
ZAM	6% Al, 3% Mg	Faktor 10 – 20 zu Z [62]	SST
SuperDyma	11% Al, 3% Mg, 0,2% Si	Faktor 30 zu Z [63]	SST
Dymzinc	0,2% Al, 0,5% Mg	Faktor >3 zu Z [64]	outdoor
Super Zinc	4,5% Al, 0,1% Mg	Faktor ~2,5* zu Z [61]	outdoor
Magizinc	1 – 2% Mg	Faktor 4 – 20 zu Z [65]	SST

* aus Diagramm abgelesen, bezogen auf küstennaher Gegend

Worauf die erhebliche Steigerung der Korrosionsbeständigkeit beruht, konnte im Rahmen des Literaturstudiums nicht vollständig geklärt werden. Eine erhebliche Rolle scheint aber hierbei die Ausbildung anderer Korrosionsprodukte zu spielen.

7.2 Korrosionsprodukte

Im Folgenden wird näher auf die Korrosionsprodukte von konventionellen Zink- und Zn-Al-Mg-Schichten eingegangen.

7.2.1 Korrosionsprodukte von Reinzink

Viele Freibewitterungs-Korrosionstests haben gezeigt, dass die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte von den Umweltbedingungen (zum Beispiel Temperatur, Feuchtigkeit, usw.), Grad und Art der Luftverschmutzung und der Anzahl der Trocken-Feucht-Zyklen abhängig ist [66]. In Abbildung 12 ist ein Bildungsschema der Korrosionsprodukte von Zink in verschiedenen Atmosphären angeführt.

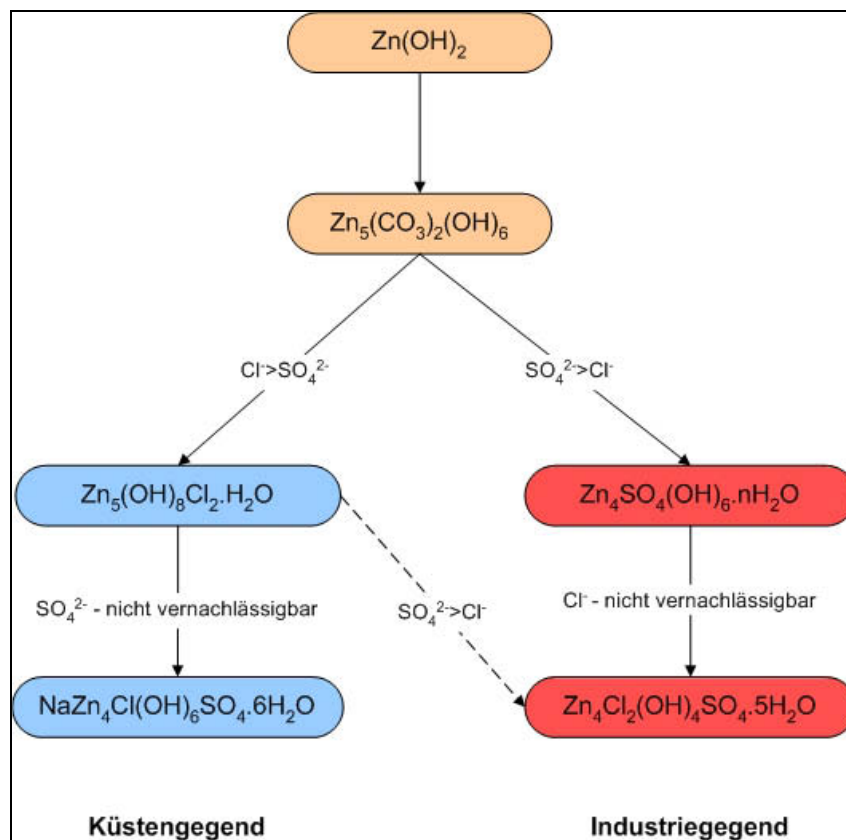


Abbildung 12: Bildung der Korrosionsprodukte von Zink unter Freibewitterung unter geschützten Bedingungen [66,67]

In unverschmutzter, ländlicher Atmosphäre überwiegen ZnO und $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ als Korrosionsprodukte. In industrieller Gegend, wo die Luft mit SO_2 verunreinigt ist, bestehen die Korrosionsprodukte überwiegend aus $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$ und $Zn_4Cl_2(OH)_4SO_4 \cdot 5H_2O$. Wenn Zink der Meeresgegend ausgesetzt wird, entstehen nach längerer Testdauer drei unterschiedliche Korrosionsprodukte, nämlich $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ und $NaZn_4Cl(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ [66].

7.2.2 Korrosionsprodukte von Zn-Al-Mg-Schichten

Ein möglicher Aspekt für die Steigerung der Korrosionsbeständigkeit durch Zugabe von Aluminium und Magnesium besteht in der Ausbildung anderer Korrosionsprodukte. Diese können nicht nur unterschiedlich zusammengesetzt sein, sondern auch abweichende Morphologie und Dichte aufweisen. Diese Parameter hängen von der Schichtzusammensetzung und den Umgebungs- und Testbedingungen ab. Aus diesem Grund ist nachfolgend die Beschreibung der Korrosionsprodukte nach den jeweiligen Autoren geordnet.

Yoshizaki et. al. [68] führte hierzu Untersuchungen mit drei verschiedenen Überzugstypen durch: Zn-6%Al-3%Mg (ZAM), Zn-0,2%Al und Zn-4,5%Al-0,1%Mg, alle in nicht passivierter Variante. Er lagerte dazu verzinkten Proben für fünf Jahre in ländlicher Gegend und in Küstengegend und untersuchte dann dessen Korrosionsprodukte (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Korrosionsprodukte unterschiedlicher Zinkschichten in unterschiedlichen Umgebungen [68]

Überzugstyp	Meeresgegend	Ländliche Gegend
Zn-0,2Al	Zinkoxid (ZnO) Zinkkarbonat ($3Zn(OH)_2ZnCO_3 \cdot H_2O$) Zinkchlorid ($4Zn(OH)_2ZnCl_2 \cdot H_2O$)	Zinkkarbonat ($3Zn(OH)_2ZnCO_3 \cdot H_2O$) Wenig Zinkoxid
Zn-4,5Al-0,1Mg	Zink-Aluminium-Karbonat ($5Zn(OH)_22Al(OH)_3ZnCO_3 \cdot 4H_2O$) Wenig Zinkoxid und Zinkkarbonat	Zinkkarbonat ($3Zn(OH)_2ZnCO_3 \cdot H_2O$)
Zn-6Al-3Mg	Zink-Aluminium-Karbonat ($5Zn(OH)_22Al(OH)_3ZnCO_3 \cdot 4H_2O$) Wenig Zinkchlorid und Zinkkarbonat	Zink-Aluminium-Karbonat ($5Zn(OH)_22Al(OH)_3ZnCO_3 \cdot 4H_2O$)

Die Aufnahmen von Polarisationskurven zeigten, dass die Anoden- und Kathodenströme von korrodierten Proben im Vergleich zu den ursprünglichen Proben geringer sind. Das beweist eine Unterdrückung des Korrosionsfortschritts durch Bildung von Korrosionsprodukten. Besonders groß ist der Unterschied bei den ZAM-beschichteten Proben, die in Küstennähe

ausgelagert wurden. Hier ist die Stromdichte der korrodierten Teile sogar um den Faktor 10 geringer als bei den ursprünglichen Proben. Weiters ist die Hemmung des Korrosionsfortschritts durch Korrosionsprodukte in ländlicher Gegend stärker ausgeprägt, als in Küstennähe [68].

Die Hemmung der kathodischen Reaktion wird aber nicht nur durch die verringerte ZnO-Bildung erreicht, sondern es ist ebenfalls die Beschaffenheit der Korrosionsprodukte ausschlaggebend. Auch ZnO kann, wenn es fein und amorph auftritt, eine Verzögerung verursachen. Das bedeutet, für eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit ist es ebenfalls wichtig, dass sich feine, dichte und kompakte Korrosionsprodukte bilden [68].

Allgemein kann gesagt werden, dass Aluminium und Magnesium die Korrosionsprodukte stabilisieren (speziell Magnesium) und so die Sauerstoffreduktion für lange Zeit verhindern. Diese Elemente unterdrücken die Umwandlung der Korrosionsprodukte von amorpher in kristalline Struktur und reduzieren das Wachstum der Kristalle, woraus feinere Korrosionsprodukte resultieren [68].

Tsujimura et. al. [29] hat ebenfalls Untersuchungen von Korrosionsprodukten Mg-hältiger Zinkschichten nach einem Einsatz im CCT durchgeführt. Prinzipiell unterscheidet dieser Autor drei unterschiedliche Produkte:

- ZnO
- Zinkkarbonathydroxid ($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Zinkchloridhydroxid ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Nach 20 Zyklen in der Wechselklimakammer zeigten die Versuche, dass bei der Legierung mit 4,5%Al-0,1%Mg Zinkoxid und Zink-Karbonat-Hydroxid vorherrschen. Bei der Legierung 6%Al-3%Mg tritt hingegen nur das Zink-Chlorid-Hydroxid auf, und zwar in viel geringerem Ausmaß. Die Messung von Polarisationskurven ergab, dass Zink-Chlorid-Hydroxid-Produkte eine stark hemmende Wirkung auf den Korrosionsfortschritt haben. Mit der Bildung von Zinkoxid und Zink-Karbonat-Hydroxid steigt hingegen der Korrosionsstrom bei den Messungen der Polarisationskurven. Tsujimura [29] beobachtete, dass Zinkoxid schuppen- und pulverförmig auftritt. Daraus resultiert eine geringe Schutzwirkung. Auch Zink-Karbonat-Hydroxid erscheint im CCT in Form von Weißrost, ähnlich ZnO, und hat nur geringe Haftung. Dadurch trägt auch dieses Produkt weniger als das Zink-Chlorid-Hydroxid-Produkt zum Schutz bei.

Nishimura et.al. [54], der Zn-Überzüge mit bis zu 3 % Mg untersuchte, fand heraus, dass Magnesium eher in der oberen Schicht der Korrosionsprodukte anzufinden ist. Es wäre denkbar, dass sich das Magnesium im Korrosionsprodukt als eine Art von kleinen Anoden an

der Korrosionsreaktion beteiligt [54]. Weiters bestätigt auch dieser Autor, dass die Korrosionsprodukte von Zn-Al-Mg-Überzügen, im Gegensatz zu Zinküberzügen ohne Magnesium, zu größeren Teilen aus Zinkchlorid als Zinkoxid bestehen, und diese dichter gepackt sind.

Leroy [69] beschreibt unter anderem die Korrosionsprodukte von mittels PVD-Technologie aufgetragenen Zn-Mg-Schichten. Hier wird die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit auf die Bildung von dichten Produktschichten aus $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ zurückgeführt. Diese Theorie wurde mittels Potenzialmessungen zusätzlich bestätigt [69].

Shindo et.al. [64] zeigt, dass bei Untersuchungen von mit Reinzink beschichteten Proben nach 5 Zyklen im Klimawechseltester, hauptsächlich ZnO als Korrosionsprodukt auftrat. Zn-Al-Mg-Überzüge hingegen hatten einen hohen Anteil von $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Korrosionsprodukten. Weitere Experimente zu den Polarisationsseigenschaften der Zn-Mg-Überzüge zeigten, dass deren Korrosionsprodukte die kathodische Reaktion (Sauerstoffreduktion) stärker unterdrückt als Reinzinküberzüge. Zusätzlich waren auch die Korrosionsprodukte der Zn-Al-Mg-Überzüge dünner und dichter

Zusammenfassend kann hier angeführt werden, dass die Zusammensetzung, Struktur und Dichte der Korrosionsprodukte von Zn-Al-Mg-Schichten einen großen Anteil an der ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit solcher Überzüge haben [3,54]. Besonders die Ausbildung der Zinkchloridhydroxidverbindungen scheint eine starke Hemmung des Korrosionsfortschrittes zu verursachen.

8. Experimentelle Untersuchungen

Zu Beginn dieses Kapitels werden die Verzinkungsversuche mit dem CVGL[®]-Verfahren beschrieben. Es sind auch die verwendeten Legierungen sowie deren Analysen angeführt.

Ein weiterer Punkt stellt die Gefügecharakterisierung dar. Hier wird die Mikrostruktur der Schichten mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen erläutert.

Einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit stellen die korrosionstechnischen Untersuchungen der beschichteten Proben dar. Neben den Salzsprühtest zur Quantifizierung der Korrosionsbeständigkeit fanden Stromdichte-Potenzialmessungen statt. Des Weiteren wurde ein neuartiger Test entwickelt und eingesetzt, um die Korrosionsbeständigkeit der verzinkten Bleche im Anwendungsbereich Landwirtschaft zu untersuchen. Ein Teilgebiet dieses Kapitels umfasst die Untersuchungen der Auswirkung einer korrosiven Belastung auf die einzelnen Gefügebestandteile einer Zn-Al-Mg-Beschichtung. Ein röntgen-diffraktometrischer Test der Korrosionsprodukte von aus dem Salzsprühtest ausgefallenen Proben rundet dieses Kapitel ab.

Ein weiterer Punkt der praktischen Untersuchungen ist die Überprüfung der Weiterverarbeitbarkeit bestimmter Überzüge. Dazu fanden Tests zu der Schweißbarkeit mittels Punktschweißversuchen, sowie Abriebtests und die Bestimmung der Reibungskoeffizienten statt. Auch die Eignung zur Verarbeitbarkeit in firmeninternen Prozessen der Firma Wuppermann in Judenburg wurde überprüft.

Im Rahmen dieses Projektes wurde eine Diplomarbeit [70] durchgeführt. Die Schwerpunkte dieser waren unter anderem die Dichtebestimmung der eingesetzten Zn-Al-Mg-Legierungen, die Berechnung von Dreistoffsystemen und Bestimmung der Phasenanteile in Abhängigkeit der Temperatur.

In der vorliegenden Arbeit werden einzelne Ergebnisse dieser Diplomarbeit angeführt, wobei diese mit dementsprechenden Verweisen gekennzeichnet sind. Beschreibungen und die vollständigen Ergebnisse der Diplomarbeit sind auch aus dieser zu entnehmen.

8.1 Herstellung der Zn-Al-Mg-Überzüge mittels CVGL[®]-Technologie

Alle Verzinkungskampagnen im Rahmen dieses Projektes erfolgten mit dem CVGL[®]-Verfahren. Das bedeutet, dass alle hier untersuchten Zn-Al-Mg-Schichtvarianten ausschließlich mit diesem Verfahren hergestellt wurden. Diese Technologie ist wegen dem kleinen Badvolumen hinsichtlich des Wechsels unterschiedlicher Legierungen besonders flexibel. Außerdem war dadurch ein Verzinken im industriellen Maßstab mit realen Randbedingungen möglich.

Während der zahlreichen Versuchskampagnen fanden zwei unterschiedliche Aufbauanordnungen Verwendung. Der Aufbau der CVGL[®]-Einheit erfolgt bei beiden Varianten über dem konventionellen Zinkpot. Der Unterschied zwischen den beiden Typen besteht in der Schmelzenzuführung. Im Folgenden wird näher darauf eingegangen.

8.1.1 Versuchsaufbau I

Das Schema des ersten Aufbautyps ist in Abbildung 13 wiedergegeben.

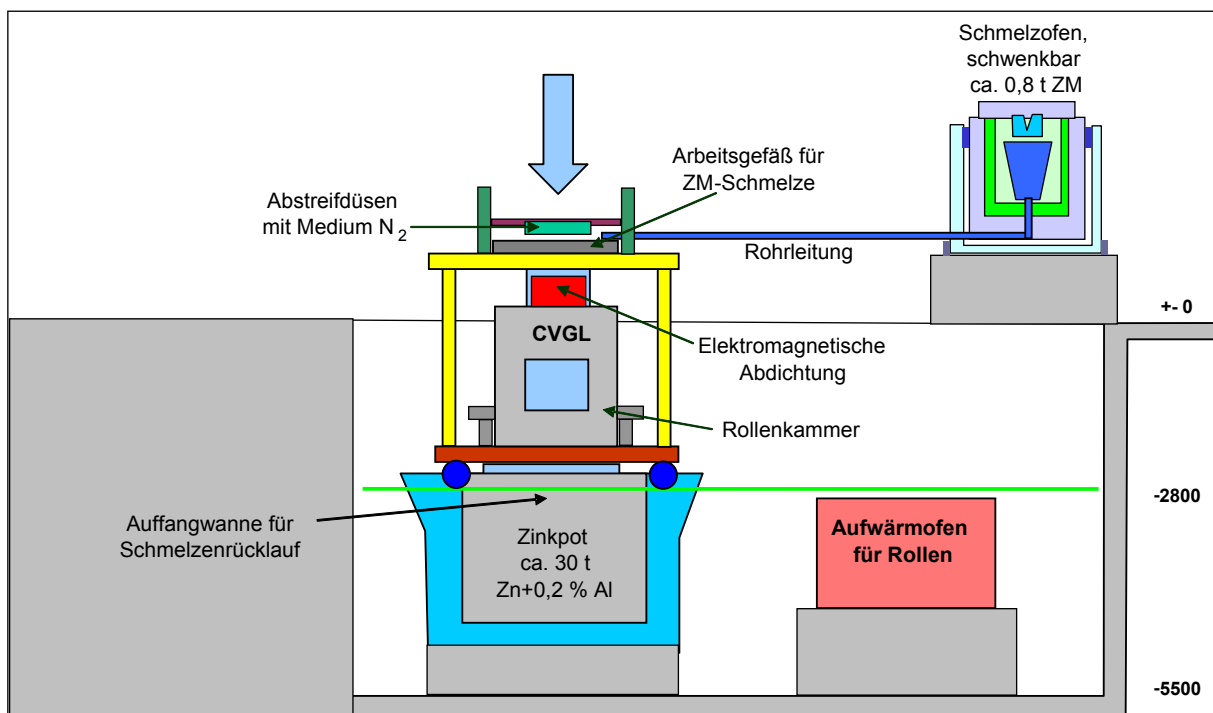


Abbildung 13: CVGL[®]-Versuchsaufbau I

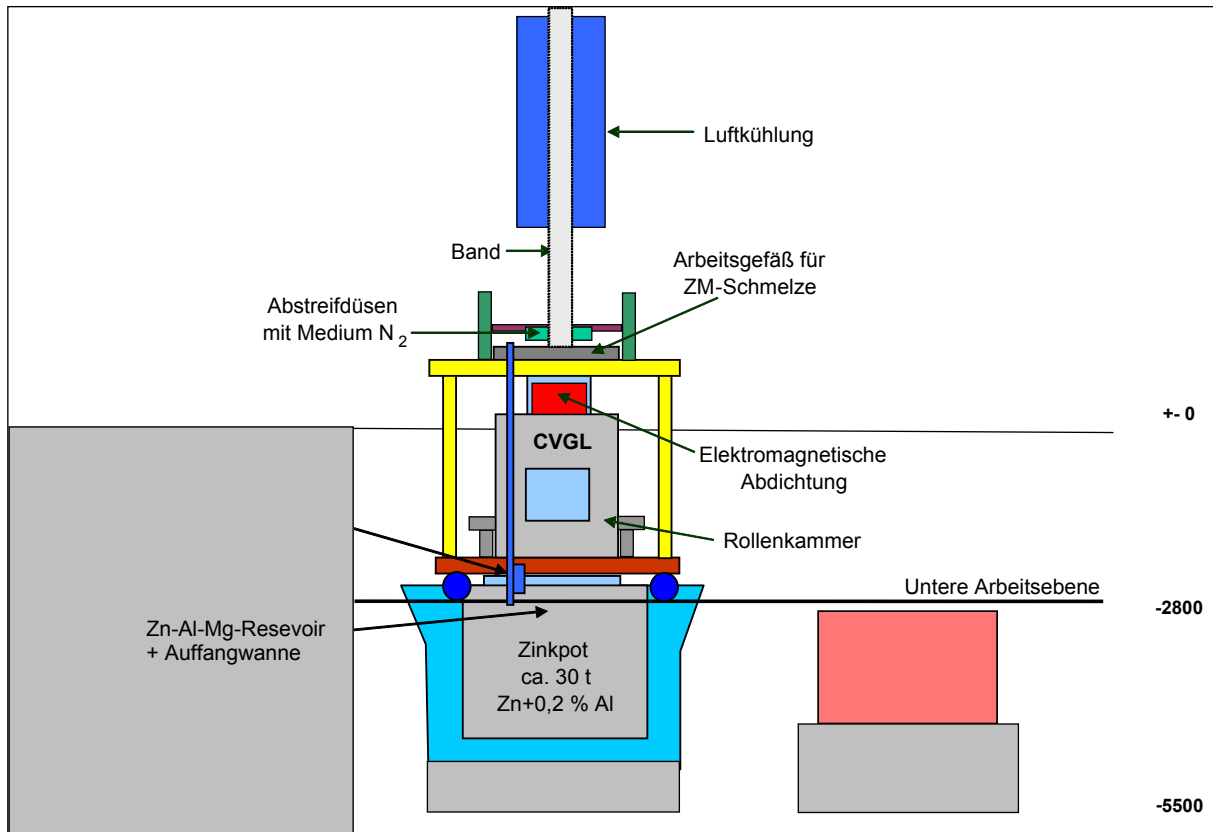
Das Aufschmelzen der Legierungen erfolgte über einen separaten Widerstandsofen. Um die Leistung des Schmelzaggregates zu steigern, wurde der Ofentiegel zusätzlich mit zwei Gasbrennern beheizt. Das Volumen eines Ofentiegels reichte für eine ausreichende Füllung des CVGL[®]-Pots, um den Betrieb für einen gewünschten Zeitraum zu gewährleisten. Nach dem Verflüssigen der jeweiligen Legierung wurde der Ofen gekippt und die Zn-Al-Mg-Schmelze gelangte über eine Rohrleitung in das CVGL[®]-Arbeitsgefäß. Der Start des Bandlaufs erfolgte bereits zuvor. Mit dem Eintreffen der Schmelze im Verzinkungsgefäß begann der eigentliche Beschichtungsprozess.

Die Schmelze befindet sich hier nicht wie beim üblichen CVGL[®]-Aufbau im Kreislauf, sondern die Zulieferung wird diskontinuierlich durchgeführt. Die Verzinkung der Bänder erfolgte so lange, bis eine Ofenfüllung der jeweiligen Legierungen aufgebraucht war. Um eine „Kontamination“ des konventionellen Zinkpots mit Aluminium und Magnesium durch die Leckage der CVGL[®]-Einheit zu vermeiden, schwamm eine mit Bornitrid beschichtete Stahlwanne im konventionellen Zinktiegel. Das Einsetzen der Auffangwanne erfolgte bereits vor der Installation der CVGL[®]-Einheit. Die Leckage während des Versuchs und die am Ende des Prozesses abfließende Restschmelze wurden in diesem Behälter aufgefangen. Auch bei einem möglichen Ausfall der Anlage wird so ein ungewünschtes Auflegieren der konventionellen Zinkschmelze verhindert.

Dieser Versuchsaufbau zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität hinsichtlich Variation der Schmelzzusammensetzung aus. Die Kosten der Legierungen halten sich aufgrund des relativ geringen Volumens, das für den Betrieb notwendig ist, ebenfalls in akzeptablen Grenzen. Mit diesem Aufbau war es möglich, in nur vier Tagen mit acht unterschiedlichen Zn-Al-Mg-, einer Zn-Al-Legierung und einer konventionellen Zusammensetzung zu verzinken.

8.1.2 Versuchsaufbau II

Der zweite Versuchsaufbau ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt. Wie zuvor erwähnt, unterscheidet sich die eigentliche Anordnung der CVGL[®]-Einheit nicht von der in Versuchsaufbau I. Nur die Zuführung der Schmelze in das Arbeitsgefäß erfolgte hier anders.

Abbildung 14: CVGL[®]-Versuchsaufbau II

Der externe Aufschmelzofen entfällt bei diesem Aufbautyp. Als „Schmelzgefäß“ und gleichzeitig Auffangwanne diente hier die im konventionellen Zinkpot schwimmende, im Gegensatz zum Versuchsaufbau I modifizierte Stahlwanne. Um die Installation einer Pumpe zu gewährleisten, erfolgte die Konzipierung des Gefäßes mit einer einseitigen Vertiefung. Die Wanne wurde wiederum vor der Installation der CVGL[®]-Einheit in die konventionelle Zinkwanne gesetzt und mit der gewünschten Zn-Al-Mg-Legierung befüllt. In Abbildung 15 ist ein Bild dieses Gefäßes und daneben eine Abbildung des darüber installierten CVGL[®]-Aufbaus dargestellt.

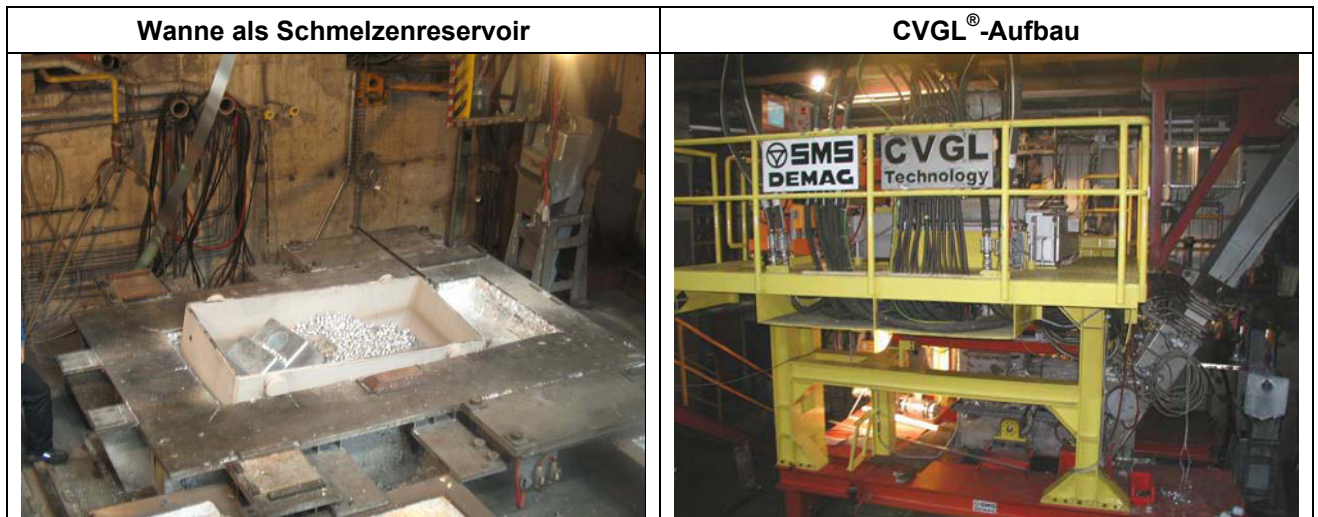


Abbildung 15: Einsetzen und Befüllen der Wanne als Reservoir für die flüssige Zn-Al-Mg-Legierung

Die Wärme des konventionellen Zinkpots diente zur Verflüssigung und Temperaturregelung des Inhalts. Die Förderung der Zn-Al-Mg-Schmelze in den CVGL[®]-Tiegel erfolgte mittels Pumpe. Durch diese war ein präzises Befüllen des Arbeitsgefäßes bis zur gewünschten Höhe möglich. Die Leckage gelangte wiederum nach unten in die Auffang- bzw. Schmelzenwanne. Somit war ein Kreislauf der Schmelze gegeben.

Mit diesem Aufbau wird allerdings nicht die hohe Flexibilität des Aufbautyps I erreicht. Hier steht ein kontinuierlicher Verzinkungsprozess, der auch über einen längeren Zeitraum andauern kann, im Vordergrund. Über eine gesamte Verzinkungskampagne wird mit einer gewünschten Legierung gearbeitet. Ein Schmelzenwechsel ist dabei nicht möglich, aber ein Auflegieren zu höheren Gehältern oder das Zulegieren eines weiteren Elementes während des Prozesses kann problemlos erfolgen.

In Abbildung 16 sind Aufnahmen des CVGL[®]-Aufbaus und des –Arbeitsgefäßes während eines Verzinkungsversuches angeführt.

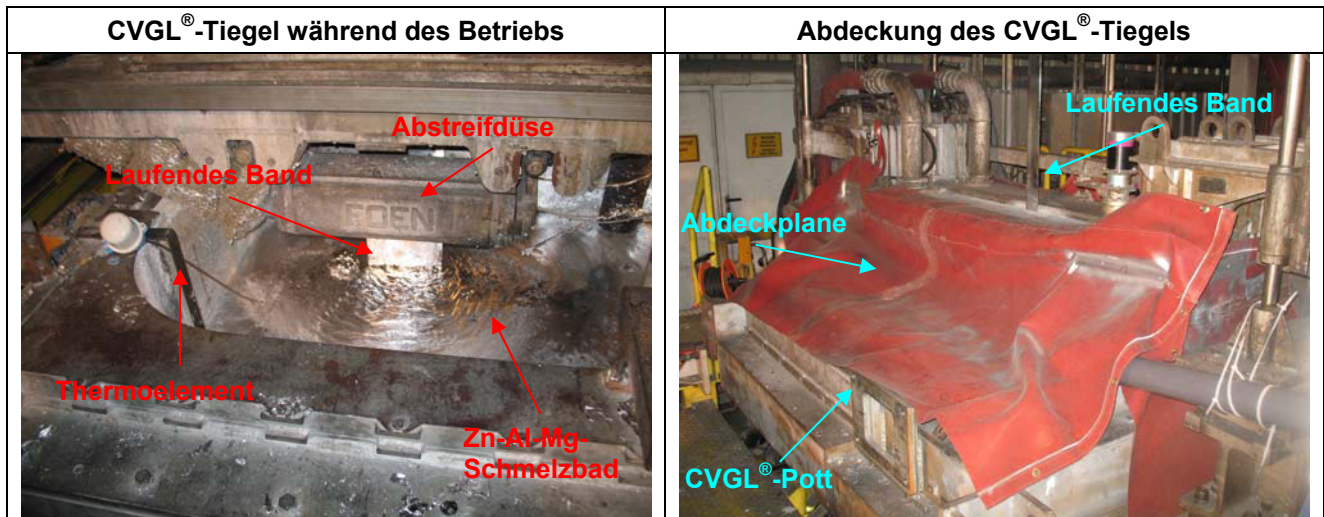


Abbildung 16: Bilder von der CVGL[®]-Einheit während des Betriebes

Im linken Bild ist der Verzinkungsbereich während des Betriebes zu erkennen. Ebenfalls ist der Abstreifdüsenbalken zu sehen, dessen richtig eingestellten Parameter großen Einfluss auf die Qualität der Oberflächenbeschichtung hatten. Als Medium zum Abblasen stellte sich Stickstoff als zielführend heraus. An den Ecken des Tiegels erfolgte die Installation von Thermoelementen, um die Temperatur der Schmelze zu kontrollieren. Bei allen Kampagnen wurde bei der CVGL[®]-Einheit der Bereich Bad bis zur Abstreifdüse abgedeckt und mit Stickstoff gespült (siehe rechtes Bild). Die Qualität der Verzinkung kann dadurch, da der noch nicht erstarrte Überzug einer Inertgasatmosphäre ausgesetzt ist, gesteigert werden.

8.2 Verwendete Zn-Al-Mg-Legierungen

Im Rahmen dieses Projektes fand die Verzinkung neben der konventionellen Zinklegierung mit zehn unterschiedlichen Zn-Al-Mg-Legierungen und einer Galfan[®]-ähnlichen Legierung statt. Im Folgenden werden die Bezeichnungen der Legierungen, deren Verzinkungschronologie, Analysen, Dichten und Schmelzintervalle beschrieben.

8.2.1 Nomenklatur der Überzüge

Die Bezeichnungen der Überzüge, welche hier festgelegt sind, gelten für den gesamten praktischen Teil der vorliegenden Arbeit. Die konventionelle Zinkschicht, die ca. 0,2 % Aluminium beinhaltet, ist mit „Z“ oder „Standardlegierung“ benannt. Hier wird stellenweise auch das Kennzeichnungsschema der Firma Wuppermann übernommen, wo direkt nach der Bezeichnung die Gesamtauflage in g/m² angeführt ist (zum Beispiel „Z275“). Um Vergleiche ziehen zu können, fand die Verzinkung ebenfalls mit einer galfanähnlichen Legierung statt. Dieses Material wird mit „ZA“ bezeichnet.

Die Nomenklatur der Zn-Al-Mg-Überzüge erfolgt mit „Aluminiumgehalt in Prozent und Magnesiumgehalt in Prozent“, wobei die vereinfachte Zusammensetzung herangezogen wird. Zum Beispiel wird der Überzugstyp mit 4,5 % Aluminium und 3 % Magnesium mit „4,5/3“ oder jener mit 3 % Aluminium und 2 % Magnesium mit „3/2“ bezeichnet.

8.2.2 Versuchsablauf

Um Stahlband mit vielen unterschiedlichen Legierungen zu beschichten, fanden im Rahmen dieses Projektes sieben Versuchskampagnen statt. In Abbildung 17 ist die Zuordnung der Legierungen zu den Versuchsreihen anhand einer Zeitschiene angeführt.

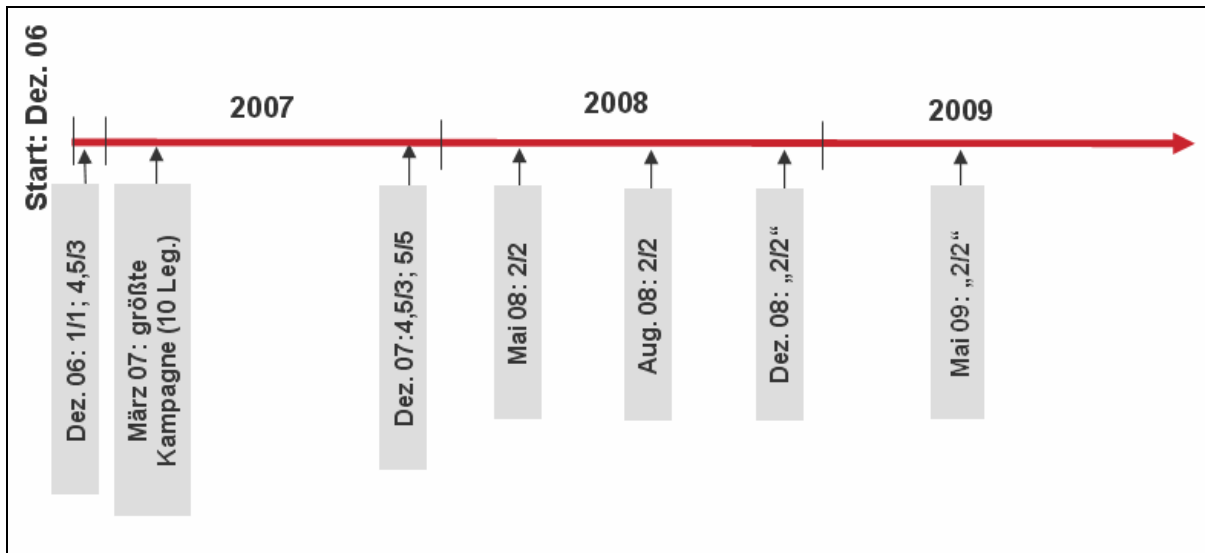


Abbildung 17: Versuchschronologie visualisiert mittels einer Zeitschiene

Am Anfang des Projektes (Dezember 2006) erfolgte die weltweit erste Produktion von Zn-Al-Mg-beschichteten Bändern mittels CVGL[®]-Verfahren. Zwei Legierungen wurden in dieser Versuchsreihe verwendet. Aufgrund der Durchführbarkeit und der erfolgreichen Verzinkung fand im März 2007 die größte Verzinkungskampagne hinsichtlich der unterschiedlichen Legierungen statt. In dieser Versuchsreihe erfolgte die Beschichtung mit acht unterschiedlichen Zn-Al-Mg-Legierungen, einer galvanähnlichen und einer Standardzinklegierung mit ca. 0,2 % Aluminium. Im Dezember 2007 fand die dritte Versuchsreihe mit den Legierungen 4,5/3 und 5/5 statt. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde ausschließlich der Versuchsaufbau I verwendet. Nur durch dessen hohe Flexibilität hinsichtlich wechselnder Legierung war eine Versuchsreihe wie die im März 2007 möglich, wo neun verschiedene Legierungen verwendet wurden. Ab Mai 2008 fanden die Kampagnen mit dem Legierungstyp 2/2 als Basis statt. In den Reihen Dezember 08 und Mai 09 erfolgte eine Modifizierung dieser Zusammensetzung, weshalb in Abbildung 17 diese Legierung unter „2/2“ geführt wird.

8.2.3 Analyse der Legierungen

Die Analyse aller Legierungen wurde mittels Funkenspektrometer durchgeführt. Zur Kontrolle der Zusammensetzung einiger Typen kam zusätzlich eine ICP-Analyse (Inductively Coupled Plasma) zur Anwendung.

In Tabelle 4 ist eine Übersicht der zum Verzinken eingesetzten Legierungen mit den Analysenwerten des Funkenspektrometers angeführt. Weiters sind die Legierungen den jeweiligen Kampagnen und dem verwendeten Versuchsaufbau zugeordnet. Beim Legierungstyp 2/2 fand eine Modifizierung und auch eine Optimierung der Parameter

hinsichtlich Oberfläche statt. Diese Zusammensetzungen sind deshalb unter Anführungszeichen gesetzt („2/2“).

Tabelle 4: Verwendete Legierungen sowie deren Analysen und Bezeichnungen

Kampagne	Aufbau	Legierungs- bezeichnung	Legierungsgehalt vereinfacht		Legierungsgehalt genau	
			% Al	% Mg	% Al	% Mg
1	I	Z	0,2		0,2	
1	I	4,5/3	4,5	3	4,02	2,81
1	I	1/1	1	1	1,13	0,96
2	I	4,5/3	4,5	3	4,02	2,81
2	I	1/1	1	1	1,11	0,86
2	I	0,3/0,5	0,3	0,5	0,54	0,389
2	I	3/1	3	1	3,16	0,93
2	I	2/1	2	1	2,13	1,03
2	I	1/3	1	3	1,09	2,61
2	I	3/3	3	3	3,02	3,26
2	I	3/2	3	2	3,01	2,15
2	I	ZA	4,5	0	4,86	0
3	I	4,5/3(II)	4,5	3	4,79	3,06
3	I	5/5	5	5	5,87	4,36
4	II	2/2	2	2	1,95	2
5	II	2/2	2	2		
6	II	„2/2“	2	2	2,9	2,32
7	II	„2/2“(II)	2	2	2,46	2,84

In Abbildung 18 sind die Analysenwerte nochmals mittels Diagramm bildlich dargestellt. Hier sind auch die Ergebnisse der ICP-Analyse angeführt. Es gilt anzumerken, dass die in den ersten beiden Versuchskampagnen dieselbe 4,5/3-Legierung verwendet wurde.

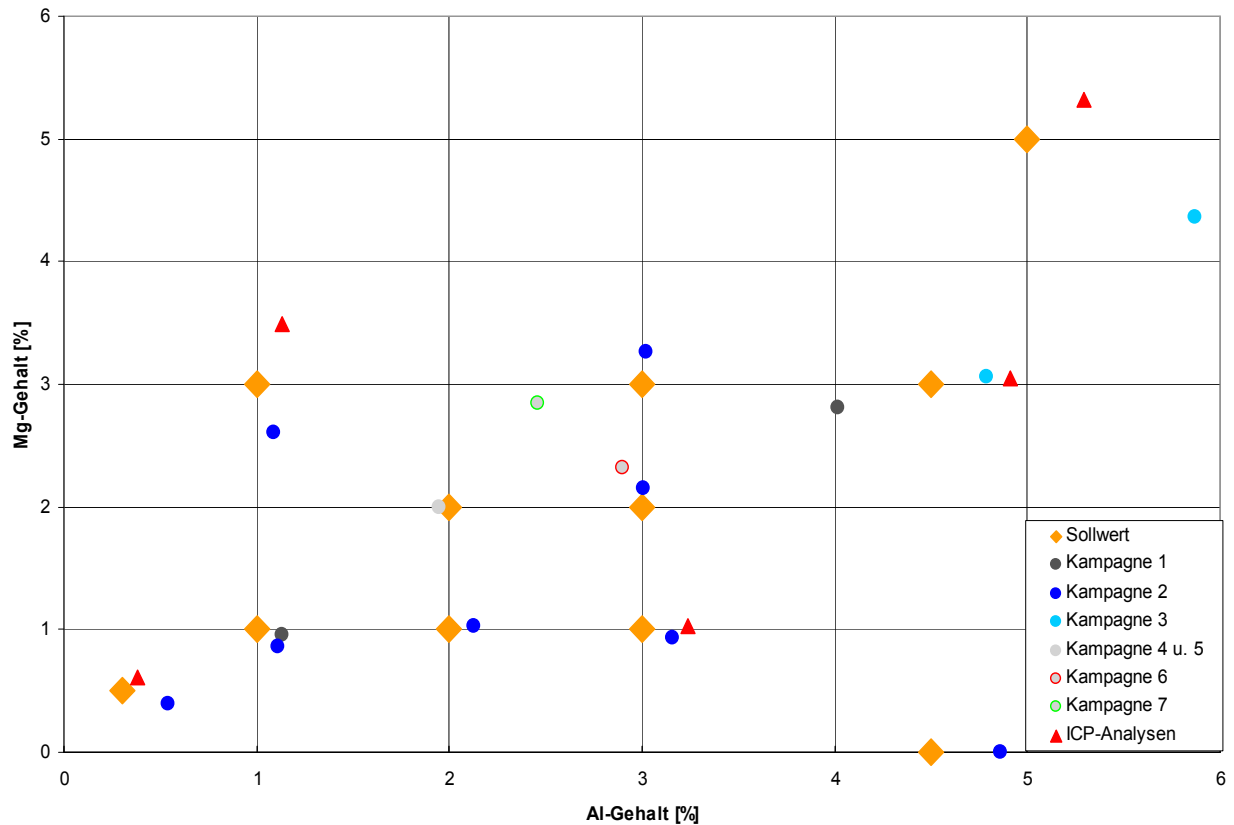


Abbildung 18: Analyse der verwendeten Zn-Al-Mg-Legierungen

Um zu kontrollieren, ob die Zusammensetzung der Schicht mit jener des Zinkbades übereinstimmt, wurde im Rahmen einer Diplomarbeit unter anderem Schichtanalysen ausgewählter Überzüge durchgeführt. Es zeigte sich, dass die Schichtzusammensetzungen bis auf eine Ausnahme nur geringfügig von den Badanalysen abweichen [70].

8.2.4 Dichten und Schmelzintervalle der Legierungen

Die hier beschriebenen Dichtewerte und Schmelzpunkte sowie –intervalle wurden im Rahmen einer in diesem Projekt stattfindenden Diplomarbeit bestimmt und stammen aus dieser. Die Schilderung der Messmethoden und weitere Ergebnisse sind in der Diplomarbeit erläutert [70].

In Abbildung 19 sind die Dichten der Zn-Al-Mg-Legierungen angeführt. Die Schmelzintervalle sind dabei in grün gehalten. Die Werte in rot entsprechen den Dichtenwerten der flüssigen Schmelze bei einer Temperatur von ca. 450 °C.

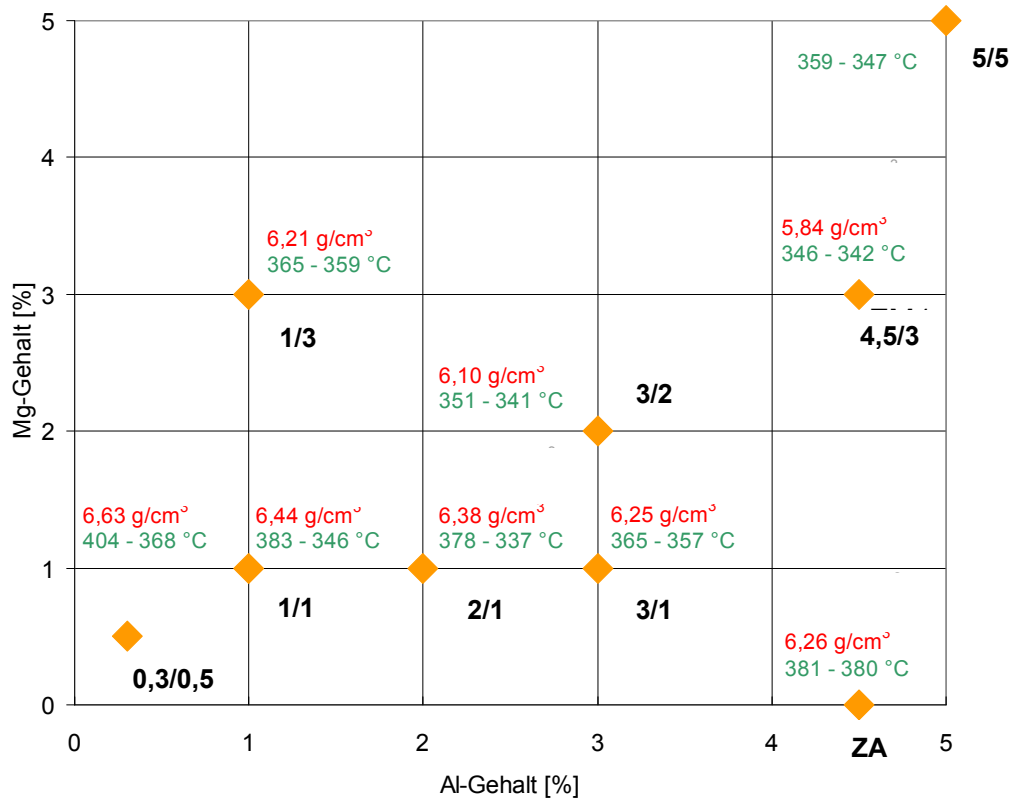


Abbildung 19: Übersicht der Dichtewerte und Erstarrungsintervalle von den einzelnen Legierungen [70]

8.3 Charakterisierung des Schichtaufbaus

Um ein Verständnis für die Eigenschaften der Überzüge zu erlangen, ist es unumgänglich, die Mikrostruktur dieser zu ermitteln. Die Untersuchungen hierzu fanden mit Licht- und Rasterelektronenmikroskop sowie Mikrosonde statt. Die in diesem Kapitel für bestimmte Legierungen angeführten Dreistoffsysteme und Phasenverhältnisse wurden mit Hilfe des Thermodynamik-Softwarepakets FactSage in einer im Rahmen dieses Projektes stattfindenden Diplomarbeit berechnet. Genauere Daten sind aus [70] zu entnehmen.

Die Gefüge der Beschichtungen im untersuchten Bereich bis maximal 5 % Aluminium und 5 % Magnesium sind relativ komplex mit vielen unterschiedlichen Phasen aufgebaut.

Prinzipiell treten in diesem Legierungsbereich folgende Gefügebestandteile in den Schichten auf:

- primäre Zinkausscheidungen
- primäre Aluminiamausscheidungen
- binäres Eutektikum
- ternäres Eutektikum (Zn-MgZn₂-Al)
- primäre MgZn₂-Ausscheidungen

Welche Phasen vorliegen, oder wie deren mengenmäßige Anteile am gesamten Gefügeaufbau sind, ist von der Zusammensetzung abhängig. In Abbildung 20 sind beispielhaft Aufnahmen einer Oberfläche und eines Querschliffs eines 4,5/3-Überzugstyps angeführt. Bei den Darstellungen handelt es sich um Backscattered-Bilder eines Rasterelektronenmikroskops.

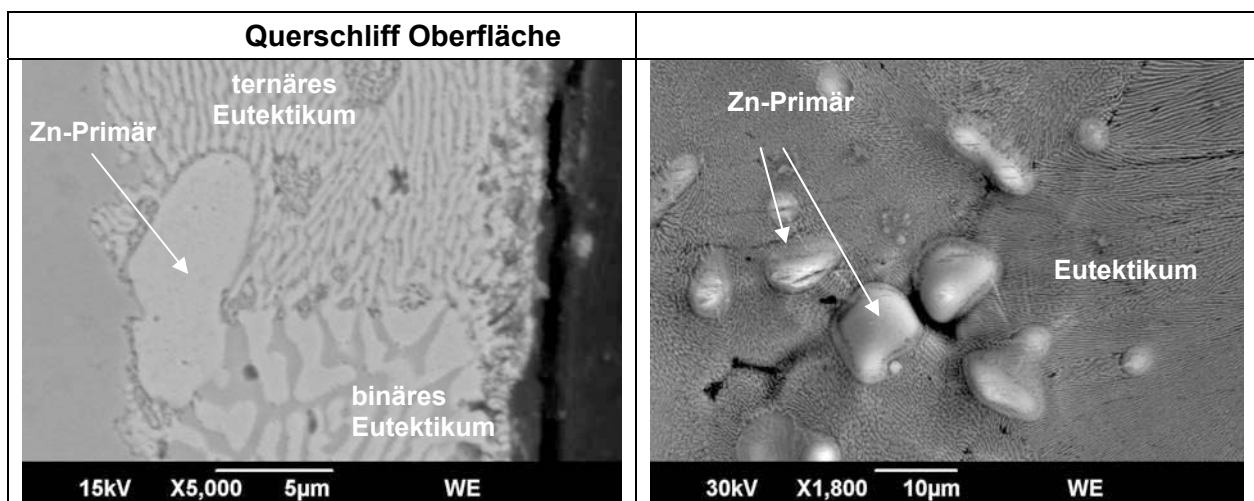


Abbildung 20: Querschliff und Oberfläche eines 4,5/3-Überzugstyps [71]

In diesen Gefügebildern sind die zuvor beschriebenen Gefügebestandteile klar ersichtlich. Mit zunehmenden Anteilen an Aluminium und Magnesium steigt erwartungsgemäß der eutektische Gefügeanteil an und der Primärzink-Anteil fällt geringer aus (siehe Abbildung 21).

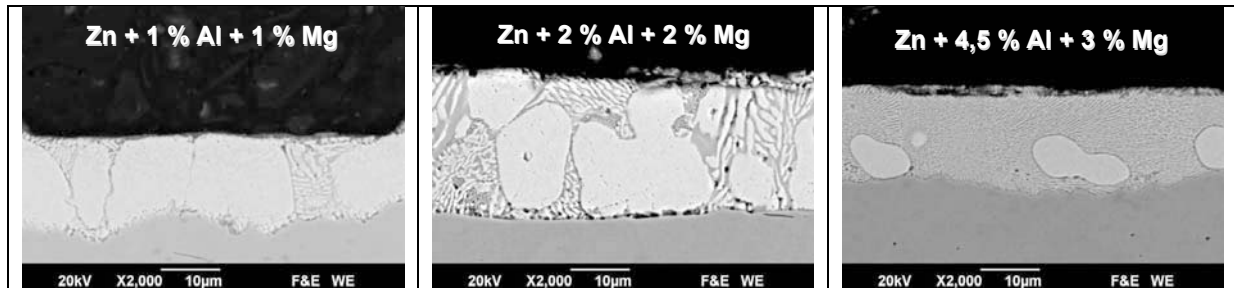


Abbildung 21: Gefüge in Abhängigkeit der Zusammensetzung [72]

Die dargestellten Querschliffe zeigen Überzüge, bei denen sich bei der Erstarrung zuerst primäres Zink ausscheidet. Im untersuchten Legierungsbereich sind jedoch auch Schichten vorhanden, welche bei der Erstarrung zuerst Mg_2Zn_{11} (laut thermodynamischer Berechnung) bzw. $MgZn_2$ (tatsächlich im Gefüge vorhanden) formen. Der Aufbau der Schichten wirkt sich auf die Eigenschaften wie die Korrosionsbeständigkeit aus. Diesbezüglich weisen die Ergebnisse aus dem Salzsprühtest vor allem bei den Legierungen 3/2 und 3/3 trotz der ähnlichen chemischen Zusammensetzung große Unterschiede auf (siehe Kapitel 8.4.1.2). Aus diesem Grund wird der unterschiedliche Erstarrungsweg und das Gefüge anschließend anhand der Legierungen 3/2 und 3/3 näher gebracht.

Wie bereits vorweggenommen, kommt $MgZn_2$ nicht nur im Eutektikum vor, sondern tritt bei einigen Legierungen auch als primäre Phase auf. Diese Primärausscheidung erscheint allerdings erst beim Überschreiten einer gewissen Zusammensetzung. In Abbildung 22 ist ein Schnitt durch das Dreistoffsystem bei einem konstanten Al-Gehalt von 3 % und variablen Mg-Gehalt dargestellt. Die roten Vertikalen sind bei den Zusammensetzungen 1, 2 und 3 % Magnesium eingezeichnet und repräsentieren somit einige bei den Versuchsreihen verwendeten Legierungen.

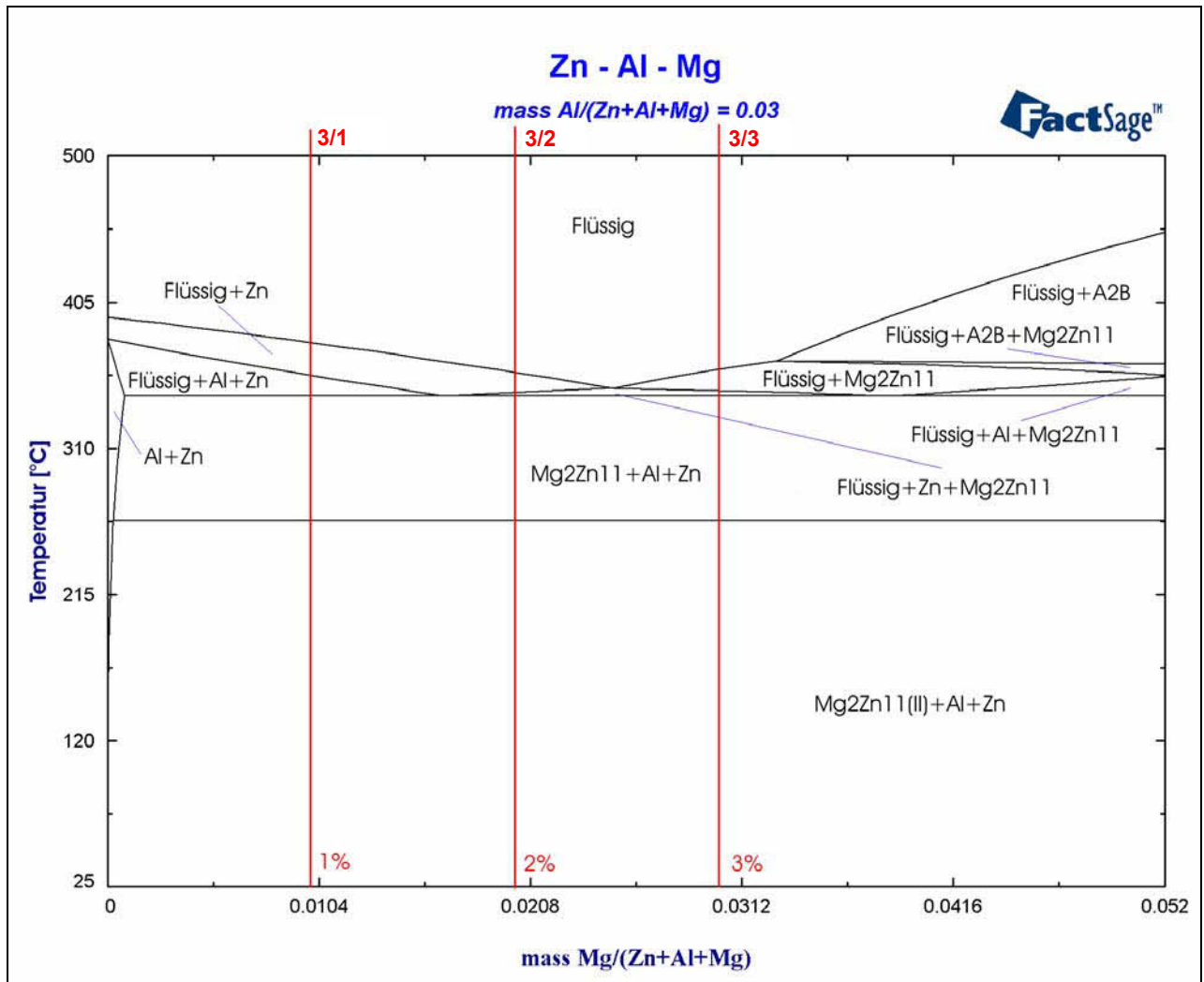


Abbildung 22: Schnitt durch das Dreistoffsystem Zn-Al-Mg bei einem konstanten Aluminiumgehalt von 3 % [70]

Anhand des Phasendiagramms ist deutlich ein Unterschied im Erstarrungsverlauf zwischen der Legierung 3/2 und 3/3 zu sehen. Bei der 3/2-Legierung scheidet sich zuerst aus der flüssigen Phase primäres Zink aus, danach erfolgt die eutektische Erstarrung. Beim Typus 3/3 ist hingegen das primäre MgZn_2 die erste Ausscheidung, welche sich bildet. In Abbildung 23 sind die Phasenanteile in Abhängigkeit der Temperatur für die Legierung 3/2 angeführt.

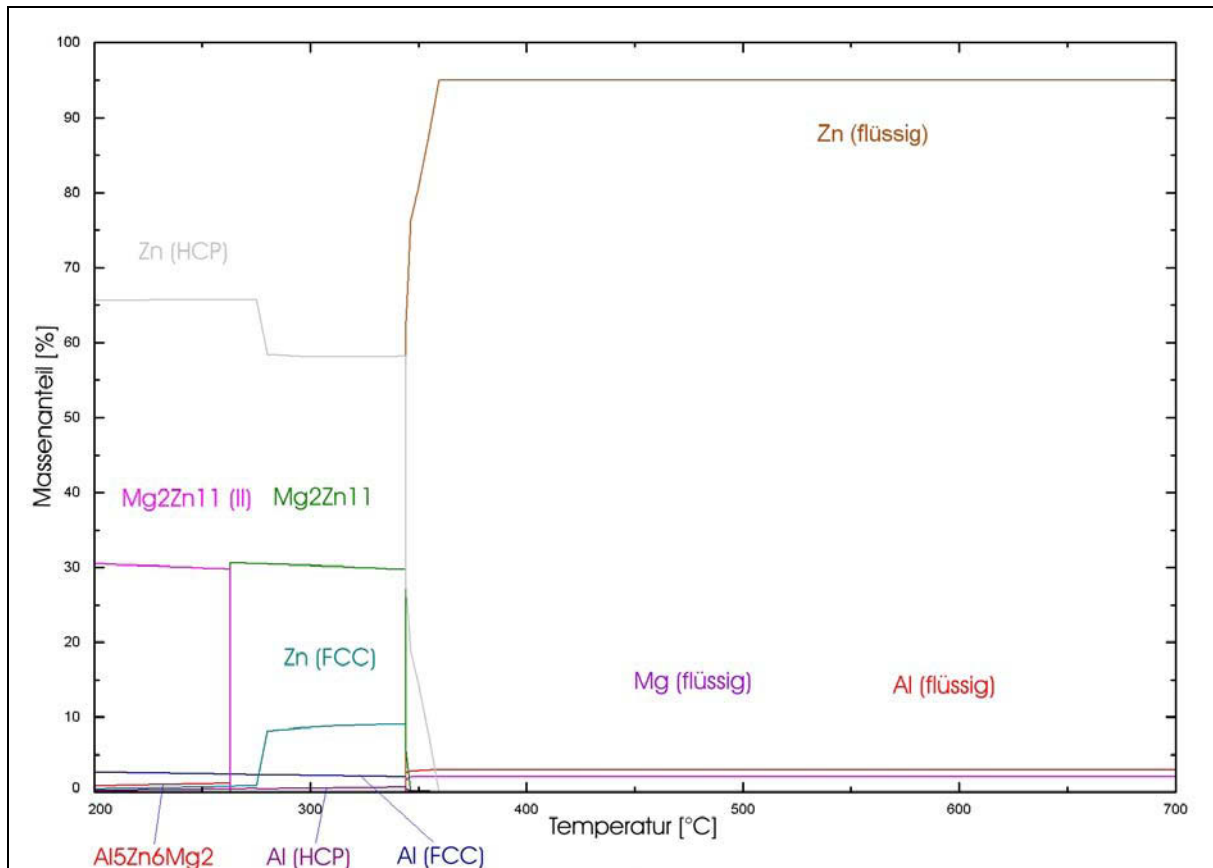


Abbildung 23: Theoretische Phasenverhältnisse in der Legierung 3/2 [70]

Auch in dieser thermodynamischen Berechnung ist zu erkennen, dass sich zuerst Zink ausscheidet, gefolgt von der eutektischen Erstarrung. Sehr knapp vor der eutektischen Umwandlung tritt ein kleiner Anteil $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ auf.

In Abbildung 24 ist ein Phasenbeständigkeitschaubild in Abhängigkeit von der Temperatur für die Legierung 3/3 angeführt.

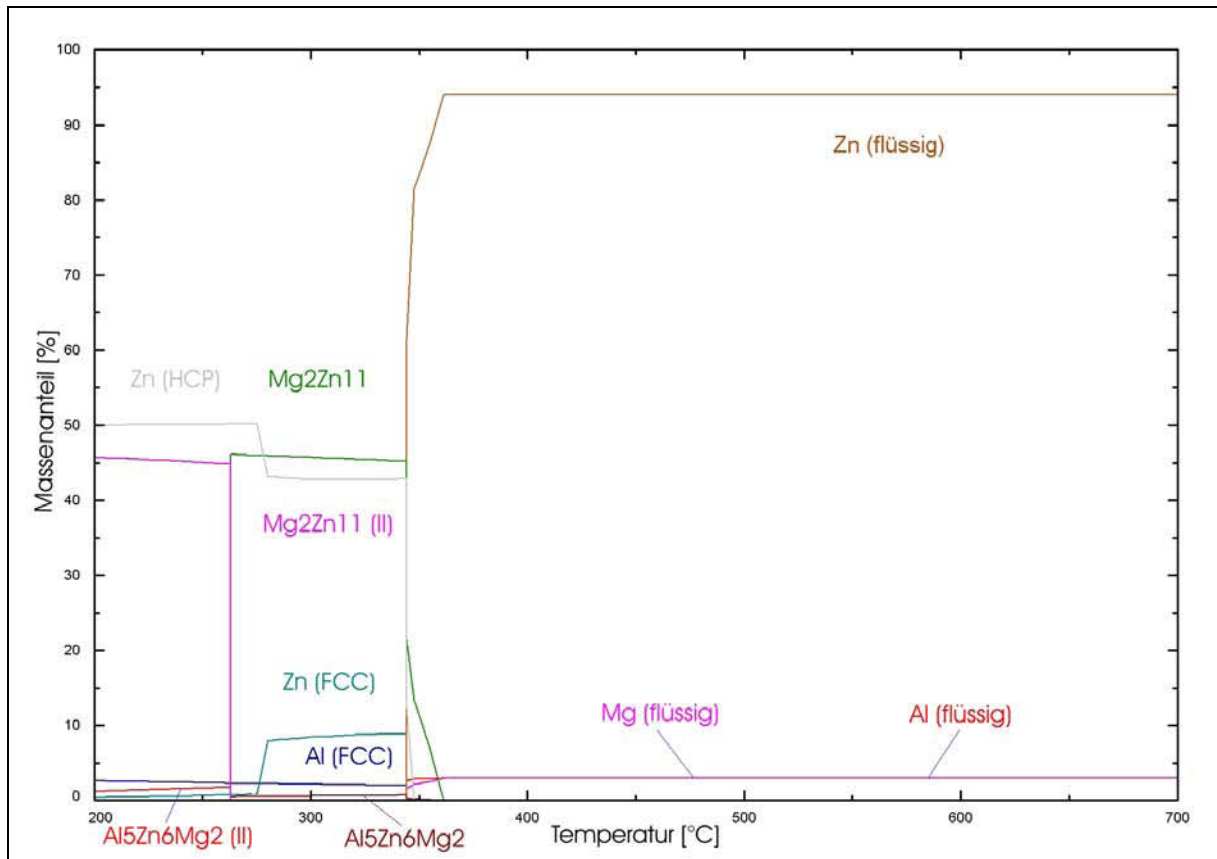


Abbildung 24: Theoretische Phasenverhältnisse der Legierung 3/3 [70]

Auch diese Berechnung bestätigt, dass sich beim Abkühlen der 3/3-Schmelze zuerst primäres MgZn_2 ausscheidet. Des Weiteren kommt es kurz vor der ternär-eutektischen Erstarrung geringfügig zur Bildung von Zinkkristallen.

Diese gezeigten Phasendiagramme oder -verhältnisse gehen von einem Gleichgewichtszustand aus, der in der Praxis bei der Erstarrung der Zinkschicht auf dem Band nicht vorkommt. Um zu überprüfen, ob diese theoretischen Berechnungen auf die reale Zinkschichten übertragbar sind, erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskop eine Gefügeuntersuchung der genannten Schichttypen. In Abbildung 25 sind Aufnahmen eines Querschliffes des Überzugstyps 3/2 angeführt.

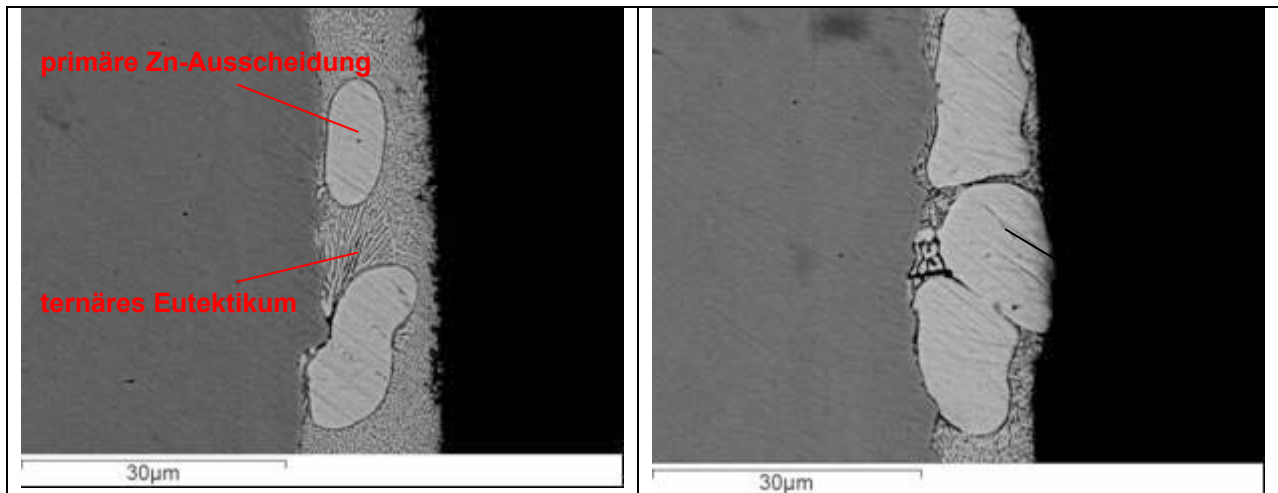


Abbildung 25: Typische Gefügebilder des Überzugstyps 3/2

Das Gefüge dieser Schicht besteht aus primären Zinkausscheidungen und Eutektikum, wobei das ternäre gegenüber dem binären Eutektikum weitaus häufiger vorkommt. Es wurde kein primäres $MgZn_2$ in der Schicht gefunden.

In Abbildung 26 sind für den Schichttyp 3/3 repräsentative rasterelektronische Aufnahmen eines Querschliffes dargestellt.

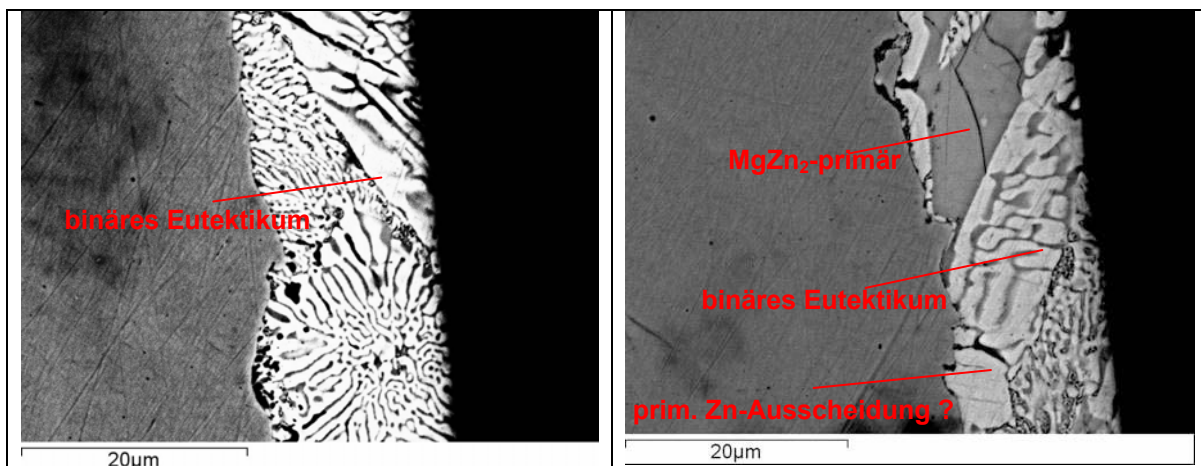


Abbildung 26: Typische Gefügaufnahmen des Überzugstyps 3/3

Das Gefüge des 3/3-Typs besteht hauptsächlich aus Eutektikum. Es tritt verhältnismäßig viel binäres Eutektikum auf, das hier oft in besonders grober Form vorkommt. Ebenfalls entstehen primäre $MgZn_2$ -Phasen in dieser Schicht. In geringeren Mengen sind aber auch primäre Zinkausscheidungen erkennbar. Durch das besonders grobe binäre Eutektikum ist es teilweise unmöglich zwischen der Zinkphase im Eutektikum und einer primären Zinkausscheidung zu unterscheiden (siehe rechtes Bild in Abbildung 26).

Die thermodynamischen Berechnungen (siehe Abbildung 22, Abbildung 23 und Abbildung 24) können somit hinsichtlich des Auftretens der primären $MgZn_2$ -Phasen bestätigt werden. Ausgenommen die laut Berechnung bei der Legierung 3/2 kurz vor dem Eutektikum in geringen Mengen ausgeschiedene $MgZn_2$ -Phase (Mg_2Zn_{11} laut Berechnung) kommt im Gefüge nicht vor. Wie sich dieser Aufbau auf die Korrosionsbeständigkeit der Schichten auswirkt ist in Kapitel 8.4 angeführt.

Bei den mikroskopischen Untersuchungen konnte primäres $MgZn_2$ bei den Schichttypen 1/3, 3/3 und 5/5 gefunden werden. Die anderen Überzüge weisen primäre Zinkphasen auf. In Abbildung 27 sind beispielhaft rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Oberflächen der Schichttypen 1/3 und 5/5 angeführt.

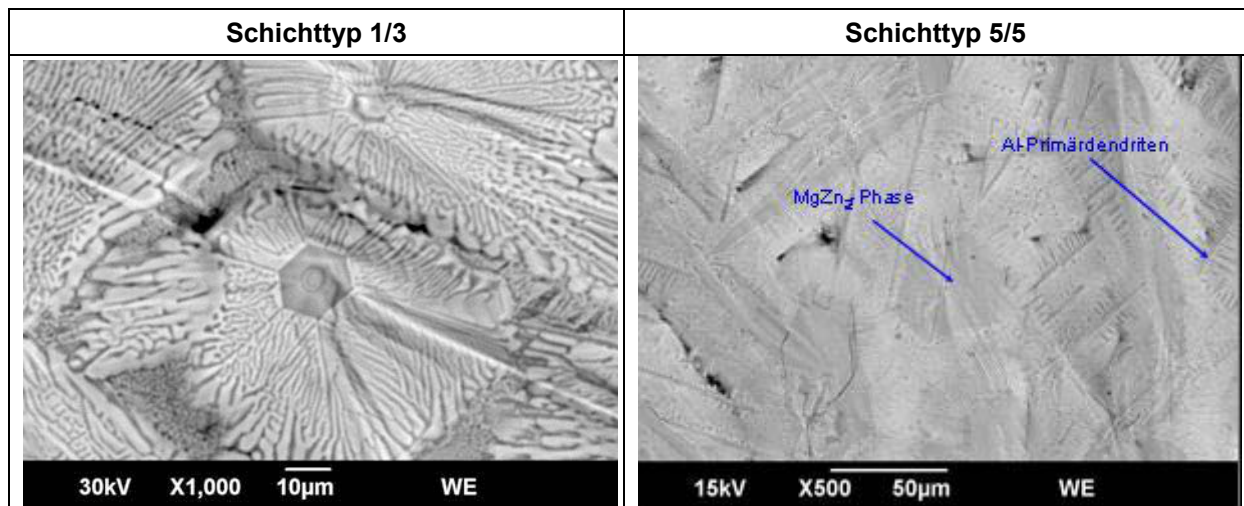


Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Oberflächen der Legierungen 1/3 und 5/5

Beim Gefügebild des Überzugs 1/3 ist die sechseckige Form der primären $MgZn_2$ -Ausscheidung zu erkennen, welche mit eutektischer Phase umgeben ist. Hier ist besonders gut ersichtlich, dass die $MgZn_2$ -Primärausscheidung wie ein Keim zu wirken scheint, von dem aus die eutektischen Erstarrungspakete wachsen. Beim Überzugstyp 5/5 hingegen sind primäre $MgZn_2$ -Phasen und primäre Al-Dendriten ersichtlich. Bei der Betrachtung des berechneten Dreistoffsystems in Abbildung 28 ist der Erstarrungsweg dieser Legierung zu erkennen.

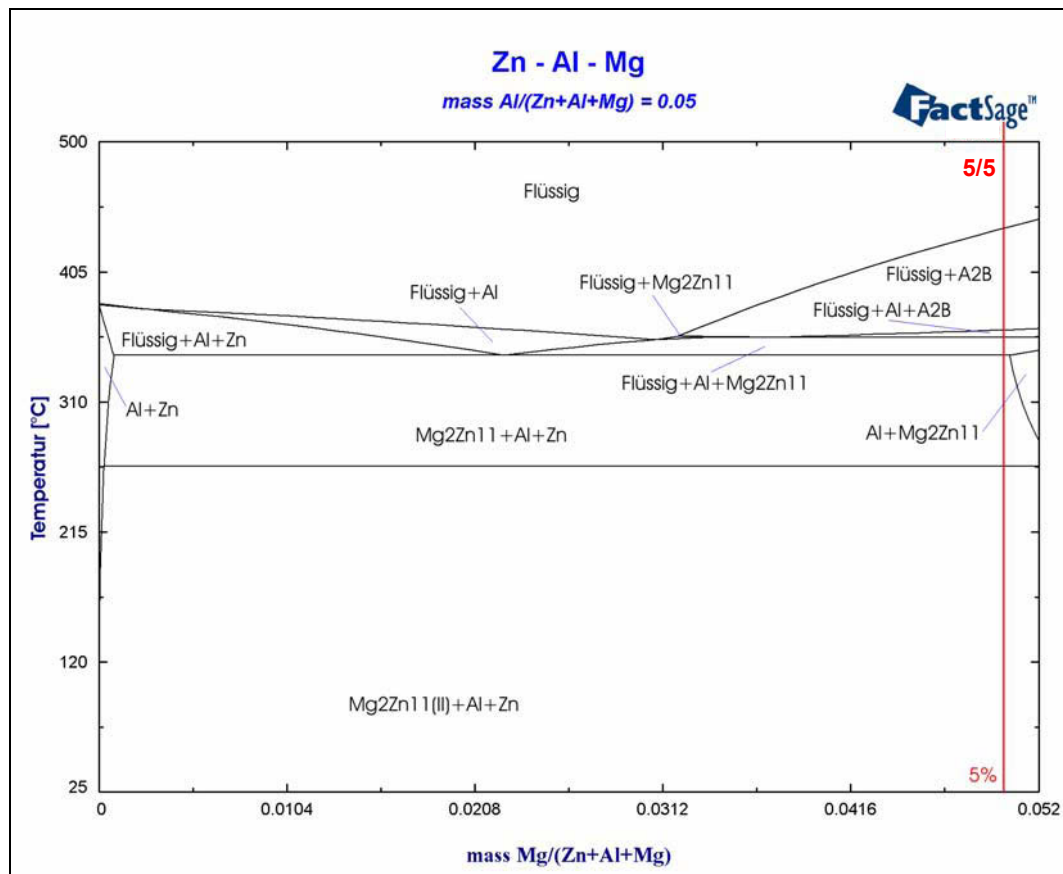


Abbildung 28: Schnitt durch das Dreistoffsystem Zn-Al-Mg bei einem konstanten Aluminiumgehalt von 5 % [70]

Bei A2B handelt es sich um eine theoretische Phase, welche im realen Gefüge nicht gefunden wird [70]. Demnach scheidet sich laut diesem Phasendiagramm zuerst Al primär aus. Diese sind die im Gefüge (siehe Abbildung 27) als Dendriten ersichtlich. Laut Dreistoffsystem folgt darauf ein Al/Mg₂Zn₁₁-Phasengebiet. Im Gefüge sind tatsächlich auch primäre MgZn₂-Ausscheidungen zu erkennen. In Abbildung 29 sind Elementverteilungsbilder des Überzugtyps 5/5 angeführt. Dabei handelt es sich um Mikrosondaufnahmen von der Oberfläche der Beschichtung.

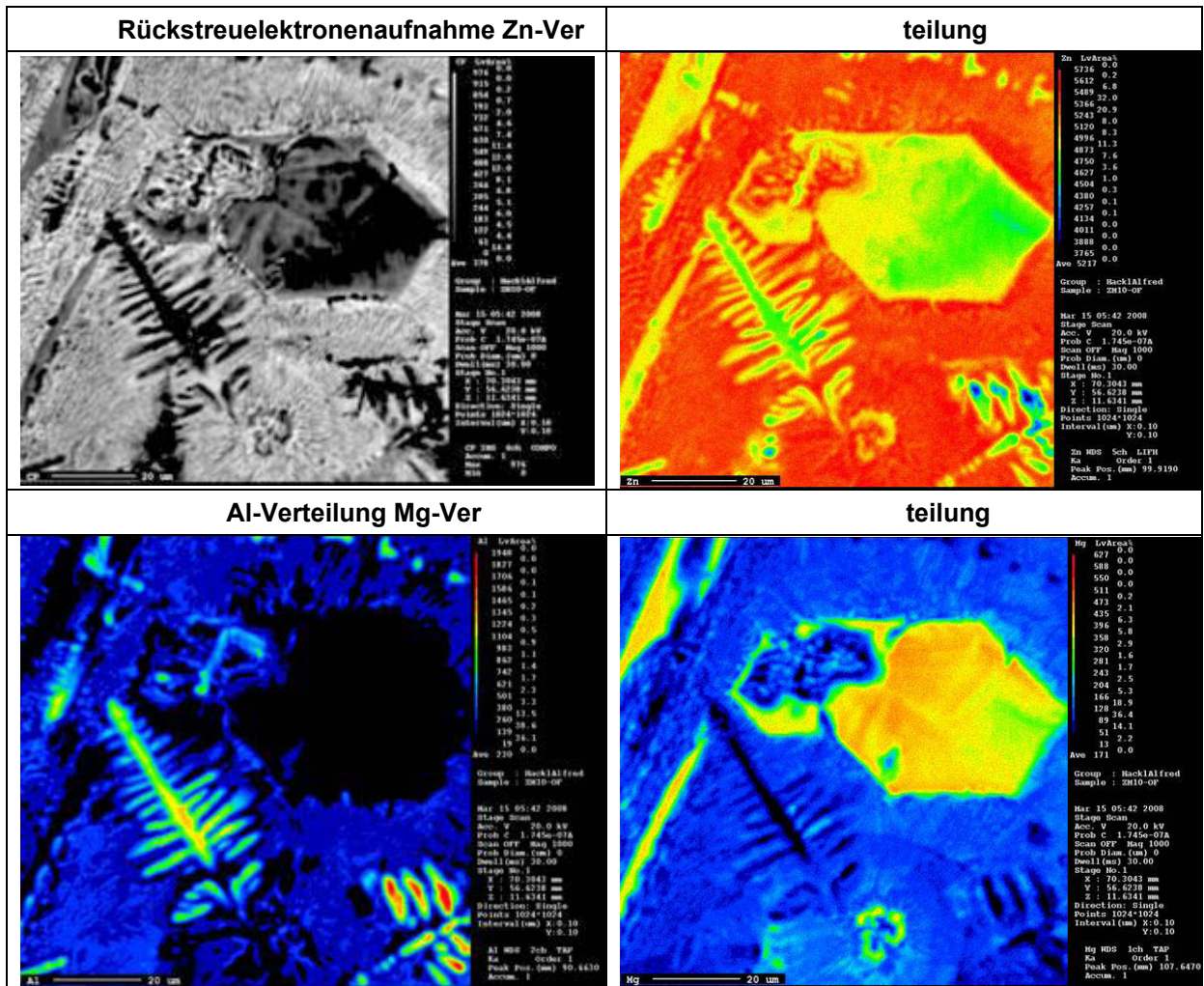


Abbildung 29: Elementverteilungsbilder der Oberfläche eines 5/5-Überzugs – aufgenommen mit einer Mikrosonde

Diese Aufnahmen bestätigen die Gefügebestandteile des Überzugs 5/5. Es sind das ternäre Eutektikum, primäre $MgZn_2$ -Ausscheidung und Al-Dendriten erkennbar. Die $MgZn_2$ -Ausscheidungen sind hierbei nicht nur in sechseckiger Form vertreten, sondern kommen auch in Form von Spießen vor. Weiters ist ersichtlich, dass die Al-Primärdendriten ebenso Zink gelöst haben.

Teilweise sind auch bei anderen Legierungen, wie 4,5/3 oder 2/2, einzelne Reste oder Segmente von Aluminiumdendriten erkennbar, aber nicht in der vollständigen und ausgeprägten Form wie bei 5/5. Diese einzeln auftretenden Dendritensegmente sind bei den niedrigeren Aluminium- und Magnesiumzusammensetzungen vermutlich durch eine Anreicherung der Legierungselemente in der später erstarrenden Restschmelze zu erklären.

Das Gefüge des Typs 4,5/3 (siehe Abbildung 21) weicht von der thermodynamischen Berechnung ab. In Abbildung 30 ist ein Schnitt durch das Dreistoffschaubild Zn-Al-Mg bei 4,5 % Aluminium zu sehen.

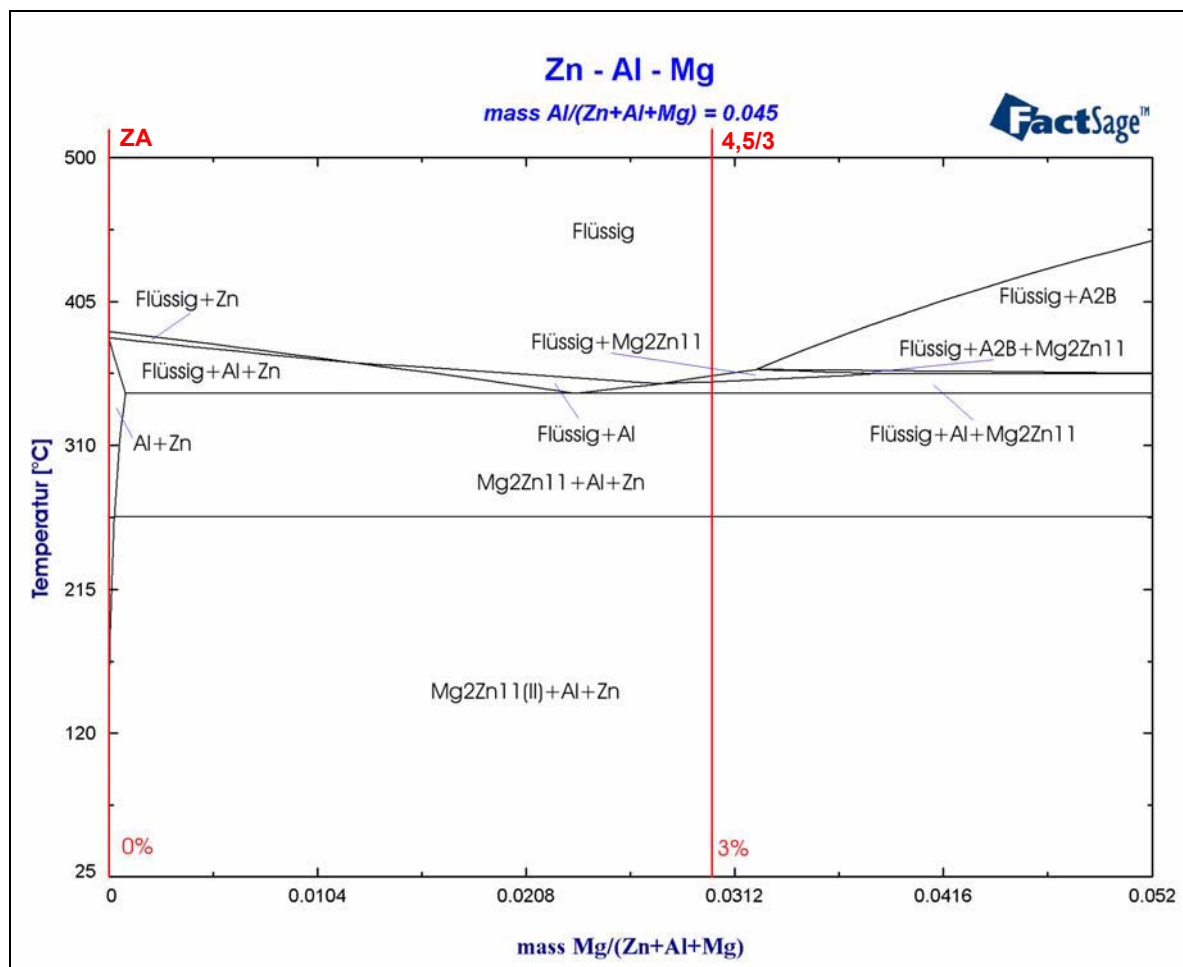


Abbildung 30: Schnitt durch das Zn-Al-Mg-Dreistoffsystem bei einem Al-Gehalt von 4,5 % [70]

Es stimmt überein, dass der Großteil des Gefüges aus Eutektikum besteht. Die erste ausgeschiedene Phase müsste entsprechend dem Dreistoffsystem MgZn_2 und keine primären Zinkausscheidungen sein. Allerdings sind im Schichtaufbau primäre Zinkausscheidungen und keine primären MgZn_2 -Phasen zu finden (siehe Abbildung 20 und Abbildung 21). Zur Kontrolle wurde das Phasendiagramm für die tatsächliche Zusammensetzung mit 4,02 % Aluminium und 2,81 % Magnesium berechnet, wo bei der Erstarrung als erste Phase ebenfalls $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ auftritt.

Es zeigte sich, dass das Thermodynamik-Softwarepaket FactSage bis auf wenige Ausnahmen die auftretenden Phasen prognostiziert. Zusammenfassend kann angeführt werden, dass die Anteile der einzelnen Phasen am Gesamtgefüge stark von der Schichtzusammensetzung abhängen. Neben dieser Tatsache ist zusätzlich ein Unterschied zwischen den Schichten gegeben, nämlich hinsichtlich primär auftretender Phasen. Die Überzugstypen 1/3, 3/3 und 5/5 weisen primäre MgZn_2 -Ausscheidungen auf. Diese tritt sehr oft in hexagonaler Form auf, aber auch als Spieße. Eine gewisse Ausnahme stellt hier die

Beschichtung 5/5 dar, wo neben den primären MgZn_2 -Ausscheidungen zusätzlich ausgeprägte primäre Aluminiumdendriten vorkommen. Die anderen hier untersuchten Schichttypen scheiden bei der Erstarrung primäres Zink als erste Phase aus.

8.4 Korrosionsbeständigkeit der Zn-Al-Mg-Überzüge

Zur Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der verschiedenen Überzugstypen kamen mehrere Methoden zur Anwendung. Der Salzsprühtest diente hierbei zur Quantifizierung der Korrosionsbeständigkeit und gilt auch bei den Kunden der Firma Wuppermann als die maßgebliche Messmethode zur Beurteilung für die Korrosionsbeständigkeit der Produkte. Stromdichte-Potenzialmessungen ermöglichten ebenfalls eine Quantifizierung der Beständigkeit und lieferten weitere Informationen zur Charakterisierung des Verhaltens dieser Überzüge bei korrosivem Angriff. Mögliche Anwendungsgebiete dieser neuen Zn-Al-Mg-Beschichtungen könnten im Bereich der Landwirtschaft sein. Um auch hier, in einem völlig anderem korrosiven Medium den Schutzwirkung gegen Rost zu überprüfen, fand eine neuartige Testvariante statt. Bei diesem sogenannten SU-Test handelt es sich um eine Untersuchung der Beständigkeit der Überzugstypen in Schweineurin.

In dem Kapitel Korrosion sind ebenfalls die Arbeitspakete „Korrosionsprodukte“ und „Beobachtung des Gefüges bei korrosiver Beanspruchung“ angeführt.

8.4.1 Salzsprühtest

Die Untersuchungen der Korrosionsbeständigkeit erfolgten in der Salzsprühkammer der Firma Wuppermann in Judenburg nach DIN 50 021-SS. In Abbildung 31 ist ein Bild der Salzsprühkammer angeführt.



Abbildung 31: Verwendete Salzsprühkammer mit den Proben einer Testreihe

Die Salzsprühtests wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich in dieser Kammer durchgeführt, um eine direkte Vergleichbarkeit der getesteten Überzugstypen zu gewährleisten.

8.4.1.1 Testparameter und Durchführung

Es handelt es sich um eine Salzsprühnebelprüfung mit einer Natriumchloridlösung bei einer konstanten Temperatur von 35 °C. Dabei werden jeweils drei Proben je Probentyp in den beschleunigten Korrosionstest eingesetzt. Die Probengröße beträgt 100 x 150 mm und um eine Beeinflussung der Ergebnisse seitens unverzinkter Kanten auszuschließen, wurden diese abgeklebt. Die Anordnung der Muster im Salzsprühtest erfolgte in einem Winkel von 20 ° zur Senkrechten. Dabei ist zu beachten, dass die von den Proben abtropfende Substanz nicht auf die Proben darunter gelangt, was den Test beeinflussen würde. Die Probenhalterung muss aus einem nichtmetallischen Werkstoff hergestellt werden. Weitere Parameter sind aus der Norm DIN 50 021-SS oder EN ISO 9227:2006 zu entnehmen.

Eine Kenngröße für die Korrosionsbeständigkeit ist die Dauer bis es in der Korrosionskammer zum Auftreten von 5 % Rotrost auf dem Muster kommt. Dabei müssen zwei von den drei eingesetzten Proben eines Probentyps zu 5 % rostig sein. Von jeder Legierungsvariante wurden verschiedene Überzugsdicken getestet.

8.4.1.2 Ergebnisse des Salzsprühtests

In Tabelle 5 ist die Dauer bis zum Ausfall aus dem Salzsprühtest angeführt. Neben den Werten für die Al- und Mg-legierten Überzugstypen sind auch die der galvanähnlichen und der konventionellen Beschichtung (als Standardlegierung bezeichnet) enthalten.

Tabelle 5: Standzeit unterschiedlicher Überzüge im Salzsprühtest bis zur Rotrostbildung (5%) [3]

Al [%]	Mg [%]	Einseitige Auflage [g/m ²]	Dauer SST [h]	Bemerkung
1	1	76	1124	
1	3	65	1554	
2	2	75	3546	
3	1	65	3540	
3	2	35	4160	
3	3	65	3540	
3	3	48	2520	
4,5	3	66	5895	
5	5	84	8021	
4,5	0	100	325	Galfan [®] -ähnlich
0,2	0	133	286	Standardlegierung
0,2	0	358	1504	Standardlegierung

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse des Salzsprühtests für Zn-Al-Mg-Überzüge mit Auflagen im Bereich um 65 g/m² grafisch angeführt.

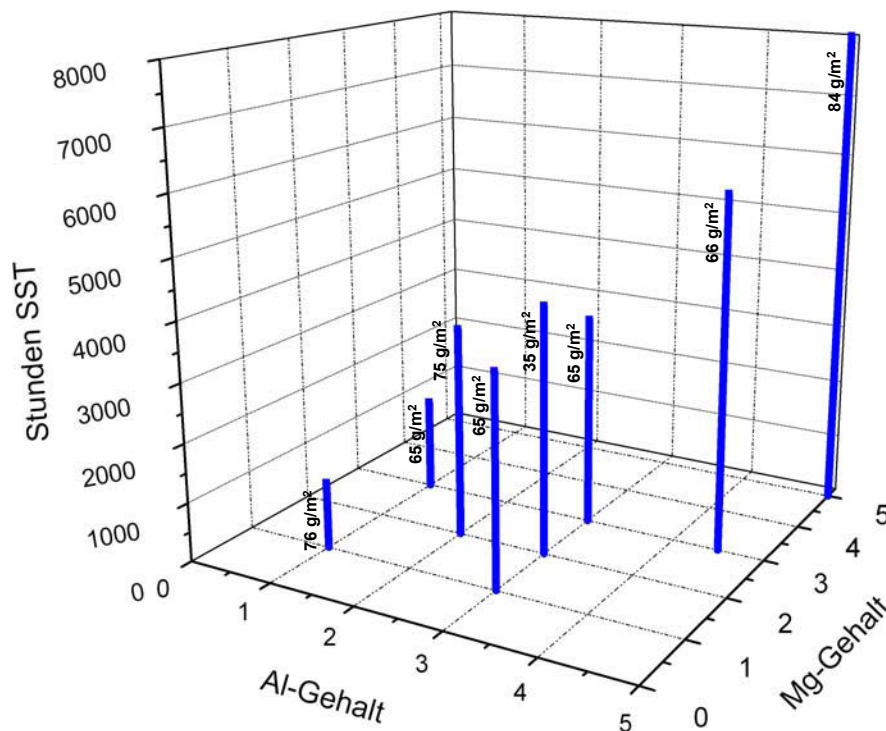


Abbildung 32: Standzeit unterschiedlicher Zn-Al-Mg-Überzüge im SST bis zur Rotrostbildung (5%) [3]

Es ist ersichtlich, dass mit zunehmenden Legierungsgehalten an Aluminium und Magnesium die Korrosionsbeständigkeit im Salzsprühtest zunimmt. Der konventionelle Überzugstyp mit einer einseitigen Auflage von 133 g/m^2 erreichte eine Dauer von 286 Stunden und mit einer Auflage von 358 g/m^2 1504 Stunden. Die galvanähnliche Beschichtung mit einer einseitigen Auflage von 100 g/m^2 fiel nach 325 Stunden aus dem Test. Bei Vergleich dieser Überzugstypen mit den Mg-legierten Varianten ist ein starker Anstieg der Testdauer für die neuen Überzüge zu verzeichnen. Bereits der niedrig legierte Typ 1/1 zeigt hier eine Dauer von über 1100 Stunden bis zum Auftreten von 5 % Rotrost, obwohl eine deutlich geringere Auflage von 76 g/m^2 vorhanden war. Die Beschichtungsvariante 5/5 mit einer Auflage von 84 g/m^2 erreichte einen Wert von über 8000 Stunden. Das zeigt die massive Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit beim Zulegieren der Elemente Aluminium und Magnesium und deren Abhängigkeit vom Legierungsgehalt. Eine auffällig hohe Beständigkeit wies der Überzugstyp 3/2 auf. Hier wurde trotz geringer Auflage von 35 g/m^2 ein ausgezeichneter Wert von über 4100 Stunden erreicht. Die Variante 3/3 hingegen erzielte trotz höherer Schichtdicke und höheren Legierungsgehalt eine niedrigere Stundenanzahl.

Diese beiden Legierungen weisen einen unterschiedlichen Gefügebau hinsichtlich primärer MgZn_2 -Ausscheidungen auf (siehe Kapitel 8.3). Mögliche Gründe für diese unterschiedliche Beständigkeit werden in Kapitel 8.4.6 diskutiert.

8.4.2 Untersuchung der Korrosionsprodukte

Bei der regelmäßigen Kontrolle der Proben im Salzsprühtest fiel auf, dass die konventionellen Zinküberzüge eine massive Schicht aus Weißrost aufgewiesen haben, bevor schließlich Rotrost auftrat. Bei den Zn-Al-Mg-Schichten bildete sich hingegen verhältnismäßig wenig Weißrost. Diese Proben verloren aber schnell an Glanz und erschienen matter. Bei weiterer korrosiver Beanspruchung im SST kam es zu einer Verdunkelung der Oberfläche.

Um die markanten Unterschiede hinsichtlich Weißrostbildung zwischen den Standardüberzügen und den Zn-Al-Mg-Schichten zu zeigen, sind in Abbildung 33 beispielhaft Bilder von Proben nach 350 Stunden im SST dargestellt. Im linken Bild ist dabei eine Probe mit Standardüberzug und einer einseitigen Auflage von 500 g/m^2 zu sehen, das rechte Muster ist mit der 4,5/3-Legierung mit 68 g/m^2 beschichtet.

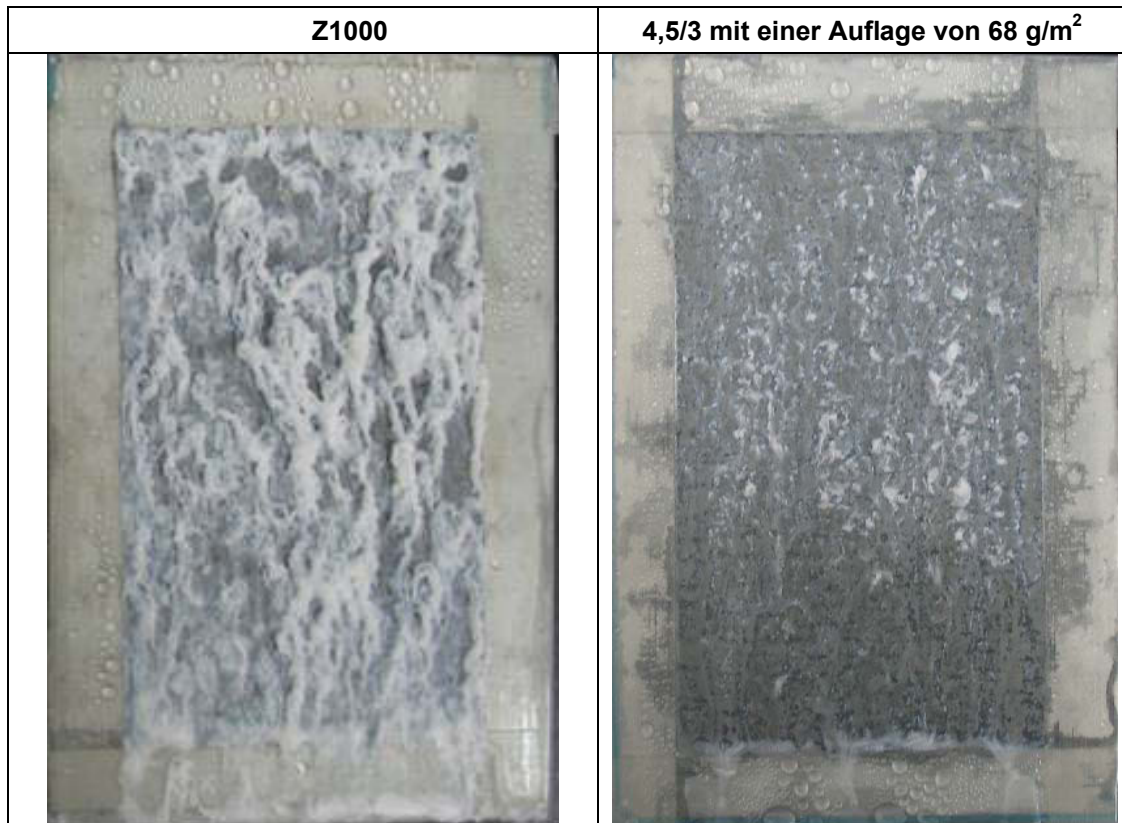


Abbildung 33: Unterschiede in der Weißrostausbildung zwischen einer konventionellen Beschichtung und einer Zn-Al-Mg-Beschichtung nach 350 Stunden im SST

Das Testmaterial mit der Standardbeschichtung ist nach 350 Stunden beinahe vollständig mit einer dicken Weißrostschicht überzogen. Die 4,5/3-Probe zeigt hingegen verhältnismäßig geringen Weißrostbefall. In Abbildung 34 sind dieselben Proben nach 2746 Stunden im Salzsprühtest angeführt.



Abbildung 34: Unterschiede in der Weißrostausbildung (und Rotrostbildung) zwischen einer konventionellen Beschichtung und einer Zn-Al-Mg-Beschichtung nach 2746 Stunden im SST

Das Z700-Material zeigt auf diesem Bild bereits eine massive Weißrostschicht und erheblichen Rotrostbefall. Die 4,5/3-Probe weist hingegen zu diesem Zeitpunkt eine deutlich geringere Weißrostmenge und keinen Rotrost auf, obwohl die Auflage deutlich geringer ist.

Als Vergleich sind in Abbildung 35 Aufnahmen einer Probe bei galvanähnlicher Beschichtung mit einer einseitigen Auflage von 100 g/m² angeführt.

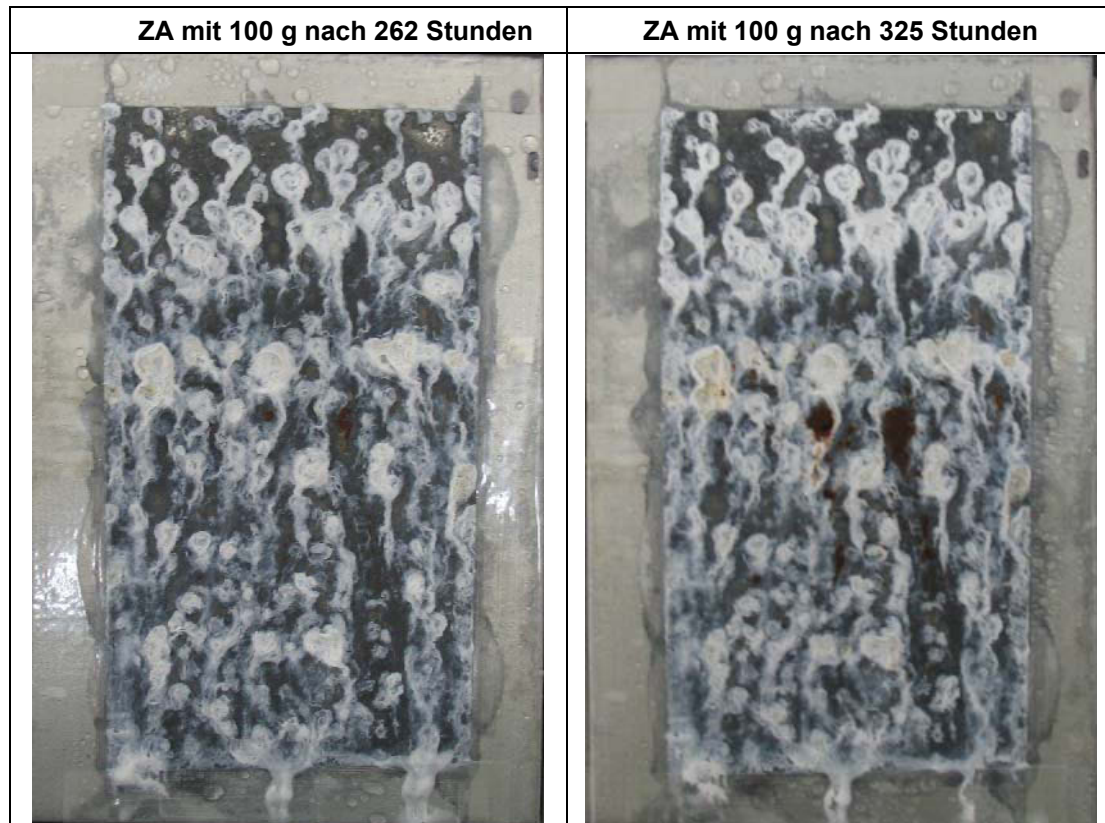


Abbildung 35: Galvanisch beschichtete Probe nach 262 und 325 Stunden im SST

In der linken Aufnahme ist die Probe nach einer Dauer von 262 Stunden im Salzsprühtest dargestellt. Auch hier ist ein deutlich stärkerer Weißrostbefall als bei den Zn-Al-Mg-Materialien ersichtlich. Auch erste Spuren von Rotrost sind bereits zu erkennen. Beim rechten Bild handelt es sich um die nach 325 Stunden ausgeschiedene Probe. Die Menge an Weißrost ist hier annähernd dieselbe.

Beim Vergleich der drei Beschichtungsvarianten (siehe Abbildung 33, Abbildung 34 und Abbildung 35) ist offensichtlich, dass bei den Zn-Al-Mg-beschichteten Proben die Bildung der Korrosionsprodukte stark gehemmt ist. Weiters lässt sich bei der Gegenüberstellung der 4,5/3- und ZA-Muster direkt der positive Einfluss von Magnesium auf die Korrosionsbeständigkeit erkennen.

8.4.2.1 Analyse der Korrosionsprodukte

Aus dem Literaturstudium geht hervor (siehe Kapitel 7.2.2), dass ein möglicher Grund für die Steigerung der Korrosionsbeständigkeit bei der Zugabe von Aluminium und Magnesium in der Ausbildung anderer Korrosionsprodukte liegt.

Um zu überprüfen, ob diese Theorie auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Überzugsschichten übertragbar ist, wurden die Korrosionsprodukte zweier Proben nach dem

Ausfall aus dem SST analysiert. Dies waren eine 4,5/3-Probe mit 66 g/m^2 sowie eine mit konventioneller Beschichtung und einer einseitigen Auflage von 358 g/m^2 . In Abbildung 36 sind die Aufnahmen beider Proben angeführt.

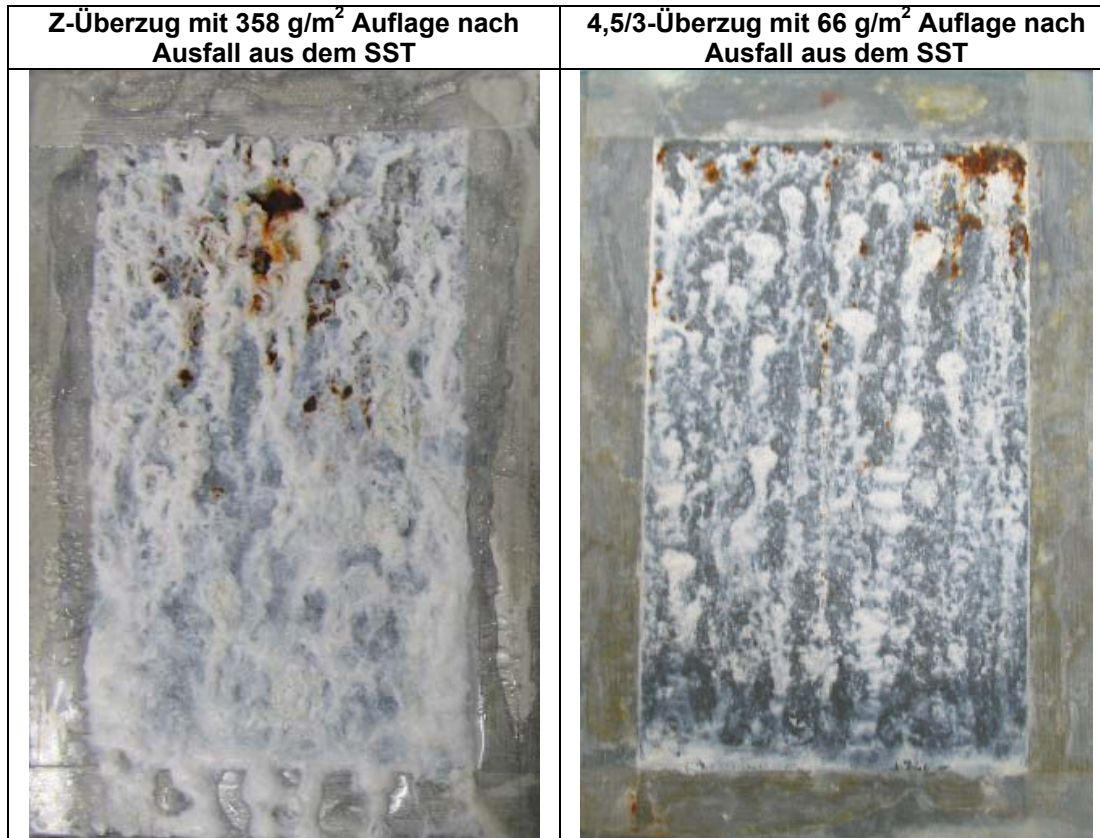


Abbildung 36: Analytische Untersuchung der Korrosionsprodukte dieser beiden Materialien

Bei der optischen Betrachtung der Untersuchungsmaterialien fiel auf, dass bei der legierten Variante deutlich weniger Korrosionsprodukte vorhanden sind. Der Weißrost war hier mengenmäßig weniger, signifikant dichter und viel schwerer abzuschaben als bei der Standard-Zinklegierung. Die Korrosionsprodukte beider Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie (RDA) analysiert.

In Abbildung 37 ist ein Röntgenbeugungsmuster der Korrosionsprodukte der Standardbeschichtung angeführt.

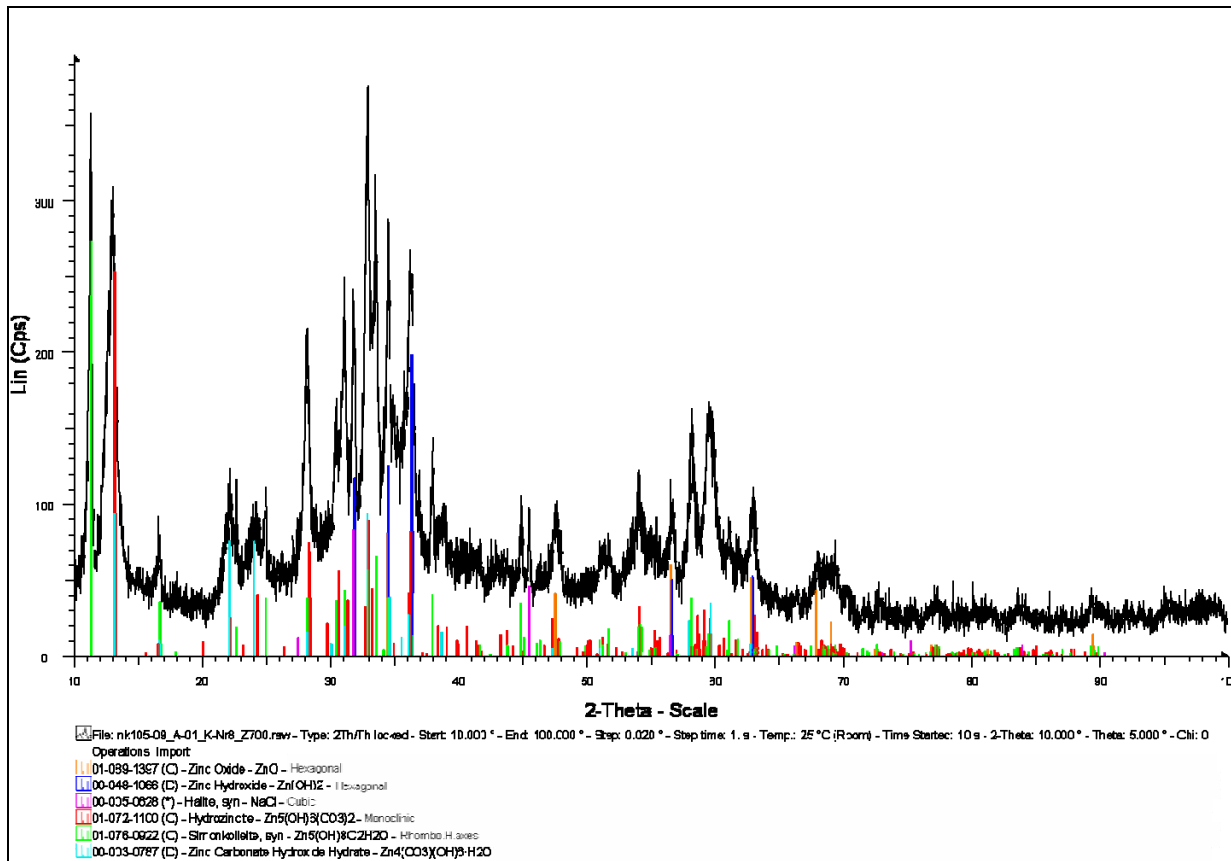


Abbildung 37: Röntgenbeugungsmuster vom Korrosionsprodukt der konventionellen Beschichtung Z700

Als Vergleich dazu ist in Abbildung 38 ein Röntgenbeugungsmuster der Korrosionsprodukte einer Zn-Al-Mg-beschichteten Probe dargestellt.

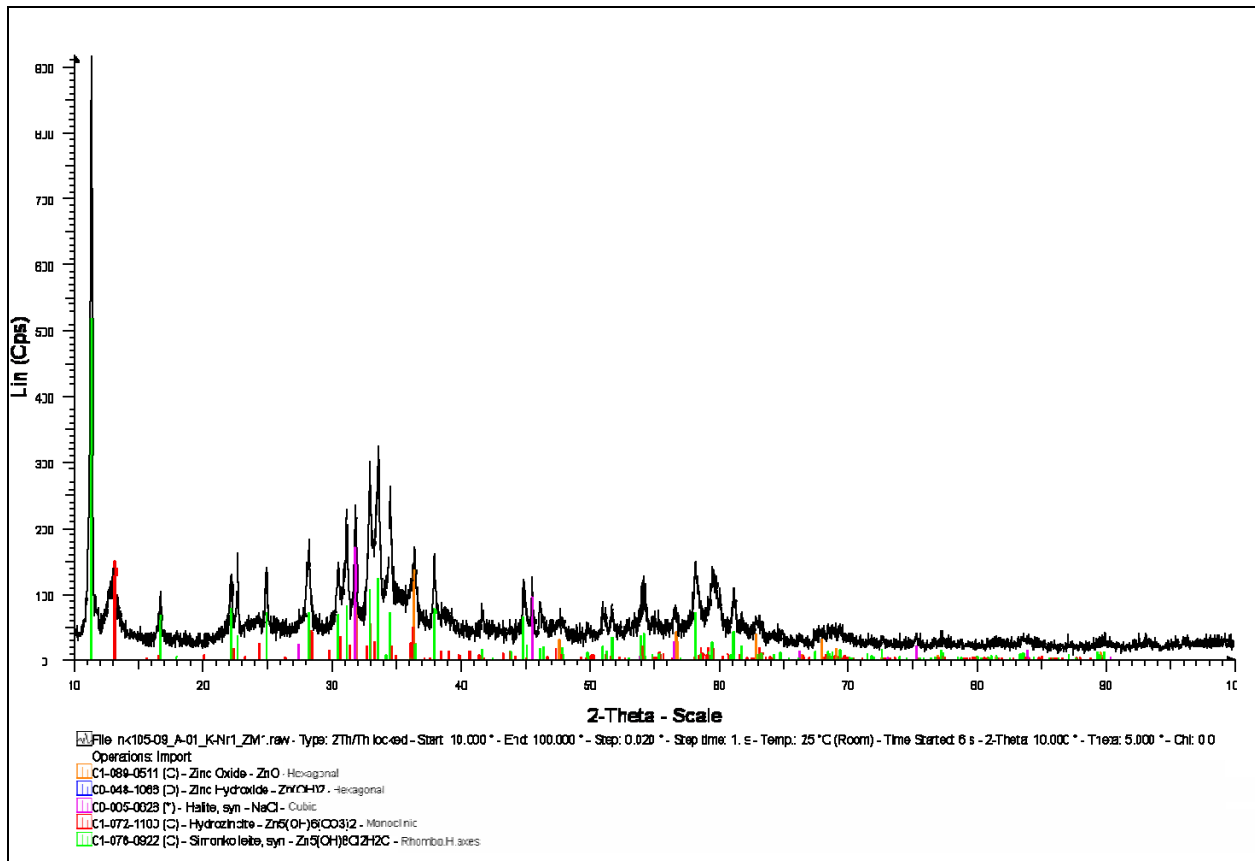


Abbildung 38: Röntgenbeugungsmuster vom Korrosionsprodukt eines 4,5 % Al und 3 % Mg-Überzugstyps

Demnach bestehen die Korrosionsprodukte beider Legierungsvarianten aus folgenden Phasen:

- Zinkoxid ZnO
- Zinkhydroxid Zn(OH)₂
- Natriumchlorid NaCl
- Hydrozinkit Zn₅(OH)₆(CO₃)₂
- Simonkolleite Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O

Die Zink-Karbonat-Hydroxid-Hydrat-Verbindung wurde ausschließlich in den Korrosionsprodukten der Standardzinklegierung gefunden. Von dieser Phase abgesehen, treten in beiden Überzugstypen dieselben Produkte auf, jedoch lassen die stark unterschiedlichen Peakhöhen der beiden Typen auf verschiedene Mengenanteile schließen. Vor allem die Peaks von Simonkolleite, also die Zinkchlorid-Verbindung, sind bei der Zn-Al-Mg-Variante viel stärker ausgeprägt. Diese Ergebnisse stimmen diesbezüglich mit den Erkenntnissen aus Kapitel 7.2.2 überein. Gerade die bei Mg-legierten Zinküberzügen verstärkt in den Korrosionsprodukten auftretende Zinkchloridverbindung hat eine stark hemmende Wirkung

auf die Korrosion. Ebenfalls ausschlaggebend ist die Beschaffenheit der Korrosionsprodukte. Auch hier kann Yoshizaki [68] bestätigt werden, dass die Korrosionsprodukte von Zn-Al-Mg-Beschichtungen besser haften und feiner sind.

Zusammenfassend ist anzumerken, dass die Ausbildung von feineren, besser haftenden und anders zusammengesetzte Korrosionsprodukten der Zn-Al-Mg-Beschichtungen einen beachtenswerten Anteil an der erhöhten Korrosionsbeständigkeit hat [3].

8.4.3 Stromdichte-Potenzialmessungen (i-U-Messungen)

Bei den sogenannten i-U-Kurven handelt es sich um potenziodynamische Messungen. Mit dieser Methode ist es unter anderem möglich, Korrosionsgeschwindigkeiten zu ermitteln. Diese Untersuchungen dienen somit zur weiteren Quantifizierung der Korrosionsbeständigkeit der verschiedenen Überzugsschichten.

8.4.3.1 Beschreibung der Messung

Nachfolgend wird näher auf den Versuchsaufbau, Messablauf und die Parameter eingegangen. Auch der Ablauf wird anhand einer Kurve grundlegend beschrieben.

Versuchsaufbau

Im Rahmen der Untersuchungen kam das Dreielektrodenmessprinzip zur Anwendung. Dabei ist die zu messende Probe, hier die beschichteten Materialien, als Arbeitselektrode geschaltet. Es wurde eine Gegenelektrode aus Platin verwendet. Eine Kalomelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare diente als Referenzelektrode. Es handelte sich um belüftete Messungen bei Raumtemperatur. Die Proben stammten aus dem beschichteten Warmband und hatten Abmessungen von 20 x 40 mm. Die blanken Schnittkanten wurden sorgfältig lackiert, damit diese die Experimente nicht beeinflussen.

Messparameter und Messablauf

Anfangs waren mehrere Messreihen notwendig, um die geeigneten Parameter für das System verzinkter Proben und Elektrolyt zu erhalten. Dazu wurde jeweils eine konventionell und eine 4,5/3-beschichtete Probe verwendet. Es fanden Versuche mit drei unterschiedlichen Elektrolyten statt, einer 5 %-igen, einer 1 %-igen und einer 0,1 %-igen Natriumchloridlösung. Um die Leitfähigkeit des letzteren Elektrolyten zu erhöhen, wurde ein Boratpuffer zugegeben. Die 1 %-ige Natriumchloridlösung lieferte dabei die aussagekräftigsten Ergebnisse und kam bei beiden Messreihen zur Anwendung. Als Messgeschwindigkeit wurde ein Wert von 600 mV/h festgelegt.

In Abbildung 39 ist beispielhaft eine i - U -Kurve des Überzugstyps 4,5/3 angeführt. Neben der Bezeichnung wichtiger Punkte ist mittels Pfeile die Aufnahme- und Abnahmerichtung der Messung dargestellt.

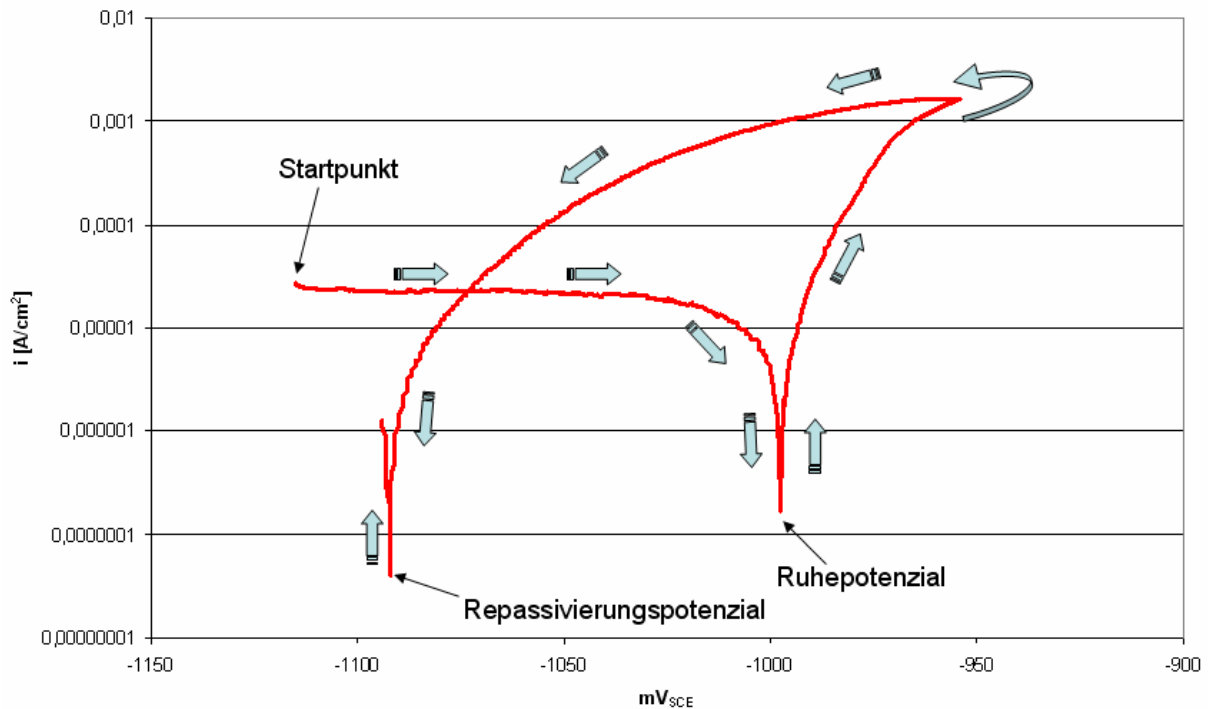


Abbildung 39 Graphische Beschreibung einer i - U -Kurve

Da sich anfangs das Ruhepotential mit der Zeit leicht driftet, wurde es für eine Stunde gehalten, damit ein konstanter Wert gewährleistet war. Als Startpunkt der eigentlichen Messung wurde ein Wert 100 mV unter dem Ruhepotential gewählt. Die Messgeschwindigkeit betrug 600 mV/h. Als Umkehrpunkt wurde ein Wert von 2 mA/cm² gewählt.

Der Bereich vom Startpunkt bis zum Ruhepotential wird als kathodischer Ast bezeichnet. Ab dem Ruhepotential folgt bis zum Repassivierungspotenzial der anodische Bereich der Messkurve.

In Tabelle 6 sind die verwendeten Parameter und Eckdaten der Messungen nochmals zusammengefasst.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Messparameter

Elektrolyt	1 %-ige NaCl-Lösung
Arbeitselektrode	beschichtete Probe
Gegenelektrode	Platinelektrode
Referenzelektrode	Kalomelektrode mit Haber-Luggin-Kapillare
Messgeschwindigkeit	600 mV/h
Haltedauer beim Ruhepotenzial	60 min
Umkehrpunkt	20 mA/cm ²
Belüfteter Messvorgang	
Messung erfolgt bei Raumtemperatur	

Durchgeführte Messungen

Nach mehreren Messungen mit dem Überzugstyp 4,5/3 und Reinzink zur Ermittlung der geeigneten Parameter erfolgten zwei größere Messreihen. Dabei wurden je Probenotypus drei Proben gemessen.

Die erste Messreihe erfolgte im November 2008 mit den Probenotypen 4,5/3, 5/5 und Z. Bei den zweiten Tests im August/September 2009 wurden die Überzugstypen 0,5/0,3, 1/3 und ZA untersucht.

8.4.3.2 Ableitung der Korrosionsgeschwindigkeit aus der i-U-Kurve

Stromdichte-Potenzialmessungen ermöglichen eine Quantifizierung der Korrosionsbeständigkeit der gemessenen Proben. Das ist durch die Ermittlung der Korrosionsgeschwindigkeit aus den Messkurven möglich. Nachfolgend ist die Erklärung der elektrochemischen Zusammenhänge, derer diese Auswertungsmethode zu Grunde liegt, mittels grundlegenden Gleichungen angeführt. Ebenso wird kurz auf die graphische Auswertung des Korrosionsstroms eingegangen.

Der Stoffumsatz der elektrochemischen Teilreaktion ist über das Faradaysche Gesetz mit einem elektrischen Strom verknüpft (siehe Gleichung 13.1) [73].

$$m = \frac{M}{z \cdot F} I \cdot t \quad (8.1)$$

m... chemisch umgesetzte Stoffmenge [g]

M... Molare Masse [g mol⁻¹]

F... Faradaysche Zahl 96487 [A s mol⁻¹]

I... Strom [A]

t... Zeit [s]

z... Ladungszahl ausgetauschte e⁻ pro Formelumsatz []

Um die Umsatzgeschwindigkeit zu erhalten, ist eine Differentiation nach t erforderlich [73]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M}{z \cdot F} I \quad (8.2)$$

Aus Gleichung 13.2 ist ersichtlich, dass eine Proportionalität zwischen Umsatzgeschwindigkeit und dem Strom I vorliegt. Daraus kann weiters gefolgert werden, dass die Korrosionsgeschwindigkeit dem Korrosionsstrom proportional ist.

Mittels Tafelgeraden-Bestimmung, wie in Abbildung 40 angeführt, kann die Ermittlung des Korrosionsstroms der jeweiligen Probe grafisch erfolgen.

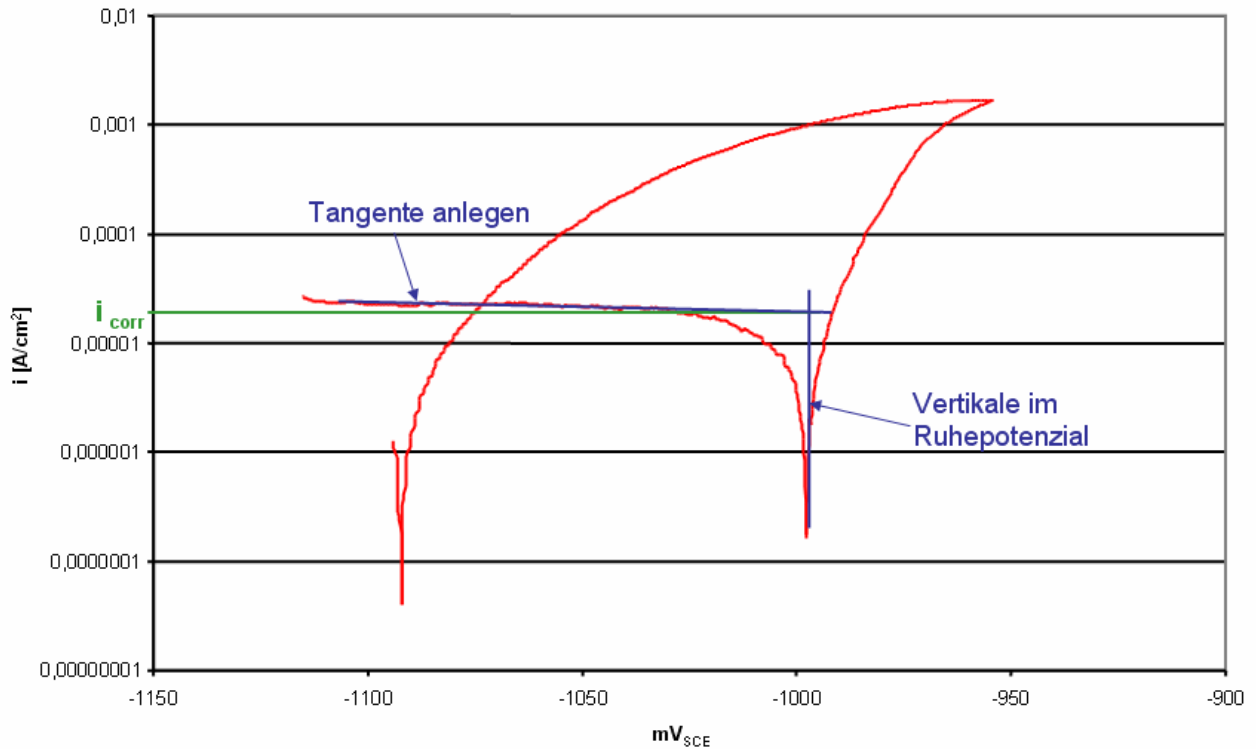


Abbildung 40: Ermittlung der Korrosionsstromdichte eines Überzugstyps mittels Stromdichte-Potenzialkurve

Dabei ist eine Tangente an den kathodischen Teil der Kurve zu legen. Bei diesen hier angeführten Messungen verläuft dieser Kurvenabschnitt relativ geradlinig, wodurch eine Tangente mit hoher Genauigkeit gelegt werden kann. Weiteres zeichnet man eine Vertikale durch den Punkt des Ruhepotenzials ein. Der Schnittpunkt der Vertikalen mit der Tangente ergibt den jeweiligen Korrosionsstrom. Dieser Wert kann von der Ordinate abgelesen werden. Die korrosionsbedingte Abtragsrate (Einheit: mm/a) ist proportional zum ermittelten probenspezifischen Korrosionsstrom.

8.4.3.3 Auswertung der i-U-Kurven

Vor der Auflistung der Ergebnisse beider Messreihen, soll hier zunächst anhand von Abbildung 41 der Unterschied des Kurvenverlaufs zwischen einer konventionell verzinkten und einer Zn-Al-Mg-beschichteten Probe erläutert werden.

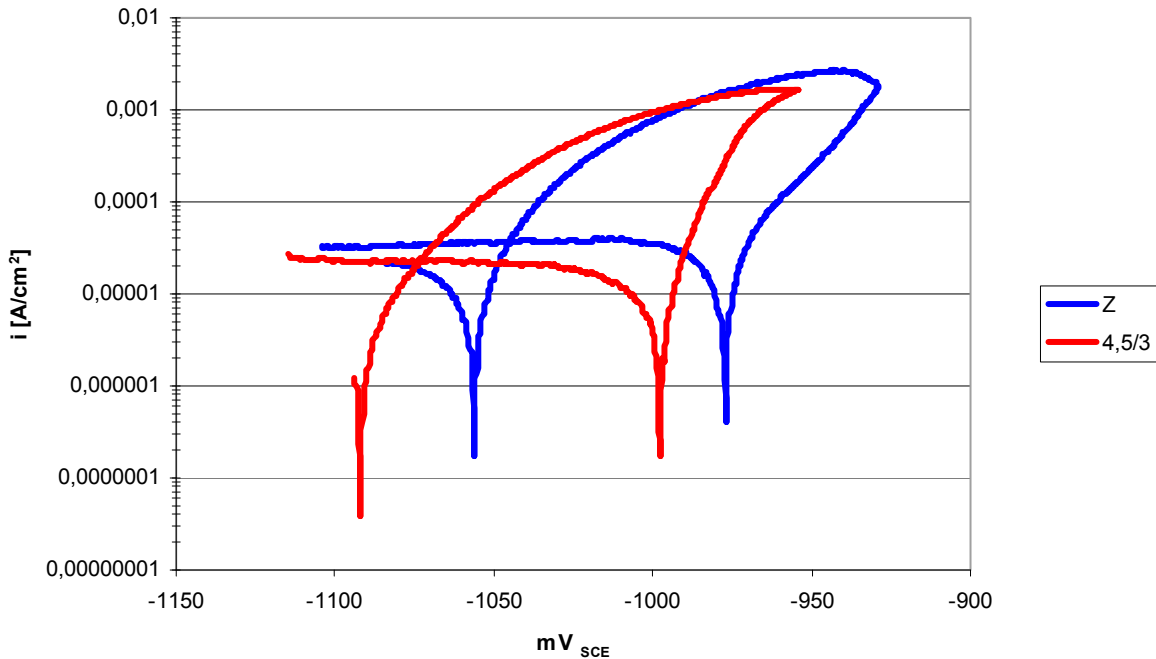


Abbildung 41: Messkurven eines konventionellen und eines Zn-Al-Mg-Überzugs

Anhand der Kurvenverläufe ist ersichtlich, dass der konventionelle Überzugstyp edler ist als die Zn-Al-Mg-Variante. Das Ruhepotenzial und überhaupt der gesamte Verlauf sind in positive Richtung verschoben (Z liegt weiter rechts). Das Bemerkenswerte dabei ist, dass in Richtung der Ordinate die Kurve des Zn-Al-Mg-Typs niedriger liegt. Das spricht für eine höhere Korrosionsbeständigkeit, was mit der Bestimmung der Korrosionsströme bestätigt wird.

Weiters ist ersichtlich, dass beim Wendepunkt der Spannung kurzzeitig die Stromdichte ansteigt. Die Kurve zeigt ein Hystereseverhalten und das Repassivierungspotenzial ist ca. 80 mV vom Ruhepotenzial entfernt. Bei einem Abstand der beiden Potenziale unter 50 mV wird aufgrund der Messstreuung üblicherweise nicht auf Lochkorrosion geschlossen. Mit dem hier nur geringfügig höheren Abstand von 80 mV befindet man sich noch in einer Zone, in der nicht eindeutig dieser Korrosionstyp anzutreffen ist. Das bestätigten auch die mikroskopischen Untersuchungen der gemessenen Proben, wo nicht eindeutig Löcher identifiziert werden konnten.

Erste Messreihe

Die Ergebnisse der ersten Tests sind in Tabelle 7 angeführt. Dabei ist der Wert $i_{\text{corr,avg}}$ der Korrosionsstrom und RP_{avg} das Ruhepotenzial, die aus jeweils drei Messungen gemittelt werden. Der Korrosionsstrom ist äquivalent zum jährlichen Korrosionsabtrag in mm pro Jahr, also eine direkte Aussage über die Korrosionsbeständigkeit.

Tabelle 7: Ergebnisse der i-U-Messungen für Z275, 4,5/3, 5/5-Überzüge

Überzugstyp	i_{corr}	RP	i_{corravg}	RP_{avg}
Z275	45	-972	39	-977
Z275	40	-977		
Z275	32	-981		
4,5/3	20	-997	16	-1004
4,5/3	13	-1000		
4,5/3	16	-1015		
5/5	10	-991	9	-993
5/5	7	-1000		
5/5	10	-988		

Es ist deutlich der Trend zu erkennen, dass mit höherem Legierungsanteil die Korrosionsgeschwindigkeit abnimmt. Der Überzugstyp 5/5 ist diesem Test nach um den Faktor 4 höher beständig als der Standardtyp Z275.

In Abbildung 42 sind die jeweils mittleren Messkurven der ersten Messreihe dargestellt.

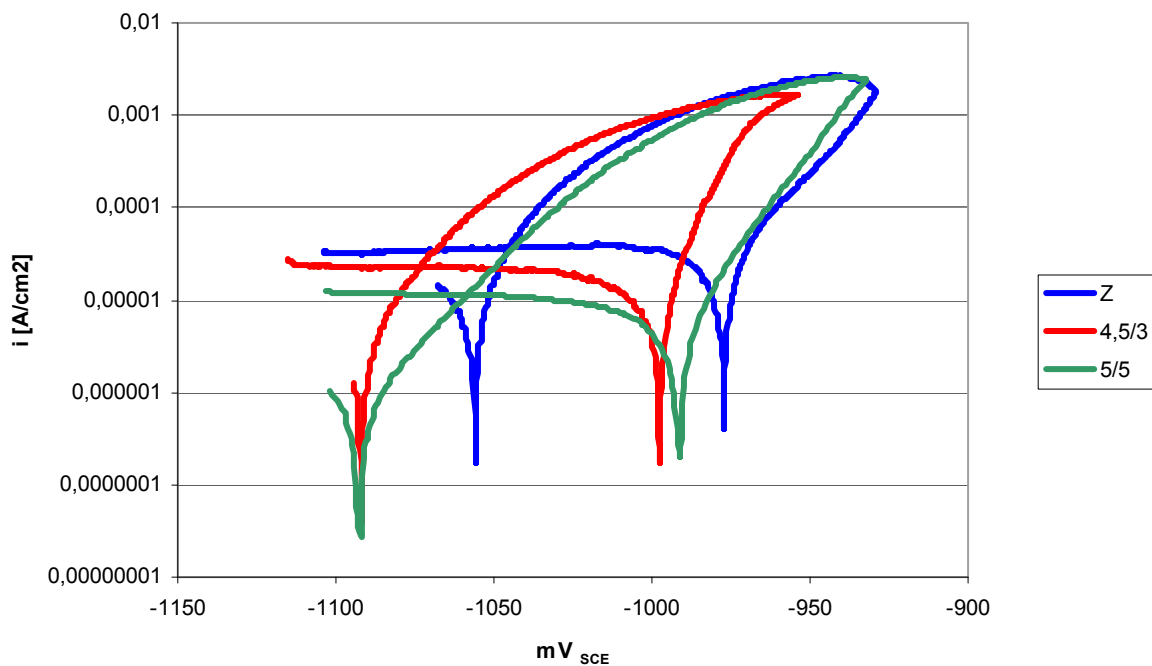


Abbildung 42: Mittlere Messkurven der Überzugstypen aus der ersten Messreihe

Bei der Betrachtung des kathodischen Astes ist hier ersichtlich, dass jener von Z deutlich über dem von 4,5/3 liegt. Am tiefsten und somit am korrosionsbeständigsten erscheint hier der Überzugstyp 5/5.

Im Anhang (siehe Kapitel 15.1) sind sämtliche Messkurven, gereiht nach den gemessenen Überzugstypen, angeführt.

Zweite Messreihe

Die Ergebnisse der zweiten Messreihe sind in Tabelle 8 zu sehen.

Tabelle 8: Ergebnisse der i-U-Messungen für ZA, 0,5/0,3 und 1/3

Überzugstyp	i_{corr}	RP	i_{corravg}	RP_{avg}
ZA	3	-998	5,8	-993
ZA	5	-990		
ZA	9,5	-992		
0,5/0,3	10	-1005	10	-996
0,5/0,3	12	-1003		
0,5/0,3	8	-980		
1/3	2,3	-1018	3	-1019
1/3	5,3	-1023		
1/3	1,4	-1017		

Der niedrig legierte Überzugstyp 0,5/0,3 schneidet schlechter ab als der galvanähnliche mit 4,5 % Aluminium (ZA). Am beständigsten ist der Überzugstyp 1/3.

In Abbildung 43 sind die jeweils mittleren Messkurven der zweiten Messreihe (von jeweils drei Messkurven) angeführt.

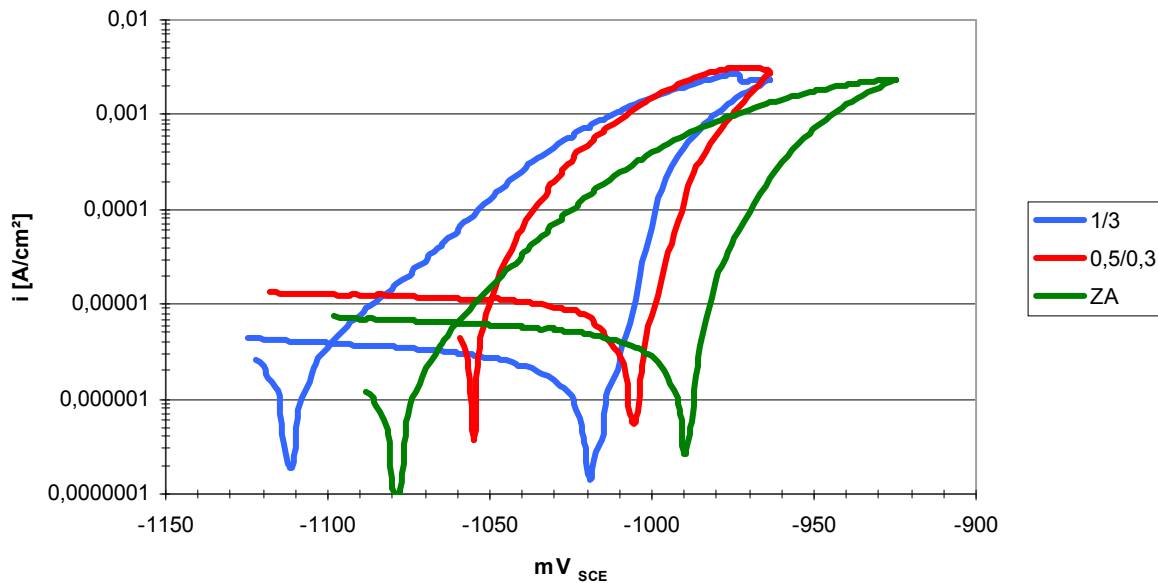


Abbildung 43: Mittlere Messkurven aus der zweiten Messreihe

Anhand dieser Messkurven spiegelt sich das Ergebnis wider, dass der Typ 1/3 am korrosionsbeständigsten ist. Der niedrig legierte Typ 0,5/0,3 weist demnach die höchste Korrosionsrate auf.

Es zeigt sich jedoch, dass die Ergebnisse der ersten und der zweiten Messreihe, trotz identischer Versuchsparameter, nicht miteinander verglichen werden können. Die Proben beider Messreihen stammten aus den Bändern derselben Verzinkungskampagne (März 07). Die zweite Serie fand erst 10 Monate nach der ersten statt. In diesem Zeitraum dürfte sich auf der Oberfläche der Proben dieser Messreihe bereits eine hemmende Schicht gebildet beziehungsweise stärker ausgeprägt haben. Bereits vor der Messung war an den verzinkten Bandstücken optisch ersichtlich, dass die Oberflächen matter und dunkler sind und an Glanz verloren haben.

8.4.4 Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit in Schweineexkrementen

Bisherige Bewertungen der Korrosionsbeständigkeit erfolgten mit Salzsprühtest und Stromdichte-Potenzialmessungen. Trotz der außergewöhnlich hohen Beständigkeit der Zn-Al-Mg-Überzüge in den beiden Tests darf nicht zwangsweise daraus geschlossen werden, dass in allen Medien diese überragende Schutzwirkung erreicht wird. Die

Korrosionsbeständigkeit ist keine Materialeigenschaft, sondern gilt nur für die jeweilige Kombination Werkstoff/Angriffsmedium.

Ein mögliches Anwendungsgebiet für die Zn-Al-Mg-beschichtete Produkte der Firma Wuppermann könnte auch im Bereich der Landwirtschaft (besonders für Schweineställe) liegen. Um auch hier eine Prognose des Korrosionsschutzes der neuartigen Überzüge zu gewährleisten, war ein neuartiger Korrosionstest erforderlich. In Bezug auf Vergleichbarkeit mit der Realität ist natürlicher Schweineurin das am besten geeignete Medium.

Es fanden zwei Versuchsreihen statt. Bei der ersten Serie handelte es sich um einen Vorversuch, der nach 26 Tagen beendet wurde. Klassifizierungen der Korrosionsbeständigkeiten der getesteten Überzüge waren damit nicht möglich. Die Proben des Vorversuchs dienten zu mikroskopischen und analytischen Untersuchungen der beeinflussten Zinkschichten nach der Belastung in Schweineurin.

Die zweite Testreihe (hier auch als SU-Test bezeichnet) diente zur Beurteilung der Korrosionsbeständigkeit der unterschiedlichen Überzüge in diesem Medium. Hierfür wurden verschiedene Legierungsvarianten und auch konventionell verzinkte Proben für ein halbes Jahr in Schweineexkrementen gegeben.

8.4.4.1 Charakterisierung der Korrosionsprodukte

Um Erkenntnisse über die Resistenz von verzinkten Produkten in Schweineurin zu erlangen, wurden die Probentypen Z275, Z600, Z800, Z1000, 4,5/3 (Erzeugungsdatum: Dezember 06 mit 65 g/m² Auflage pro Seite) und 2/2 (Erzeugungsdatum: Mai 09 mit 85 g/m² Auflage pro Seite) in Schweineurin getaucht. Nach 26 Tagen, als merklich eine Verfärbung an der Oberfläche der Muster auftrat, erfolgte die Beendigung des Tests. Die ausgefallenen Proben wurden näher betrachtet und die Typen 4,5/3 und Z275 mikroskopisch und analytisch untersucht. Dabei fanden das Lichtmikroskop, das Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Analyse zur Beurteilung der Oberfläche und des jeweiligen Querschliffes sowie die Mikrosonde zur Ermittlung der Elementverteilung im Querschliff des 4,5/3-Überzugs Verwendung. Diese Ergebnisse tragen ebenfalls zum Verständnis über die Korrosionsmechanismen dieser Überzugstypen bei.

Auswertung

Nach 26 Tagen im Schweineurin war optisch vor allem auf den Zn-Al-Mg-Proben eine stellenweise Verdunklung der Schicht zu erkennen. Auch die Reinzinkproben zeigte Angriffspuren, jedoch anderer Art, indem diese teilweise einen kristallinen Glanz aufwiesen. Im Folgenden sind hier die Untersuchungen der Typen 4,5/3 und Z275 näher dargelegt. Es wurde jeweils die Oberfläche und das Profil der Proben untersucht.

Z275 - Oberfläche

In Abbildung 44 ist der Probenotyp Z275 nach 28 Tagen Belastung im Schweineurin abgebildet.

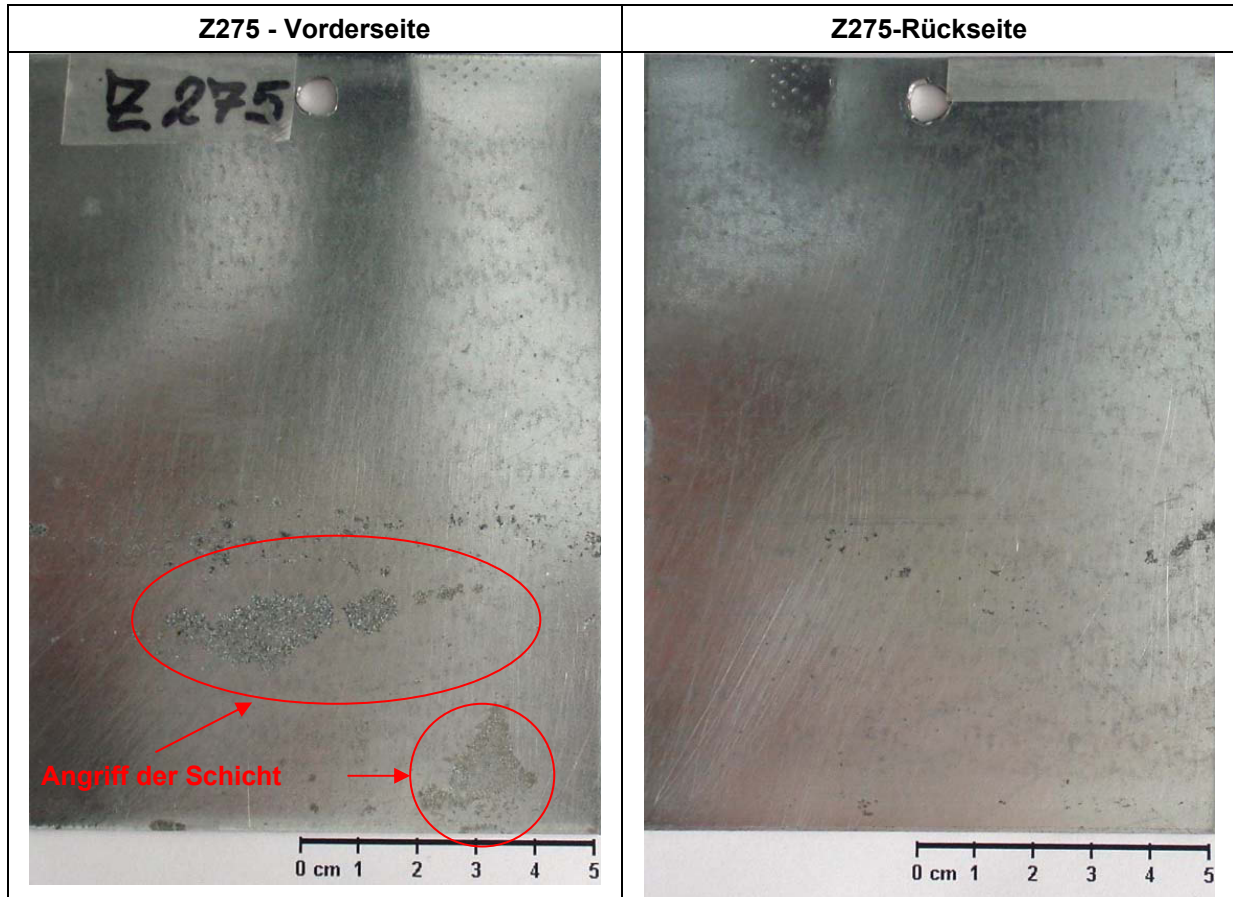


Abbildung 44: Fotografische Aufnahmen einer Probe mit Z275-Beschichtung nach 26 Tagen in Schweineexkrementen

Nach dieser Dauer sind bereits erste Angriffspuren zu verzeichnen. Der Glanz der gesamten Oberfläche blieb erhalten, bei einigen Stellen ist jedoch einen Angriff auf die Zinkschicht zu erkennen. Diese Bereiche weisen einen „kristallinen Glanz“ auf. Dabei war unklar, ob es sich um einen massiven Korrosionsangriff handelt, bei dem bereits das Stahlsubstrat zum Vorschein kommt, oder ob diese Stelle chemisch so angegriffen war, dass sich einzelnen Körner zeigten und bestimmte Kristallorientierungen erkennbar waren.

Um den Angriff weiter zu charakterisieren, fanden Untersuchungen mit einem Stereo- und einem Rasterelektronenmikroskop einschließlich EDX statt. In Abbildung 45 ist ein Sekundärelektronen- und ein Backscattered-Bild in 50-facher Vergrößerung genau vom Grenzbereich angegriffene Fläche/nicht angegriffene Fläche gegenübergestellt.

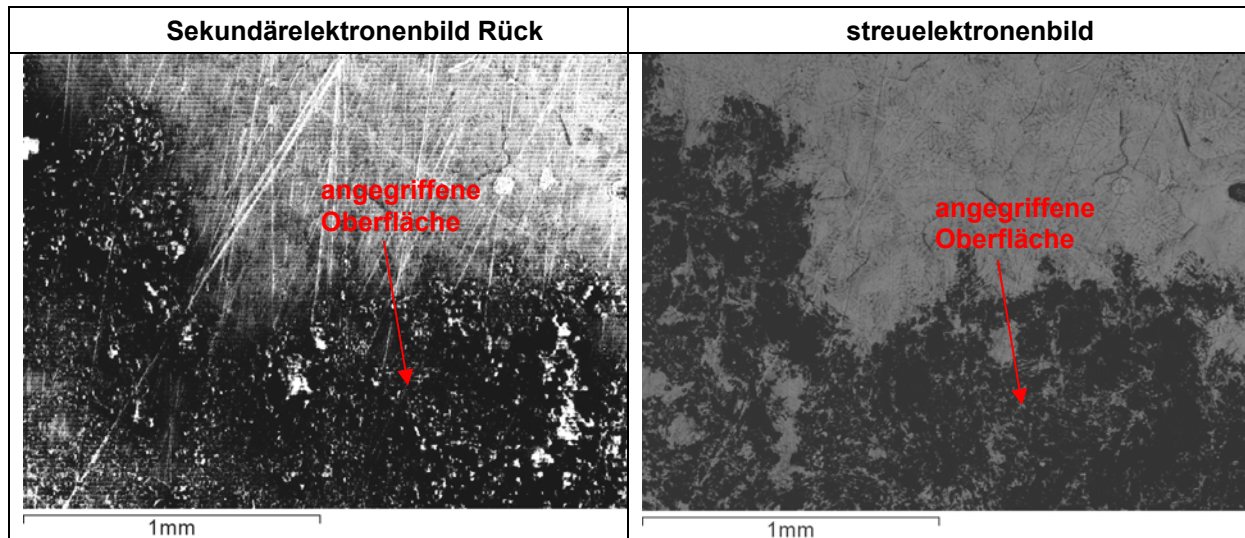


Abbildung 45: Aufnahmen der Oberfläche mit dem REM – Übergang von unbeeinflusster Oberfläche zu angegriffener Oberfläche – Überzugstyp Z275

Bei den Untersuchungen mit dem REM erscheint die angegriffene Stelle dunkler als die unbeeinflusste. Beim Backscattered-Modus bedeutet eine dunklere Stelle, dass dort weniger Elektronen rückgestreut werden. Ursachen können in der chemischen Zusammensetzung des Bereiches sein, also dass hier vermehrt ein leichteres Element vorkommt, oder beim Vorhandensein einer zerklüfteten Oberfläche liegen. In Abbildung 46 ist ein mit EDX aufgenommenes Elementmapping dieser Stelle dargestellt.

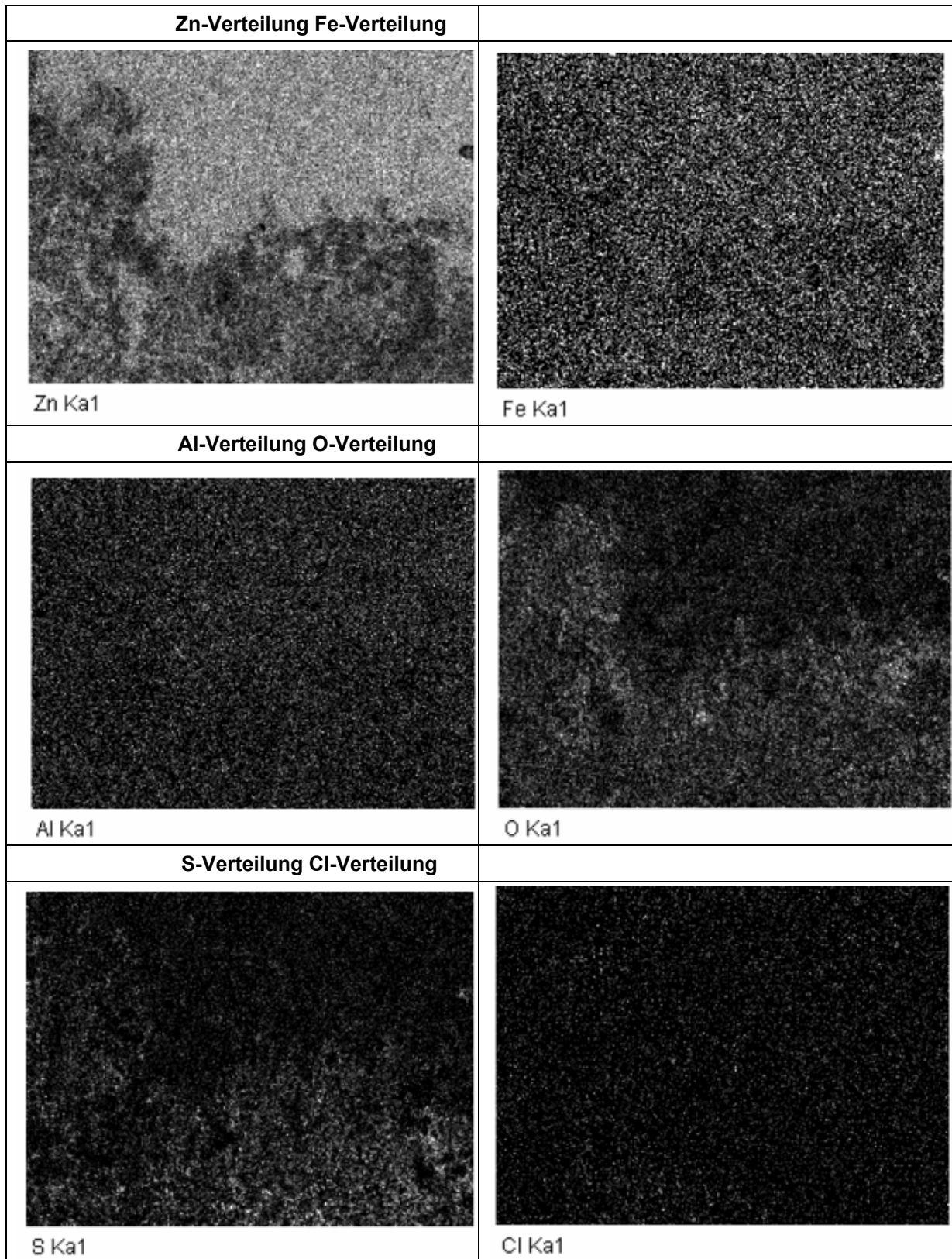


Abbildung 46: Elementverteilungsbilder am Übergang zur angegriffenen Stelle – Überzugstyp Z275 - Oberfläche

Auf der angegriffenen Stelle ist kein verstärktes Fe- oder Cl-Signal zu verzeichnen. Es wird jedoch weniger Zn, aber verstärkt Sauerstoff und Schwefel detektiert.

Z275-Probe - Querschliff

Es wurde ein Querschliff aus dem angegriffenen Bereich der Probe gefertigt. In Abbildung 47 sind lichtmikroskopische Aufnahmen von diesem in unterschiedlichen Vergrößerungen abgebildet.

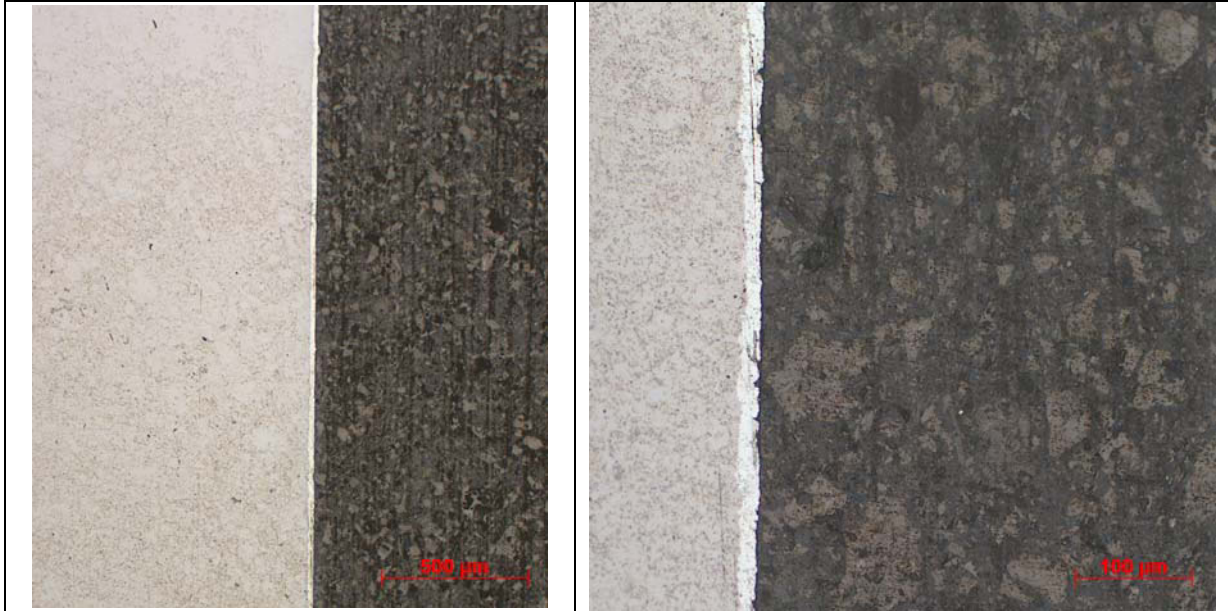


Abbildung 47: Lichtmikroskopische Aufnahmen des angegriffenen Bereichs im Querschliff mit unterschiedlichen Vergrößerungen – Überzugstyp Z275

Beim Bild mit dem größeren Aufnahmebereich erscheint die Schicht im angegriffenen Gebiet homogen und gleichmäßig. Es ist kein Angriff der Schicht bis zum Stahlsubstrat erkennbar. Bei stärkerer Vergrößerung sind oberflächlich Unregelmäßigkeiten zu sehen. Dieses Erscheinungsbild mit vielen kleinen Löchern lässt auf eine Flächenkorrosion im Anfangsstadium schließen. Das Licht wird an dieser zerklüfteten Oberfläche vielseitig reflektiert, was oberflächlich das kristallene Erscheinungsbild der angegriffenen Stelle verursacht.

4,5/3-Probe - Oberflächen

In Abbildung 48 ist eine Aufnahme einer 4,5/3-Probe nach einer Belastung von 26 Tagen im Schweineurin abgebildet.

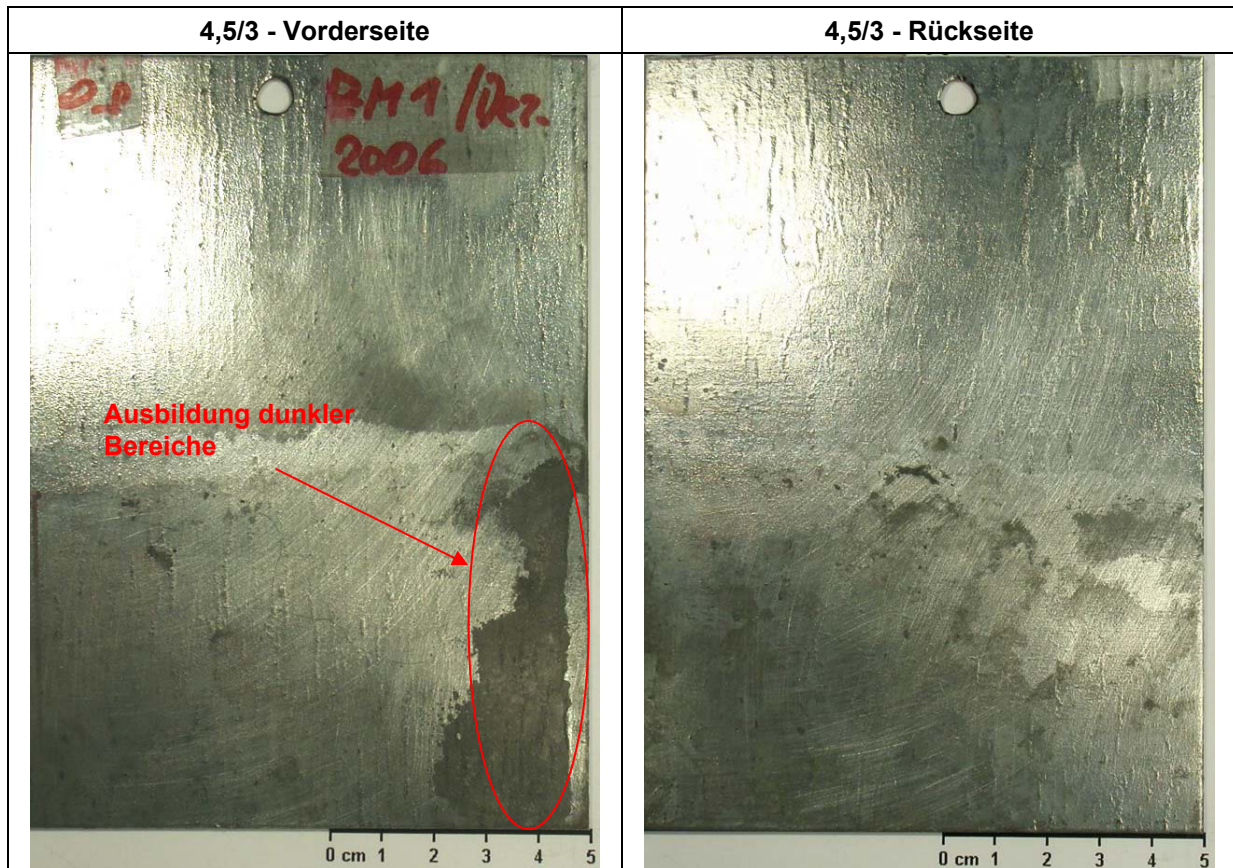


Abbildung 48: Fotografische Aufnahmen einer Probe mit 4,5/3-Beschichtung nach 26 Tagen in Schweineexkrementen

Im Vergleich zur Z275-Probe zeigt diese ein optisch markanten Unterschied hinsichtlich korrosiver Belastung. Der gesamte Bereich, der sich im Medium befand, erscheint matt. Einzelne Stellen an der Oberfläche sind stark abgedunkelt (siehe Markierung in Abbildung 48). Auch bei den anderen in dieser Arbeit durchgeführten Korrosionstests fiel auf, dass die legierten Beschichtungen zu einer „Verdunkelung“ der Oberflächen neigen, jedoch nicht im selben Ausmaß wie hier. An den dunklen Schichtzonen wurden mikroskopische und analytische Untersuchungen mit dem Stereo- und Rasterelektronenmikroskop mit EDX, Mikrosonde sowie RDA durchgeführt. Anschließend sind Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop der Überzugstypen 4,5/3 und Z275 angeführt. Es wurden die Oberflächen betrachtet und Analysen bzw. Elementmappings am Übergang der glänzenden Schicht zur angegriffenen Stelle durchgeführt.

In Abbildung 49 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vom Übergangsbereich zum abgedunkelten Schichtbereich im Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronenmodus in 50-facher Vergrößerung dargestellt.

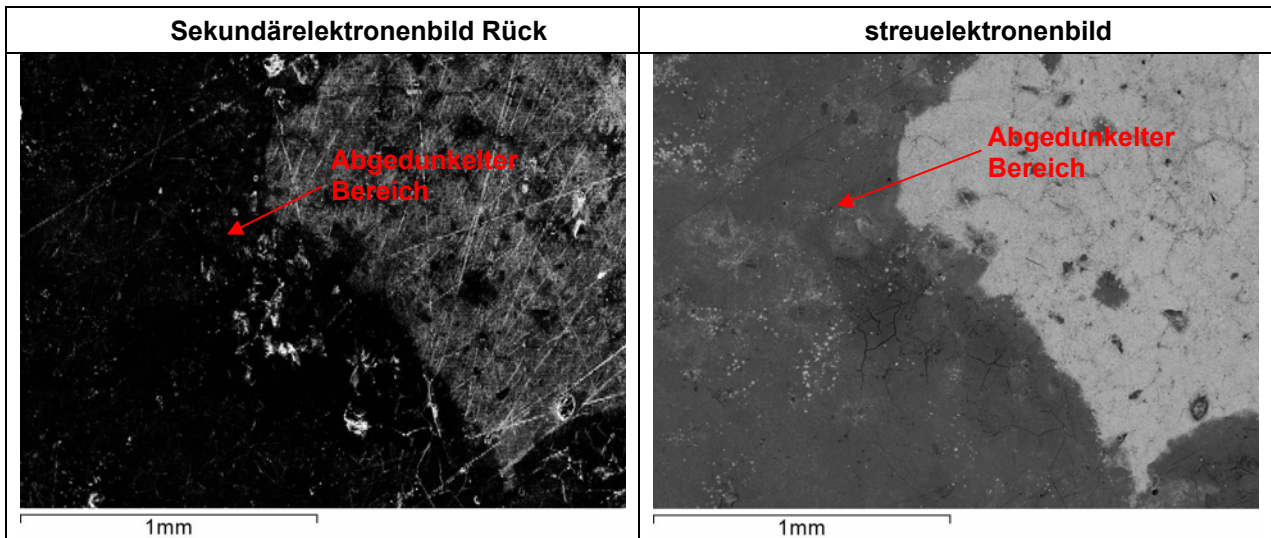
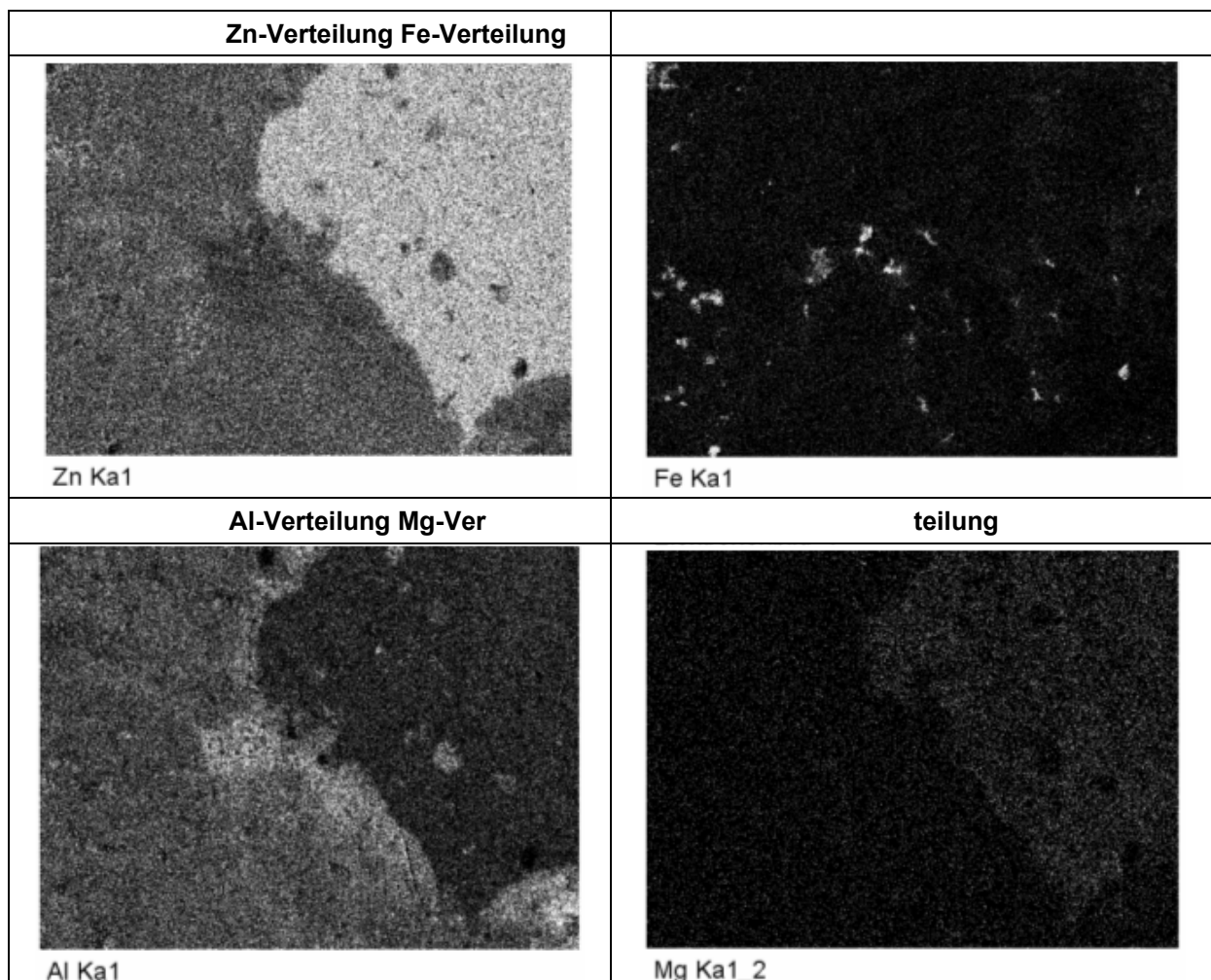


Abbildung 49: Aufnahmen der Oberfläche mit dem REM – Übergang zur abgedunkelten Oberfläche – Überzugstyp 4,5/3

Der matte Bereich erscheint auch unter dem Rasterelektronenmikroskop dunkler. In Abbildung 50 sind Elementverteilungsbilder dieser Stelle angeführt.



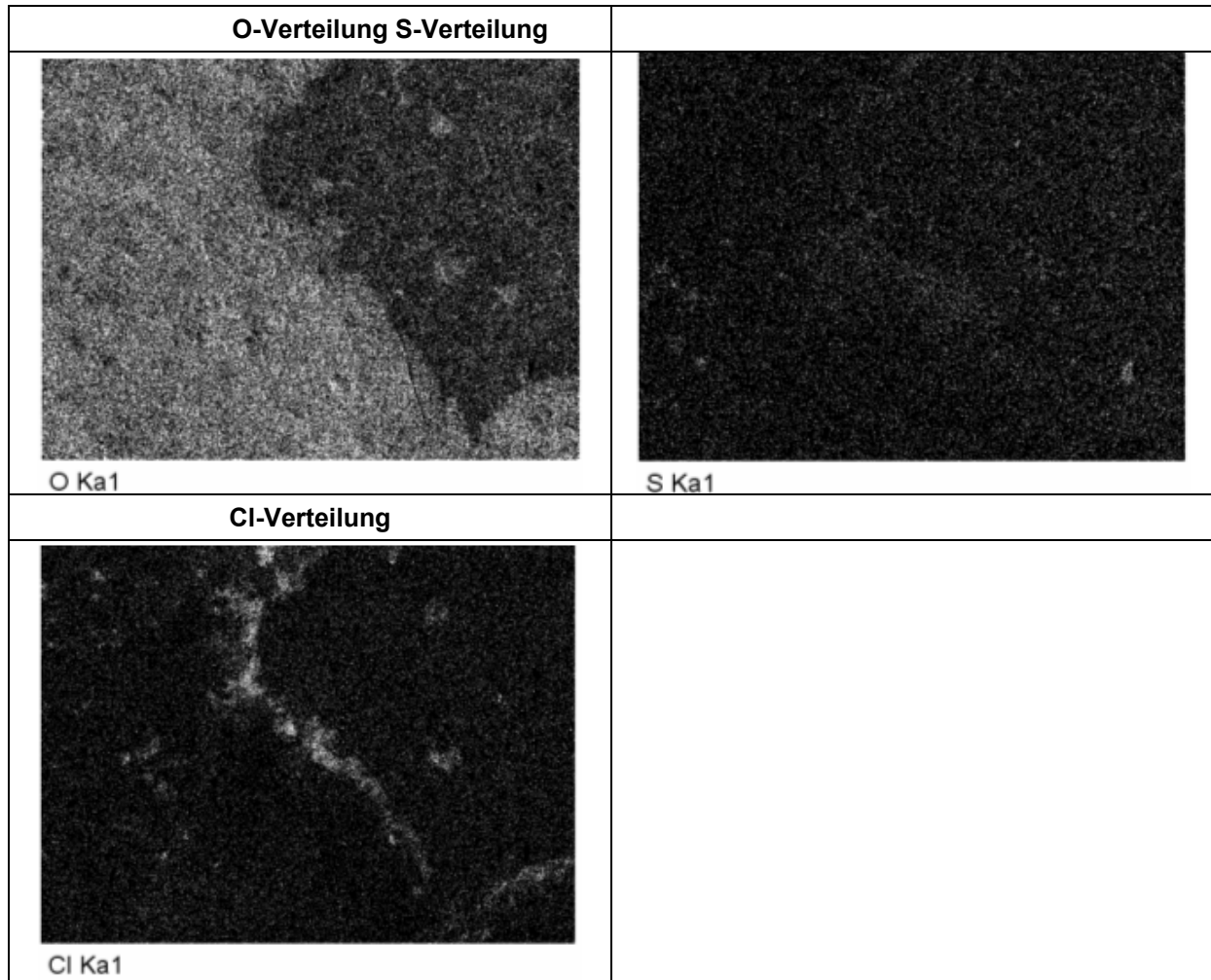


Abbildung 50: Elementverteilungsbilder am Übergang zum abgedunkelten Bereich – Überzugstyp 4,5/3 - Oberfläche

An der abgedunkelten Oberfläche ist eine Aluminium- und Sauerstoffanreicherung erkennbar. Magnesium und Zink hingegen ist in diesen Gebieten vermindert detektierbar. In kleinen Bereichen kommt es auch verstärkt zu Eisensignalen, wobei nicht nur die Deckschicht davon betroffen ist. Im Vergleich zu Z275 ist keine Schwefelanreicherung in den angegriffenen Bereichen vorhanden. An der Grenze zwischen Deckschicht und unbeeinflusster Oberfläche tritt vermehrt Chlor auf. Aus diesen Elementverteilungsbildern lässt sich schließen, dass es sich bei dem abgedunkelten Bereich um eine Aluminiumoxidschicht handeln dürfte.

4,5/3 - Querschliff

In Abbildung 51 sind lichtmikroskopische Aufnahmen eines Querschliffs des oberflächlich dunkel erscheinenden Bereichs im Hellfeld- und Dunkelfeldmodus dargestellt.

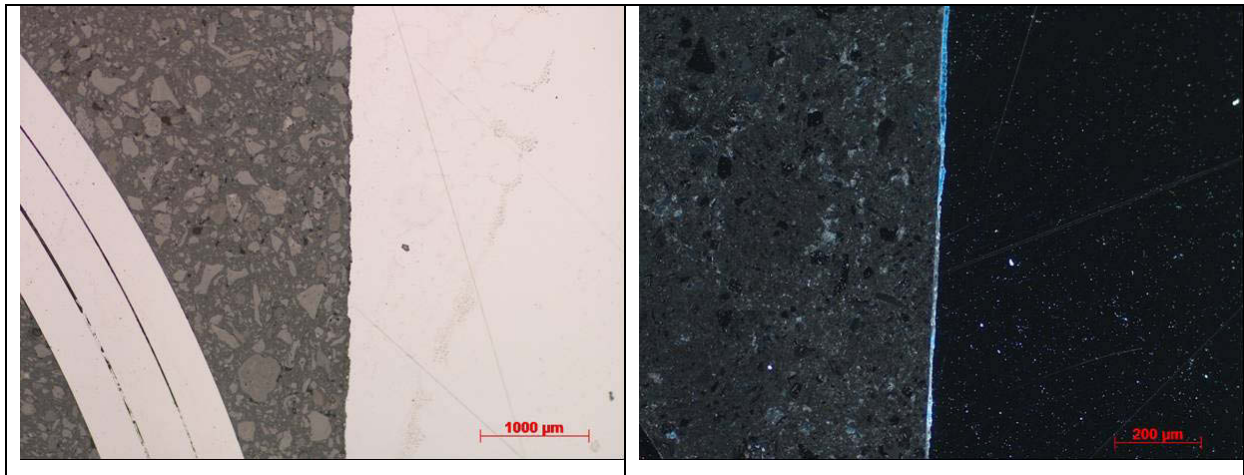


Abbildung 51: Übersichtsaufnahme des Querschliffs 4,5/3 an der Stelle der dunklen Deckschicht – rechts ein Abschnitt daraus im Dunkelfeld-Modus

Am linken Bild ist ersichtlich, dass die Schicht relativ ungleichmäßig und dunkel erscheint. Optisch ist nur wenig Unterschied zur Einbettmasse gegeben. In der stärker vergrößerten Dunkelfeldaufnahme rechts ist aber eine durchgehende Schicht erkennbar.

Das zeigt, dass sich nicht nur oberflächlich eine dunkle Deckschicht bildet, sondern dass über die ganze Schichtdicke ein Einfluss erkennbar ist. Der Überzug ist oberflächlich angegriffen.

Präparationsfehler sind durch mehrmaliges Wiederholen des Schleif- und Poliervorganges und durch Einbetten einer zweiten Vergleichsprobe im selben Schliff auszuschließen.

Es wurde ein Querschliff genau am Übergang des dunkel erscheinenden und des unangegriffenen Bereichs an der Oberfläche angefertigt. Um die Auswirkung des oberflächlichen Übergangs auf den gesamten Schichtquerschnitt zu zeigen, ist in Abbildung 52 eine lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs genau vom Teilgebiet der unbeeinflussten Zinkschicht auf den oberflächlich abgedunkelten Bereich dargestellt.

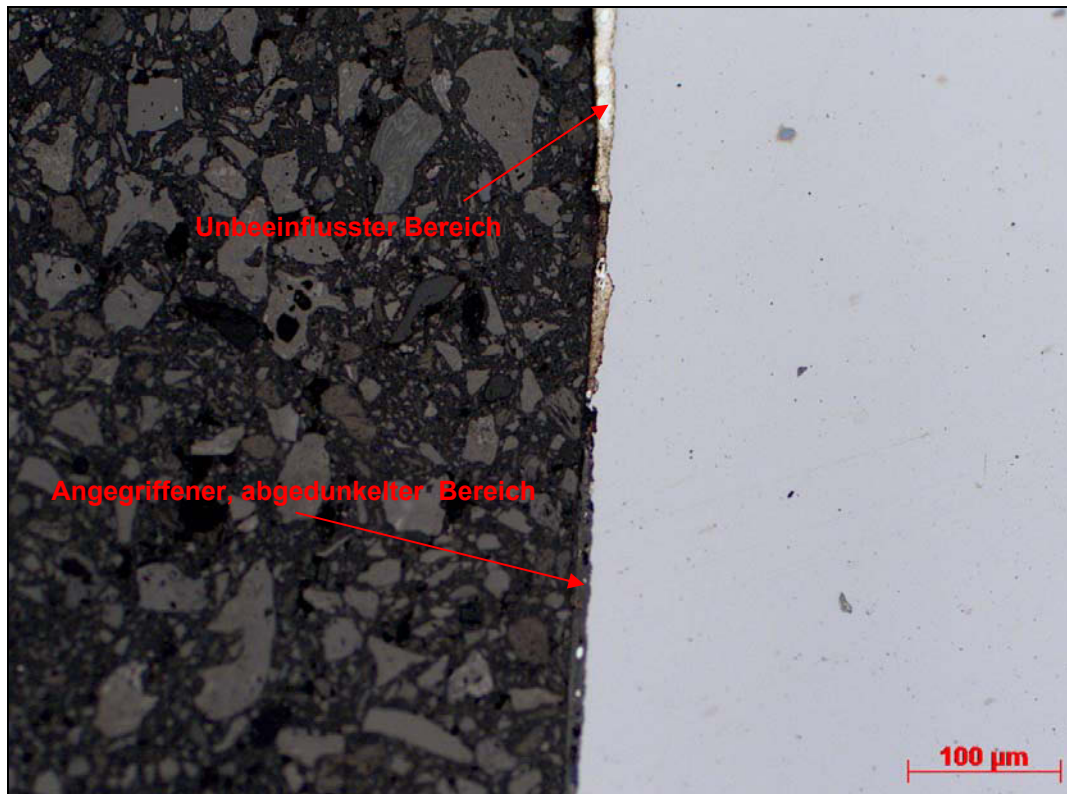


Abbildung 52: Übergang von glänzender Oberfläche zur dunklen Deckschicht – Auswirkung über die ganze Schichtdicke – Überzugstyp 4,5/3 - Querschliff

Es zeigt sich, dass auch im Querschliff der Übergang von der matten zur glänzenden Oberfläche zu sehen ist. Im oberen Teil liegt der unbeeinflusste Schichtbereich vor. Dieser erscheint wie für Zinkschichten üblich hell, und das Gefüge ist erkennbar. Nach unten hin erfolgt der Übergang zum abgedunkelten und beeinflussten Teil, wobei das gesamte Schichtprofil davon betroffen ist.

Mit Hilfe der Mikrosonde erfolgte eine Analyse des verdunkelten Schichtprofils. Ziel war es festzustellen, ob diese umgewandelte Schicht eine Anreicherung verschiedener Elemente, wie Sauerstoff oder Aluminium, aufweist. Zu diesem Zwecke wurden Elementverteilungsbilder von einem Bereich mit größerer Schichtdicke (siehe Abbildung 53) aufgenommen.

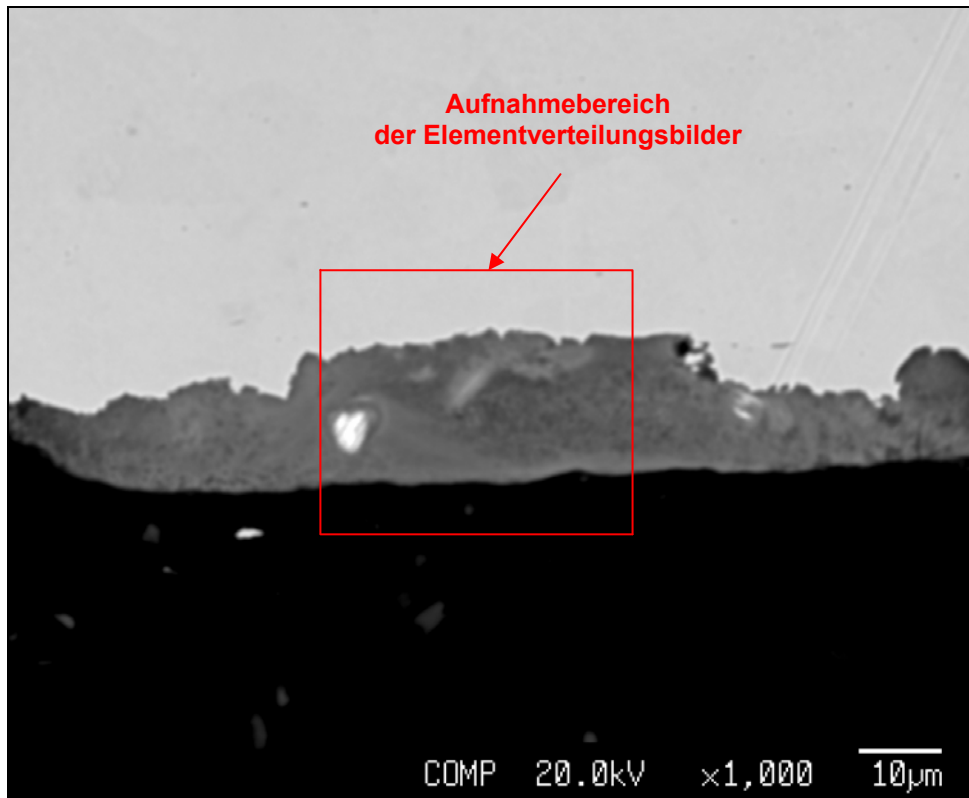
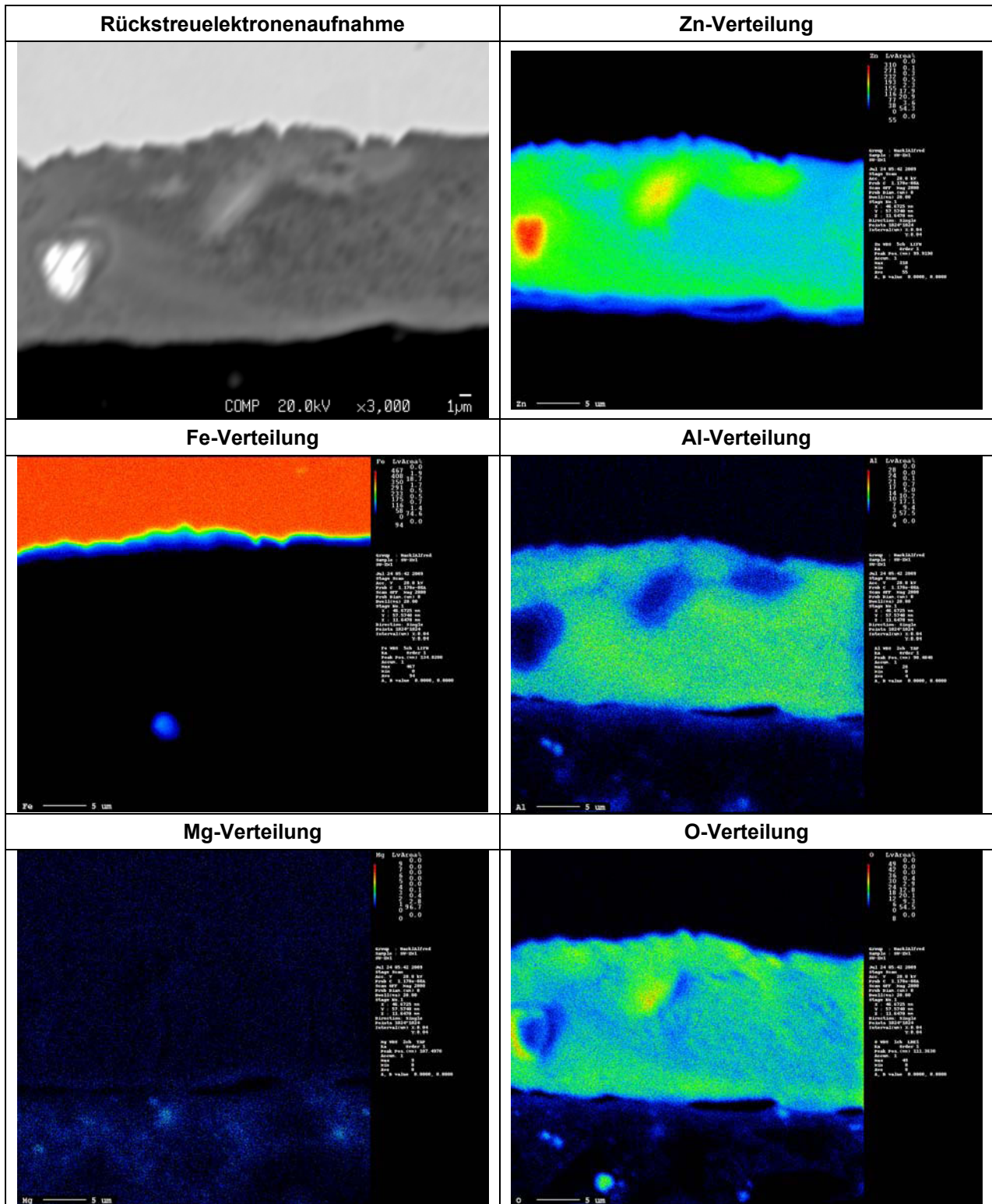


Abbildung 53: Aufnahme der Schicht mit Mikrosonde im Backscattered-Modus – Überzugstyp 4,5/3 - Querschliff

Aufgrund des Reliefs des Stahlsubstrats variiert die Schichtdicke sehr stark. Teilweise erscheint auch die Schichtoberfläche sehr unregelmäßig.

In Abbildung 54 sind die Elementverteilungsbilder der abgedunkelten Schicht angeführt.



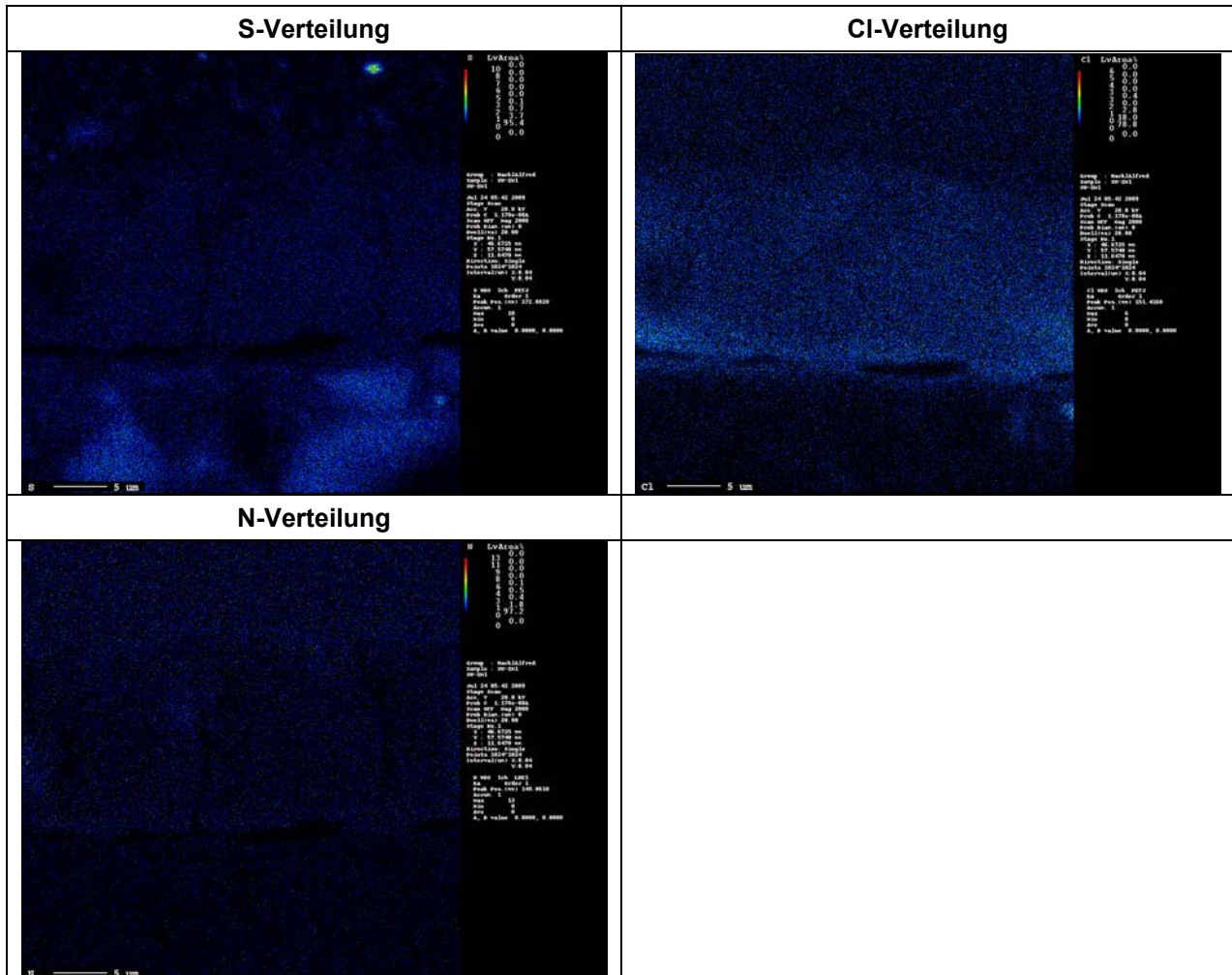


Abbildung 54: Elementmapping der abgedunkelten, angegriffenen Schicht – Überzugstyp 4,5/3 - Querschliff

Beim Elementverteilungsbild für Zink ist ersichtlich, dass nicht, wie für diese Schichttypen sonst üblich, über die gesamte Schicht ein durchgehend starkes Signal auftritt. Der kleine Bereich mit roter Färbung (also starke Detektion des Elementes), weist auf die Reste einer primären Zinkausscheidung hin. Diese ist auch bei der Rückstreuenaufnahme am Rand in heller globulitischer Form ersichtlich.

Aluminium hingegen wird über die ganze Schicht relativ stark detektiert und mit Ausnahme der Zn-Primärkörner gleichmäßig über den Überzug verteilt. Das spricht für ein ternäres Eutektikum, wo aber auch Mg in Form von $MgZn_2$ enthalten sein müsste. Das Signal für Magnesium ist hingegen über die ganze Schicht schwach, und wird nicht mehr als im Substrat detektiert. Sauerstoff scheint hingegen in der Schicht relativ stark angereichert zu sein. Auch Chlor ist in der Schicht mehr vorhanden, auch wenn nicht im selben Ausmaß wie Sauerstoff. Schwefel wird im Überzug gegenüber dem Substrat nur geringfügig erhöht gemessen. Das stärkste Schwefelsignal stammt allerdings von der Einbettmasse. Eine Stickstoffanreicherung in der Schicht kann nicht verzeichnet werden. Hier ist das betreffende

Signal schwächer als beim Stahlsubstrat. Eine mögliche Bildung von Magnesiumnitraten oder -nitriden, welche auch eine dunkle Deckschicht bilden könnten, ist somit auszuschließen.

8.4.4.2 Einfluß der Zusammensetzung der Zn-Al-Mg-Überzüge auf die Standzeit im SU-Test

Der SU-Test diente zur Ermittlung der Beständigkeiten der einzelnen Überzüge in Schweineurin. Dazu wurden unterschiedliche Zn-Al-Mg-beschichtete und konventionell verzinkte Proben für ein halbes Jahr in ein solches Medium gegeben.

Aufbau

Der Versuchsaufbau des SU-Tests ist in Abbildung 55 bildlich dargestellt.



Abbildung 55: Versuchsaufbau für Korrosionstest mit Schweineurin

Als Behältnis wurde ein säureresistentes Kunststoffgefäß angefertigt. Die Befüllung mit Schweineurin erfolgte bis zu einer Markierung, sodass sich die Proben ungefähr zur Hälfte im korrosiven Medium befinden. Dadurch ist eine 3-Phasengrenze Luft/Medium/Werkstoff gewährleistet, wo üblicherweise der stärkste Korrosionsangriff auftritt. Alle Proben dieses Tests befanden sich in einem Gefäß, also im selben Medium und waren genau identen Parametern ausgesetzt. Der Behälter wurde wiederum in einem witterungsbeständigen Container aufbewahrt. Dieser befand sich den Großteils des Zeitraums im Freien und war

somit Temperaturschwankungen ausgesetzt. In Tabelle 9 sind die für den SU-Test verwendeten Probentypen mit Auflage und Erzeugungsdatum angeführt.

Tabelle 9: Proben des SU-Tests

Bezeichnung	Produktionsdatum	Auflage [g/m ²]
5/5	Dezember 07	52/65
2/2	Mai 08	44/66
1/1	Dezember 06	80/45
4,5/3	März 07	54/52
Z275	Frühjahr 08	137/148

Je Probenkategorie wurden drei Proben (Abmessung 50 x 80 mm) untersucht. Es erfolgte kein Abkleben oder sonstiges Beschichten der Schnittkanten.

Analyse des Schweineurins

Die Analyse des verwendeten Schweineurins fand bei einem akkreditierten Prüf- und Inspektionsstelle der b.a.r.b.a.r.a. Engineering, Consulting, Research & Service GmbH statt. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse angeführt.

Tabelle 10: Analyse des Schweineurins

Untersuchungsparameter	Prüfverfahren	Ergebnis	Einheit
pH-Wert	SOP 15/DIN 38404 T5	7,15	
Chlorid	SOP 34-2/ÖNORM EN ISO 10304 T2	2900	mg/l
Nitrit	SOP 27/ÖNORM EN 26777	< 0,01	mg/l
Nitrat	SOP 34-2/ÖNORM EN ISO 10304 T2	0,90	mg/l
Kjeldahl-Stickstoff*	SOP 41/ÖNORM ISO 7150 T1		mg/l
Ammonium-Stickstoff	SOP 40/ÖNORM ISO 5664	879	
organischer Stickstoff	SOP 58/ÖNORM EN 255663	735	
leichtflüchtige organische Säuren	SOP b.a.r.b.a.r.a./D-4	0,30	mmol/l

*Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl erfasst den Ammonium-Stickstoff und den organischen Stickstoff.

Es ist ersichtlich, dass Chlorid den Hauptbestandteil des Exkremments darstellt. Stickstoff liegt ebenfalls häufig vor und tritt vor allem als Ammonium-Stickstoff und organischer Stickstoff auf, mit Spuren von Nitraten. Nitrite sind unter der Nachweisgrenze vorhanden. Zusätzlich befinden sich Spuren von leichtflüchtigen organischen Säuren im Urin. Da Chloride und Stickstoff vermehrt vorkommen, kann daraus auf eine stark korrosive Wirkung des Mediums geschlossen werden. Der pH-Wert liegt mit 7,15 im neutralen Bereich.

Testablauf

Die Zeitdauer der Korrosionsuntersuchung betrug ein halbes Jahr (Start: Juli 2009 und Ende: Jänner 2010). Über den Großteil der Zeit befand sich der Container im Freien, wodurch dieser Temperaturschwankungen ausgesetzt war. Um ein Einfrieren des Mediums zu vermeiden, wurde der Behälter ab Dezember 2009 in der Werkshalle der Firma Wuppermann aufbewahrt.

Während des gesamten Zeitraums fanden regelmäßige Begutachtungen der Proben statt. Dabei wurde auch der Füllstand des Mediums kontrolliert und dieses gegebenenfalls nachgefüllt. Die Kontrolle des Korrosionsfortschritts erschwerte sich aufgrund eines an den Flächen der Proben anwachsenden organischen Belags. In Abbildung 56 ist beispielhaft eine Probe mit organischen Belag angeführt.



Abbildung 56: Ausbildung des organischen Belags an der Probenoberfläche

Nach drei Monaten wurde jeweils eine Probe pro Kategorie für kurze Zeit aus dem Test genommen. Dabei erfolgten die Entfernung des Belags und eine Säuberung dieser Blechstücke. Mikroskopische Untersuchungen zeigten jedoch, dass sich zu dieser Zeit noch kein Rotrost gebildet hatte, weswegen die Proben zurück in den Test gegeben wurden. Diese belagsfreien Materialien dienten von diesem Zeitpunkt an als Referenzmuster für die

regelmäßigen optischen Kontrollen des Korrosionsfortschritts. Nach der Beendigung des Tests fand eine gründliche Reinigung und Begutachtung der Testmuster statt.

Auswertung des SU-Tests

Die Auswertung der Proben dieses Korrosionstests erfolgte über optische Beurteilung der gereinigten Oberflächen. Die nicht geschützten Kanten sind bei allen Varianten rostig. Ebenfalls ist bei allen Materialien eine mehr oder minder starke Veränderung der Oberfläche nach dem halben Jahr zu verzeichnen, jedoch unterscheidet sich die Form des Angriffs zwischen konventioneller und Zn-Al-Mg-Beschichtung signifikant. Eine Beurteilung darüber, welcher Probentyp der beständiger in diesem Medium ist, kann somit nicht quantitativ erfolgen. Der Unterschied wird im Folgenden anhand eines Musters des Probentyps Z275 und als Vertreter für die Zn-Al-Mg-beschichteten Proben von einer 4,5/3-Probe diskutiert. In Abbildung 57 ist beispielhaft das Foto einer konventionell beschichteten Probe nach sechs Monaten im SU-Test angeführt.

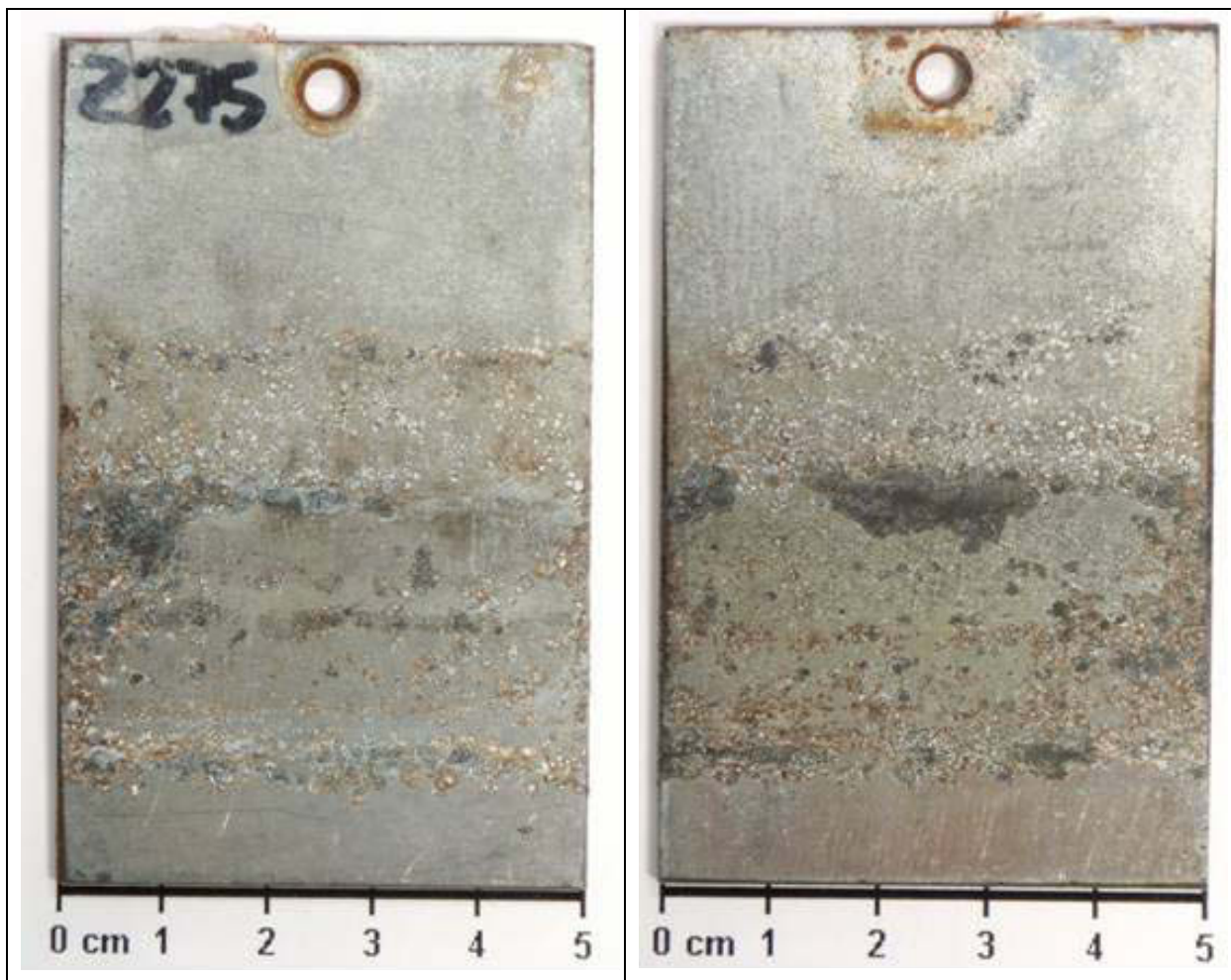


Abbildung 57: Gereinigte Z275-Probe nach sechs Monaten im SU-Test

Der Angriff der Zinkschicht erfolgt ungleichmäßig und ist in gewissen Bereichen konzentriert. Die konventionelle Beschichtung zeigt im Bereich der 3-Phasengrenze einen verstärkten Angriff. Die betroffenen Stellen weisen eine hohe Oberflächenrauigkeit auf. Erwähnenswert ist der erhaltene Glanz der Beschichtung im unteren Bereich der Probe im Gegensatz zum Abschnitt, der sich über dem Flüssigkeitsspiegel befand, wo die Beschichtung matt erscheint. Weiters sind bereits erste Rotrostspuren an den Oberflächen zu verzeichnen. Jene, die sich um die Bohrung gebildet haben, stammen von der Probenhalterung. Die unverzinkten Kanten weisen erwartungsgemäß Rotrost auf.

In Abbildung 58 ist beispielhaft für Zn-Al-Mg-Schichten eine 4,5/3-beschichtete Probe nach sechs Monaten im SU-Test dargestellt.

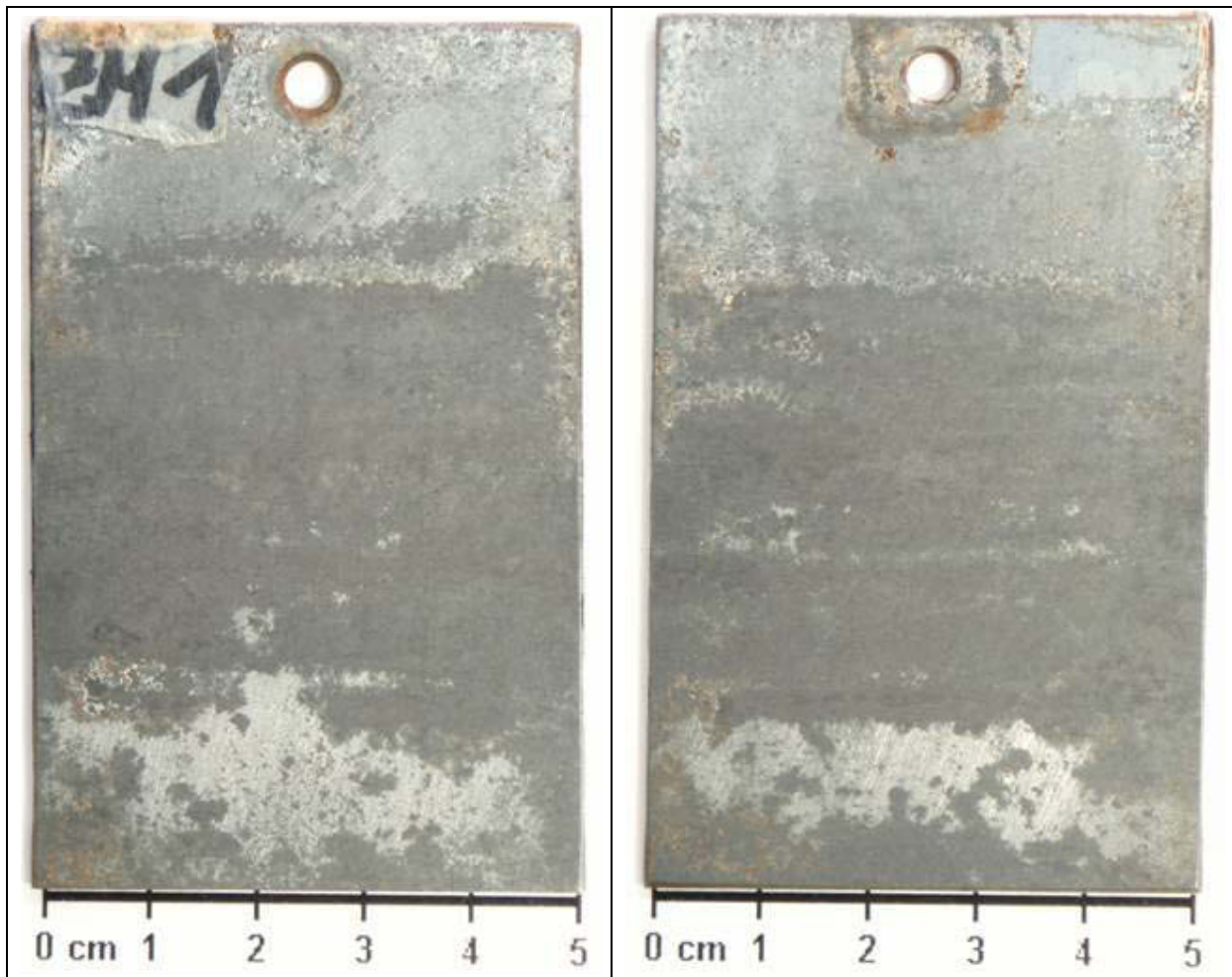


Abbildung 58: Gereinigte 4,5/3-Probe nach 6 Monaten im SU-Test

Das Erscheinungsbild der Zn-Al-Mg-Schicht ist sehr unterschiedlich zu dem des Z275-Typs. Der Glanz der Oberfläche ist an keiner Stelle mehr gegeben, an großen Teilen der Probe ist sogar eine starke Abdunklung zu verzeichnen. Das stimmt mit den Ergebnissen des

Vorversuches (siehe Kapitel 8.4.4.1) überein, wobei hier durch die längere Belastungsdauer diese Zonen den Großteil der Schicht ausmachen. Zudem scheint diese Oberfläche glatter als die angegriffenen Bereiche der Z-Proben zu sein und es hat sich deutlich weniger Rotrost gebildet. Die unverzinkten Kanten weisen wiederum Rotrost auf.

Im Anhang (siehe Kapitel 15.2) sind alle Materialien aus dem SU-Test angeführt. Bei der jeweils ersten Probe, welche mit einem X an der rechten oberen Ecke gekennzeichnet ist, handelt es sich um jenes Blechstück, das nach drei Monaten für kurze Zeit aus dem Test zwecks Reinigung und Untersuchungen gegeben wurde. Diese Materialien weisen im Vergleich zu den beiden derselben Kategorie einen verringerten Angriff auf. Ausnahme ist hier der Probentyp 4,5/3, wo kein signifikanter Unterschied im Erscheinungsbild der drei Muster zu erkennen ist. Bei Betrachtung der Zn-Al-Mg-beschichteten Blechstücke lässt sich allerdings anhand des Aussehens der einzelnen Proben keine klassifizierende Aussage hinsichtlich Trends treffen. Höher legierte Überzüge wie der Typus 5/5 scheinen nicht besser oder schlechter als der Typus 1/1 abzuschneiden. Als einzige Ausnahme ist hier der Überzugstyp 4,5/3 zu sehen, wo weniger Rotrostspuren zu erkennen sind.

Anhand dieser Ergebnisse ist kein eindeutiges Ranking über die Schutzwirkung der einzelnen Probentypen möglich. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Zn-Al-Mg-Varianten deutlich dünnere Schichtstärken aufweisen als der konventionelle Überzug. Trotzdem schneiden die legierten Überzüge in diesem Korrosionstest mit Schweineexkrementen nicht schlechter als die herkömmlich beschichteten Proben ab.

8.4.5 Die Rolle von $MgZn_2$ beim Korrosionsangriff

Das Gefüge der Zn-Al-Mg-Beschichtungen besteht aus vielen einzelnen Phasen, die unterschiedliche Eigenschaften oder Verhalten bei einem korrosiven Angriff aufweisen. Besonders der unedle Bestandteil $MgZn_2$ ist hier von Interesse, da dieser maßgebenden Einfluss auf die ablaufenden Korrosionsmechanismen besitzt. Bei den Untersuchungen wurde anhand geringfügiger korrosiver Belastungen versucht, mit mikroskopischen Untersuchungen den Beginn des Angriffs im Gefüge zu dokumentieren.

Als Probenvarianten kamen 5/5 und 2/2 zum Einsatz. Beim Überzugstyp 5/5 tritt vermehrt die primäre $MgZn_2$ -Phase auf, beim Typ 2/2 hingegen primäre Zink und keine primären $MgZn_2$ -Ausscheidungen. Es erfolgten Oberflächenuntersuchungen mit 2/2 (keine primäres $MgZn_2$) und 5/5 (primäre $MgZn_2$ -Ausscheidungen). Am Überzugstyp 5/5 fanden diesbezüglich auch Tests an Querschliffen statt.

8.4.5.1 Untersuchungsablauf

Zu Beginn der Auswertungen wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop eine für den Schichttyp repräsentative Stelle ausgesucht, und nach jeder „korrosiven Behandlung“ diese hinsichtlich Korrosionsangriffs betrachtet.

Als korrosive Behandlungen kamen mehrere Verfahren zur Anwendung, wie später bei den Proben spezifisch beschrieben wird. Es sollte ein sanfter Angriff erfolgen, damit bei der nachfolgenden Betrachtung mit dem Rasterelektronenmikroskop der Beginn der Korrosion ersichtlich ist und sich diese nicht bereits über mehrere Gefügebestandteile erstreckt. Die Einstellung der verschiedenen Parameter des Rasterelektronenmikroskops blieb während der Versuche unverändert.

8.4.5.2 Untersuchungen am Überzugstyp 2/2

Bei diesem Versuchsaufbau befand sich die Probe über einem Becherglas mit stark kochender, gesättigter Salzlösung. Der Abstand zur Lösung wurde dabei so gewählt, dass nicht nur Dampf, sondern auch öfters kleine Spritzer der gesättigten Salzlösung auf die Oberfläche gelangten. Nach einer Stunde erfolgten die Reinigung mit Alkohol und die Begutachtung im Rasterelektronenmikroskop. In Abbildung 59 sind der Ausgangszustand und das Gefüge nach fünf Behandlungsschritten abgebildet.

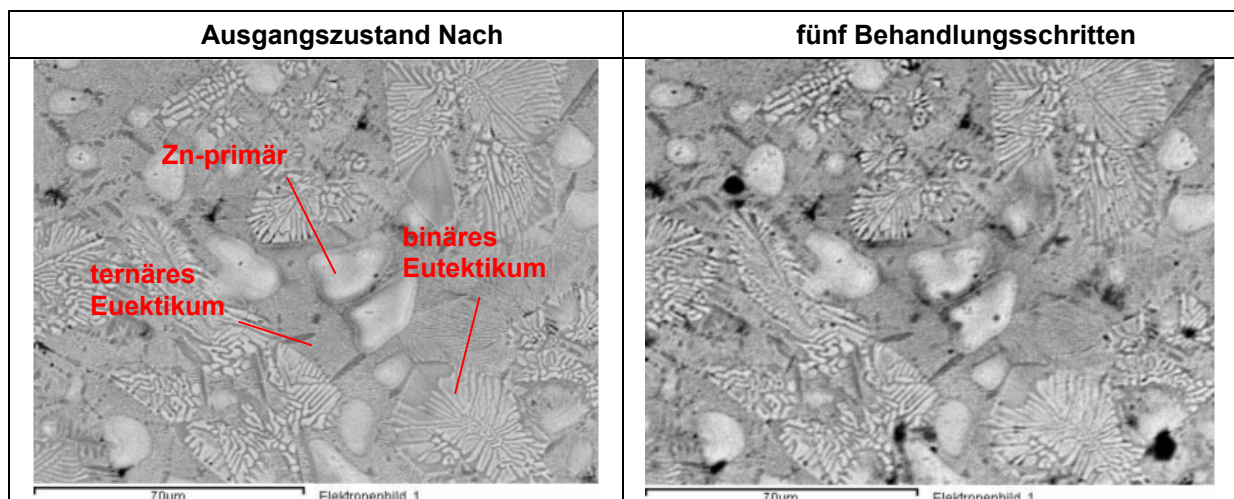


Abbildung 59: REM-Aufnahme im Ausgangszustand und nach fünf Behandlungsschritten (jeweils 1 h über kochender, gesättigter Salzlösung) – Überzugstyp 2/2 - Oberfläche

Nach den fünf Behandlungsschritten waren noch zu wenig signifikante Angriffspuren zu verzeichnen, weswegen eine etwas schärfere Methode zur korrosiven Belastung notwendig war. Dafür wurde die Probe nicht über die kochende, gesättigte Salzlösung gehängt, sondern bis zur Hälfte in diese getaucht. Durch diese „Tauchmethode“ war ein verstärkter Angriff, besonders an der 3-Phasengrenze zu erwarten. Die Dauer der Behandlung betrug jeweils 30

Minuten. In Abbildung 60 ist eine REM-Aufnahme nach dem ersten Behandlungsschritt abgebildet.

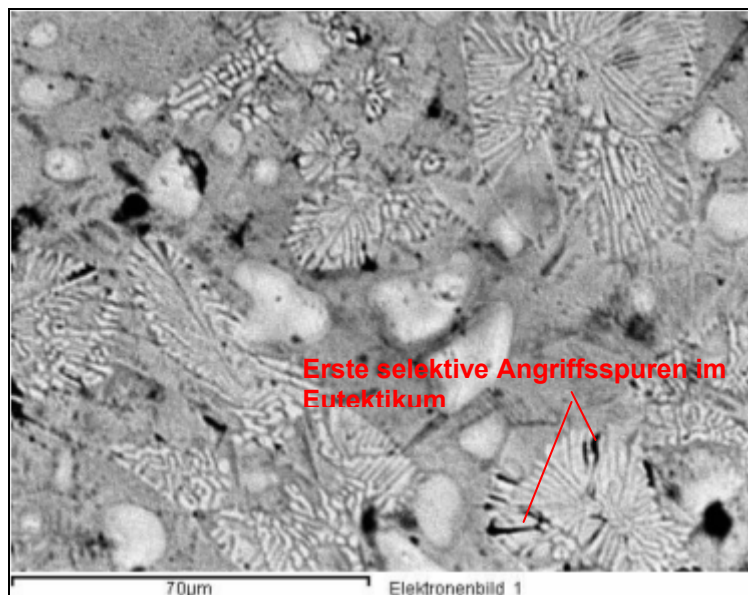
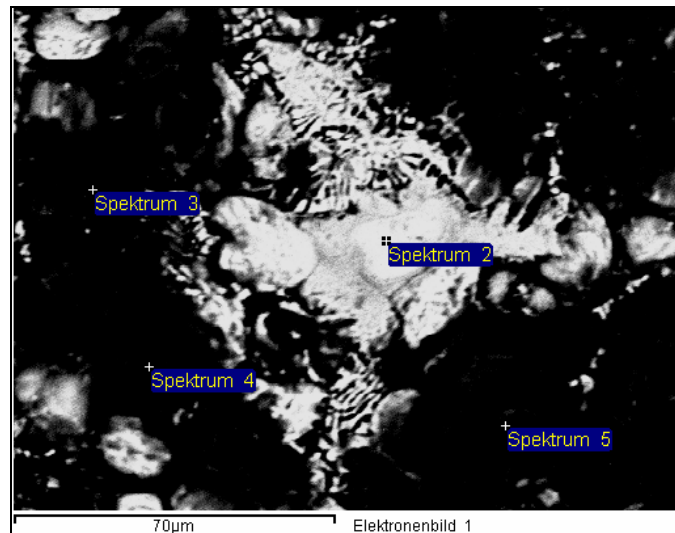


Abbildung 60: REM-Aufnahme nach einem weiteren Behandlungsschritt mit einer schärferen Methode - „Tauchmethode“ – Überzugstyp 2/2 - Oberfläche

In diesem Gefügebild sind neue Angriffsstellen erkennbar. Besonders interessant sind jene beim größeren, binären Eutektikum. Die jeweils dunkleren Lamellen, also die MgZn₂-Ausscheidungen zeigen hier eine Deckschichtbildung, wobei die Zn-Bereiche des Eutektikums noch nicht belegt sind. Das bestätigt die Vermutung, dass der Angriff beziehungsweise die oberflächliche Schichtumwandlung bei den MgZn₂-Phasen beginnt.

Nach weiteren zwei Behandlungsdurchgängen war bereits ein Großteil der Schicht mit einer Deckschicht überzogen, wobei die primären Zinkausscheidungen noch teilweise erkennbar sind. In Abbildung 61 ist eine Aufnahme desselben Bereiches mit mehreren EDX-Analysen angeführt.



Spektrum	C	O	Mg	Al	Si	P	Cl	Fe	Zn	Summe
Summenspektrum	8,63	23,57	1,60	11,29	0,75	0,40	2,93	1,94	48,88	100,00
Spektrum 2	11,05	6,97	0,45	0,95				1,28	79,30	100,00
Spektrum 3	5,57	23,39	1,83	23,10		0,39	3,92	2,79	39,00	100,00
Spektrum 4	8,01	23,67	1,50	19,79			4,38	1,55	41,09	100,00
Spektrum 5	8,70	31,79	1,70	8,39			5,51	4,43	39,48	100,00

Abbildung 61: EDX-Analysen der Überzugsschicht nach korrosiver Behandlung – Überzugstyp 2/2 - Oberfläche

Aluminium und Sauerstoff werden im angegriffenen und umgewandelten Bereich deutlich vermehrt detektiert. Das Signal für Magnesium ist hier nicht erheblich stärker. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich eine aluminiumhaltige Oxidschicht bildet. Rein makroskopisch hatte die Oberfläche der Probe durch die Behandlung an Glanz verloren und erschien besonders im Bereich der 3-Phasengrenze matter.

8.4.5.3 Untersuchungen am Überzugstyp 5/5

Bei diesem Schichttyp treten bereits relativ viele primäre $MgZn_2$ -Ausscheidungen auf. Als korrosive Behandlung wurde die schärfere Methode (Tauchmethode) verwendet. Die Abbildung 62 zeigt die Oberfläche im Ausgangszustand und nach zwei Durchgängen korrosiven Angriffs.

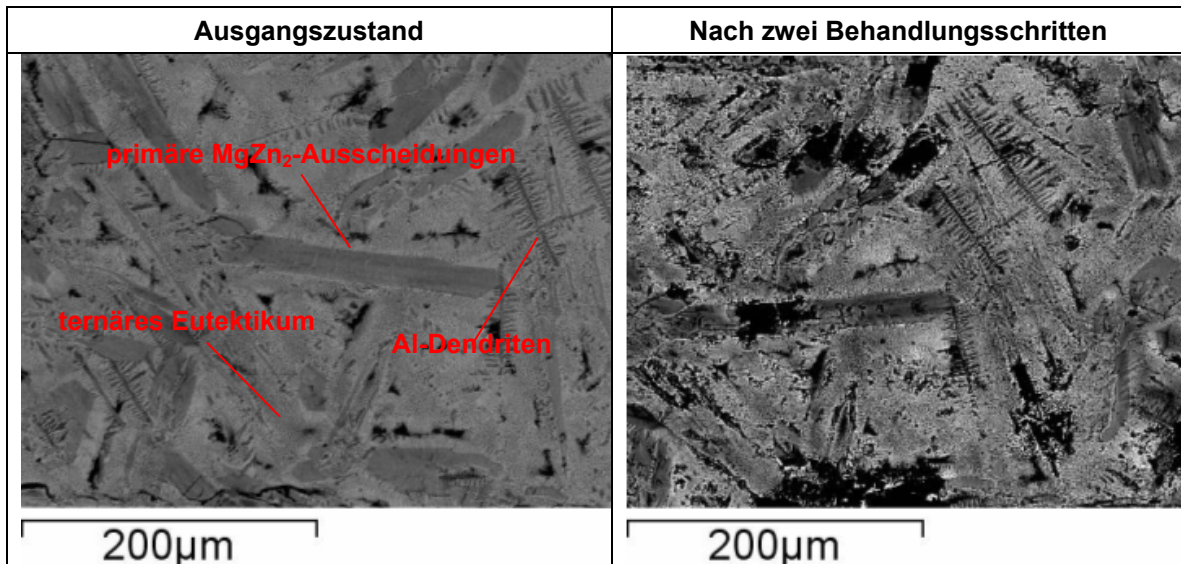


Abbildung 62: Erste Deckschichtbildung nach zwei Behandlungsschritten (Tauchmethode) – Überzugstyp 5/5 - Oberfläche

Es ist deutlich ersichtlich, dass sich der erste Angriff beziehungsweise die Oxidschichtbildung auf primäre $MgZn_2$ -Phasen konzentriert.

Von diesem Überzugstyp wurden diesbezüglich auch Untersuchungen an einem Querschliff unternommen. Hier erfolgte zunächst die korrosive Behandlung mittels Eintauchen in die gesättigte Salzlösung. Dieses Verfahren stellte sich als zu „scharf“ heraus, wobei die gesamte Schicht dunkel erschien und kein Gefüge mehr erkennbar war. Auch nach kürzeren Tauchzeiten verbesserte sich das Ergebnis nicht. Das zeigt die besondere Sensibilität dieser Schicht hinsichtlich korrosiven Angriffs. Daraufhin wurde der Querschliff nach nochmaligen Schleifen und Polieren im Labor an Raumtemperatur aufbewahrt und regelmäßig Aufnahmen von derselben Stelle gemacht. Nach 35 Tagen Auslagerung an der Atmosphäre konnte keine merklichen Angriffsspuren beobachtet werden (siehe Abbildung 63).

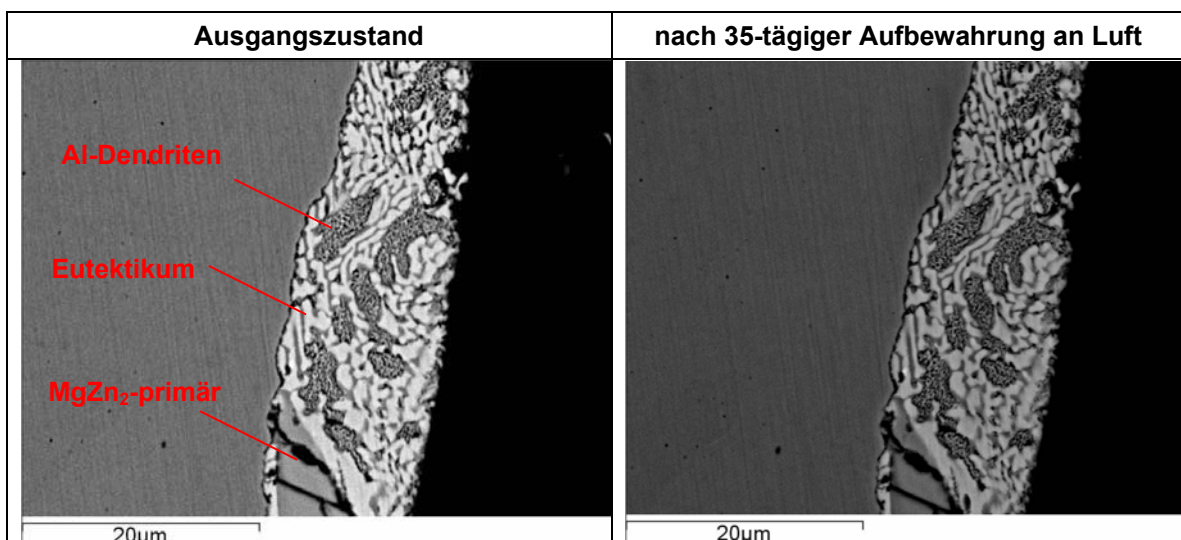


Abbildung 63: Aufnahme eines Querschliffes nach 35 Tagen Aufbewahrung an Luft – Überzugstyp 5/5

Um das Ergebnis zu beschleunigen, wurde mit einer wassergetränkten Watte über den Querschliff gewischt und dieser danach getrocknet. Je drei Durchgänge dieser Prozedur bildeten eine „Wisch-Behandlung“. Nach zwei solcher Behandlungen zeigten sich bereits vermehrt Angriffspuren.

In Abbildung 64 ist ersichtlich, dass direkt neben der in Abbildung 63 dargestellten Stelle bereits ein Korrosionsangriff erfolgt ist.

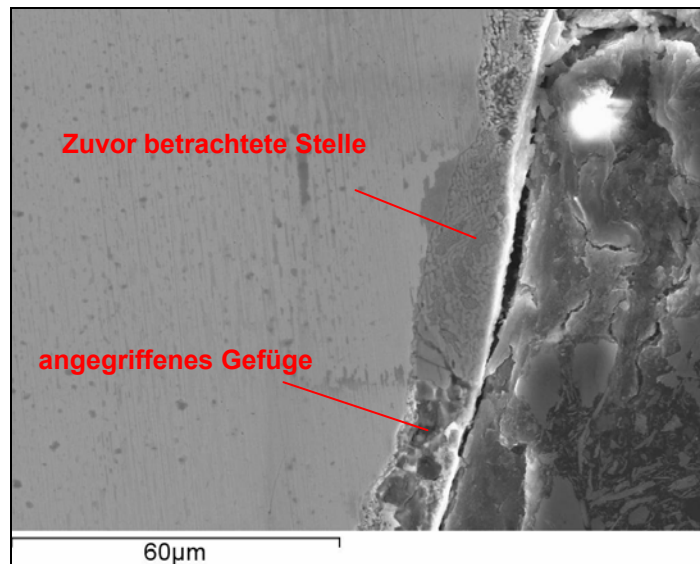


Abbildung 64: Bereits angegriffener Schicht – Überzugstyp 5/5 -Querschliff

Stärkere Vergrößerungen des Eutektikums zeigten wiederum, dass anfänglich die $MgZn_2$ -Phase von dieser Deckschichtbildung betroffen ist (siehe Abbildung 65).

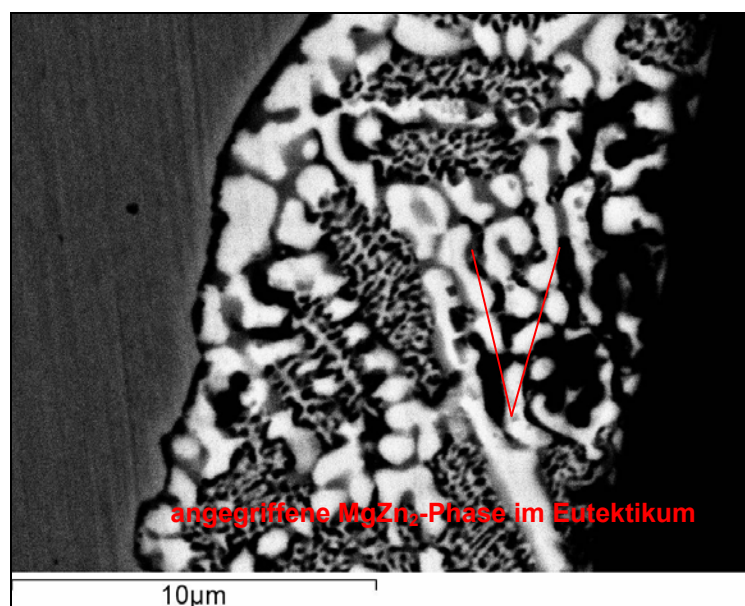


Abbildung 65: Angegriffenes Eutektikum – Überzugstyp 5/5 - Querschliff

In Abbildung 66 ist eine Mikrosonden-Mapping des angegriffenen Bereichs dargestellt.

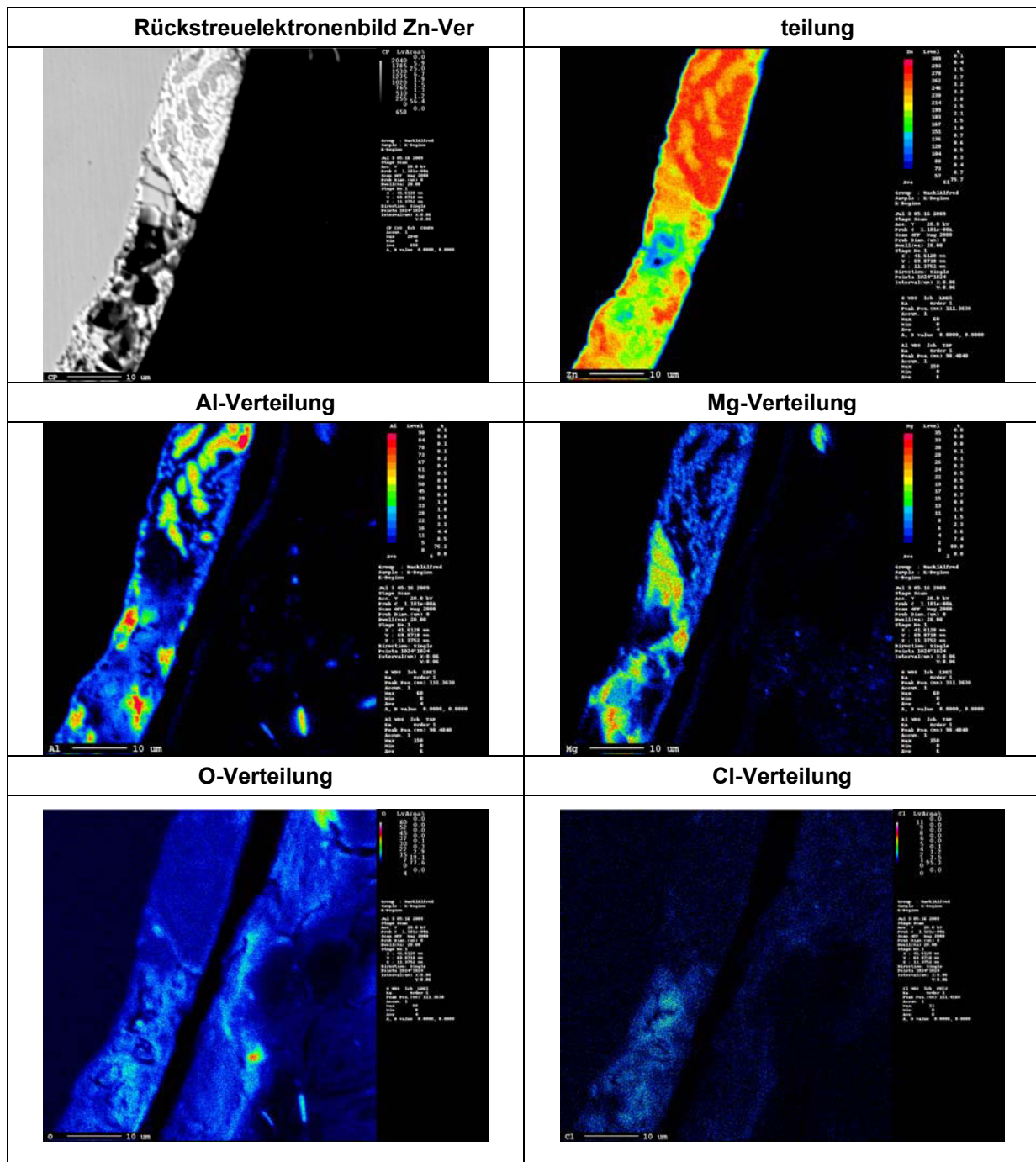


Abbildung 66: Mikrosonden-Mapping der angegriffenen Schicht – Überzugstyp 5/5 - Querschliff

Es ist erkennbar, dass hier im Bereich der $MgZn_2$ -Primärausscheidungen ein erhöhter Sauerstoffgehalt detektiert wird. Das unterstützt auch bei diesem Schichttyp die Theorie, dass die Oxidschichtbildung bei dieser Phase beginnt.

Generell lassen die Ergebnisse eine Schlüsselrolle der Phase $MgZn_2$ beim Korrodieren, oder bei der Oxidschichtbildung, die einen weiteren Korrosionsfortschritt hemmt, erkennen. Die

Schicht scheint durch diese unedle Phase anfangs sogar schneller als herkömmliche Zinkschichten angegriffen zu werden, worauf hin sich bei Zn-Al-Mg-Schichten dann aber sehr schnell eine hemmende Oxidschicht aufbaut.

8.4.6 Zusammenfassung der Korrosionsergebnisse

Die neuartigen Zn-Al-Mg-Beschichtungen weisen einen deutlich erhöhten Korrosionsschutz gegenüber herkömmlichen Zinkschichten auf. Das konnte mit den durchgeführten Tests eindeutig nachgewiesen werden. Der Verbesserungsfaktor variiert hierbei im Salzsprühtest, ohne die erheblich dünnere Schichtdicken der Zn-Al-Mg-Überzüge miteinzubeziehen, zwischen 4 und 28 und ist von der Schichtzusammensetzung abhängig. Mit zunehmenden Legierungsgehalten nimmt auch die Schutzwirkung zu. Aber nicht nur das Auftreten von Rotrost wird verzögert, auch die Weißrostbildung ist bei diesem Schichtsystem stark gehemmt.

Mittels Stromdichte-Potenzialmessungen ließen sich dieselben Trends wie im SST ermitteln. Das bedeutet, dass zum einen die Zn-Al-Mg-überzogenen Proben um ein Vielfaches besser beständiger sind als Z. Zum anderen zeigte sich, dass mit höheren Legierungsgehalten der Korrosionsstrom, also die Schutzwirkung, vergrößert wird. Allerdings sind die Ergebnisse der beiden Messreihen, trotz identen Parametern, nicht direkt vergleichbar. Gründe hierzu liegen in der 10-monatigen längeren Aufbewahrung an Luft der Proben der zweiten Reihe, wodurch sich bereits eine schützende Oxidschicht aufgebaut beziehungsweise verstärkt haben dürfte. Die Korrosionstests mit Schweineurin ergaben, dass der Angriff bei den neuen Überzugstypen völlig anders erfolgt, als bei Z. Die Zn-Al-Mg-Schichten wiesen trotz geringerer Auflage keine verringerte Beständigkeit in diesem Medium auf.

Es konnte gezeigt werden, dass der Korrosionsbeginn bevorzugt bei $MgZn_2$ -Phasen stattfindet. Trotzdem haben höher legierte Überzüge, also mit mehr $MgZn_2$ im Gefüge, eine höhere Korrosionsbeständigkeit. Bei korrosiver Beanspruchung wandelt sich der gesamte Zn-Al-Mg-Überzug in eine Deckschicht um, die ausreichend vor Rotrostbildung schützt.

Von der Betrachtung des Gefüges ausgehend, wo unterschiedlichste Phasen stark vermischt vorkommen, ließe sich eigentlich ein eingeschränkter Schutz vermuten (viele Lokalelemente). Verglichen mit einer konventionellen Zinkschicht erscheint dieses Gefüge bei korrosiver Beanspruchung tatsächlich anfälliger zu sein. Die unedlen $MgZn_2$ -Phasen werden schneller korrodiert und scheinen eine Deckschichtbildung zu initiieren, wobei diese dann dichter und korrosionshemmender ist, als bei konventionellen Zinküberzügen. Nach längerer korrosiver Beanspruchung wandelt sich der gesamte Überzug in eine chlorhaltige Zink-Aluminium-Oxid bzw. Zink-Aluminium-Hydroxid-Schicht um und weist somit ein völlig anderes Korrosionsverhalten als herkömmliche Zinkschichten auf. Magnesium kommt in

dieser Oxid- bzw. Hydroxidverbindung nicht mehr vor, obwohl es für das außergewöhnlich gute Abschneiden dieser Überzüge eine tragende Rolle spielt. Genau genommen bedeutet das, dass $MgZn_2$ notwendig ist, um eine solche Umwandlung zu initiieren, damit dann ein stark gesteigerter Schutz vor Rotrostbildung gegeben ist. Das wird durch die deutlich geringere Korrosionsbeständigkeit von ZA, die ebenfalls 4,5 % Aluminium beinhaltet, gezeigt.

Ebenfalls ist in gewissen Zusammensetzungsbereichen das Verhältnis von Aluminium- zu Magnesiumgehalt entscheidend, wie es die geringere Lebensdauer der 3/3- gegenüber den 3/2-Proben im SST zeigt. Beim Schichttyp 3/3 werden bereits erste $MgZn_2$ -Primärphasen gebildet (siehe Kapitel 8.3). Das bedeutet, dass diese nicht mehr nur feinverteilt im Eutektikum, sondern als gröbere Ausscheidungen vorkommen. Diese initiieren eine Umwandlung in eine aluminiumhaltige Oxidschicht, wobei beim Typ 3/3 verhältnismäßig wenig Aluminium vorhanden ist, wodurch der Ablauf dieses Mechanismus eventuell gehemmt ist.

8.5 Weiterverarbeitbarkeit

Neben der ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit der Zn-Al-Mg-Schichten müssen diese auch eine ausreichende Eignung zur Weiterverarbeitung besitzen. Um diese zu überprüfen, erfolgte die Ermittlung der Schweißbarkeit, der Reibungskoeffizienten und der Abriebbeständigkeit bestimmter Überzugstypen. Es wurden ebenfalls ausgewählte Bänder im Rahmen von firmeninternen Produktionsprozessen der Firma Wuppermann weiterverarbeitet. Neben einem Nachwalzen fanden ein Profilieren sowie die Umformung zu einem Rohr statt.

8.5.1 Schweißbarkeit der ZM-Überzüge

Um die Schweißbarkeit der neuen Überzüge zu testen, fanden Punkt-Schweißversuche statt. Diese wurden beim Verarbeitungszentrum Stahl der voestalpine Linz, einer dafür zertifizierten Einrichtung, durchgeführt. Die getesteten Überzugstypen sind 4,5/3, 1/1 und 3/1 mit einer Gesamtauflage zwischen 100 und 150 g/m². Mit dieser Auswahl konnte der Mg- und Al-Einfluss auf die Schweißbarkeit untersucht werden.

8.5.1.1 Arbeitsvorgang und Versuchsparameter

Hierbei handelt es sich um Punktschweißversuche, wobei die Standzeit (Anzahl der Punkte) der verwendeten Elektroden, die wesentliche Zielgröße darstellt. In diesem Zusammenhang gilt: Umso höher die Standzeit, desto besser ist der Überzug zu schweißen, beziehungsweise umso weniger Einfluss hat der Überzug im Hinblick auf die Schweißbarkeit. Abbildung 67 zeigt den Arbeitsvorgang der Punktschweißung.



Abbildung 67: Schweißanlage und die Durchführung der Punktschweißung

Bei diesem Test wurden Elektroden des Typs F16 5,5 mm verwendet, welche aus einer Kupfer-Chrom-Zirkonium-Legierung bestehen. Aus den Banddicken erfolgte die Ermittlung der in Tabelle 11 angeführten Schweißparameter.

Tabelle 11: Darstellung der Schweißparameter

	4,5/3	1/1	3/1
Elektrodenkraft [kN]	4,0	4,5	4,0
Vorpresszeit [ms]	20	20	20
Nachpresszeit [ms]	10	10	10
Schweißzeit [ms]	16	19	16

Eine gewisse Vorpresszeit gewährleistet, dass ausreichend Kontakt zwischen den beiden Schweißmustern vorhanden ist. Die Nachpresszeit stellt sicher, dass die Muster aneinander haften bleiben, da anfangs die Schweißstelle noch schmelzflüssig ist. Um ein Kleben zu verhindern, wurden die Schweißproben, wie für diesen Test üblich, vorher leicht geölt.

Vor Beginn der Schweißung ist der Schweißbereich, das bedeutet der minimale und maximale Schweißstrom, zu ermitteln. Dazu werden mit abfallender Stromstärke mehrere Punkte geschweißt und diese danach wieder aufgemeißelt. Der minimale Schweißstrom, bei dem der Schweißpunkt noch mindestens einen Durchmesser von $4 \cdot (\text{Blechdicke})^{1/2}$ groß ist, wird als der unteren Schweißgrenze bezeichnet. Bei der Bestimmung der oberen Grenze wird die Stromstärke langsam erhöht, bis der Werkstoff zu „spritzen“ beginnt. In Tabelle 12 sind die Schweißgrenzen bezogen auf die Stromstärke angeführt.

Tabelle 12: Parameter bei den Schweißversuchen

	4,5/3	1/1	3/1
SBmin	8,6	8,8	8,9
SBmax	10,1	10,3	10,2
Delta	1,5	1,5	1,3

Der Schweißstrom für die Versuche wurde knapp unter dem maximalen Schweißstrom gewählt und annähernd konstant über alle Punkte gehalten.

Dabei schweißten werden immer 92 Punkte in Folge geschweißt, danach acht Punkte auf ein kleineres Muster von derselben Versuchsreihe. Diese acht Punkte werden aufgemeißelt und der Punktdurchmesser mittels Schublehre bestimmt. Sind diese größer als der minimale Durchmesser, so wird die vorher geschweißte 100er-Serie als gültig bezeichnet und somit zur Standmenge zugerechnet. Dieses Schema wird so lange angewendet, bis die Punkte kleiner diesem minimal erforderlichen Durchmesser sind. Die vorhergegangene 100er-Serie

wird dann nicht mehr der Standmenge zugerechnet (somit erfolgt die Angabe der Standmenge in 100er Schritten).

8.5.1.2 Auswertung

Alle Zn-Al-Mg-Legierungsvarianten wurden mit „gut schweißgeeignet“ beurteilt. Es gab beim Schweißen kein „Kleben“ und auch sonst keine nachteiligen Besonderheiten verglichen mit Reinzinküberzügen. In Tabelle 13 sind die effektiven Standmengen eingetragen.

Tabelle 13: Standmengen bei den Schweißversuchen

Typ	Standmenge eff.	Besonderheiten
4,5/3	900 Punkte	Keine/kein Kleben
1/1	900 Punkte	Keine/kein Kleben
3/1	1100 Punkte	Keine/kein Kleben

Laut Angaben der voestalpine Linz ist für verzinkte Produkte ungefähr 1000 Punkte der Standard. In Abbildung 68 ist beispielhaft anhand von Diagrammen der Verlauf des mittleren Punktdurchmessers in Abhängigkeit der Anzahl der Schweißpunkte für die Typen 4,5/3 und 1/1 angeführt.

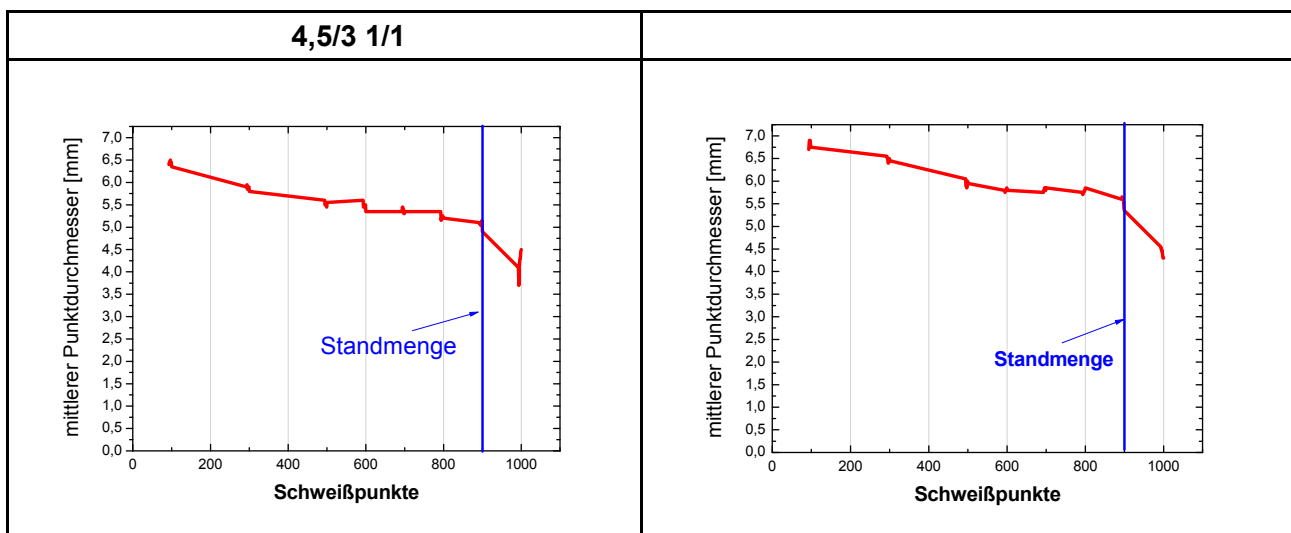


Abbildung 68: Die Abnahme des mittleren Punktdurchmessers während des Versuches für die mit der Legierung 4,5/3- und 1/1-beschichteten Blechstücke

Es ist deutlich die Abnahme der Punktdurchmesser bis hin zu einem berechneten Wert erkennbar, der die Standmenge festlegt.

Die Zn-Al-Mg-Legierungen weisen keine Nachteile in der Schweißbarkeit auf. Sowohl die Standmenge der Elektroden als auch die Handhabung (kein Kleben) ist mit Z vergleichbar.

8.5.2 Bestimmung der Reibungskoeffizienten mittels Streifenziehversuch

Für viele Weiterverarbeitungsprozesse ist die Kenntnis über die Reibungskoeffizienten der Schichten essentiell. Diesbezüglich wurden am Lehrstuhl für Umformtechnik an der Montanuniversität Leoben Untersuchungen durchgeführt. Die Versuche finden grundsätzlich bei Raumtemperatur statt. Dabei wird eine Probe zwischen zwei Reibbacken geklemmt, und dann mit konstanter Geschwindigkeit durch diese gezogen. Es erfolgt die Aufzeichnung der Normal- und Zugkraft. Die Proben lagen hierzu in Form von Streifen mit einer Abmessung 30 x 300 mm vor. Es wurden keinerlei Schmierstoffe verwendet. Abbildung 69 zeigt den Aufbau der Backen.

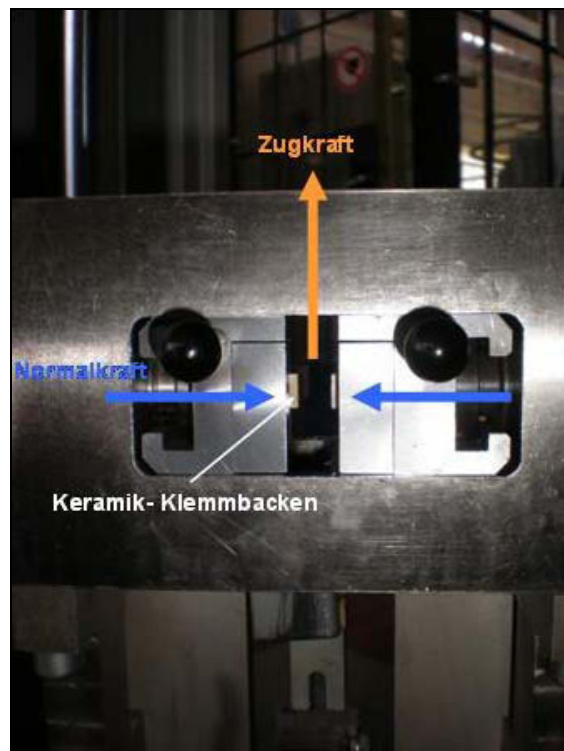


Abbildung 69: Aufbau der Backen beim Streifenziehversuch für die Ermittlung der Reibungskoeffizienten

Die Reibkoeffizienten folgender Überzugstypen wurden hierbei gemessen: Z275 (aus der konventionellen Verzinkung der Firma Wuppermann in Judenburg) und 4,5/3 in drei verschiedenen Schichtstärken (siehe Tabelle 14). Je Probentyp erfolgte die Messung an drei Streifen.

Tabelle 14: Verwendete Proben für die Streifenziehversuche

Überzugstyp	Bezeichnung	Gesamtauflage [g/m ²]	Blechstärke [mm]
Z275	Z275	285	2,00
4,5/3	4,5/3-gering	106	2,00
4,5/3	4,5/3-mittel	298	2,30
4,5/3	4,5/3-hoch	478	2,30

In Abbildung 70 sind die Ergebnisse in Form eines Balkendiagramms wiedergegeben.

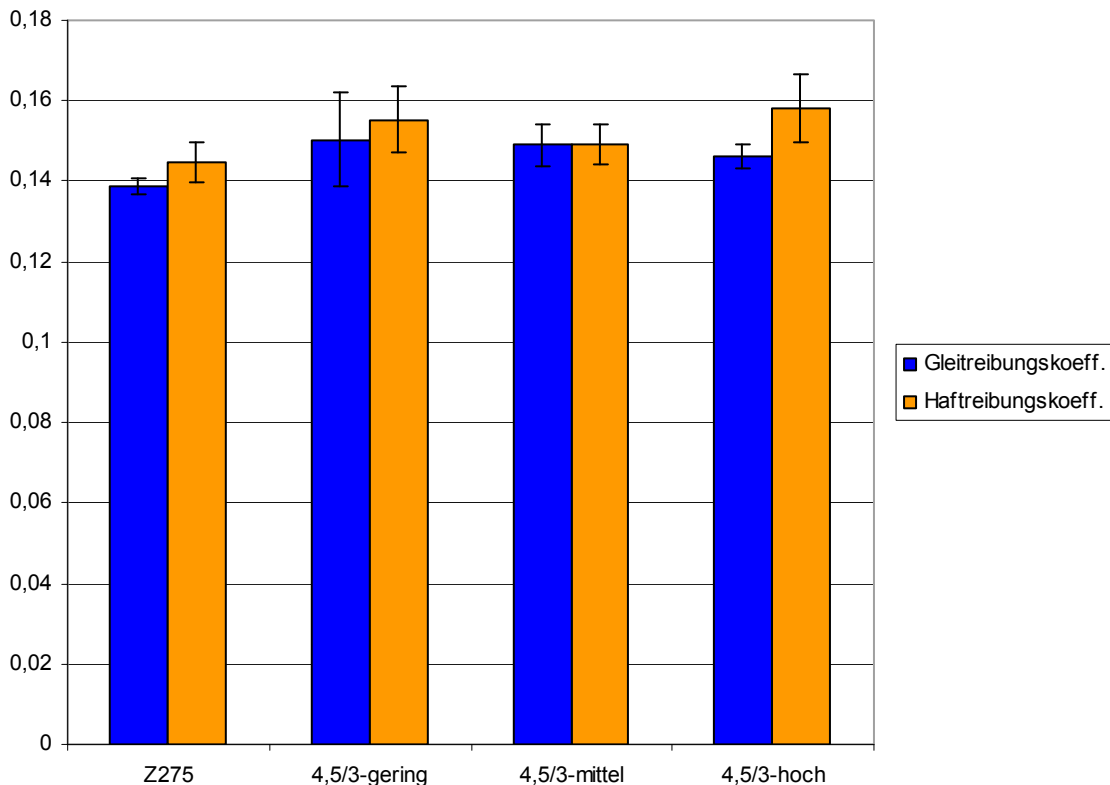


Abbildung 70: Darstellung der Gleit- und Haftreibungskoeffizienten

Bezüglich der Gleitreibungskoeffizienten lässt sich bei Betrachtung der Standardabweichung (im Diagramm in Form von Fehlerindikatoren eingezeichnet) schließen, dass zwischen Z275 und „4,5/3 gering“ keine signifikante Differenz besteht. Jedoch weisen die Probentypen „4,5/3 mittel“ und „4,5/3 hoch“ aber einen geringfügig höheren Gleitreibungskoeffizienten als Z275 auf. Bezüglich des Haftreibungskoeffizienten existiert kein Unterschied.

Es muss hier berücksichtigt werden, dass die Zn-Al-Mg-beschichteten Proben aus dem CVGL[®]-Verfahren teilweise Oberflächenfehler wie Rippen und somit ein gewisses Relief aufweisen. Bei der Probenauswahl wurde darauf geachtet, dass möglichst wenige Fehler an der Oberfläche auftreten, dennoch war die Probenoberfläche nicht so glatt wie die im

Standardprozess erzeugt Z275-Muster. Ein Einfluss der leicht unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten kann somit nicht ganz ausgeschlossen werden.

8.5.3 Bestimmung des Abriebverhaltens mittels Ziehsickenversuch

Bei der Weiterverarbeitung treten teilweise hohe Umformgrade auf, wobei die Beschichtung nicht abblättern darf und ein geringer Abriebverlust wünschenswert ist. Für diesbezügliche Untersuchungen kam dieselbe Apparatur wie bei den Streifenziehversuchen zum Einsatz. Der Unterschied besteht in der Backengeometrie, wo der Blechstreifen durchgezogen wird. In Abbildung 71 ist das Prinzip dieses Versuches vereinfacht abgebildet.

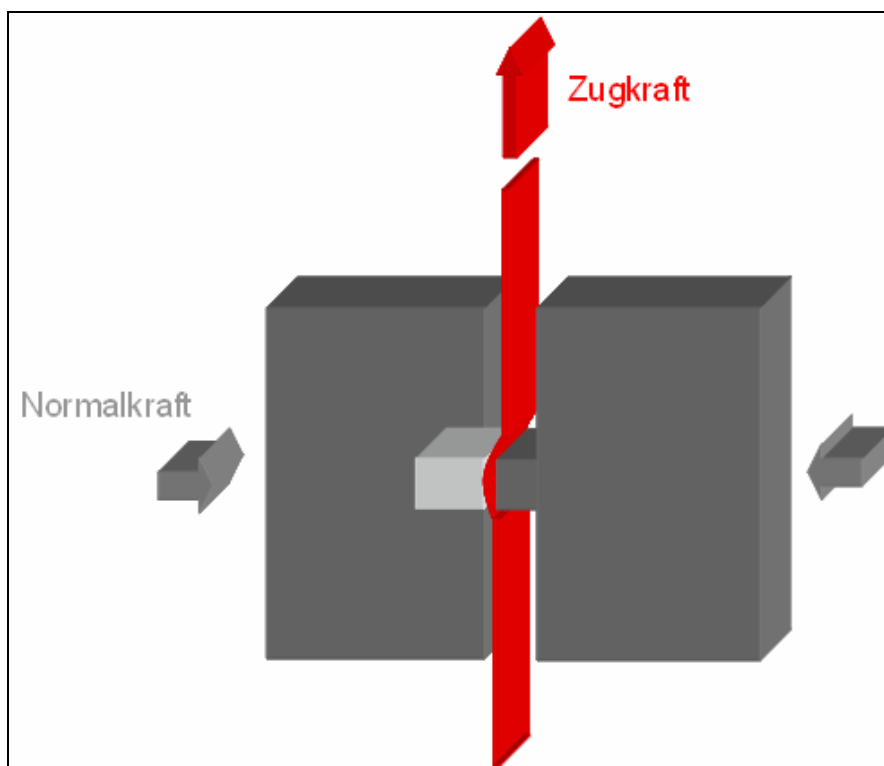


Abbildung 71: Schematische Darstellung des Ziehsickenversuches

Durch den Gewichtsunterschied der Streifen vor und nach dem Durchziehen kann der Abrieb in g/m^2 berechnet werden. Zwischen den einzelnen Zügen fand immer eine Reinigung der Backenwerkzeuge statt.

Es kamen dieselben Probentypen wie bei den Streifenziehversuchen zur Anwendung (siehe Tabelle 14). Ebenfalls wurde die Messung mit jeweils drei Streifen (Abmessungen: 30 x 300 und 15 x 300 mm) durchgeführt. Es ist anzumerken, dass aufgrund der unterschiedlichen Blechdicken von 2,0 mm bei Z275 und „4,5/3 gering“ und 2,3 mm bei „4,5/3 mittel“ und „4,5/3 hoch“ die Ergebnisse beim Ziehsickenversuch, wo es zu einer Umlenkung der

Probenstreifen kommt, nicht direkt vergleichbar sind. Die Auswahl dieser Probentypen wurde wegen der unzureichenden Probenvielfalt hinsichtlich Blechdicke getroffen.

Es waren fünf Versuchsreihen nötig, um brauchbare Parameter (Streifenbreite, Normalkraft, Werkzeuggeometrie) zu ermitteln. Dabei wurde nicht nur mit der Normalkraft (max. 10.000 N) und der Streifenbreite variiert, sondern auch drei verschiedene Geometrien des Werkzeugs verwendet. In Abbildung 72 ist eine Momentaufnahme eines Zuges dargestellt.

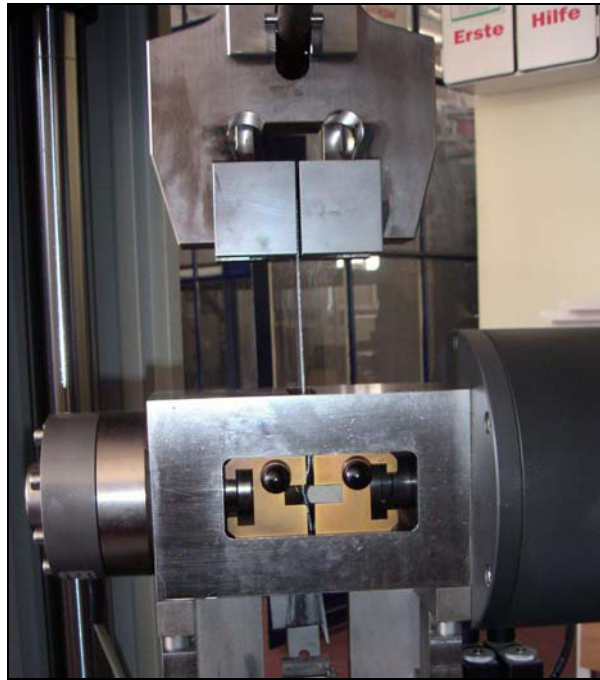


Abbildung 72: Momentaufnahme eines Zuges beim Ziehversuch

In Abbildung 73 sind die drei unterschiedlichen Backengeometrien angeführt. Die brauchbarsten Ergebnisse lieferte das dreiecksförmige Werkzeug (siehe rechts in Abbildung 73).



Abbildung 73: Verwendeten Werkzeuggeometrien

Die Schwierigkeit bestand darin, genügend Abrieb zu erzeugen, damit signifikante Resultate entstanden. Andere Varianten und Parameter hingegen stellten sich wiederum als „aggressiv“ heraus, da die gesamte Schicht heruntergeschabt wurde, oder der Blechstreifen riss. Zur Auswertung wurde der Versuch mit den in Tabelle 15 zusammengefassten Parametern durchgeführt.

Tabelle 15: Versuchsparameter für den Ziehsickentest

Prüfgeschwindigkeit	10 mm/s
Zuglänge	100 mm
Normalkraft	1500 N
Steifenabmessungen	15 x 300 mm
Werkzeug	flaches Dreieck

Abbildung 74 sind die Ergebnisse des Ziehsickenversuchs mit den oben genannten Parametern und den dazugehörigen Standardabweichungen angeführt. Wie schon beschrieben, ist eine direkte Vergleichbarkeit aufgrund der unterschiedlichen Blechstärke nur zwischen Z275 und „4,5/3 gering“ und zwischen „4,5/3 mittel“ und „4,5/3 hoch“ gegeben.

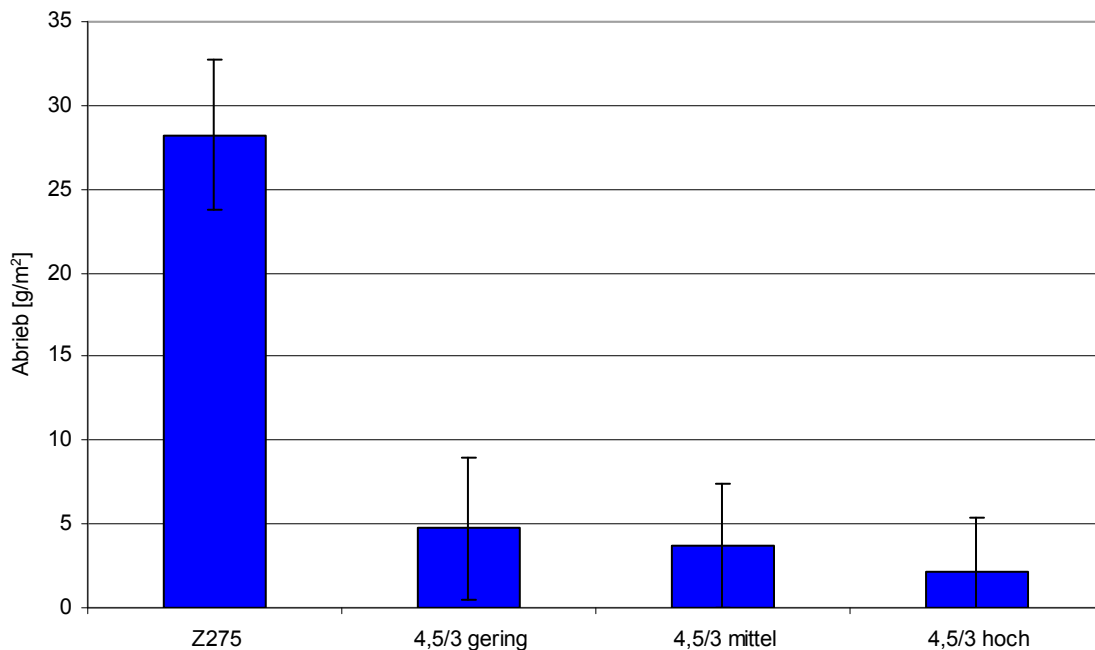


Abbildung 74: Darstellung des Abriebs mit dazugehörigen Standardabweichungen

Es ist zu erkennen, dass der Abrieb von „4,5/3 gering“ signifikant niedriger ist als von Z275. Der Unterschied zwischen „4,5/3 mittel“ und „4,5/3 hoch“ ist nicht bedeutend.

8.5.4 Überprüfung der Weiterverarbeitbarkeit in Produktionsprozessen

Um die Weiterverarbeitbarkeit der neuen Beschichtungen auch in der Praxis zu testen, wurden ausgewählte Bänder in firmeninternen Produktionsprozessen der Firma Wuppermann in Judenburg weiterverarbeitet und qualitativ begutachtet. Hierbei fand neben dem bei der Verzinkung standardisierten Überprüfen der Haftung und des Umformverhaltens auch Weiterverarbeitungsschritte wie das Profilieren, Umwalzen und Rohrherstellung statt.

8.5.4.1 Umformverhalten und Haftung der Schichten

Um das Umformverhalten der Schichten zu überprüfen, wurde schon während der Verzinkung permanent 180°-Biegetests durchgeführt. Die Haftung konnte mittels Kugelschlagprüfung, wie bei konventionellen Zinkschichten üblich, auch unmittelbar nach der Verzinkung bestimmt werden.

Mit freiem Auge war kein Nachteil im Rissverhalten für die Zn-Al-Mg-Varianten ersichtlich. Mikroskopisch ist dennoch erkennbar, dass Zn-Al-Mg-Überzüge bei gleicher Schichtstärke im Vergleich zu Reinzink stärker zur Rissbildung neigen. Hier muss unterschieden werden, ob der Vergleich auf Basis gleicher Schichtstärke oder gleicher Korrosionsbeständigkeit erfolgt. Bei letzterem ist bei Zn-Al-Mg-Überzügen eine erheblich geringere Schichtstärke möglich, wodurch sich das Risserscheinungsbild verbessert. Zum Thema „Untersuchung der Rissbildung von Zn-Al-Mg-Schichten“ entstand in Kooperation mit der Firma Wuppermann eine Dissertation, wo diesbezüglich Mechanismen und Beurteilungen nachzuschlagen sind [74].

Die Beurteilung der Kugelschlagprüfungen hinsichtlich Haftung der Überzüge erfolgte durchwegs positiv. Es waren hier keine Einschränkungen gegenüber konventionellen Zinkschichten zu verzeichnen.

8.5.4.2 Profilierung

Während des Profilierungsprozesses konnten keinerlei Nachteile in der Verarbeitbarkeit gegenüber konventionellen Reinzinkproben festgestellt werden. In Abbildung 75 ist eine typische Profilform und eine lichtmikroskopische Aufnahme von einer 90°-Biegekante des Profils zu sehen.

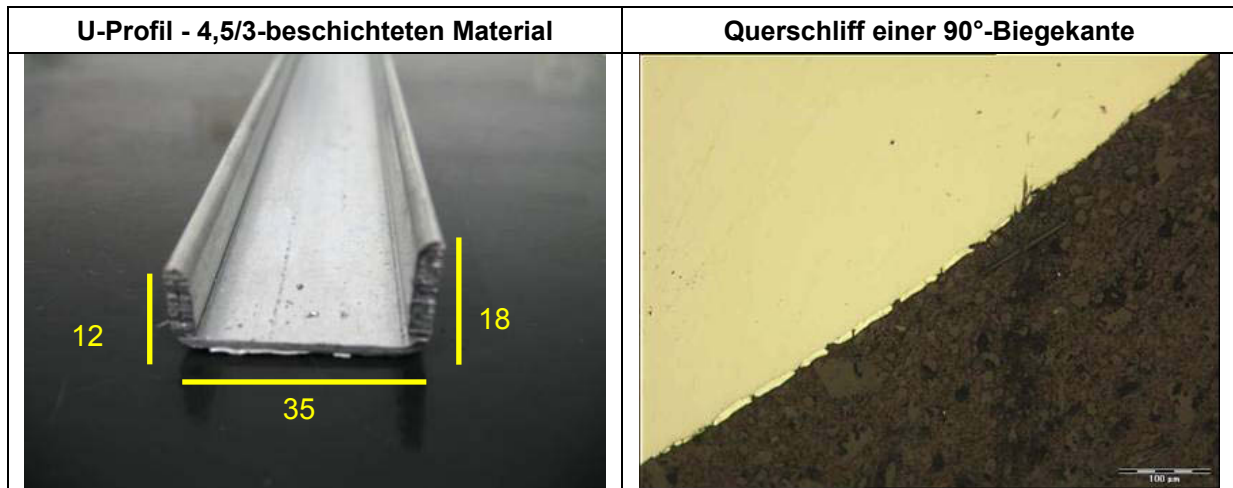


Abbildung 75: Profil mit Abmessungen und mikroskopische Aufnahme einer 90°-Biegekante vom Profil

Makroskopisch ist kein Nachteil an den umgeformten Biegekanten gegenüber Z erkennbar. Mikroskopisch ist dennoch eine gewisse Rissbildung entlang des Biegeradius zu sehen. Dennoch kommt es aufgrund der guten Haftung zu keiner Ablösung der Schicht. Aufgrund der Fernwirkung von Zinküberzügen ist auch hinsichtlich Korrosion keine Einschränkung zu verzeichnen.

8.5.4.3 Nachwalzen

Das Nachwalzen ist ebenfalls eine firmeninterne Weiterverarbeitung und dient zur Einstellung der in teilweise engen Toleranzen geforderten Banddicken. Zusätzlich resultiert daraus eine Verbesserung der Oberfläche hinsichtlich Optik und geringerer Rautiefe. Aus der 1. Versuchsreihe wurde 4,5/3- und 1/1-beschichtetes Material in der nicht passivierten Version nachgewalzt. Aus der 2. Versuchserie folgte die Nachwalzung von 4,5/3, 3/3 und 3/2. In Abbildung 76 ist die Anlage, ein Quartowalzgerüst, abgebildet.

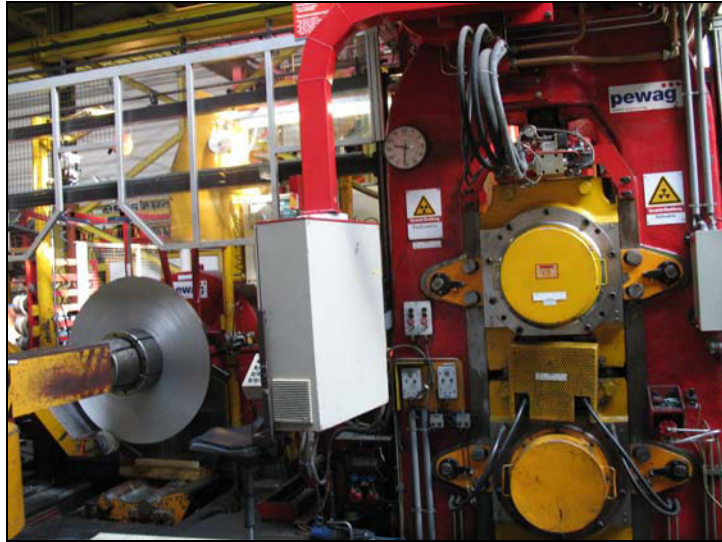


Abbildung 76: Exline-Quartowalzgerüst der Firma Wuppermann Austria in Judenburg

Das Nachwalzen der untersuchten Zn-Al-Mg-Überzüge verlief erfolgreich. Es war in jeder Hinsicht ein Vorteil hinsichtlich Optik und Oberflächenrauigkeit zu verzeichnen.

8.5.4.4 Herstellung von Rohren

Hier wird das Band kontinuierlich innerhalb einer Produktionslinie durch schrittweises Umformen zu einem Rohr gebogen, verschweißt und an der Schweißnaht nachverzinkt. Dieser Umformungsschritt verlief für die getesteten Zn-Al-Mg-beschichteten Produkte einwandfrei. Auch die Begutachtung der Oberflächen erfolgte durchwegs positiv.

8.5.5 Diskussion der Weiterverarbeitbarkeitsuntersuchungen

Mit den angewandten Untersuchungsmethoden konnte gezeigt werden, dass die neuen Legierungen ohne Probleme weiterverarbeitbar sind. Die Schweißbarkeit entspricht den Z-Überzügen. Die Reibungskoeffizienten liegen nur geringfügig höher. Beim Ziehsickenversuch wiesen die Zn-Al-Mg-Schichten einen erheblich geringeren Abrieb auf. Die Weiterverarbeitbarkeit in betrieblichen Prozessen wie Profilieren, Rohrherstellung und Nachwalzen konnte problemlos erfolgen.

Bei einem Vergleich hinsichtlich Rissbildung der Zn-Al-Mg-Schichten mit den konventionellen Zinkschichten bei derselben Schichtstärke ist makroskopisch kein Unterschied zu erkennen. Mikroskopisch betrachtet zeigt sich jedoch, dass die Zn-Al-Mg-Überzüge eine wesentlich erhöhte Rissneigung haben. Zieht man aber einen Vergleich der Rissbeständigkeit der Schichten auf demselben Niveau des Korrosionsschutzes, so kann für die neuen Überzugstypen eine wesentlich geringere Schichtstärke verwendet werden. Bei dieser Gegenüberstellung sind hinsichtlich Rissbildung die Zn-Al-Mg-Schichten nicht benachteiligt.

9. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, Warmbänder mit unterschiedlichen Zn-Al-Mg-Legierungen zu beschichten und deren Korrosionsbeständigkeit sowie Weiterverarbeitbarkeit zu bestimmen. Im Rahmen des Literaturstudiums wurde kurz auf die Anlagentechnik unterschiedlicher Verzinkungsverfahren eingegangen. Des Weiteren ist hier die Wirkung der Legierungselemente Aluminium und Magnesium angeführt. Hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit sind unter anderem die Abhängigkeit dieser von der atmosphärischen Umgebung, die Verbesserungsfaktoren der Schutzwirkung von bisher bekannten Zn-Al-Mg-Legierungen und die Ausbildung der unterschiedlichen Korrosionsprodukte beschrieben.

Die Basis für die Untersuchungen an den verschiedenen Zn-Al-Mg-Überzügen stellte die Herstellung des Materials mittels der CVGL[®]-Technologie dar. Mit diesem flexiblen Verzinkungsverfahren war es möglich, Warmbänder mit zehn unterschiedlichen Zn-Al-Mg-Legierungen, einer Zinklegierung mit 4,5 % Aluminium und einer Standardzinklegierung mit ungefähr 0,2 % Aluminium zu beschichten. Diese Vielzahl unterschiedlicher Beschichtungen wurde somit im realen industriellen Maßstab produziert.

Bei den Gefügeuntersuchungen konnten die in diesem Legierungsbereich auftretenden Phasen dargestellt werden. Mit Hilfe von Licht- und Rasterelektronenmikroskop sowie Mikrosonde fand die Charakterisierung der Mikrostrukturen der einzelnen Beschichtungen statt. Es erfolgte ein Vergleich des tatsächlichen Schichtaufbaus mit thermodynamisch berechneten Phasendiagrammen, welche aus einer in diesem Projekt durchgeführten Diplomarbeit stammten. Es konnte gezeigt werden, dass sich bei den Überzugstypen 1/3, 3/3 und 5/5 zuerst primäres $MgZn_2$ bildet und keine primären Zinkphasen vorhanden sind. Die restlichen Überzüge weisen Primärzink auf und $MgZn_2$ kommt hier im Eutektikum vor. Welchen Einfluss eine geringe Änderung der Zusammensetzung auf das Gefüge hat, konnte bei der Gegenüberstellung der Typen 3/2 und 3/3 dargestellt werden. Bereits eine geringe Erhöhung des Magnesiumgehaltes verursacht die Ausbildung der primären $MgZn_2$ -Phase.

Den Kernpunkt dieser Arbeit sind Untersuchungen hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und Korrosionsmechanismen. Mit dem Salzsprühtest konnte eine Quantifizierung des Korrosionsschutzes der einzelnen Überzugstypen durchgeführt werden. Es zeigte sich eine massive Verbesserung der Beständigkeit bei den Zn-Al-Mg-Systemen gegenüber den herkömmlichen Überzugstypen Z und ZA, obwohl bei den neuen Beschichtungen eine wesentlich geringere Auflage vorhanden war. Nicht nur die Rotrostbildung, sondern auch die Weißrostbildung ist stark gehemmt. Diesbezüglich könnte auf eine sonst nötige Passivierung für herkömmliche Beschichtungen, um die Bildung von Weißrost bei der Lagerung oder Transport zum Kunden zu verhindern, möglicherweise verzichtet werden. Es fanden

Untersuchungen der Korrosionsprodukte von Proben, die aus dem Salzsprühtest ausgefallen waren, statt. Bei der Zn-Al-Mg-Variante waren weniger und um vieles besser haftende Korrosionsprodukte vorhanden als bei Z. Die Analyse mit Röntgendiffraktometrie zeigte, dass beim herkömmlichen Beschichtungstyp und bei den Zn-Al-Mg-Überzügen großteils dieselben Phasen in den Korrosionsprodukten auftreten, aber bei letzteren der Anteil an Simonkolleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) erheblich höher ist, was die Ursache für die verbesserte Korrosionsbeständigkeit der Zn-Al-Mg-Überzüge ist.

Um die quantitativen Ergebnisse aus dem Salzsprühtest hinsichtlich Schutzwirkung zu bestimmen und weitere Erkenntnisse über das Verhalten der Beschichtungen zu erlangen, wurden Stromdichte-Potenzialmessungen durchgeführt. Hier zeigte sich, dass die Zn-Al-Mg-Varianten einen unedleren Charakter aufweisen, als der gemessene Z-Überzug, aber trotzdem erheblich korrosionsbeständiger sind. Die Ergebnisse der beiden Messreihen, die mit einem großen zeitlichen Abstand stattfanden, können trotz derselben Messparameter nicht direkt miteinander verglichen werden. Ursache hierfür sind vermutlich die um 10 Monate älteren Proben, bei denen sich bereits eine hemmende Schutzschicht ausgebildet haben dürfte, was durch das mattere optische Erscheinungsbild letzterer bestätigt wurde.

Da die Korrosionsbeständigkeit immer nur für eine Kombination Werkstoff/Medium zu beurteilen ist, wurde für die Anwendung der Zn-Al-Mg-beschichteten Bleche in landwirtschaftlichen Bereichen ein neuartiger Test entwickelt und verwendet. Um der Realität zu entsprechen, kam als korrosives Medium natürlicher Schweineurin zum Einsatz. Bei einem Vorversuch, der nach 26 Tagen abgebrochen wurde, zeigten sich bereits die deutlich anderen Reaktionen an den Oberflächen der neuen Beschichtungssysteme im Vergleich zu Zink. Die Zn-Al-Mg-Proben verloren an Glanz und wiesen stark abgedunkelte, matte Bereiche auf. Genauere Untersuchungen dieser Proben zeigten, dass sich bei den Zn-Al-Mg-Varianten nicht nur eine dunkle Deckschicht gebildet hat, sondern dass diese über den gesamten Querschnitt von einer Umwandlung in eine aluminiumhaltige Oxidschicht betroffen ist. Um eine Klassifizierung der Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungssysteme in Schweineurin zu erlangen, wurden die Proben im SU-Test eine halbes Jahr in diesem Medium untersucht. Trotz der geringeren Auflage der Zn-Al-Mg-Proben waren nach dieser Zeit keine Nachteile hinsichtlich Schutzwirkung gegenüber Z275 ersichtlich. Ein exaktes Ranking wie beim Salzsprühtest ist bei dieser Methode allerdings nicht möglich. Die Art der Angriffsspuren ist mit denen des Vorversuches vergleichbar, wobei die abgedunkelten, umgewandelten Bereiche erwartungsgemäß größer sind. Somit konnten mittels des SU-Tests bemerkenswerte Erkenntnisse hinsichtlich des Verhaltens der Schichten unter korrosiven Angriff erzielt werden.

Darüber hinaus fanden Untersuchungen hinsichtlich des Korrosionsbeginns im Schichtgefüge statt. Hierzu wurden Methoden entwickelt, um das Gefüge schrittweise mit

sanften korrosiven Belastungen anzugreifen und die Auswirkung auf das Gefüge mit dem Rasterelektronenmikroskop zu überprüfen. Es zeigte sich, dass die unedle Phase $MgZn_2$ den Startpunkt des Angriffs darstellt, beziehungsweise dort die Transformation der Schicht initiiert wird. Dabei sind vermutlich anfangs nur Bereiche nahe der Oberfläche davon betroffen, später die Schicht über den gesamten Querschnitt.

Generell wäre bei der Betrachtung der Schichtmikrostrukturen, wo viele Phasen mit unterschiedlichen elektrochemischen Potenzialen wie bei Zn-Al-Mg-Überzügen auftreten, zu vermuten, dass nur eine verminderte Korrosionsbeständigkeit erreicht wird. Tatsächlich treten bei diesen Überzügen jedoch Mechanismen auf, die im Vergleich zu konventionellen Zinkbeschichtungen eine massiv erhöhte Schutzwirkung gewährleisten. Die Phase $MgZn_2$ initiiert hierbei eine Umwandlung der Überzug in eine aluminiumhaltige Oxidschicht, die das Substrat schützt.

Hinsichtlich Weiterverarbeitbarkeit der Schichten fanden mehrere Tests statt. Die Haftung und Umformbarkeit wurden direkt bei der Herstellung mittels Kugelschlag- und 180°-Biegetest überprüft. Die Haftung der Schichten ist als sehr gut zu beurteilen. Bezüglich Rissausbildung bei Umformung ist bei makroskopischer Betrachtung kein Nachteil zu bemerken. Vor allem für den Blankeinsatz im Baubereich sind hier vermutlich keine Beeinträchtigungen zu erwarten. Wird diesbezüglich ein Vergleich mit Z auf Basis gleicher Korrosionsbeständigkeit gezogen, so sind die Zn-Al-Mg-Schichten auch bei mikroskopischer Betrachtung hinsichtlich Rissausbildung nicht benachteiligt. Die auf Schweißbarkeit getesteten Überzüge zeigen keine negative Beeinträchtigung gegenüber Z. Anhand von Streifenziehversuchen konnten die Haft- und Gleitreibwerte der Beschichtungen ermittelt werden. Mittels Ziehsickenversuch erfolgte eine Bestimmung der Abriebverluste der Beschichtungen. Hier gelang der Nachweis, dass die getesteten neuen Überzüge einen erheblich geringeren Abriebverlust haben als Z275. Auch in firmeninternen Weiterverarbeitungsprozessen schnitten die überprüften Zn-Al-Mg-beschichteten Bänder zufriedenstellend ab.

10. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Zn-Al-Mg-Beschichtungen das Stahlsubstrat erheblich mehr als konventionelle Zinkschichten vor Korrosion schützen. Da auch die Weiterverarbeitbarkeit problemlos gegeben ist, haben diese Beschichtungen großes Potenzial vermehrt eingesetzt zu werden. Vor allem im Baubereich, wo der Einsatz der Produkte blank erfolgt und nicht der allerhöchste Anspruch auf die Oberflächenqualität gestellt wird, könnten die Zn-Al-Mg-Überzüge bald die herkömmliche Zinkbeschichtung weitgehend substituieren. Aufgrund der außergewöhnlich hohen Korrosionsbeständigkeit wäre die Möglichkeiten gegeben, bei gewissen Anwendungsgebieten in einen Markt der Stückverzinkung vorzudringen. Während dort ein guter Schutz vor Rost mit dem Aufbringen sehr hoher Auflagen erfolgt, könnten Zn-Al-Mg-Beschichtungen diesen mit erheblich geringeren Schichtdicken gewährleisten.

Aus der wissenschaftlichen Perspektive betrachtet bietet das Beschichtungssystem Zn-Al-Mg noch eine Reihe von Untersuchungsmöglichkeiten. Die Korrosionsbeständigkeit bezieht sich immer auf die Kombination Werkstoff/Medium. Somit wäre es interessant, diese Überzüge auch mit anderen Medien beziehungsweise in einem Milieu mit einem sehr hohen oder niedrigen pH-Wert korrosiv zu belasten. Die Kenntnis, ob sich dann bei solchen Verhältnissen überhaupt die aluminiumhaltige Oxidschicht ausbilden kann, beziehungsweise ob auch dann eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit zu verzeichnen ist, wäre für weiter dementsprechende Anwendungsgebiete essentiell. Erste Schritte, um ein Verständnis für die ablaufenden Korrosionsmechanismen zu erlangen, wurden unternommen. Hier besteht jedoch noch Klärungsbedarf, damit eine ausreichende Transparenz des Verhaltens der Zn-Al-Mg-Schichten bei Korrosion erreicht und somit eine weitere gezielte Optimierung der Schichten ermöglicht werden kann.

11. Literatur

- [1] Ewe, T.: Intelligentes Blech. Schwerpunkt Stahl, 2006, 101 – 106.
- [2] Nieth, F.: Klärung der Ursachen von Unregelmäßigkeiten bei Feuerverzinkungsüberzügen. Bericht Nr.116 des Gemeinschaftsausschuss Verzinken E.V., 1990,1 – 15.
- [3] Hackl, A., H. Zunko, H. Antrekowitsch und R. Brisberger: Entwicklung von Zn-Al-Mg-Legierungen zum Verzinken von Warmband mittels CVGL-Technologie. BHM, 154.Jg.(2009), Heft 9, 398 – 402.
- [4] Metallstatistik Nr.96, 1998/2008, Warburg Dillon Read, 2009.
- [5] Online im Internet: URL: www.zincworld.org, (Abruf am 5.11.2007)
- [6] Lead and Zinc Statistics: Online im Internet: URL: <http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=1>, (Abruf am 3.5.2010).
- [7] Zink in Zahlen: Online im Internet. URL: <http://www.initiative-zink.de/basiswissen/zink-in-zahlen.html>, (Abruf am 15.3.2010).
- [8] White, P.: World Lead and Zinc Supply and Demand for 2009-2010: Online im Internet. URL: http://www.ilzsg.org/generic/pages/list.aspx?table=document&page=3&mode=view&ff_aa_document_type=P&id=2&from=2, (Abruf am 7-5-2010).
- [9] Dulcy, C., F. Galdon: Recent progress in the technology of continuous galvanizing lines. Galvatech' 07, 2007, 23 – 28.
- [10] Gaugl, H.: Alternative Zinkrohstoffe für die elektrolytische Verzinkung. Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2000
- [11] Elektrolytische Bandverzinkungsanlage: Online im Internet. URL:www.stahl-info.de/schriftverzeichnis/pdfs/CM092.pdf, (Abruf am 9.1.2008)
- [12] Marder A.R.: The Metallurgy of zinc-coated steel. Progress in Materials Nr.45, 2000, 191 – 271.
- [13] Schwarz, W., et.al,: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von schmelztauchveredeltem Band und Blech. Stahl und Eisen 113 (1993), Nr.5, 57 – 65.
- [14] http://www.salzgitter-flachstahl.de/de/Ueber_uns/Produktionsanlagen/Oberflaechenveredelung/Feuerverzinkungsanlage_2/. 10-1-2008
- [15] Legoupil J.-L.: Galvanizing lines: between the past and the future. Galvanized Steel Sheet Forum - Automotive, 2007, 139 – 142.
- [16] Winand, R.: Continuous strip coating: New zinc alloy tailored coatings. Surface and Coatings Technology 37 (1989), 65 – 87.
- [17] Brisberger, R., W. Bechem und L. Leyhe: Einflussgrößen in der Produktion auf die Qualität von Galvannealed- Feinblech. Stahl und Eisen 6/2001, 49 – 56.

-
- [18] Brisberger, R. and Behrens H.: The CVGL technology: main results of the first galvanising tests. *Steel Grips* (2003), No.5, 340 – 346.
- [19] Brisberger, R.: Forschung und Entwicklung im Bereich der Schmelztauchveredelung bei der Firma Wuppermann. Heft 109 der Schriftenreihe der GDMB, 2007, 135 – 140.
- [20] Baumgartl, S, R.Brisberger und U.Etzold: Anwendung von REM und ESMA für die Produktionsbeschreibung und Qualitätsverbesserung von oberflächenveredelten Stahlblechen für die Automobilindustrie. *Rastermikroskopie in der Materialprüfung, Proc. 15.Vortragsveranstaltung Kassel,1992*, 215 – 231.
- [21] Hagler, J., W. Fischer, F. Priewasser und G.Angeli: ZnMg-Schmelztauchbeschichtung bei der voestalpine AG: Schritt für Schritt in Richtung Serienfertigung. *Proc. Vernetzung von Stahl und Zink (2009)*, 81 - 96.
- [22] Walsh, M.: HDG market prospects and maximising value. *Metal Bulletin's 11th International Galvanizing and Coil Coating Steel Conference, Barcelona, September 2006*.
- [23] Schuerz, S., et.al.: Corrosion behaviour of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment. *Corrosion Science* 51 (2009), 2355 – 2363.
- [24] Dekker, M.: Alloy Coatings. *Zn Handbook: Properties, Processing and Use in Design (USA)*, 1991, 174 – 200.
- [25] Iwamoto, S., et.al: Finite element analysis of interfacial debonding of the Fe-Zn intermetallic coating layer on steel substrate. *Galvatech' 07, 2007*, 236 – 241.
- [26] Takasugi, T. and J. Machida: Plastic deformation and fracture behavior of galvanized coating under compressive stress circumstance. *Galvatech' 07, 2007*, 230 – 235.
- [27] Garza, L. G. and C. J. Van Tyne: The effect of Zeta-Phase on the frictional behavior of the galvanized interstitial free sheet steels. *Galvatech'07, 2007*, 248 – 253.
- [28] Kim, J.S. and J.H.Chung: Corrosion behavior of continuous hot-dip galvanized coating on hot-rolled strip. *Galvatech' 95, 1995*, 135 – 138.
- [29] Tsujimura T., A. Komatso and A. Andoh: Influence of Mg content in coating layer and coating structure on corrosion resistance of hot-dip Zn- Al- Mg alloy coated steel sheet. *Galvatech' 01, 2001*, 145 – 152.
- [30] De Bruycker, E.: Zn-Al-Mg Alloy Coatings: Thermodynamic Analysis and Microstructure-Related Properties. University Genf, 2006.
- [31] Liu, H. Y. and H.Jones: Solidification microstructure selection and characteristics in the zinc-based Zn-Mg System. *Acta Metallurgica et Materialia*, Nr. 40, (1992), 229 – 239.
- [32] Akdeniz, M. V. and J.V.Wood: Microstructure and phase selection in rapidly solidified Zn-Mg alloys. *Journal of Material Science*, Nr.31, (1996), 545 – 550.

-
- [33] O'Dell, S., et.al.: Modelling of iron dissolution during hot dip galvanising of strip steel. *Materials Science and Technology*, Nr.20, 2004, 251 – 256.
- [34] Chen, L., R. Fourmentin and J. McDermid: Short term formation of the inhibition layer during continuous hot-dip galvanizing. *Galvatech' 07*, 2007, 321-326.
- [35] De Abreu, Y., et.al.: Study of zinc coatings on steel substrate attained by two different techniques. *Surface and Coatings Technology* 120-121, (1999), 682 – 686.
- [36] Fossen, E. W., J.P.Landrranlt and M.G.Lamp: Aluminium Control on STELCO'S Z-LINE. *Galvatech' 95*, 1995, 795 – 800.
- [37] Kato, C., M. Koumura and K.Mochizuki: Dross formation and flow phenomena in molten zinc bath. *Galvatech' 95*, 1995, 801 – 806.
- [38] Jordan, C. E. and A.R.Marder: Alloy layer growth during hot-dip galvanizing at 450 °C. *Galvatech' 95*, 1995, 319 – 325.
- [39] Paik, D-J., et. al,: Reactions of the steel substrates in a molten zinc bath to form an inhibition layer at the interface and precipitation of the dross particels during galvannealing process. *Galvatech' 07*, 2007, 315-320.
- [40] Faderl, J., et.al.: Crystallographic texture and microstructure at the surface of steel substrates and metallic coatings. European Commission, Technical steel research, Surface characteristics, 2001, 1 – 89.
- [41] Kanamaru, T. and M. Nakayama: Alloying reaction control in production of galvannealed steel. *Material Science Research International (Japan)*, Vol. 1 (1995), 150 – 156.
- [42] Nakayama, M., T. Kanamaru and Y. Numakura: Effect of alloying conditions and phase structure on alloying behaviour and formability of galvannealed steel sheet. *CAMP-ISIJ*, 1629 – 1992.
- [43] Dutta, M. and S.B.Singh: Effect of strip temperature on the formation of an Fe₂Al₅ inhibition layer during hot-dip galvanizing. *Scripta Materials* 60 (2009), 643 – 646.
- [44] Tang, N.-Y.: Modeling of enrichment in galvanized coatings. *Met Mater Trans*, 26A, (1995), 1669 – 1704.
- [45] Hisamatsu, Y.: Science and technology of zinc and zinc alloy coated sheet steel. *Galvatech '89*, Tokyo, 1989, 3 – 12.
- [46] Nishimoto, A., J. Inagaki and K. Nakaoka: Effects of surface microstructure and chemical compositions of steels os formation of Fe-Zn compounds during continuous galvanizing. *Trans.Iron Steel Inst.*, Nr.26, 1986, 807 – 813.
- [47] Isobe M.: Initial alloying behaviour in galvannealing process. 124th ISIJ Meeting, 1992, 1629 – 1632.
- [48] Faderl J., M. Pimminger and L. Schönberger: Influence of steel grade and surface topography on the galvannealing reaction. *Galvatech 92'*, 1992, 194 – 198.

-
- [49] Katoh, K., et.al.: Development of Zn-Mg-alloy-coated Anti-corrosion Steel Plate for Oil Storage Tank. Nippon Steel Technical Report No.87, 2003, 6 – 9.
- [50] Shimizu, T., et.al.: Application of Hot-Dip Zn-6%Al-3%Mg Alloy coated Steel Sheet to Automotive Body. Nisshin Steel Technical Report, 2005
- [51] Shimizu, T., et.al: Recent Progress of zinc-alloy coated steel sheets for construction applications. Galvatech' 07, 2007, 568 – 573.
- [52] Kimata, Y., A. Takahashi and K. Asai: Corrosion resistance of Zn-11%Al-3%Mg-0,2%Si coated steel sheet after sheltered outdoor exposure test in Miyakojima. Galvatech' 07, 2007, 586 – 591.
- [53] Prosek, T., et.al.: Corrosion properties of model zinc-magnesium alloys. Galvatech' 07, 2007, 592 – 597.
- [54] Nishimura, K., H. Shindo and K. Kato: Highly Corrosion-resistant Zn-Al-Mg Alloy Galvanized Steel Sheet for Building Construction Materials. Nippon Steel Technical Report No.81, 2000, 85 – 88.
- [55] De Bruycker, E., Z. Zermout and B.C. DeCooman: Zn-Al-Mg Coatings: Thermodynamik Analysis and Microstructure Related Properties. Materials Science Forum, 539-543, 2007, 1276 – 1281.
- [56] Zunko, H., et.al.: Analyse des Umformverhaltens von Zn-Al-Mg-Beschichtungen. BHM, 7 (2009), 334 – 341.
- [57] Zunko, H., et.al.: Investigations on Cracking Behaviour of Zn-Al-Mg-Coatings on Sheet Steel. Proc.of EMC Nr.3 (2009), Innsbruck, Österreich, 2009, 1201 – 1210.
- [58] Ressel, G.: Charakterisierung von Mikrorissen in Zn-Al-Mg-Beschichtungen. Diplomarbeit, 2010.
- [59] Kunze, E.: Korrosion und Korrosionsschutz. Band 3: Korrosionsschutzverfahren, 2001.
- [60] Bleck, W. und D. Beste: Schmelztauchüberzüge. Schauen, 2007
- [61] Tano, K. and S.Higuchi: Development and Properties of Zinc- Aluminium Alloy Coated Sheet with High Corrosion Resistance (Super Zinc). Nippon Steel Technical Report, No. 25 (1985), 29 – 37.
- [62] "ZAM-Product of Superior Quality". Produktkatalog von Nisshin Steel, 2001
- [63] "SuperDyma, Series-Materials". Produktkatalog von Nippon Steel Corporation, 2007
- [64] Shindo, H., et.al: Developments and properties of Zn-Mg galvanized steel sheet "DYMAZINC" having excellent corrosion resistance. Nippon Steel Technical Report No.79, 1999, 63 - 67.
- [65] Vlot, M., et.al: MagiZinc: a new generation of hot-dip galvanised products. 2007
- [66] Chen, Y.Y., S.C. Chung and H.C.Shih: Studies on the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the presence of chloride. Corrosion Science 48 (2006), 3547 – 3564.

-
- [67] Odnevall Wallinder, I. and Leygraf C.: Reaction sequences in atmospheric corrosion of zinc. Atmospheric Corrosion, ASTM STP 1239, ASTM, 1995.
- [68] Yoshizaki, F., et.al.: Atmospheric Corrosion Resistance of Hot-dip Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coated Steel Sheet. Galvatech' 04, 2004, 1025 – 1034.
- [69] V., Leroy: New trends in the development of ZnX and Zn+X coated steels with improved corrosion resistance: Theory and Practice. Galvatech '95, 1995, 279 – 287.
- [70] Brunner, M.: Charakterisierung von Zn-Al-Mg-Legierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken. Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2010.
- [71] Hackl, A., R. Brisberger und H. Zunko: Die Effektivität des Zulegierens von Aluminium und Magnesium in Zinkschmelzen beim kontinuierlichen Feuerverzinken von Warmband unter Einsatz des CVGL[®]-Verfahrens. Proc.von 2.Seminar - Vernetzung von Zink und Stahl (2009), Leoben, Österreich, 2009,97 – 105.
- [72] Hackl, A., et.al.: Development of Zn-Al-Mg-alloys for Continuous Hot Dip Galvanising of Hot Rolled Steel Strip. Proc.of EMC 3 (2009), Innsbruck, Österreich, 2009,1029 – 1037.
- [73] Kunze, E.: Korrosion und Korrosionsschutz. Band 6: Korrosionsprüfung - Resgister, 2001
- [74] Zunko, H.: Untersuchung des Rissverhaltens von Zn-Al-Mg-Überzügen auf Stahlbändern. Dissertation in Ausarbeitung, Montanuniversität Leoben, 2010.

12. Abkürzungsverzeichnis von A – Z

CCT	Cyclic corrosion test
CVGL®	Continuous Vertical Galvanising Lines
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
GDOES	Glow Discharge Optical Emmision Spectroscopy
ICP	Inductively Coupled Plasma
i-U-Messungen	Stromdichte-Potenzialmessungen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RDA	Röntgendiffraktometrische Analyse
SU-Test	Korrosionstest mit Schweineurin als korrosives Medium

13. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Weltweiter Zinkverbrauch aufgegliedert in Verwendungs- und Einsatzgebiete [8]	3
Abbildung 2: Weltweite Produktionsmenge von verzinktem Stahl [9]	4
Abbildung 3: Schema einer elektrolytischen Bandverzinkung [11]	6
Abbildung 4: Schema einer kontinuierlichen Feuerverzinkung von Bändern [14]	8
Abbildung 5: Prinzipskizze eines konventionellen Zinktiegels	10
Abbildung 6: Prinzipskizze des CVGL [®] -Aufbaus [18]	11
Abbildung 7: Zeitliche Gliederung nach den Markteinführungen unterschiedlicher Zinklegierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken [21-23]	14
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Aufbaus einer konventionellen Zinkschicht [20]	16
Abbildung 9: Schematische Darstellung des Erstarrungsweges eines ZAM-Überzugs nach De Bryucker [30]	18
Abbildung 10: Korrosionsbeständigkeit verschiedener Zn-Al-Mg-Überzüge bei der Bestimmung mit CCT [29]	22
Abbildung 11: Einfluss von Magnesiumzugaben auf die Oberflächenhärte [30]	23
Abbildung 12: Bildung der Korrosionsprodukte von Zink unter Freibewitterung unter geschützten Bedingungen [66,67]	27
Abbildung 13: CVGL [®] -Versuchsaufbau I	32
Abbildung 14: CVGL [®] -Versuchsaufbau II	34
Abbildung 15: Einsetzen und Befüllen der Wanne als Reservoir für die flüssige Zn-Al-Mg- Legierung	35
Abbildung 16: Bilder von der CVGL [®] -Einheit während des Betriebes	36
Abbildung 17: Versuchsschronologie visualisiert mittels einer Zeitschiene	38
Abbildung 18: Analyse der verwendeten Zn-Al-Mg-Legierungen	40
Abbildung 19: Übersicht der Dichtewerte und Erstarrungsintervalle von den einzelnen Legierungen [70]	41
Abbildung 20: Querschliff und Oberfläche eines 4,5/3-Überzugstyps [71]	42
Abbildung 21: Gefüge in Abhängigkeit der Zusammensetzung [72]	43
Abbildung 22: Schnitt durch das Dreistoffsystem Zn-Al-Mg bei einem konstanten Aluminiumgehalt von 3 % [70]	44
Abbildung 23: Theoretische Phasenverhältnisse in der Legierung 3/2 [70]	45
Abbildung 24: Theoretische Phasenverhältnisse der Legierung 3/3 [70]	46
Abbildung 25: Typische Gefügebilder des Überzugstyps 3/2	47
Abbildung 26: Typische Gefügebildern des Überzugstyps 3/3	47

Abbildung 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Oberflächen der Legierungen 1/3 und 5/5.....	48
Abbildung 28: Schnitt durch das Dreistoffsystem Zn-Al-Mg bei einem konstanten Aluminiumgehalt von 5 % [70]	49
Abbildung 29: Elementverteilungsbilder der Oberfläche eines 5/5-Überzugs – aufgenommen mit einer Mikrosonde	50
Abbildung 30: Schnitt durch das Zn-Al-Mg-Dreistoffsystem bei einem Al-Gehalt von 4,5 % [70].....	51
Abbildung 31: Verwendete Salzsprühkammer mit den Proben einer Testreihe.....	53
Abbildung 32: Standzeit unterschiedlicher Zn-Al-Mg-Überzüge im SST bis zur Rotrostbildung (5%) [3].....	55
Abbildung 33: Unterschiede in der Weißrostausbildung zwischen einer konventionellen Beschichtung und einer Zn-Al-Mg-Beschichtung nach 350 Stunden im SST.....	57
Abbildung 34: Unterschiede in der Weißrostausbildung (und Rotrostbildung) zwischen einer konventionellen Beschichtung und einer Zn-Al-Mg-Beschichtung nach 2746 Stunden im SST.....	58
Abbildung 35: Galfanähnlich beschichtete Probe nach 262 und 325 Stunden im SST.....	59
Abbildung 36: Analytische Untersuchung der Korrosionsprodukte dieser beiden Materialien	60
Abbildung 37: Röntgenbeugungsmuster vom Korrosionsprodukt der konventionellen Beschichtung Z700.....	61
Abbildung 38: Röntgenbeugungsmuster vom Korrosionsprodukt eines 4,5 % Al und 3 % Mg-Überzugstyps.....	62
Abbildung 39 Graphische Beschreibung einer i-U-Kurve.....	64
Abbildung 40: Ermittlung der Korrosionsstromdichte eines Überzugstyps mittels Stromdichte-Potenzialkurve.....	67
Abbildung 41: Messkurven eines konventionellen und eines Zn-Al-Mg-Überzugs	68
Abbildung 42: Mittlere Messkurven der Überzugstypen aus der ersten Messreihe	69
Abbildung 43: Mittlere Messkurven aus der zweiten Messreihe	71
Abbildung 44: Fotografische Aufnahmen einer Probe mit Z275-Beschichtung nach 26 Tagen in Schweineexkrementen	73
Abbildung 45: Aufnahmen der Oberfläche mit dem REM – Übergang von unbeeinflusster Oberfläche zu angegriffener Oberfläche – Überzugstyp Z275	74
Abbildung 46: Elementverteilungsbilder am Übergang zur angegriffenen Stelle – Überzugstyp Z275 - Oberfläche.....	75
Abbildung 47: Lichtmikroskopische Aufnahmen des angegriffenen Bereichs im Querschliff mit unterschiedlichen Vergrößerungen – Überzugstyp Z275	76

Abbildung 48: Fotografische Aufnahmen einer Probe mit 4,5/3-Beschichtung nach 26 Tagen in Schweineexkrementen	77
Abbildung 49: Aufnahmen der Oberfläche mit dem REM – Übergang zur abgedunkelten Oberfläche –Überzugstyp 4,5/3	78
Abbildung 50: Elementverteilungsbilder am Übergang zum abgedunkelten Bereich – Überzugstyp 4,5/3 - Oberfläche	79
Abbildung 51: Übersichtsaufnahme des Querschliffs 4,5/3 an der Stelle der dunklen Deckschicht – rechts ein Abschnitt daraus im Dunkelfeld-Modus	80
Abbildung 52: Übergang von glänzender Oberfläche zur dunklen Deckschicht – Auswirkung über die ganze Schichtdicke – Überzugstyp 4,5/3 - Querschliff..	81
Abbildung 53: Aufnahme der Schicht mit Mikrosonde im Backscattered-Modus – Überzugstyp 4,5/3 - Querschliff	82
Abbildung 54: Elementmapping der abgedunkelten, angegriffenen Schicht – Überzugstyp 4,5/3 - Querschliff	84
Abbildung 55: Versuchsaufbau für Korrosionstest mit Schweineurin	85
Abbildung 56: Ausbildung des organischen Belags an der Probenoberfläche.....	87
Abbildung 57: Gereinigte Z275-Probe nach sechs Monaten im SU-Test.....	88
Abbildung 58: Gereinigte 4,5/3-Probe nach 6 Monaten im SU-Test	89
Abbildung 59: REM-Aufnahme im Ausgangszustand und nach fünf Behandlungsschritten (jeweils 1 h über kochender, gesättigter Salzlösung) – Überzugstyp 2/2 - Oberfläche	91
Abbildung 60: REM-Aufnahme nach einem weiteren Behandlungsschritt mit einer schärferen Methode - „Tauchmethode“ – Überzugstyp 2/2 - Oberfläche	92
Abbildung 61: EDX-Analysen der Überzugsschicht nach korrosiver Behandlung – Überzugstyp 2/2 - Oberfläche	93
Abbildung 62: Erste Deckschichtbildung nach zwei Behandlungsschritten (Tauchmethode) – Überzugstyp 5/5 - Oberfläche	94
Abbildung 63: Aufnahme eines Querschliffes nach 35 Tagen Aufbewahrung an Luft – Überzugstyp 5/5.....	94
Abbildung 64: Bereits angegriffener Schicht – Überzugstyp 5/5 -Querschliff.....	95
Abbildung 65: Angegriffenes Eutektikum – Überzugstyp 5/5 - Querschliff.....	95
Abbildung 66: Mikrosonden-Mapping der angegriffenen Schicht – Überzugstyp 5/5 - Querschliff.....	96
Abbildung 67: Schweißanlage und die Durchführung der Punktschweißung.....	99
Abbildung 68: Die Abnahme des mittleren Punktdurchmessers während des Versuches für die mit der Legierung 4,5/3- und 1/1-beschichteten Blechstücke	101

Abbildung 69: Aufbau der Backen beim Streifenziehversuch für die Ermittlung der Reibungskoeffizienten	102
Abbildung 70: Darstellung der Gleit- und Haftreibungskoeffizienten	103
Abbildung 71: Schematische Darstellung des Ziehsickenversuches	104
Abbildung 72: Momentaufnahme eines Zuges beim Ziehsickenversuch	105
Abbildung 73: Verwendeten Werkzeuggeometrien	105
Abbildung 74: Darstellung des Abriebs mit dazugehörigen Standardabweichungen	106
Abbildung 75: Profil mit Abmessungen und mikroskopische Aufnahme einer 90°-Biegekante vom Profil	108
Abbildung 76: Exline-Quartowalzgerüst der Firma Wuppermann Austria in Judenburg	109
Abbildung 77: i-U-Kurve von Z275 – erste Messreihe	126
Abbildung 78: i-U-Kurven vom Probenotyp 4,5/3 – erste Messreihe	127
Abbildung 79: i-U-Kurven vom Probenotyp 5/5 – erste Messreihe	128
Abbildung 80: i-U Kurven vom Probenotyp ZA - zweite Messreihe	129
Abbildung 81: i-U-Kurven vom Probenotyp 0,5/0,3 - zweite Messreihe	130
Abbildung 82: i-U-Kurven vom Probenotyp 1/3 - zweite Messreihe	131
Abbildung 83: Z275-Proben nach einen halben Jahr im SU-Test	132
Abbildung 84: 1/1-Proben nach einen halben Jahr im SU-Test	133
Abbildung 85: 2/2-Proben nach einen halben Jahr im SU-Test	134
Abbildung 86: 4,5/3-Proben nach einen halben Jahr im SU-Test	135
Abbildung 87: 5/5-Proben nach einen halben Jahr im SU-Test	136

14. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Korrosionsraten- und Kategorien von Zinküberzügen [60]	25
Tabelle 2: Bekannte Zn-Al-Mg-Überzüge	26
Tabelle 3: Korrosionsprodukte unterschiedlicher Zinkschichten in unterschiedlichen Umgebungen [68]	28
Tabelle 4: Verwendete Legierungen sowie deren Analysen und Bezeichnungen	39
Tabelle 5: Standzeit unterschiedlicher Überzüge im Salzsprühtest bis zur Rotrostbildung (5%) [3]	55
Tabelle 6: Zusammenfassung der Messparameter	65
Tabelle 7: Ergebnisse der i-U-Messungen für Z275, 4,5/3, 5/5-Überzüge	69
Tabelle 8: Ergebnisse der i-U-Messungen für ZA, 0,5/0,3 und 1/3	70
Tabelle 9: Proben des SU-Tests	86
Tabelle 10: Analyse des Schweineurins	86
Tabelle 11: Darstellung der Schweißparameter	100
Tabelle 12: Parameter bei den Schweißversuchen	100
Tabelle 13: Standmengen bei den Schweißversuchen	101
Tabelle 14: Verwendete Proben für die Streifenziehversuche	103
Tabelle 15: Versuchsparameter für den Ziehsickentest	106

15. Anhang

15.1 Stromdichte-Potenzial-Kurven

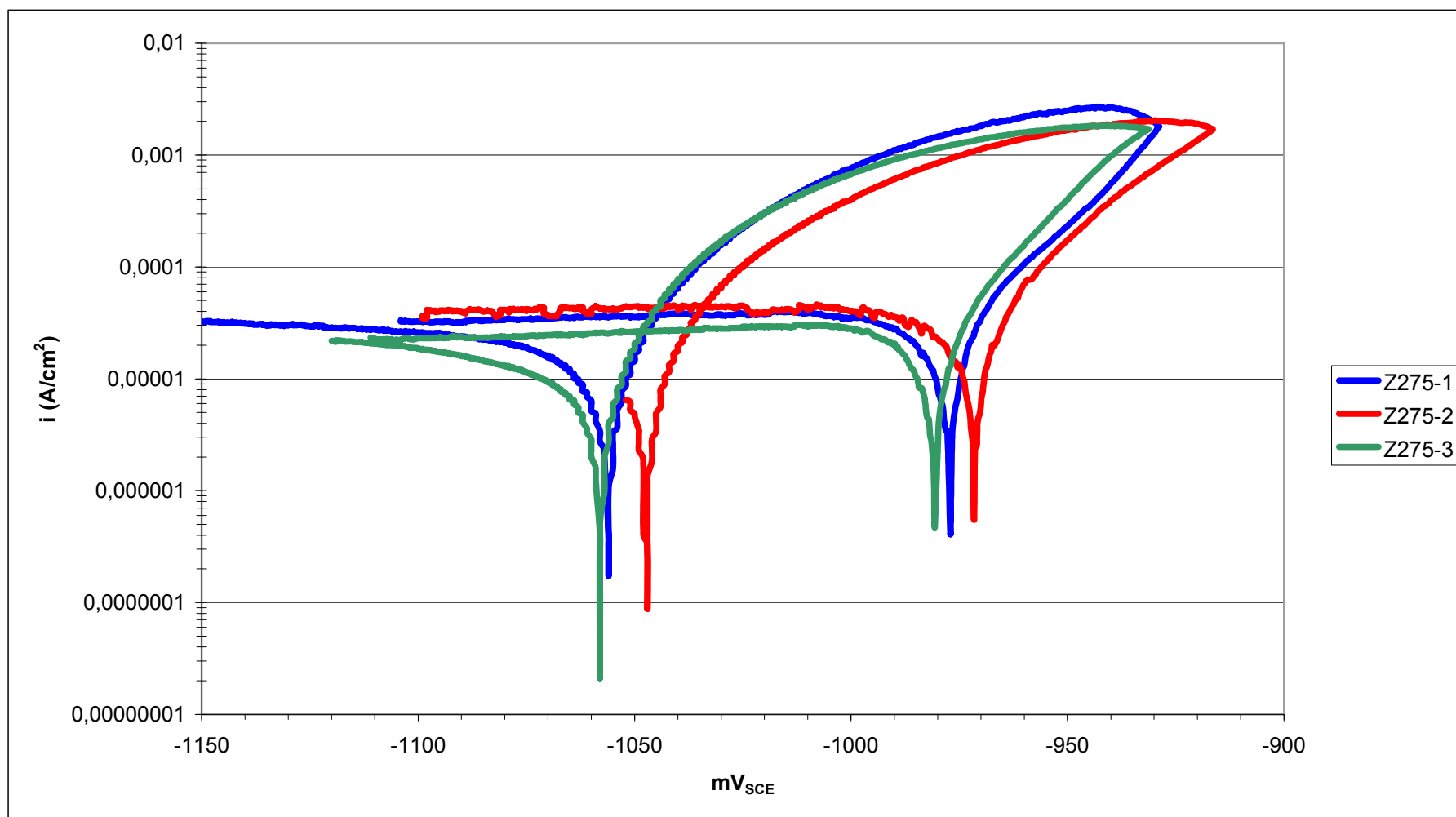


Abbildung 77: i-U-Kurve von Z275 – erste Messreihe

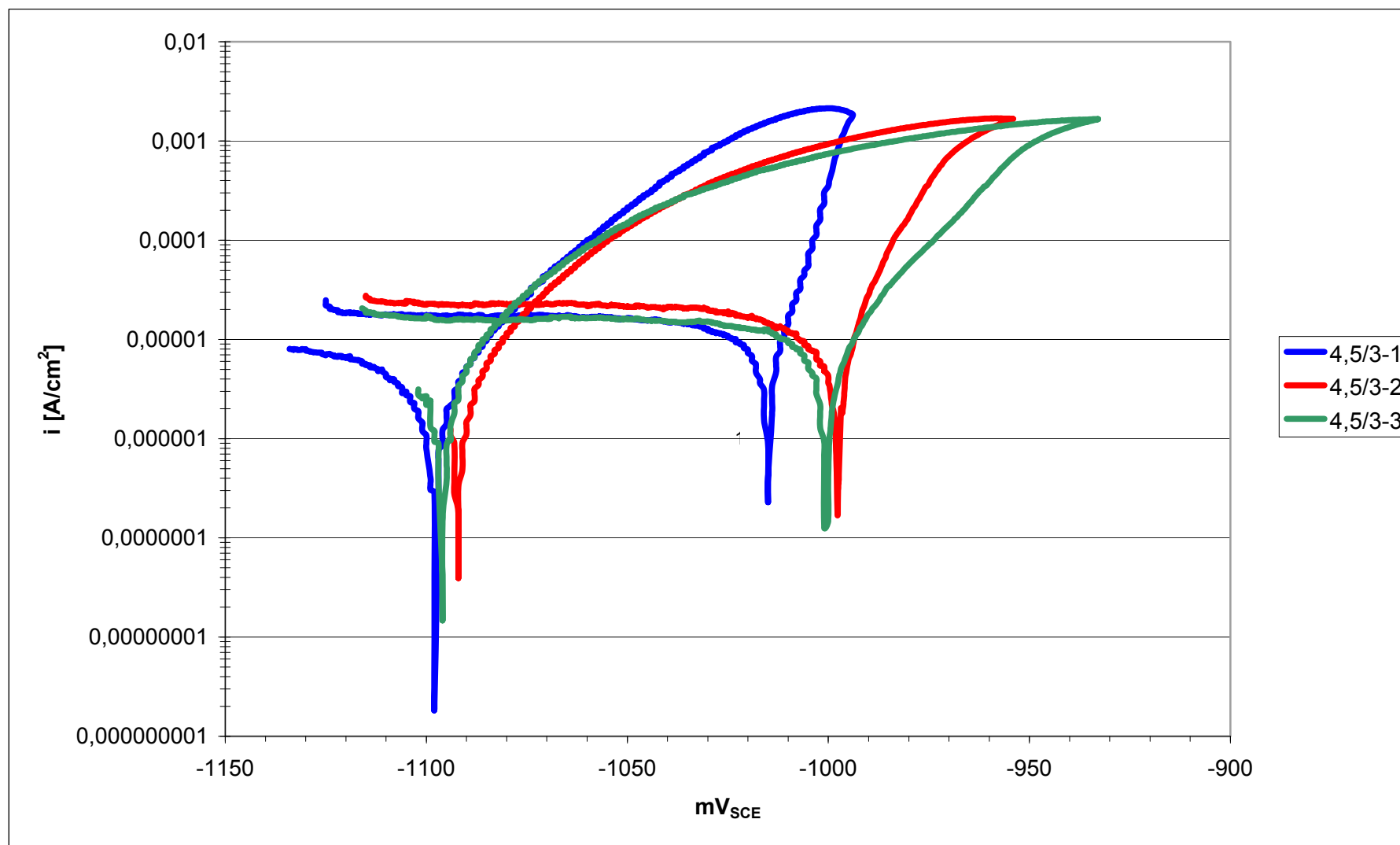


Abbildung 78: i-U-Kurven vom Probenotyp 4,5/3 – erste Messreihe

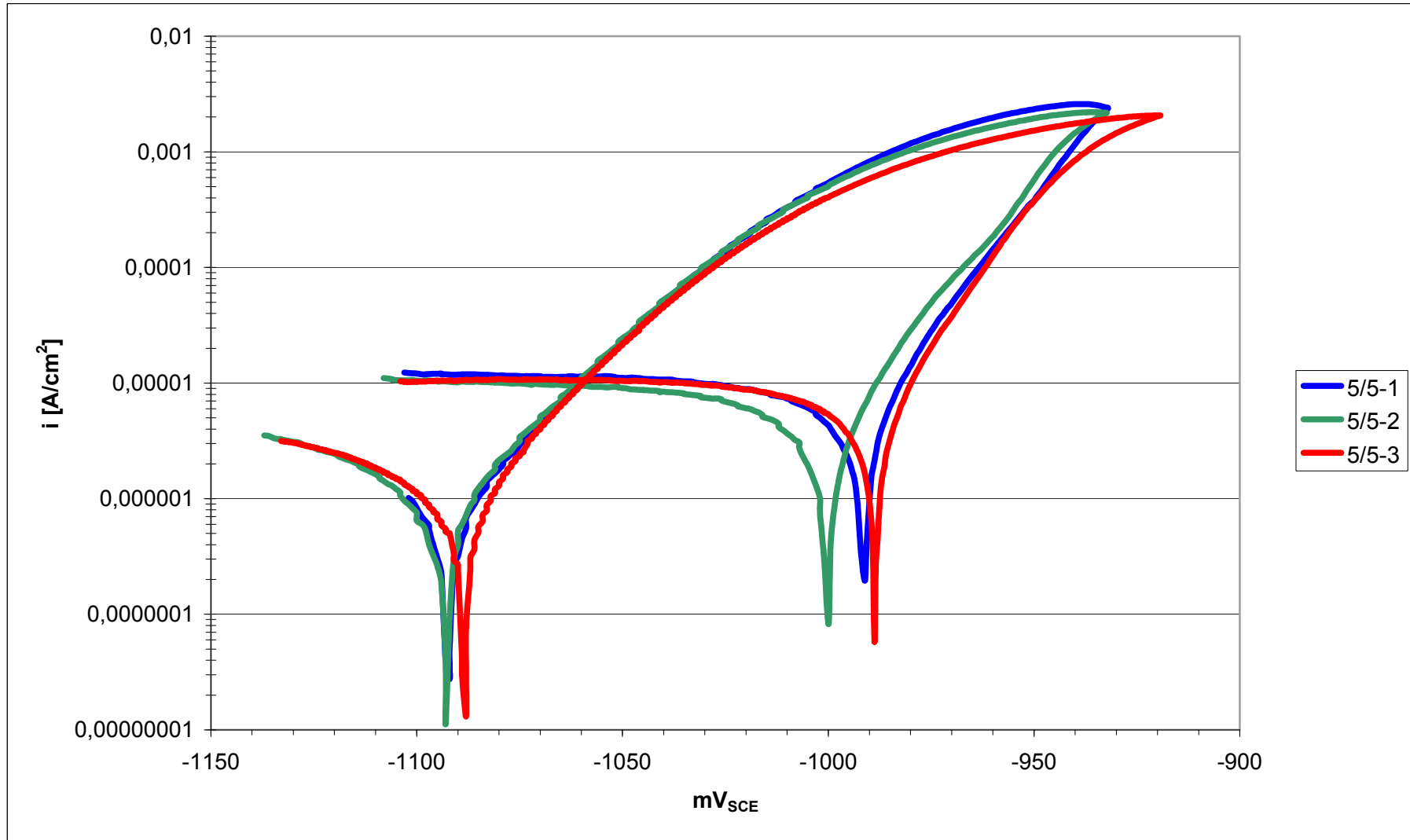


Abbildung 79: i-U-Kurven vom Probentyp 5/5 – erste Messreihe

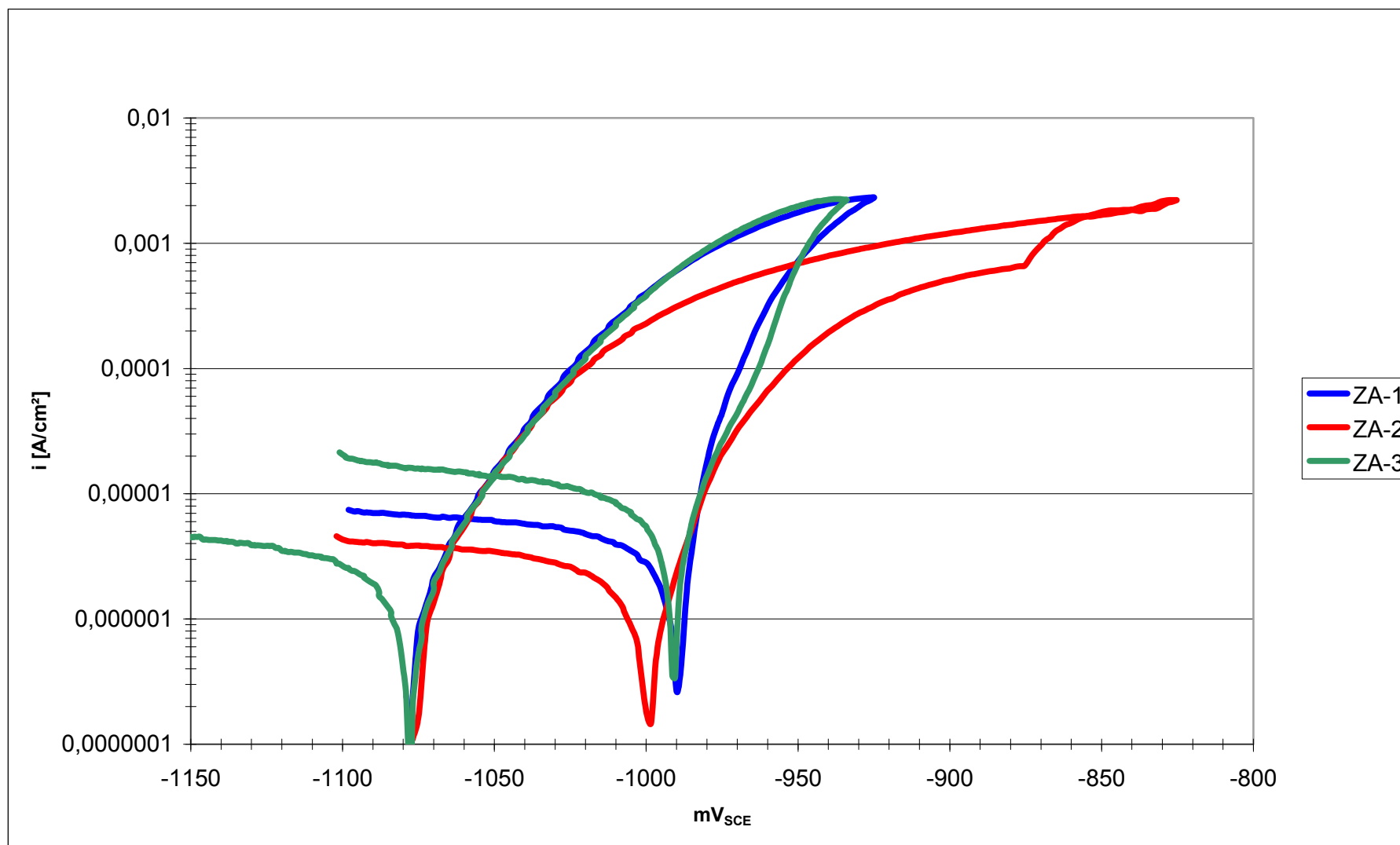


Abbildung 80: i-U Kurven vom Probenotyp ZA - zweite Messreihe

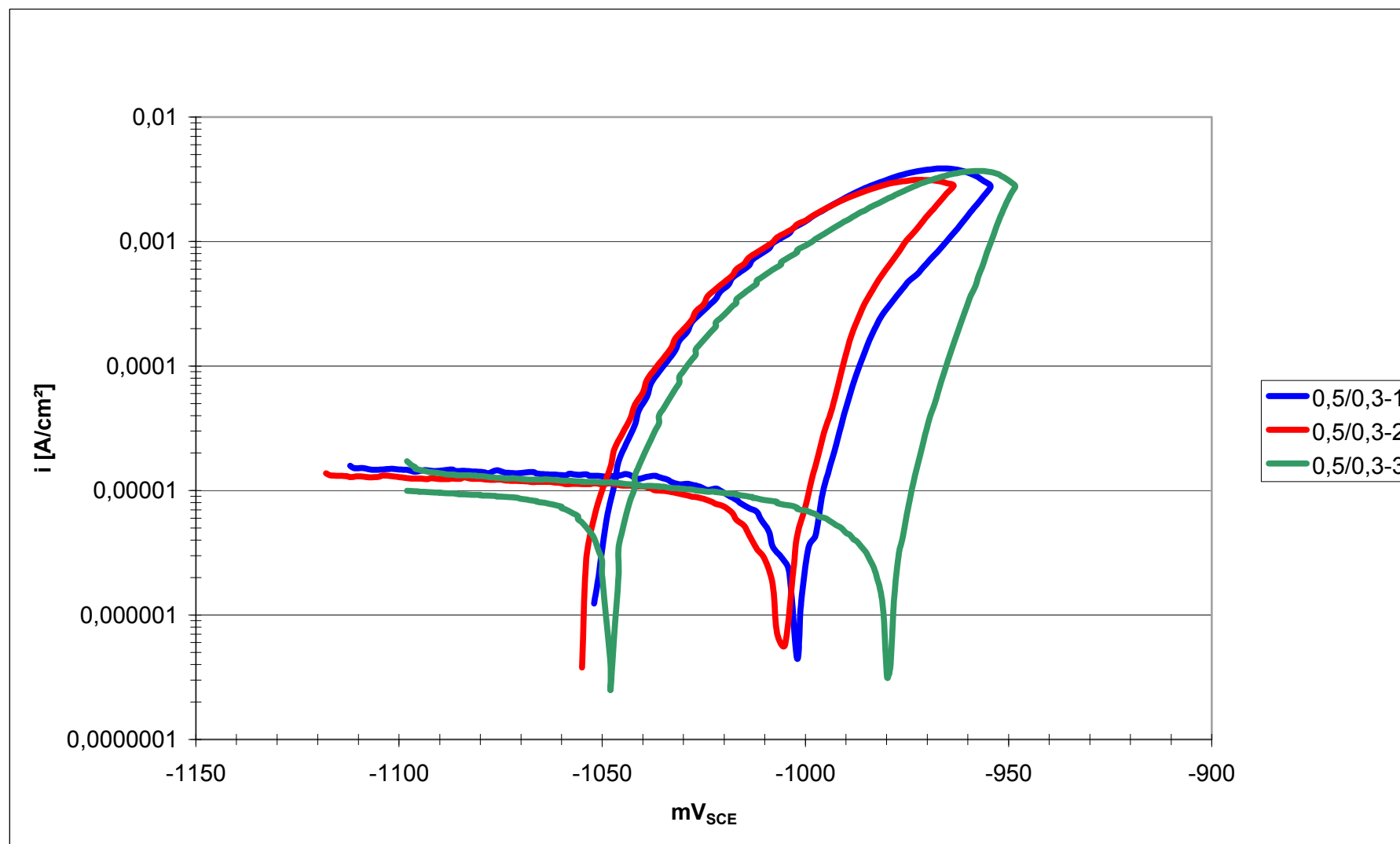


Abbildung 81: i-U-Kurven vom Probentyp 0,5/0,3 - zweite Messreihe

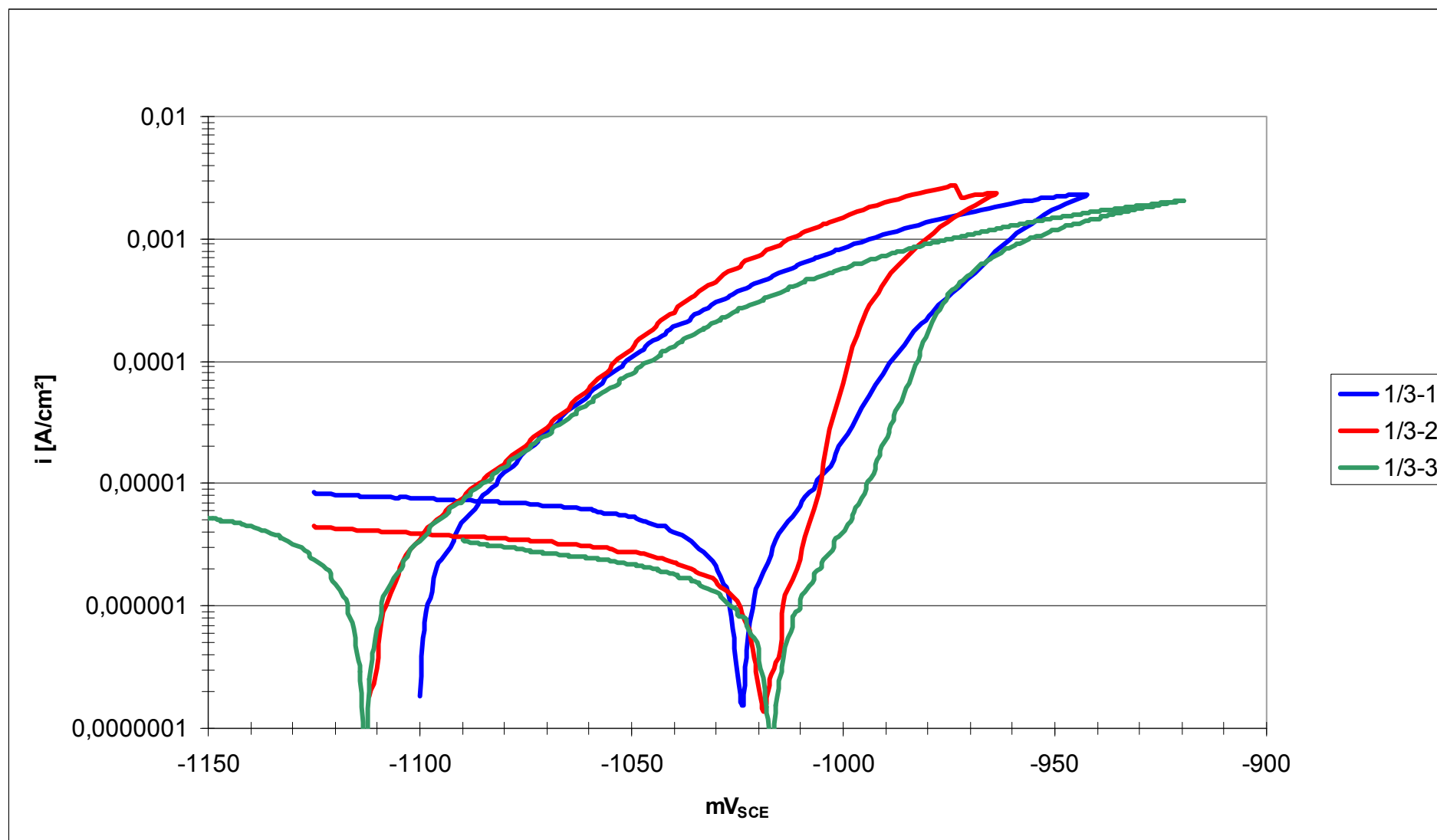


Abbildung 82: i-U-Kurven vom Probentyp 1/3 - zweite Messreihe

15.2 Proben aus dem SU-Test

Probentyp Z275



Abbildung 83: Z275-Proben nach einen halben Jahr im SU-Test

Probentyp 1/1



Abbildung 84: 1/1-Proben nach einem halben Jahr im SU-Test

Probentyp 2/2

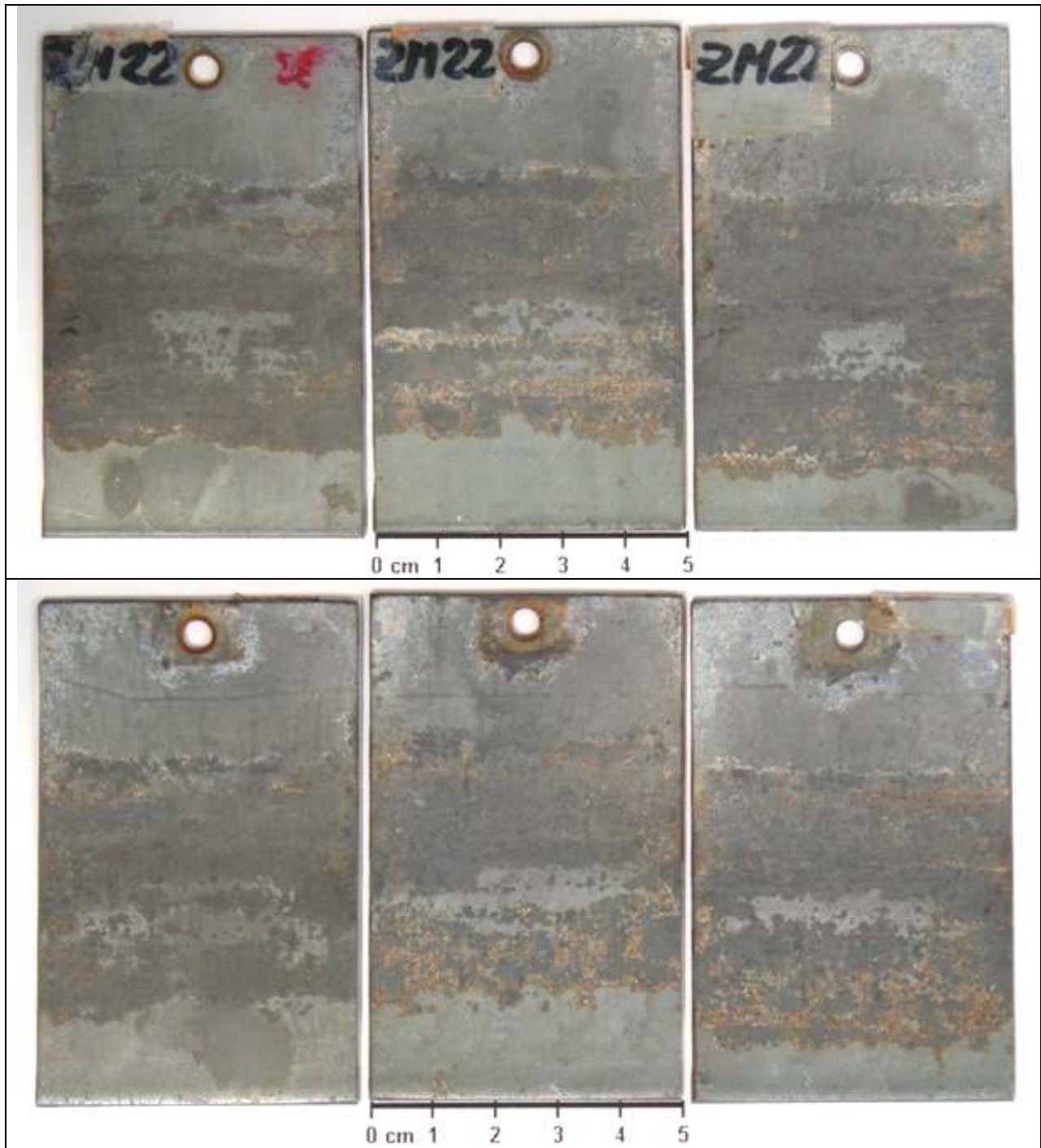


Abbildung 85: 2/2-Proben nach einen halben Jahr im SU-Test

Probentyp 4,5/3

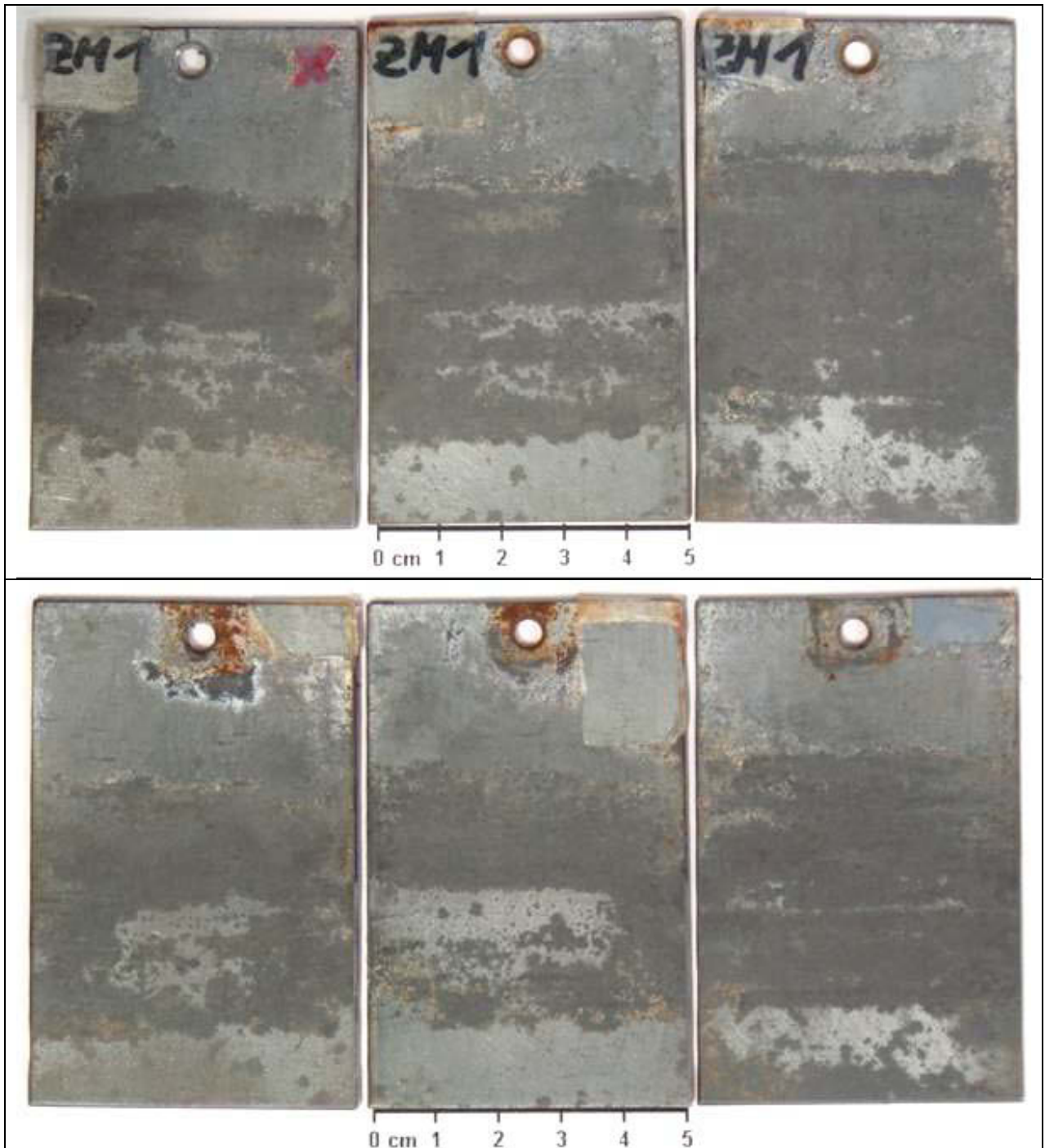


Abbildung 86: 4,5/3-Proben nach einen halben Jahr im SU-Test

Probentyp 5/5



Abbildung 87: 5/5-Proben nach einem halben Jahr im SU-Test