



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



Diplomarbeit

Thema:

Inbetriebnahme eines Schmelztauchsimulators zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Stahloberflächen durch Zinkschmelzen



Ersteller:

ViljaKolmer

Betreuer:

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

Dipl.-Ing. Carina Schlögl

Leoben, März 2014

Inbetriebnahme eines Schmelztauchsimulators zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Stahloberflächen durch Zinkschmelzen

Die vorliegende Arbeit soll sich mit der Inbetriebnahme und Überführung eines Schmelztauchsimulators in den Dauerbetriebszustand beschäftigen. Im Rahmen einer umfangreichen Literatur- und Patentrecherche erfolgen zahlreiche Glüh- und Verzinkungsversuche, um vorteilhafte Prozessbedingungen für das Benetzen von Stahl festzulegen. Dieser Vorgang zählt zu den entscheidenden Faktoren in der Fertigung eines qualitätsgerechten Zinküberzugs bei Stahlbändern. Ein wesentlicher Teil der Arbeit wird die Bestimmung der Einflussfaktoren auf das Benetzungsverhalten von Stahloberflächen und das systematische Testen dieser sein. Darauf basierend ist es möglich, durch die experimentellen Versuche die Betriebsparameter des Schmelztauchsimulators festzulegen. Die Ergebnisse der Arbeit sollen den Nachweis über die Funktionalität der Versuchsanlage durch die Reproduzierbarkeit der Benetzungsergebnisse erbringen. Daher soll mit Hilfe des Simulators die Nachstellung des industriellen Prozesses der kontinuierlichen Warmbandverzinkung möglich sein.

Leoben, März 2014

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.

ViljaKolmer

Leoben, März 2014

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch für die Übernahme der universitären Betreuung bedanken.

Vielen Dank an die Firma Wuppermann und Herrn Dr.-Ing. Peter Jongenburger für die Möglichkeit zur Erstellung dieser Diplomarbeit. Mein Dank gilt insbesondere Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Rolf Brisberger, Leiter der Forschung und Entwicklung in Judenburg. Ich danke ihm für die hilfreiche Betreuung und Unterstützung während des gesamten Projektes. Ebenso gebührt den Kollegen und Mitarbeiter der Firma Wuppermann für die stete Hilfsbereitschaft großer Dank.

Am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie gilt ein besonderer Dank meiner Betreuerin Frau Dipl.-Ing. Carina Schlögl, die durch ihre hervorragende Unterstützung einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Diplomarbeit geleistet hat.

Weiters möchte ich ganz herzlich meiner Familie und besonders Stefan für ihre Unterstützung danken.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Inbetriebnahme und Überführung eines Schmelztauchsimmers in den Dauerbetriebszustand. Dabei erfolgten zahlreiche Glüh- und Verzinkungsversuche, um vorteilhafte Prozessbedingungen für das Benetzen von Stahl festzulegen. Dieser Vorgang zählt zu den entscheidenden Faktoren in der Fertigung eines qualitätsgerechten Zinküberzugs.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit beinhaltet die Bestimmung der Einflussfaktoren auf das Benetzungsverhalten von Stahloberflächen und das systematische Testen dieser. Darauf basierend konnten durch die experimentellen Versuche die Betriebsparameter des Schmelztauchsimmers festgelegt werden. Die Ergebnisse der Arbeit erbringen den Nachweis über die Funktionalität der Versuchsanlage durch die Reproduzierbarkeit der Benetzungsergebnisse. Daher ist mit Hilfe des Simulators die Nachstellung des industriellen Prozesses der kontinuierlichen Warmbandverzinkung möglich.

Abstract

In this master thesis the implementation of a galvanizing simulator and the investigations concerning the wettability of steel with Zinc is described. This involved numerous annealing and galvanizing tests to determine advantageous operating conditions for the wetting of steel. This process is one of the decisive factors in the production of high quality zinc coating. A substantial part of the work involves the optimization of the parameters that influence the wetting behaviour of steel surfaces and their systematic testing. As a result of the experimental tests the operating parameters of the galvanizing simulator could be defined. Consequently the functionality of the galvanizing simulator is proven. The simulator accurately replicates the industrial processes of continuous hot dip galvanizing.

Inhaltverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	BENETZUNG.....	3
2.1	Benetzung von Oberflächen.....	3
2.2	Kontaktwinkelmessung	5
2.2.1	Methode des liegenden Tropfens.....	5
2.2.2	Wilhelmy-Plate-Methode.....	6
2.2.3	Reaktive Benetzung.....	7
3	REDUKTIONS-OXIDATIONS-REAKTION VON METALLEN.....	8
4	FEUERVERZINKUNG	11
4.1	Kontinuierliche Bandverzinkung	11
4.1.1	Oberflächenvorbehandlung.....	14
4.1.2	Schmelztauchreaktion	17
4.1.3	Einfluss auf Benetzung während der Verzinkung.....	20
4.2	Verzinkungsbad	24
4.2.1	Zinklegierungen beim kontinuierlichen Bandverzinken.....	24
4.2.2	Wirkung von Legierungselementen.....	25
5	SCHMELZTAUCHSIMULATOR	27
6	INBETRIEBNAHME.....	30
6.1	Oberflächenvorbereitung.....	30
6.2	Glühatmosfera	31
6.3	Glühtemperatur und Glühzeit	31
7	UNTERSUCHUNGEN.....	32
7.1	Untersuchungsmethoden	32
7.1.1	Analyse des Stahlwerkstoffs	32
7.1.2	Metallographie	32
7.1.3	REM/EDX-Untersuchung	32
7.1.4	Thermodynamische Berechnung	33
7.2	Übersicht der Versuchsserien	33
7.3	Qualitätsschema	34
7.4	Eingesetzte Zinkschmelzen.....	34
7.5	Probenvorbereitung	35
7.5.1	Vorbereitung der Proben 1.....	35

7.5.2	Vorbereitung der Proben 2.....	35
7.6	Versuchsdurchführung.....	36
8	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	38
8.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien.....	38
8.2	Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf das Benetzungsverhalten.....	39
8.2.1	EDX-Untersuchung der gebeizten Probenoberfläche.....	40
8.2.2	Untersuchung der Beize	40
8.3	Benetzungsverhalten von Stahloberflächen durch verschiedene Zinkschmelzen	41
8.4	Taupunktmessung	45
8.5	Einfluss der Voroxidation auf das Benetzungsverhalten.....	45
8.6	Festlegung der Betriebsparameter des Schmelztauch-simulators	48
8.6.1	Oxidation	48
8.6.2	Reduktion	49
8.7	Thermodynamische Betrachtung	50
8.8	Simulation des "Heat-to-coat"-Prozesses	52
9	ZUSAMMENFASSUNG.....	54
10	AUSBLICK	55
11	LITERATURVERZEICHNIS.....	56
12	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	58
13	TABELLENVERZEICHNIS.....	59
14	ABKÜRZUNGS- UND FORMELVERZEICHNIS.....	60

1 Einleitung

Die zunehmende Bedeutung des Stahlbaus und seiner vielfältigen Einsatzgebiete führen zu hohen Anforderungen an den Korrosionsschutz. Dieser kann durch die Verhinderung oder Einschränkung des Materialangriffs die Umwelt entlasten, Ressourcen schonen und Werte erhalten. Um Stahlbauteile effektiv vor chemischer Oberflächenzerstörung zu schützen, finden Zinklegierungen als Beschichtungsmaterial Anwendung. Die Verzinkung zählt zu den wichtigsten Techniken des Oberflächenschutzes bei Stahl. Dabei erfolgt eine Unterscheidung zwischen dem Feuer- und dem elektrolytischen Verzinken, wobei ersteres die kostengünstigere Technologie darstellt und als kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren Anwendung findet. Generell haben sich die Grundprinzipien beim Verzinken in den letzten 200 Jahren wenig verändert, jedoch fordern Bau- und Automobilindustrie immer neue hochmoderne Konzepte mit optimalem Produktfinish. [3,12]

Die Benetzung des Stahls in einer kontinuierlichen Bandverzinkung zählt zu den wichtigsten Faktoren bei der Herstellung eines qualitätsgerechten Zinküberzugs. Dabei gibt es viele Gründe für das Auftreten von Benetzungsfehlern auf dem Stahlband. Nicht nur Oberflächenschädigungen des Bandes oder unzureichende Reinigung können Benetzungsstörungen hervorrufen, auch die Legierungselemente in Hochleistungsstählen führen durch Ausbildung unbenetzbarer Oxide zu Problemen.

Die vorliegende Arbeit entstand in Zusammenarbeit mit der Firma Wuppermann Research & Development in Judenburg. Das Unternehmen Wuppermann betreibt an diesem Standort eine kontinuierliche Warmbandverzinkungsanlage. Aktuell setzt Wuppermann primärvorgebeiztes Einsatzmaterial ein. Aufgrund verschiedener Zulieferer und Beizmedien hat das Ausgangsmaterial oft unterschiedliche Oberflächenqualitäten, wodurch Probleme bei der Verzinkung und insbesondere bei der Benetzung entstehen können. Die Ursache für Benetzungsstörungen an einer großtechnischen Anlage zu finden ist jedoch schwierig. Um nun den Prozess nachzuvollziehen und systematisch die Ursache der Benetzungsfehler aufzuzeigen, erfolgte die Implementierung eines Schmelztauchsimmers, der den "Heat-to-coat"-Prozess bei Wuppermann simuliert.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit umfasst die Inbetriebnahme des Schmelztauchsimmers und dessen Überführung in den Dauerbetriebszustand mit optimaler Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die erste Phase beinhaltete das Ingangsetzen der montierten Baugruppen und die Durchführung der Vorversuche, um die allgemeine

Systemdynamik zu verstehen. Im Stadium des Probebetriebs erfolgte die Überprüfung der Einflussfaktoren auf das Benetzungsverhalten sowie Optimierungen und Einstellungen der Anlage, die zu vorteilhaften Betriebsbedingungen führen, was die Durchführungumfangreicher experimenteller Versuchsreihen beinhaltete. Die Abschlussphase umfasst die systematische Auswertung der Messergebnisse und Festlegung der optimalen Betriebsparameter.

2 Benetzung

Im folgenden Kapitel wird eine grundlegende Abhandlung zur Thematik der Benetzung, die Beschreibung der Oberflächenbenetzung und die Darstellung zweier Verfahren zur Ermittlung der Benetzbarkeit gegeben. Eine ergänzende Begriffsdefinition zur reaktiven Benetzung rundet die theoretische Diskussion des Sachverhaltes ab.

2.1 Benetzung von Oberflächen

Der Begriff Benetzung umfasst das Verhalten von Flüssigkeiten bei Kontakt mit der Oberfläche von Festkörpern. Der Rand- oder Kontaktwinkel kennzeichnet die Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche und beschreibt den Winkel zwischen der Tangente am Tripelpunkt Festkörper-Flüssigkeit-Luft und der Grenzfläche zur benetzten Festkörperoberfläche (siehe Abb. 2-1). [1]

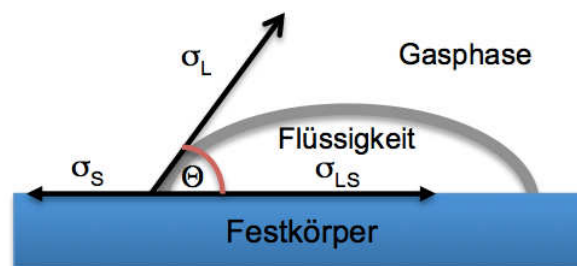


Abb. 2-1: Charakterisierung der Benetzung[2]

σ_L	Oberflächenspannung der Flüssigkeit [Nm^{-1}]
σ_{SL}	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit [Nm^{-1}]
σ_S	Oberflächenspannung des Festkörpers [Nm^{-1}]

Es gibt drei allgemeine Fälle für den Kontaktwinkel Θ [1]:

- vollständige Benetzung: $\Theta = 0^\circ$
- unvollständige Benetzung: $0^\circ < \Theta < 180^\circ$
- keine Benetzung: $\Theta = 180^\circ$

Welcher Fall eintritt hängt davon ab, wie groß die Wechselwirkungskräfte zwischen der Festkörperoberfläche und dem Flüssigkeitstropfen im Vergleich zu denen in der Flüssigkeit und denen im Festkörper sind. Die spezifische Oberflächenenergie σ wird auch als

Oberflächenspannung bezeichnet. Eine gute Benetzung liegt dann vor, wenn es für die nichtabgesättigten Bindungen an der Festkörperoberfläche möglich ist, den Flüssigkeitstropfen zu spreiten, entgegen den Anziehungskräften im Flüssigkeitsvolumen und umgekehrt. [3]

In Abb. 2-2 sind verschiedene Benetzungsarten dargestellt. Ein Kontaktwinkel von 0° bedeutet vollständige Benetzung, dabei breitet sich der Tropfen wie ein Film über die gesamte Oberfläche aus (Spreitung). Vollkommene Unbenetzbarkeit stellt sich bei einem Kontaktwinkel von 180° ein, dabei berührt der Tropfen die Oberfläche nur in einem Punkt. Stoffe mit einer hohen Oberflächenenergie werden besser benetzt als solche mit niedriger. [3]

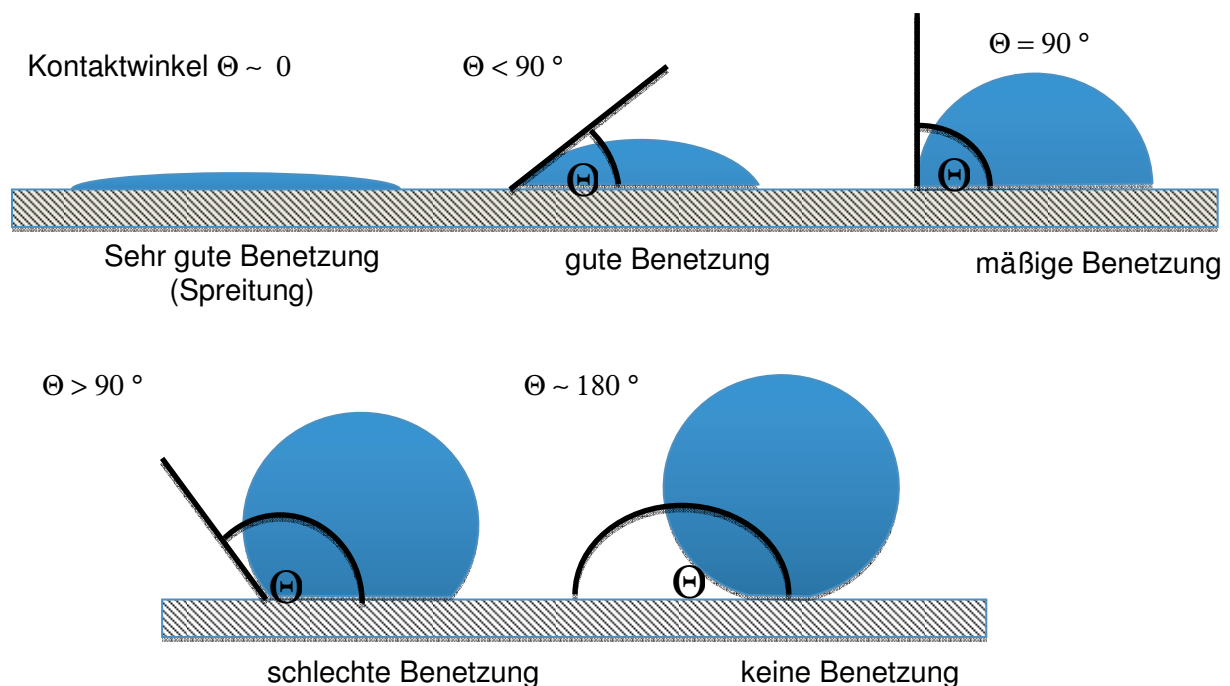


Abb. 2-2: Darstellung der verschiedenen Benetzungsarten[4]

Die Benetzbarkeit ist also von den Oberflächenspannungen des Festkörpers und der Flüssigkeit sowie von der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit abhängig. Je kleiner die Oberflächenspannung (kleinerer Kontaktwinkel), umso höher ist die Benetzbarkeit. [3]

Als Oberflächenspannung wird die erforderliche Arbeit zur Schaffung neuer Oberflächen definiert. Young beschreibt den Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Oberflächenspannung folgendermaßen [3]:

$$\sigma_S - \sigma_{SL} = \sigma_L \cdot \cos \theta$$

Formel 2-1

Formel 2-1 gilt nur auf völlig ebenen und homogenen Oberflächen. Die Kontaktwinkelmessung gibt Aufschluss ob und wieviel eine Grenzfläche vom Idealzustand abweicht.[5]

Der Spreitparameter (siehe Formel 2-2) dient zur Unterscheidung zwischen vollständiger und partieller Benetzung. Er beschreibt die Differenz zwischen Oberflächenspannung des Festkörpers und der Flüssigkeit, sowie der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit:[6]

$$S = \sigma_S - \sigma_L - \sigma_{SL}$$

Formel 2-3

$S > 0$: Flüssigkeit benetzt den Festkörper vollständig

$S < 0$: Charakterisiert partielle Benetzung

2.2 Kontaktwinkelmessung

Die Oberflächenspannung von Festkörper ist nicht direkt messbar. Es sind die Verhältnisse der Ober- und Grenzflächenspannungen der beteiligten Phasen und Phasengrenzen in Betracht zu ziehen, die durch die Young-Gleichung (siehe Formel 2-1) Beschreibung finden. Es gibt zahlreiche Verfahren, um den sogenannten Kontaktwinkel zu messen. Im Anschluss erfolgt die Beschreibung der Methode des liegenden Tropfens und die Wilhelmy-Plate-Methode.

2.2.1 Methode des liegenden Tropfens

Die Kontaktwinkelmessung, nach der Methode des liegenden Tropfens, ist ein optisches Verfahren zur Ermittlung der Benetzbarkeit eines Festkörpers. Die Winkelbestimmung erfolgt mittels Goniometer, durch Bestimmen der Tangente im Tripelpunkt. Da verschiedene Flüssigkeiten mit bekannten Eigenschaften, wie z.B. freie Oberflächenenergie und Dichte Anwendung finden, kann die Oberflächenenergie des Festkörpers berechnet werden. In der Praxis kommt meistens Wasser als Messflüssigkeit zum Einsatz.[3]

Dabei findet eine Unterscheidung zwischen den statischen und dynamischen Kontaktwinkel statt. Durch z.B. chemische Veränderung der Flüssigkeit oder der Festkörperoberfläche ist der statische Kontaktwinkel zeitabhängig. Daraus ergeben sich Rückschlüsse auf verschiedene Einflussfaktoren und deren Auswirkung auf die Änderung des Kontaktwinkels. Bei der Bestimmung des dynamischen Kontaktwinkels (siehe Abb. 2-3) kommt es während der Messung zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung des Tropfenvolumens. Dabei erfolgt die Aufbringung des Flüssigkeitstropfens anhand einer Spritze, welche ausschließlich im

Tropfenvolumen verbleibt. Erfolgt nun eine Volumenzunahme des Tropfens auf der Festkörperoberfläche, kann der Vorrückwinkel gemessen werden. Dieser dient zur Berechnung der freien Oberflächenenergie. Bei der Messung des Rückzugswinkels erfolgt die Bestimmung des Kontaktwinkels während der Entnetzung, also bei der Verkleinerung des Tropfenvolumens. Die Randwinkelhysterese ist die Differenz zwischen Rückzugs- und Vorrückwinkel. Sie ist von Morphologie und Rauheit der Festkörperoberfläche sowie der Phasenverteilung abhängig. [3,7]

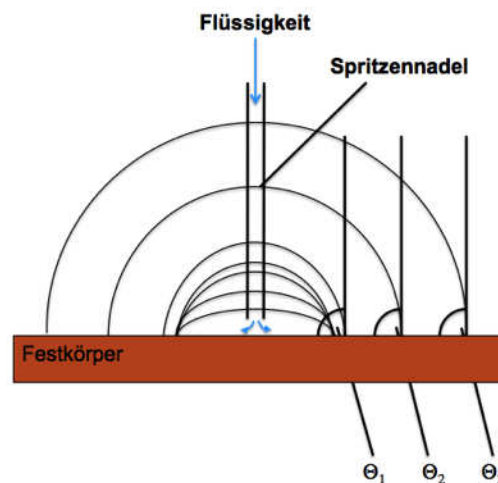


Abb. 2-3: Messung des dynamischen Kontaktwinkels (Vorrückwinkel) zu verschiedenen Zeiten (1, 2, 3) [7]

2.2.2 Wilhelmy-Plate-Methode

Die Wilhelmy-Plate-Methode dient zur Messung der Oberflächenspannung von Fluiden. Es handelt sich dabei um ein mechanisches Verfahren, basierend auf einer Kraftmessung. Die Vermessung der zu bestimmenden Flüssigkeit erfolgt über das Eintauchen eines Probenkörpers mit definierter Geometrie. Bei der Benetzung zieht die Flüssigkeit den Probenkörper in ihr Volumen hinein. Die eigentliche Bestimmung der resultierenden Kraft F_w erfolgt beim Herausziehen, bis sich der Probenkörper wieder auf dem Niveau der Oberfläche befindet. Die Oberflächenspannung ergibt sich aus folgender Formel[8]:

$$\sigma_L = \frac{F_\sigma}{l_u \cos \theta}$$

Formel 2-4

σ_L Oberflächenspannung der Flüssigkeit [Nm^{-1}]

F_σ Benetzungskraft [N]

l_u Benetzter Umfang des Probenkörpers [m]

Zunächst gilt es, die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zu bestimmen. Mit einer weiteren Messung an einer beliebigen Festkörperoberfläche kann nach Formel 2-3 der Kontaktwinkel berechnet werden. [8]

2.2.3 Reaktive Benetzung

In der Fachliteratur kommt es zu einer Unterscheidung zwischen zwei Arten der reaktiven Benetzung[9]:

- Koexistenz von flüssiger und fester Phase im Gleichgewicht
- Ausbildung einer neuen Phase zwischen der bestehenden flüssigen und festen Phase

Im ersten Fall braucht nur eine Konzentrationsänderung der beiden Phasen zu erfolgen, meist durch partielle Aufschmelzung.[9]

Im zweiten Fall kommt es zur Nukleation einer neuen Phase und zu einer damit einhergehenden Konzentrationsänderung entsprechend der Gleichgewichtsbedingung. Für eine kurze Zeit liegt ein Ungleichgewicht vor. Dabei wird eine dynamische Oberflächenspannung postuliert (siehe Abb. 2-4), wobei ein Zusammenhang zwischen der Bewegung des Tripelpunktes und der Änderung der freien Energie herrscht. [9]

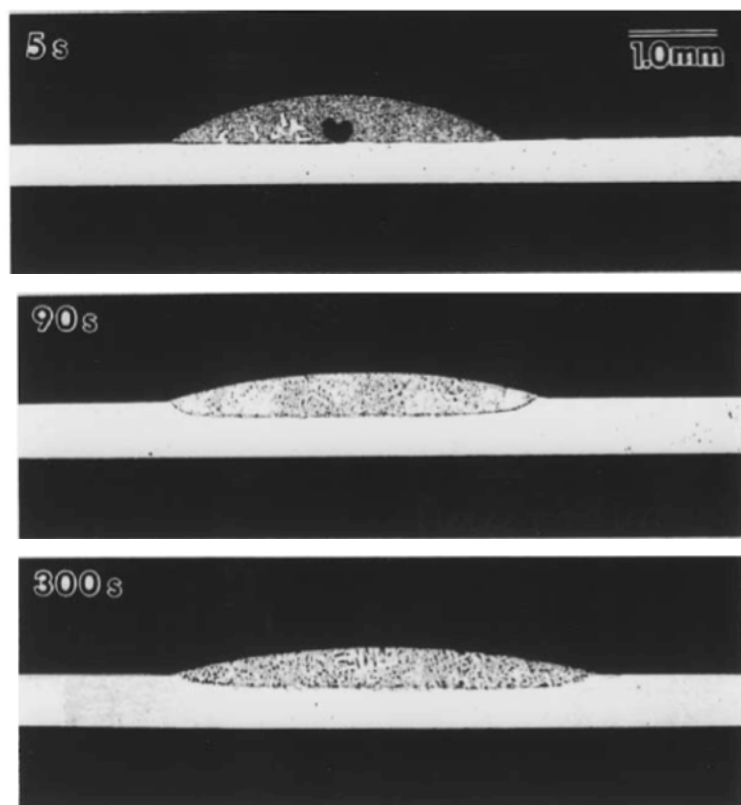


Abb. 2-4: Darstellung einer reaktiven Benetzung über die Zeit [9]

3 Reduktions-Oxidations-Reaktion von Metallen

Eine Redoxreaktion ist ein chemischer Prozess der aus zwei Teilreaktionen besteht, aus der Oxidation und der Reduktion. Dabei werden Elektronen von einem Reaktionspartner auf einen anderen übertragen. Bei der Oxidation findet eine Elektronenabgabe statt, während bei der Reduktion die Elektronenaufnahme erfolgt. [10,11]



In Formel 3-4 erfolgt eine Redoxreaktion eines Metalls mit Sauerstoff.[10,11]



Die Hinreaktion ist eine Oxidation, die Rückreaktion eine Reduktion. Das Massenwirkungsgesetz der Redoxreaktion lautet daher[10,11]

$$K = \frac{a(\text{Me}_x\text{O}_y)}{a(\text{Me})^x p(\text{O}_2)^{\frac{y}{2}}} \quad \text{Formel 3-5}$$

K Gleichgewichtskonstante[-]

a_i Aktivität der jeweiligen Feststoff-Komponente [-]

$p(\text{O}_2)$ Sauerstoffpartialdruck[bar]

Da Metall und Oxid in fester Reinphase vorliegen, lässt sich das Massenwirkungsgesetz wie folgt vereinfachen:[10,11]

$$K = \frac{1}{p(\text{O}_2)^{\frac{y}{2}}} \quad \text{Formel 3-6}$$

Ob jedoch eine Oxidation oder Reduktion bei Formel 3-7 abläuft, wird über die Änderung der freien Bildungs- bzw. Reaktionsenthalpie ΔG_R (siehe Formel 3-7) bestimmt.[10,11]

$$\Delta G_R = G_R^0 + \Delta H_R - T\Delta S_R = G_R^0 + RT \ln K = G_R^0 - RT \ln p(\text{O}_2)^{\frac{y}{2}} \quad \text{Formel 3-7}$$

ΔG_R	Änderung freie Reaktionsenthalpie [J mol^{-1}]
G_R^0	Freie Standardreaktionsenthalpie [J mol^{-1}]
ΔH_R	Änderung Reaktionsenthalpie [J mol^{-1}]
ΔS_R	Änderung Reaktionsentropie [J K^{-1}]

Für die Änderung der freien Reaktionsenthalpie folgt:

$\Delta G_R = 0$	Reaktion im Gleichgewicht
$\Delta G_R < 0$	Reduktion wird bevorzugt
$\Delta G_R > 0$	Oxidation wird bevorzugt

Das Richardson-Ellingham-Diagramm (siehe Abb. 3-1) zeigt die Standardreaktionsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Metall-Metalloxid-Reaktionen im Gleichgewicht (siehe Formel 3-4). Zudem sind weitere Skalen für den Sauerstoffpartialdruck, CO/CO_2 - und $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Gasgemische verzeichnet. Aus der Darstellung kann direkt die Aussage getroffen werden, welches Metall eine höhere Affinität zu Sauerstoff besitzt und somit andere Metalloxide reduzieren kann. Die Sauerstoffaffinität eines Metalls ist umso höher, je niedriger die Standardreaktionsenthalpie seiner Metall-Metalloxid-Reaktion ist. Desweiteren ist es möglich, aufgrund des Sauerstoffpartialdrucks oder CO/CO_2 - und $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Verhältnis der Umgebungsatmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur festzustellen, ob die Umgebungsatmosphäre reduzierend oder oxidierend auf ein Metall wirkt. Dies ist besonders für die Feuerverzinkung von großem Interesse, da es dabei zu einer Glühgas-Metall-Reaktion sowie zu einer Reaktion zwischen flüssigem und festem Metall kommt. [10,11]

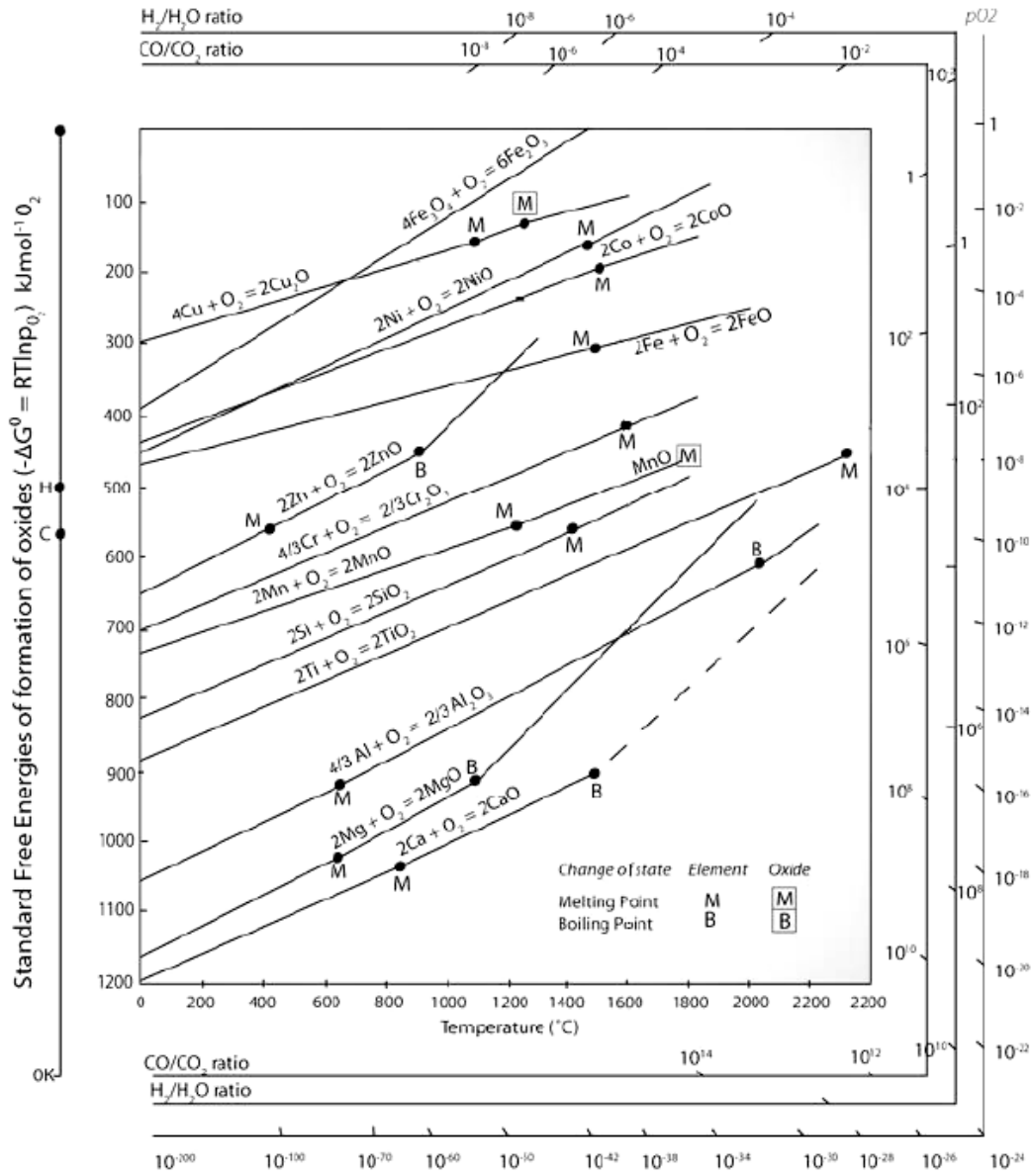


Abb. 3-1: Darstellung des Richardson-Ellingham-Diagramms [10]

4 Feuerverzinkung

Beim Verzinken werden Stahlerzeugnisse mit Zinklegierungen beschichtet, um das Grundmaterial vor Korrosion zu schützen.

Grundsätzlich gilt beim Feuerverzinken die Unterscheidung zwischen [12]:

- Kontinuierlichen Verfahren (für Bandstahl und Draht)
- Diskontinuierlichen Verfahren (für Konstruktions- und Kleinteile)

Das folgende Kapitel beginnt mit der Beschreibung des grundlegenden Prozesses der kontinuierlichen Bandverzinkung. Anschließend erfolgt die Darstellung der wichtigsten Prozessstufen, wie die Oberflächenvorbehandlung und der elementaren Schmelztauchreaktion zwischen Eisen und Zink.

4.1 Kontinuierliche Bandverzinkung

In den 1930er Jahren entwickelte Tadeusz Senzimir das nach ihm benannte Verfahren der kontinuierlichen Bandverzinkung von kaltgewalztem Stahl. Noch heute beruhen die großtechnischen Anlagen auf seinem Grundkonzept, jedoch stark weiterentwickelt. Der Fortschritt ermöglicht eine wirtschaftliche Produktion von schmelztauchveredelten Stahlbändern für bestimmte Branchen mit speziellen Oberflächenqualitäten und unterschiedlichen Vormaterialzuständen. Die ursprüngliche Senzimir-Technologie kombiniert bei Einsatz von kaltgewalztem Bandstahl folgende Verfahrensschritte: [13,14,15]

- Vorbehandlung der Stahloberfläche im Ofen mittels direkter Flammenbeaufschlagung unter oxidierenden Bedingungen
- Rekristallisationsglühen bei 700 bis 850 °C je nach Stahlsorte unter reduzierenden Bedingungen
- Beschichten mit flüssigem Zink ohne nennenswerten Zusatz von Legierungselementen

Das Ziel des ursprünglichen Verfahrens war, einen Haftverbund zwischen Stahl und Überzugsmetall herzustellen, in dem zunächst Fe-Oxid auf der Grenzfläche erzeugt wurde, um benetzungskritische Oxide abzudecken. Die in der Folge durchgeführte Reduktion des Fe-Oxids bewirkte eine reine Fe-Oberfläche, die hinsichtlich der Benetzung des Stahls und dem Haftverbund zum Zink als optimal erachtet wurde. [13,14,15]

Aus der ursprünglichen Technologie entwickelte sich ein "modifiziertes Sendzimir-Verfahren". Bei diesem gilt das Legieren der Zinkschmelze mit Aluminium im Bereich von ca. 0,2 % und das die Vorerwärmungszone des Ofens nicht mehr oxidierend, sondern reduzierend betrieben wird, als bedeutende Veränderungen. [13,14,15]

Ebenso lässt sich das Warmband nach passender Vorbehandlung und Erwärmung durch die modifizierte Sendzimir-Technologie veredeln. Jedoch unterscheiden sich heutzutage die prozesstechnischen Verfahrensschritte der kontinuierlichen Bandverzinkung für Kalt- und Warmband. Aus dem Warmband wird im Zuge der Prozesskette der Stahlerzeugung das Kaltband hergestellt, dabei kommt es zunächst zu einer Reinigung der verzünderten Oberfläche mittels Salzsäure in einer Beisanlage (Beizmedium: HCl oder H₂SO₄). Anschließend folgen das Kaltwalzen des Stahls und das Verzinken. [13,14,15]

Grundsätzlich finden die genannten Prozesse in separaten Anlagen statt, prinzipiell besteht aber die Möglichkeit, in ein und derselben Feuerverzinkung für Kalt- auch Warmbandstahl durchzuführen. Es ist jedoch viel wirtschaftlicher eine Warmbandveredelung auf einer speziell für diesen Ablauf zugeschnittenen Anlage durchzuführen. Die Firma Wuppermann setzte hinsichtlich der Verfahrenstechnik ihrer kontinuierlichen Warmbandverzinkung hohe Maßstäbe, so sind z.B. in der Anlage (siehe Abb. 4-1) die Beizbehandlung und die Verzinkung gekoppelt. Die Glühung des Warmbandstahls findet induktiv zwischen 500 °C und 550 °C unter reduzierenden Bedingungen statt. Dabei dient diese nicht der Veränderung des Gefüges oder der Einstellung der mechanischen Eigenschaften wie es beim Kaltband der Fall ist, sondern gilt ausschließlich dem Beschichtungsvorgang, um die Benetzung durch Reduktion der Eisenoxide sicherzustellen. Die Firma Wuppermann betreibt folgende, nach dem sogenannten "Heat-to-coat"-Prozess konzipierte Anlagen: [13,14,15]

- Typ 1 in Judenburg und Linz: Das Einsatzmaterial ist gebeiztes Warmband; Vorreinigung – Dekapierung – Glühung – Verzinkung
- Typ 2 in Moerdijk Niederlande, (siehe Abb. 4-1): Das Einsatzmaterial ist ungebeiztes Warmband; Beizen (HCl) – Glühen – Verzinken

Für die vorliegende Arbeit sind die Verfahrensschritte des Typs 1 der kontinuierlichen Warmbandverzinkungsanlage bei Wuppermann bedeutend. In dieser erfolgt zunächst eine Oberflächenvorbehandlung des Bandes. Grundsätzlich muss für eine gute Benetzung der Stahloberfläche, diese frei von artfremden und -eigenen Stoffen sein, was eine Oberflächenreinigung notwendig macht. Dabei durchläuft das Material eine chemische/alkalische, elektrolytische und mechanische Reinigung. Infolgedessen findet eine Dekapierung statt, die mittels HCl eine Aktivierung der Oberfläche bewirkt. Danach

durchläuft das Band einen Induktionsofen mit reduzierender Atmosphäre. Dieser ist mit einem Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff mit einem geringen Überdruck beaufschlagt, um das Eindringen von Sauerstoff in die Ofenatmosphäre zu verhindern. Durch die genannten Prozessschritte ist eine sichere Benetzung der Stahloberflächen gewährleistet. [13,14,15,16]

Die Temperatur der Zinkschmelze beträgt ca. 450°C und die Tauchzeiten liegen je nach Durchlaufgeschwindigkeit bei ca. 3-8 Sekunden. Im Zinkbad läuft das Stahlband über ein Umlenkrollensystem, wodurch das Bad in ständiger Bewegung ist und somit eine Durchmischung und Homogenisierung vorliegt. Danach verlässt das Band das Bad mit einem Überschuss an flüssigem Zink. Während des Tauchvorganges kommt es zu Reaktionen zwischen der Zinkschmelze und der Stahloberfläche. Nach dem Zinkbad passiert das Band die Abstreifwalzen oder -düsen, wobei die gewünschte Schichtdicke einstellbar ist, sowie ein gleichmäßiger Zinküberzug als Zielsetzung gilt. Als Abstreifmedium kommt ein Gemisch aus Luft und Stickstoff zum Einsatz. Dann durchläuft das Band eine Kühlstrecke und eine Zinkschichtdickenmessung und danach erfolgt eine Aufspulung des fertigverzinkten Produktes. Je nach Dicke des Bandes und gewünschter Überzugdicke sind Durchlaufgeschwindigkeiten zwischen 40-120 m/min möglich. Üblicherweise beträgt die Breite des Bandes 50-1500mm und die Banddicke bis zu 6 mm. Die Abmessung des Zinküberzugs ist in weiten Grenzen einstellbar (etwa 7-90µm). [13,14,15,16]

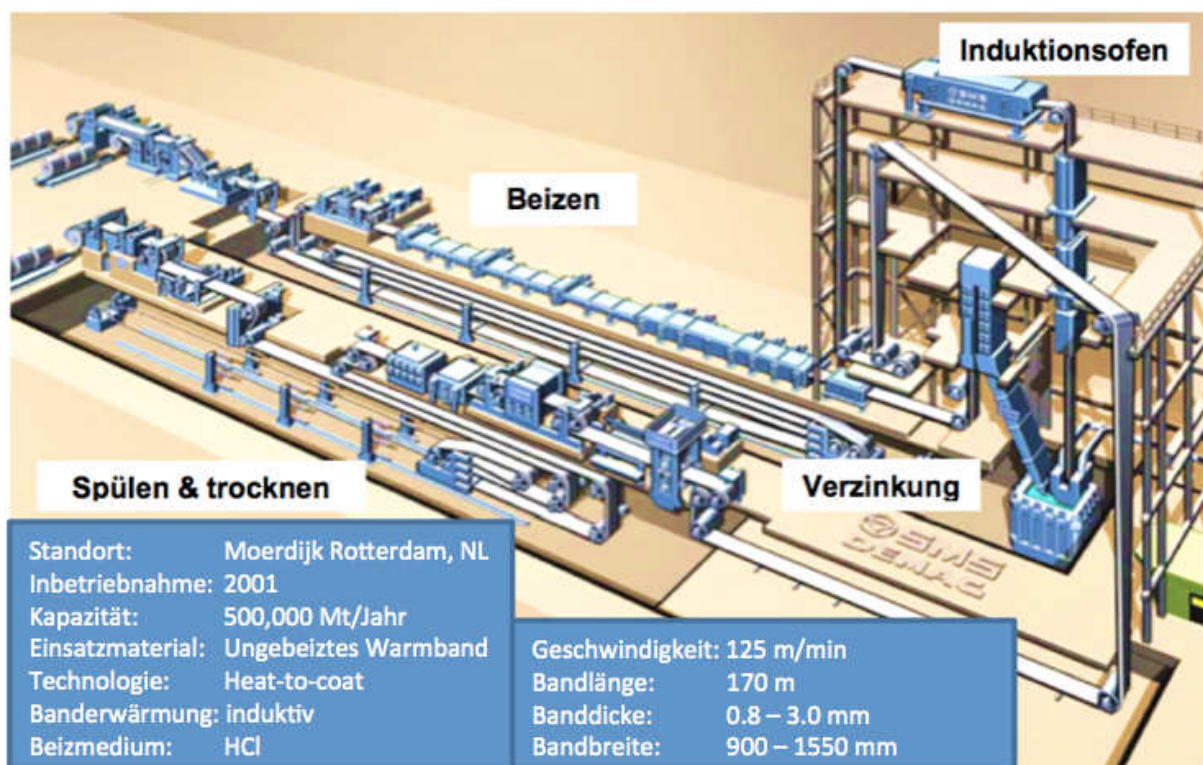


Abb. 4-1: Schema einer kontinuierlichen Warmbandverzinkungsanlage [17]

4.1.1 Oberflächenvorbehandlung

Voraussetzung für die Herstellung qualitätsgerechter Zinküberzüge nach DIN 50976 [18] ist eine metallische blanke Werkstoffoberfläche, entsprechend dem Norm-Reinheitsgrad „Be“ nach DIN 55928, Teil 4. [19]

Die Oberflächenvorbereitung ist verfahrens- und produktabhängig. In der Praxis hat sich die nasschemische Oberflächenvorbehandlung bei Wuppermann mit folgenden Schrittenbewährt: [15]

- Anlagen Typ 1:
 - Entfetten
 - Spülen mit demineralisiertem Wasser
 - Dekapierung: Entfernung der Oxidreste
 - Spülung mit demineralisiertem Wasser

- Anlagen Typ 2:
 - Beizen: Entfernung von Rost- und Zunderschichten
 - Spülen mit demineralisiertem Wasser

4.1.1.1 Oberflächenzustand

Das Reinigen der Oberfläche in alkalischen Lösungen gilt mit zunehmender Rauheit dieser als erschwert. Unebenheiten in der Oberfläche wie z.B. Überwetzungen, Schweißnähte, Zunder- oder Rostnarben können durch die übliche Vorbehandlung nicht beseitigt werden und bleiben nach der Verzinkung erkennbar oder sind durch die Beschichtung erst ersichtlich. [12] Die Oberfläche muss frei von artfremden und -eigenen Verunreinigungen sein. Obwohl eine breite Palette an Reinigungsverfahren zur Verfügung steht, erfolgt bei artfremder Verunreinigung (Öle, Fette, Wachse, Anstrichreste, Teer, Schweiß- und Glasschlacke, etc.) meist die alkalische Reinigung. Bei arteigener Verunreinigung handelt es sich um Reaktionsprodukte des Eisens in Form von Zunder und Rost, die durch das Beizen zu entfernen sind. [12]

4.1.1.2 Entfetten

Beim Entfetten und Reinigen der Oberfläche kommen anorganische Industrie-reinigerlösungen auf alkalischer, saurer oder neutralen Basis zum Einsatz. Universelle Entfettungsmittel sind stark alkalische Reiniger mit einem pH-Wert von 11-14. Mit Hilfe des Entfettens der Oberfläche kann die Zeit bei einem nachfolgenden Beizschritt

reduziert werden und ein beschleunigter, gleichmäßiger Beizangriff der fettfreien Oberfläche stellt sich ein. Desweiteren kommt es dadurch zu einer Verminderung der Verunreinigung des Beizmediums. Eine hohe Temperatur bei der Entfettung führt insgesamt zu einer Intensivierung des Prozesses und zu einer schnelleren Verseifung durch eine starke Erniedrigung der Viskosität von Ölen und Fetten. [12]

Beim Reinigen ist die Relativbewegung vom Werkstück zur Lösung von großer Bedeutung. Dabei soll ein Flüssigkeitsaustausch durch Umpumpen oder Lufteinblasen in die Entfettungslösung an der Metalloberfläche garantiert sein. [12]

4.1.1.3 Mechanische Oberflächenvorbereitung/Bürsten

Für hartnäckig haftende Stoffe, wie z. B. Rost- und Zunderschichten oder Schweißschlacke, kann zusätzlich eine mechanische Reinigung erfolgen. [12]

4.1.1.4 Spülen mit demineralisiertem Wasser

Durch das Spülen erfolgt die Verdünnung des auf dem Werkstück haftenden Flüssigkeitsfilms (z.B. alkalische oder chloridische Reste). Dabei muss eine ausreichende Menge Wasser Anwendung finden. Durch eine Temperaturerhöhung wird die Viskosität der Flüssigkeit gesenkt und somit die Austragung des erwärmten Wassers herabgesetzt. [12]

Die erforderliche Wassermenge für mehrstufiges Spülen ist gemäß der Formel 4-1 zu berechnen. [12]

4.1.1.5 Dekapierung

Bei der Dekapierung findet eine Entfernung der Oxidreste mittels verdünnter Salzsäure sowie die Aktivierung der Stahloberfläche statt. [15,20]

4.1.1.6 Beizen

Durch das Beizen mit Salz- und Schwefelsäure erfolgt die Entfernung von Verunreinigungen mit primäroxidischer Zusammensetzung. Ein Entzinken von fehlerhaft beschichteten Werkstücken wird ebenfalls mit Salzsäurebeizen durchgeführt. Die Zunderschicht besteht, wie Abb. 4-2 zeigt, aus einem Gemisch von unterschiedlichen Eisenoxiden. [12]

FeO	Wüstit (gut in Salzsäure löslich)
FeO·Fe ₂ O ₃	Magnetit (in Salzsäure löslich)
Fe ₂ O ₃	Hämatit (in Salzsäure löslich)

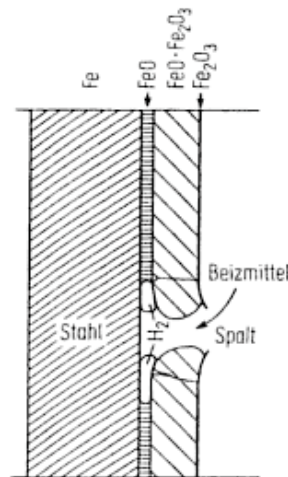


Abb. 4-2 Darstellung der Oxidformen des Eisens in einer Zunderschicht [12]

Der Zunder ist von der Stahlzusammensetzung sowie von den Verarbeitungsbedingungen (Glühen, Walzen, Abkühlen) abhängig. Generell weist die Zunderschicht eine Dicke von 8-20 μm auf. Die Beize greift an den aktiven Zentren der Oberfläche an und wenn deren Anzahl steigt, erhöht sich die Beizgeschwindigkeit, wobei aufgeraute Werkstücke einen intensiveren Angriff zeigen. Das Mikroprofil des Bandes vergrößert sich beim Beizen, jedoch bleibt die Rauheit deutlich unter den Werten einer mechanischen Vorbehandlung. Die Bewegung des Werkstücks im Beizbecken ist ein häufig unterschätzter Parameter. Durch die Relativbewegung von Werkstück zu Beize kann der Prozess schneller ablaufen, sowie das Absetzen des Beizschlammes auf dem Werkstück vermindert werden. Durch Vibration beim Beizen kommt es zu einer Absenkung der Beizeit um bis zu 70 % und zusätzlich verringert sich die Badverschleppung um rund 50 %. Durch das Beizen entsteht eine metallisch blanke Oberfläche, was in Verbindung mit dem Mikroprofil eine gute Voraussetzung für einwandfreie Zinküberzüge ist. [12]

4.1.2 Schmelztauchreaktion

Im Fall einer nicht legierten Zinkschmelze, wie z.B. beim ursprünglichen Senzimir-Verfahren als auch beim Stückverzinken, kommt es während dem Eintauchen des Stahlbands zu einer chemischen Reaktion zwischen Oberfläche und Zinkschmelze. Es entstehen durch wechselseitige Diffusion intermetallische Verbindungen auf der Stahloberfläche, welche als Haftvermittler zwischen Stahl und Überzug wirken. Dabei handelt es sich um die in Tabelle 1 genannten intermetallischen Phasen, welche sich hinsichtlich Eisengehalt und Kristallstruktur unterscheiden.[3,10,12,21]

Tabelle 1: Mögliche Phasen in der Verzinkungsschicht und ihre Zusammensetzung [3,10]

Phase	η	ξ	δ	Γ_2	Γ_1
Stöchiometrie	Zn-Mischkristall	FeZn_{13}	FeZn_{10} (FeZn_7)	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ (FeZn_4)	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$,
Gittertyp	hex	mon	hex	kfz	krz
Masse-% Fe	0,08	6,0–6,2	7–12	21–28	21–28

Für die Schmelztauchreaktion sind die Phasengleichgewichte auf der zinkreichen Seite des binären Fe-Zn-System relevant (siehe Abb. 4-3). Dieser Abschnitt des Fe-Zn-Phasendiagramms ist von einem peritektischen Kaskadenzerfall zu den verschiedenen intermetallischen Phasen gekennzeichnet. [3,10,12,21]

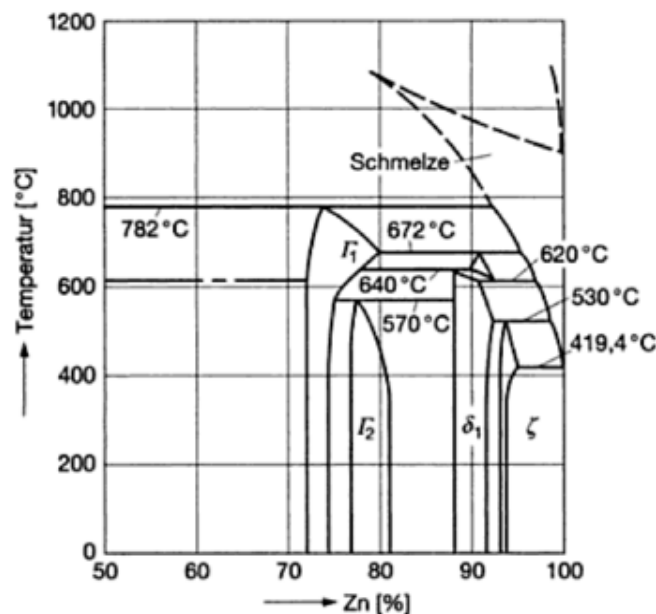


Abb. 4-3: Ausschnitt aus dem Eisen-Zink-Zustandsschaubild [12]

Beim Eintauchen des Stahlbands in eine reine Zinkschmelze entsteht eine Legierungsschicht auf der Metalloberfläche. Bei Temperaturen um 450 °C bildet sich meistens eine Schichtzusammensetzung aus der δ - und ξ -Phase. Die Ausbildung der Γ -Struktur an der Stahloberfläche setzt erst nach langer Tauchzeit und hohen Temperaturen ein. Nach dem Herausziehen des Werkstücks aus der Zinkschmelze liegt über der eigentlichen Legierungsphase ein Zn-Mischkristall η (siehe Abb. 4-4 a und b.) vor. [3,10,15,12,21]

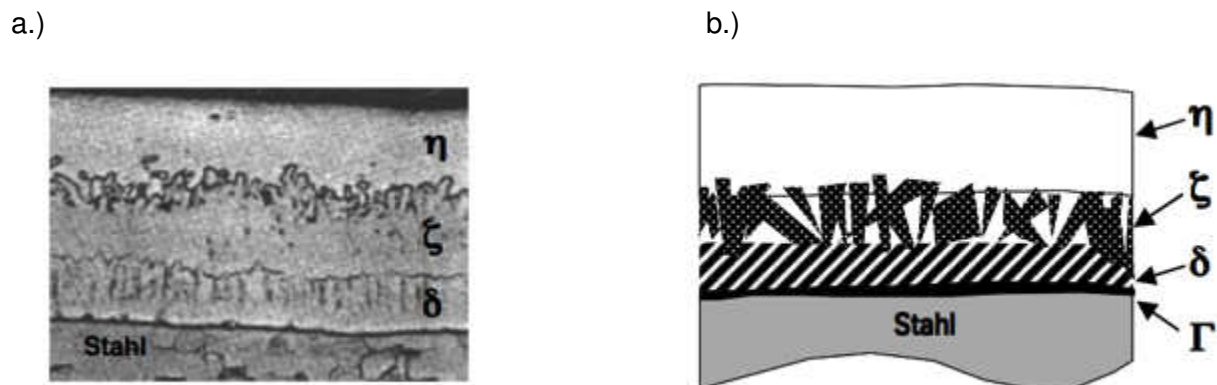
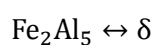


Abb. 4-4: Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschicht mit den unterschiedlichen Phasen
a.) Lichtmikroskopische Aufnahme; b.) schematischer Aufbau; [10]

Bei der Phasenbildung sind Zinkbad-, Bändeintauchtemperatur sowie Verweilzeit in der Schmelze ausschlaggebend. Die Kinetik wird jedoch vorrangig von der Diffusionsfähigkeit des Eisens bestimmt. [3,10,12,21]

Typischerweise erfolgt beim modifizierten Senzimir-Verfahren und bei der Warmbandverzinkung eine Zugabe von 0,2 % Aluminium zu der Zinkschmelze. Al hat ein starkes Bindungsbestreben zu Eisen und bildet keine intermetallischen Phasen mit Zink. Aufgrund der Entstehung einer Fe-Al-Grenzschicht auf der Stahloberfläche gilt die Eisenauflösung als unterbunden. Im Temperaturbereich von 450 °C bis 500 °C bilden sich dann intermetallische Fe-Al-Phasen, wobei es hier nur die orthorhombischen Fe_2Al_5 -Verbindung zu erwähnen gilt, welche die Fe-Zn-Phasenbildung hemmt. Die Fe-Al-Phase ist thermodynamisch bevorzugt, dabei kommt es zu einer lokalen Aluminiumverarmung der Zinkschmelze in der Nähe der Stahloberfläche. Die dynamische Änderung der Gleichgewichte geht mit der Anpassung der Kinetik der Legierungsschichten einher, was zu einer Transformation gemäß [10]



Formel 4-1

und damit verbundenen bevorzugten Keimbildung der δ - und ξ -Phasen führen kann. Bei einem Aluminiumgehalt von <0,1% in der Zinkschmelze bilden sich die Legierungsphasen

wie oben beschrieben (siehe auch Abb. 4-4). Bei 0,1-0,15% Aluminium in der Schmelze entsteht stahlseitig eine dünne Fe_2Al_5 -Schicht. Aufgrund der Aluminiumverarmung ändert sich das Gleichgewicht und Fe-Zn-Phasen bevorzugt, dabei bilden sich z.B. δ - (siehe Formel 4-2) und darauf die ξ -Phase. Bei weiterer Aluminiumverarmung erfolgt die Umwandlung der δ - in die ξ -Phase. Ist der Aluminiumgehalt $>0,15\%$ gilt die Bildung von Fe-Zn-Verbindungen als praktisch vollkommen gehemmt, da die Fe_2Al_5 -Sperrschicht 10-20% Eisen lösen kann und somit eine stabile Fe_2Al_5 -Schicht auf der Stahl Oberfläche entsteht, die eine Dicke bis zu 200nm einnehmen kann. Abb. 4-5 zeigt die verschiedenen Schritte der Legierungsschichtbildung schematisch. [3,10,12,21]

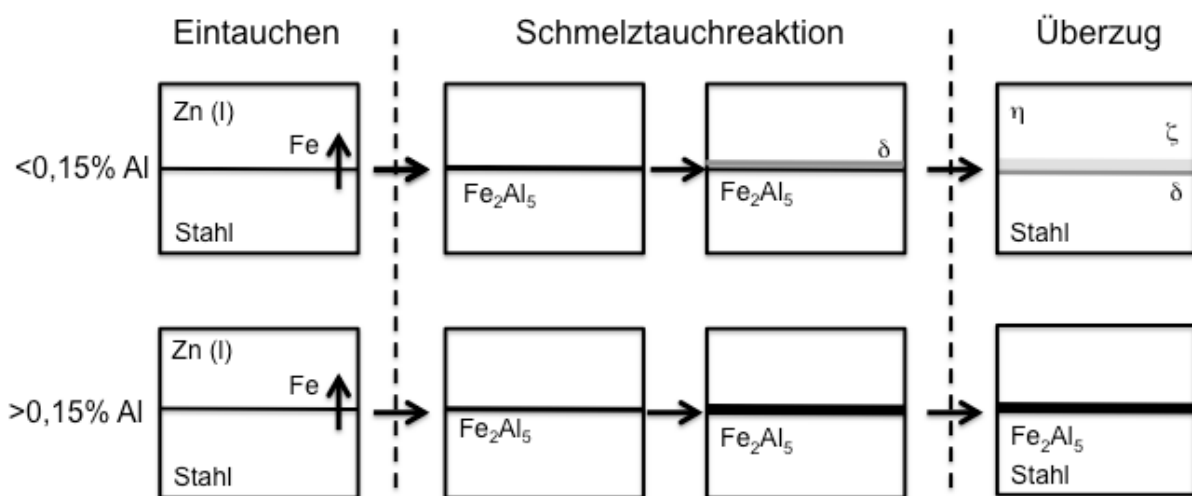


Abb. 4-5: Schematische Legierungsschichtbildung in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt in der Zinkschmelze [10]

Je nach vorliegenden Bedingungen ergeben sich unterschiedliche Zinküberzüge bezüglich Aufbau und Dicke. Auf den Ablauf der Eisen-Zink-Reaktionen nimmt unter anderem auch die Oberflächentopographie des Stahls Einfluss. Während des Verzinkungsprozesses führt eine mittlere Oberflächenrauheit R_z von über $40\ \mu\text{m}$ zu höheren Wachstumsgeschwindigkeiten des Zinküberzuges. Dadurch kommt es zu dickeren Zinküberzügen sowie erhöhtem Metallverbrauch. Eine hohe Anzahl an Fehlstellen oder Unebenheiten in der Oberfläche, z.B. Schweißnähte, Überlappungen und Riefen, werden erst durch die Feuerverzinkung sichtbar oder deutlicher erkennbar. Das Auftreten von Riefen im Zinküberzug ist durch kritische Silizium- und/oder Phosphorgehalte in der Oberflächzone des Stahls erklärbar. In dem Fall können durch erneutes Beizen und damit verbundenem Materialabtrag bessere Zinküberzüge erhalten werden. [3,10,12,21]

4.1.3 Einfluss auf Benetzung während der Verzinkung

Es gibt eine Vielzahl von Ursachen für Benetzungsstörungen, z.B. kann es an einer geringen Oberflächenqualität des Ausgangsmaterial, als Folge einer Oberflächenschädigung durch unsachgemäße Handhabung, an einer unzureichenden Vorbehandlung oder an unangepassten Bedingungen während der Glühbehandlung liegen. Für eine Benetzung der Stahloberfläche durch eine flüssige Schmelze muss sich zwischen den adhäsiven, kohäsiven und den kapillaren Kräften der Flüssigphase ein Gleichgewicht einstellen. Im Folgenden werden die wichtigsten Ursachen der Benetzungshemmung erläutert. [22,23]

4.1.3.1 Oberflächenmorphologie

Der Zustand der Oberfläche hat großen Einfluss auf das Benetzungsverhalten. Dieser wird jedoch nicht nur vom Verhältnis von Oxiden zu Metall beeinflusst. Oberflächenschädigungen, unzureichende Reinigung oder aufeinandertreffende Materialien haben andere Eigenschaften und bewirken an den Grenzflächen Benetzungsstörungen. Generell ist festzuhalten, dass glatte Oberflächen bessere Benetzungseigenschaften aufweisen. [24]

4.1.3.2 Selektive Oxidation von Legierungselementen

Zahlreiche Elemente können Einfluss auf die Schmelztauchreaktion haben. Typische Legierungszusätze in hochfesten Stählen sind z.B. Mn, Si, Cr oder Al. Vorkommen oxidischer Verbindungen dieser Stoffe an der Oberfläche des Werkstückes haben eine negative Auswirkung auf die Benetzbarkeit und es kommt zur selektiven Oxidation. [25]

Vor der Feuerverzinkung erfolgt die Glühung des Stahlbandes in der reduzierenden Atmosphäre. Dabei sind die Eisenoxide zu reduzieren, um die mechanischen Eigenschaften des Bandes nach dem Kaltwalzen zu optimieren. Allerdings kommt es bei Stählen zu Oberflächensegregation und selektiver Oxidation der Legierungselemente (Mn, Si, Al, Cr, etc.). Diese liegt an der unterschiedlichen Affinität der Legierungselemente zu Sauerstoff. Zum Beispiel weist Mangan eine hohe Neigung zur Oxidation auf, wodurch bei der Rekristallisationsglühung Manganoxide durch Korngrenzendiffusion an der Oberfläche entstehen. Als Folge dieser kann es zu keiner Reaktion zwischen Zinkschmelze und dem Stahl kommen, wodurch Benetzungsfehler auftreten. Auch die Glühfeuchte hat einen großen Einfluss auf die Anreicherung (siehe Kapitel 4.1.3.3.). [10,25]

Jene Bestandteile deren Metall-Metalloxid-Reaktion eine niedrigere Standardreaktionsenthalpie haben, oxidieren vorrangig. So kommt es beispielsweise bei einer Legierung A-B laut

$$G_R^0(A_x O_y) > G_R^0(B_x O_y) \quad \text{Formel 4-2}$$

zu einer selektiven Oxidation von B. Parallel dazu erfolgt eine Änderung des Stoffmengenanteils n_B und somit auch eine Veränderung des chemischen Potentials μ_B gemäß Formel 4-4. [10]

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \cdot \ln a_B \quad \text{Formel 4-3}$$

$$a_B = n_B \cdot \gamma_B \quad \text{Formel 4-4}$$

- a_B Aktivität des in der Matrix gelösten Legierungselement B [-]
- μ_B Chemisches Potenzial des in der Matrix gelösten Legierungselement B [-]
- μ_B^0 Chemisches Potenzial von B (Reinform) [-]
- n_B Stoffmengenanteil des in der Matrix gelösten Legierungselements B [-]
- γ_B Aktivitätskoeffizient des in der Matrix gelösten Legierungselements B [-]

Aufgrund des lokalen Gefälles des chemischen Potentials wird die Gesamtenergie des Systems erhöht. Die Kompensation dessen führt zur Triebkraft des Diffusionsstroms von B im oberflächennahen Gefügebereich und bewirkt eine lokale Anreicherung. Daraus folgt, dass die selektive Oxidation und die Anreicherung sowohl von den thermodynamischen, als auch von den kinetischen Rahmenbedingungen beeinflusst werden. Zahlreiche Untersuchungen zeigen, dass es aufgrund der gebildeten Oxide zu einer schlechteren reaktiven Benetzung der Oberfläche kommt. [26]

Um dies zu vermeiden, ist bei Stählen mit hohem Gehalt an sauerstoffaffinen Elementen eine Voroxidation des Stahlbandes durchzuführen. Bei dieser erfolgt die Ausbildung einer Eisenoxidschicht, die anschließend im Ofen reduziert wird und so die Oxidation der Legierungselemente verhindert. [13]

Wagner [27] unterscheidet hierbei zwischen interner und externer Oxidation, wobei im Bereich letzteres zum Stofftransport des oxidierenden Elements an die Oberfläche und damit zu einer Anreicherung von B und Bildung von $B_x O_y$ kommt. Somit erfolgt eine Unterbindung der Sauerstoffdiffusion in den Grundwerkstoff. Die interne Oxidation ereignet sich unter der Oberfläche. Es kommt zum Sauerstofftransport in den Grundwerkstoff und Bildung des Oxides $B_x O_y$ intern. Dadurch ist der Diffusionsstrom nach außen unterbunden und eine externe Oxidation nicht möglich. [10]

Eine Benetzung bis zu einer bestimmten Oxidbelegung der Stahloberfläche ist jedoch möglich. Stähle mit relativ hohem Mn-Anteil sind durch aluminiumhaltige

Zinkschmelzengut benetzbar. Das kann teilweise auf die örtliche Reaktion (in-situ) zwischen dem Mn-Oxid auf der Oberfläche und dem in der Schmelze gelösten Aluminium zurückgeführt werden.[10]

Die aluminothermische Reduktion von MnO lautet[10]:



Die Elemente in eckigen Klammern sind die im Zinkbad gelösten Stoffe. Das metallische Eisen steht für die Reaktion mit dem Zink zur Verfügung und erlaubt die Ausbildung der erwünschten intermetallischen Phasen.[10,25,28]

Sagl[25] und Ranganathan[28] gehen in ihren Arbeiten davon aus, dass die aluminothermische Reaktion zu einem Aufbrechen der Oxidbelegung führen kann. Einen erheblichen Einfluss auf die selektive Oxidation hat der Taupunkt. Er beschreibt die Atmosphärenzusammensetzung während der Glühbehandlung ($\text{H}_2:\text{N}_2$ -Verhältnis) und beeinflusst die chemische Struktur sowie die Morphologie der Oxide auf der Stahloberfläche. [10]

4.1.3.3 Glühgas-Metall-Reaktion

Um eine Oxidation der Bandoberfläche zu verhindern und vorhandene Oxide zu reduzieren, herrscht im Ofen einer kontinuierlichen Bandverzinkungsanlage eine $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Glühgasatmosphäre. Trotzdem sind Spuren von Sauerstoff in der Ofenatmosphäre durch Verunreinigungen oder Reduktion von Oxidenvorhanden. Deswegen kann sich dort ein Oxidationspotenzial für Legierungselemente aufbauen, vor allem für jene Stoffe, deren Metall-Metalloxid-Reaktion eine geringe Standardbildungsenthalpie G_R^0 haben (siehe Abb.3-1). Durch Kombination der Formeln 3-5 und 3-7 kann der Sauerstoffpartialdruck, der zu einer Metalloxidation führt, wie folgt angegeben werden [10]:

$$p(\text{O}_2)^{\frac{y}{2}} = \frac{a(\text{Me}_x\text{O}_y)}{a(\text{Me})^x} \cdot \exp\left(-\frac{G_R^0}{RT}\right) \quad \text{Formel 4-6}$$

$p(\text{O}_2)$	Sauerstoffpartialdruck [bar]
a_i	Aktivität der jeweiligen Feststoff-Komponente [-]
G_R^0	Freie Standardreaktionsenthalpie [J mol^{-1}]
T	Temperatur [K]
R	Universelle Gaskonstante, $R=8,314[\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$

Die Reaktion(Formel 4-8) von Sauerstoff mit Wasserstoff aus dem Glühgas im Ofen zu Wasser bewirkt einen gewissen Feuchtgehalt in der Ofenatmosphäre. [10]



Aus den Formeln 3-4 und 4-8 folgt somit: [10]



Damit ist die Oxidation während des Glühprozesses beschrieben. Das dazugehörige Massenwirkungsgesetz lautet [10]

$$K = \frac{p(\text{H}_2\text{O})^y}{p(\text{H}_2)^y} \quad \text{Formel 4-9}$$

Daraus ergibt sich durch Formel 4-7 das Wasser-Wasserstoff-Verhältnis, welches eine Metalloxidation bewirkt. [10]

$$\frac{p(\text{H}_2\text{O})^y}{p(\text{H}_2)^y} = \frac{a(\text{Me}_x\text{O}_y)}{a(\text{Me})^x} \cdot \exp\left(-\frac{G_R^0}{RT}\right) \quad \text{Formel 4-10}$$

Somit kann das Oxidation- und Reduktionspotenzial mittels des Wasser-Wasserstoff-Verhältnis beschrieben werden. Auf das Oxidationspotenzial in der Ofenatmosphäre ist besonderes Augenmerk zu legen, da eine selektive Oxidation Benetzungsstörungen auf der Bandoberfläche verursachen kann. Daher ist dieses über den Wasserpartialdruck bzw. die Feuchte zu kontrollieren. Diese ist wiederum mittels Taupunkt (TP) beschrieben. Dies ergibt die Temperatur an, bei welcher der Wasserdampf in einem Gasgemisch kondensiert. [10]

$$\text{TP} = -273 \text{ °C} - \frac{a}{\ln(100 - p(\text{H}_2\text{O})) - b} \quad \text{Formel 4-11}$$

TP Taupunkt [K]

a, b Konstanten [-] mit

$$a = 6128$$

$$b = 21,94$$

$$\text{für } -30 \text{ °C} \leq \text{TP} \leq 0 \text{ °C}$$

$$a = 5361$$

$$b = 19,13$$

$$\text{für } 0 \text{ °C} \leq \text{TP} \leq +20 \text{ °C}$$

Der Taupunkt ist umso niedriger, je trockener die Atmosphäre und desto geringer der Wasserpartialdruck ist. Nach Formel 4-10 steht ein geringer Wasserpartialdruck für ein

geringes Wasser-Wasserstoff-Verhältnis und nach Formel 4-8 für einen geringen Sauerstoffpartialdruck. Daraus folgt, dass das Oxidationspotenzial der Glühgasatmosphäre mit dem Wert des Taupunkts steigt bzw. fällt. Bei sehr tiefen Werten kann eine Oxidation vermieden werden. Der Taupunkt ist somit ein wichtiger Parameter während des Glühprozesses und dadurch mitentscheidend für eine störungsfreie Benetzung der Stahloberfläche. Flächige Oxide können das Benetzungsverhalten viel stärker beeinträchtigen als globulare und sind durch einen hohen Sauerstoffpartialdruck, also hohen Taupunkt, zu vermeiden. [10]

4.2 Verzinkungsbad

Das folgende Kapitel beginnt mit einer Beschreibung der Zinklegierungen, die beim kontinuierlichen Bandverzinken Anwendung finden. Anschließend wird die Wirkung der Legierungselemente dargestellt und dabei besonders auf die von Aluminium und Magnesium eingegangen.

4.2.1 Zinklegierungen beim kontinuierlichen Bandverzinken

Beim Bandverzinken erfolgt häufig der Einsatz von hochreinem Zink. In der Praxis findet oftmals eine Zinkbadzusammensetzung mit 0,2 % Aluminium Anwendung. Ausgehend von diesem Standardprodukt ist bei Weiterentwicklungen eine Verbesserung von gewissen Eigenschaften anzustreben. Bei Galvannealed, Galfan sowie Galvalume handelt es sich um einen sogenannten Diffusionsüberzug, bei dem durch Nacherwärmung Eisen in Zink diffundiert. [12,17]

In Galvannealed-Überzügen ist rund 10% Fe enthalten. Diese Schichten sind spröde und nur dünne Auflagen davon sind ausreichend umformbar. Sie haben jedoch den Vorteil, gut schweißbar und lackierbar zu sein, was sie für den Automobilbereich interessant macht. Galfan-Überzüge bestehen aus Zink und 5% Aluminium mit Spuren von Cer und Lanthan. Aufgrund verbesserter Korrosionsbeständigkeit, guter Haftung und ausgezeichneter Umformeneigenschaften, finden Werkstücke mit einem Galfan-Überzug besonders in den Industrien, wo eine hohe Umformbarkeit Grundvoraussetzung ist, Anwendung (z.B. in der Bau-, Automobil- und Agrarindustrie). Bei Galvalume-Überzügen liegt die Zinkbadzusammensetzung bei 55% Al, 43,5% Zn und 1,5% Si. Die Anwendungsgebiete z.B. Fassadenbau oder Dächer, befinden sich besonders bei Produkten, bei denen ein hoher Flächenkorrosionsschutz durch den Passivierungseffekt gefordert wird. Ein Nachteil der Galvalume-Überzüge liegt in der geringeren kathodischen Schutzwirkung, die bei unverzinkten Stellen zum Tragen kommt. Die Standardzinküberzüge haben ein sehr breites Anwendungsfeld. Die Produktweiterentwicklungen aus der Standardzusammensetzung

(Zinklegierung mit 0,2% Al) werden bei besonderen Anforderungen an die Zinküberzüge gewählt. [12,17]

4.2.2 Wirkung von Legierungselementen

Legierungszusätze und Begleitelemente, die in das Zinkbad gelangen, haben gegenseitigen Einfluss auf mechanische Eigenschaften, Aussehen, Dicke, Verformbarkeit und die Haftfestigkeit der Zinküberzüge. Der höchste Korrosionsschutz der Verzinkung ist durch zunehmende Schichtdicke gewährleistet, jedoch wirken dicke Auflagen nachteilig in Bezug auf die Weiterverarbeitbarkeit der Werkstücke. Das Zulegieren von Aluminium und Magnesium erhöht bei gleichbleibender Schichtdicke die Korrosionsbeständigkeit maßgeblich. [12,17,26,29]

4.2.2.1 Wirkung von Aluminium

Aluminium findet hauptsächlich zur Optimierung des Aussehens, der Duktilität und des Korrosionsverhalten der Überzüge Anwendung. Beim kontinuierlichen Bandverzinkungsprozess wird der Zinkschmelze zwischen 0,18–0,2 % Aluminium zulegiert. Ein Grund ist die Schlackenregulierung. Zudem befindet sich stets Eisen in Höhe der Sättigungsgrenze in der Zinkschmelze. Diese beträgt bei 450 °C 0,03 Massen-% und bei 550 °C 0,3 Massen-%. Eisen gelangt mit dem Band in die Zinkschmelze. Zunächst verbindet sich das Fe mit dem Aluminium und es entstehen feste Ausscheidungen. Aufgrund ihrer geringeren Dichte steigen diese an die Badoberfläche und müssen in regelmäßigen Abständen von dort entfernt werden. Ist zu wenig Aluminium im Bad enthalten, bilden sich Fe-Zn-Phasen. Diese sind höchst unerwünscht, da sie aufgrund ihrer höheren Dichte auf den Boden des Zinkbads sinken und die Oberflächenqualität des Überzugs beeinflussen können. Das Problem der Bodenschlacke ist durch Zugabe von Aluminium zur Zinkschmelze zu bewältigen, allerdings können während dem Auflösen der Schlacke, durch das Aufsteigen der Partikel in Richtung Badoberfläche, Fehler auf der Bandoberfläche entstehen. Zusätzlich hat Al einen Einfluss auf den metallographischen Aufbau der Zinküberzüge und führt zu einer veränderten Reaktion am Band, was letztendlich die Qualität und die Eigenschaften des verzinkten Produkts bestimmt. Durch Zusatz von Al zu Zink bilden sich zunächst Eisen-Aluminium-Legierungsphasen (Hemmschicht überwiegend aus Fe_2Al_5) aus. Diese verzögern die Eisen-Zink-Reaktionen, wodurch unerwünscht dicke Zinküberzüge ausbleiben. Aluminium bewirkt bis zu einer Menge von 0,15% bis 0,25% einen deutlich verminderten Einfluss auf die Zinkauflage. Der Einfluss von Aluminium auf die Zinküberzugsdicke ist von der Temperatur der Schmelze und der chemischen Zusammensetzung der Stähle abhängig. [30]

Aufgrund der Zwischenschichten ist ein ganzheitlicher Haftverbund sichergestellt. Ohne Al-Zusatz im Bad würden an der Oberfläche des Bandes Eisen-Zink-Schichten entstehen, die

im Gegensatz zu reinem Zink sehr spröde sind und schlechte Umformbarkeit bzw. Verarbeitbarkeit und zudem noch eine Einschränkung in Bezug auf das blanke Aussehen bewirken. Das Aussehen eines Zinküberzugs mit Aluminium-Zusatz ist durch die Kristallisation der Reinzinkschicht gegeben. Die Oberflächen, welche in aluminiumlegierten Bädern verzinkt werden, zeigen ein sehr feinblumiges und glänzendes Aussehen. Der Verformungsgrad ist von der Orientierung der Zinkkristalle abhängig. Enthält die Zinkschmelze etwa 0,2 Massen-% Al, kann dies dazu beitragen, das Umformverhalten positiv zu beeinflussen, wobei die Zinkhaut mit mehr als 0,4% Al wieder stärker rissanfällig und somit schlechter verformbar ist. Ein hoher Zusatz von Aluminium zur Zinkschmelze steigert außerdem deren Oberflächenspannung. Dies hat weiters zur Folge, dass die Oberflächenvorbereitung optimal ablaufen muss. [12,17,26,29]

4.2.2.2 Wirkung von Magnesium

Der Zusatz von bereits geringen Mengen Magnesium ergibt eine signifikant gesteigerte Korrosionsbeständigkeit der Werkstücke. Die Zinkschichten mit Mg sind dichter und stabiler, haben jedoch den Nachteil einer herabgesetzten Rissbeständigkeit. Außerdem steigt die Härte der Zinküberzüge erheblich bei Magnesiumzugabe. [17,31]

4.2.2.3 Die Temperatur der Schmelze:

H. Bablik stellte bereits im Jahr 1940 fest, dass das Schichtwachstum zwischen 430°C und 490°C nach einem parabolischen Zeitgesetz abläuft, ab 490°C nach einem linearen und ab 530°C wieder in einen parabolischen Verlauf übergeht. Die Geschwindigkeit der Eisen-Zink-Reaktion nimmt mit zunehmender Temperatur zu und erfährt zwischen 490°C und 520°C ein Maximum. Üblicherweise wird im Temperaturbereich um 450°C gearbeitet, um einen sicheren Abstand zu 490°C einzuhalten, da bei höheren Temperaturen eine erhöhte Eisenlöslichkeit vorliegt, welche eine stark verkürzte Nutzungsdauer des Stahlkessels bewirkt. [12,32]

4.2.2.4 Die Reaktionsdauer in der Schmelze

Beim Bandverzinken hat das Produkt eine hohe Durchlaufgeschwindigkeit. Die Reaktionsdauer zwischen Stahl und Zinkschmelze ist dabei sehr kurz. Dies führt dazu, dass sich nur wenige Mikrometer Eisen-Zink-Phasen bilden und der überwiegende Teil des Überzugs aus Zink entsprechend der Zinkbadzusammensetzung besteht. Vorteilhaft wirkt sich eine kurze Reaktionsdauer auf das Umformverhalten aus, um in Folge sehr dünne Legierungsphasen zu erhalten, da die Eisen-Zink-Legierungsphasen im Gegensatz zur Reinzinkphase eine hohe Härte aufweist. [12]

5 Schmelztauchsimulator

Die experimentellen Versuchsreihen erfolgten am Schmelztauchsimulator (siehe Abb. 5-1) der Wuppermann Research & Development in Judenburg. Die kontinuierliche Feuerverzinkung von Warm- und Kaltband, welche bei Wuppermann auf den Anlagen Typ 1 und 2 (siehe Kapitel 4.1) erfolgt, kann mit Hilfe dieses Simulators im Rahmen von Laboruntersuchungen nachgestellt werden. Dabei durchläuft die Probe, welche einen Bandabschnitt simulieren soll, die einzelnen Verfahrenskomponenten der Bandverzinkung. Als Behandlungsschritte können eine Glühung nach programmiertem Aufheizzyklus und die Verzinkung der Probe durchgeführt werden. Die relevanten Prozessparameter sind Glühzeit, -temperatur und -atmosphäre. Diese sind vom Operator einzustellen und zu variieren. Ein Wechsel der Schmelzbäder ist durch Demontage der Quarzglasglocke möglich. Die Prüfkörper sind an der Fahrstange befestigt und mechanisch in die einzelnen Behandlungsschritte zu bewegen. Abb. 5-1 zeigt den Schmelztauchsimulator.



Abb. 5-1: Schmelztauchsimulator der Wuppermann Austria GmbH: a) Fahrstange b) Quarzglocke c) Schmelzkessel d) Prozessregler e) Oxygen Analyser f) Induktionswärmeanlage g) Bildschirmschreiber

Der Schmelztauchsimulator besteht aus kombinierter Probenkammer und Induktionserwärmungsanlage unter einer Quarzglocke und einem Schmelzbadkessel. Das gesamte System kann mit Formiergas (95% Stickstoff, 5% Wasserstoff) gefüllt werden. Die Temperaturmessung der Probe erfolgt mittels eines an der Probe angeschweißten Ni/CrNi-Thermoelements (siehe Abb. 5-2).



Abb. 5-2: Vorbehandelte Probe mit angeschweißtem Ni/CrNi-Thermoelement

Der Schmelzbadkessel beinhaltet den Badtiegel mit 180ml Fassungsvermögen und einen Schlackeabstreifer. Die Aufschmelzung des Bades erfolgt über induktive Beheizung durch eine Spule im Kessel. Dieser Vorgang dauert ca. 30 Minuten. Der Kessel, in dem sich der Tiegel befindet, ist an die Quarzglasglocke, mit 2.500ml Fassungsvermögen, angeflanscht. Es dauert ca. 5-10 min bis eine Sauerstoffkonzentration von unter 20ppm erreicht ist. Die Temperaturmessung des Schmelzbades ist durch ein Tauchthermoelement angegeben. Die Kühlung des Kessels erfolgt über einen Kühlring, dessen Wasserschläuche an eine Zuflussleitung angeschlossen sind.

Weiters unterteilen sich die Anlagenteile des Schmelztauchsimmers in:

- „Eurotherm Invensys Temperatur-/Prozess-Regler 3200,3116“: Der Prozessregler dient zur Einstellung der Temperaturen. Der Universaleingang ist mit dem Thermoelement an der Probe verbunden, die Ausgänge ermöglichen eine Regelung oder Alarmierung.
- Induktionserwärmungsanlage von IEW: Ist eine stationäre Erwärmungsanlage für Taktbetriebe (Ausführung ohne Temperaturregelung). Die Induktionsanlage besteht aus Frequenzgenerator, Erwärmungsstation und Induktor. Die Komponenten

Frequenzgenerator und Erwärmungsstation sind zur Kühlung mit zwei Wasserschläuchen verbunden. Es kann eine maximale Aufheizgeschwindigkeit von 38 K/s bei einer 12,5g Probe beaufschlagt werden.

- „Systech Instruments Serie EC900 Oxygen Analyser“: Das Instrument kann Sauerstoffkonzentrationen messen, die von der atmosphärischen um 20,9 % abweichen. Dazu müssen alle Anschlüsse und Gasführungsrohre sehr sorgfältig ausgeführt sein, damit keine atmosphärische Luft ins System eintreten kann.
- „JumoLogoScreen“-Bildschirmschreiber: Ist für die papierlose Aufzeichnung von analogen und digitalen Prozessdaten verantwortlich. Die PC-Auswertungssoftware ermöglicht zudem eine graphische Aufbereitung der Prozessdaten.

Durch das Ab- und Aufwärtsbewegung durchläuft die Probe die Verfahrensschritte des Glühens und der Verzinkung. Der Versuchszyklus endet mit der Endabkühlung auf die Probertemperatur von 200 °C.

6 Inbetriebnahme

Im folgenden Kapitel sind die Einflussfaktoren des Schmelztauchsimulators auf das Benetzungsverhalten dargestellt.

In der ersten Phase der Inbetriebnahme erfolgte die Durchführung von Vorversuchsreihen, welche zum Ziel hatten, die allgemeine Systemdynamik darzulegen. Diese Erstversuche zeigten, dass mit den voreingestellten Systemparametern kein reproduzierbares Benetzungsverhalten erzielbar war.

Als Maßnahme folgten weitere Vorversuchsreihen, um die Einflussfaktoren der Anlage auf das Benetzungsverhalten zu identifizieren. Dabei ergaben sich folgende potenzielle Einflussparameter der Simulationsanlage auf das Benetzungsverhalten:

- Oberflächenvorbereitung
- Atmosphäre
- Glühtemperatur
- Glühzeit

6.1 Oberflächenvorbereitung

In Kapitel 4.1.1 ist bereits die grundlegende Oberflächenvorbereitung, welche bei der kontinuierlichen Bandverzinkungsanlage Anwendung findet, näher beschrieben. Die einzelnen Verfahrensschritte der Oberflächenvorbehandlung bei Wuppermann sind:

- Eine Heißwasser-Reinigung
- Spritzentfettung
- Mechanische Reinigung mittels rotierender Bürsten
- Elektrolytische Entfettung
- Spülung in demineralisiertem Wasser
- Dekapierung mit Salzsäure
- Spülung mit demineralisiertem Wasser und Trocknung

Darauf aufbauend erfolgte die Implementierung der nasschemischen Oberflächenvorbehandlung der Proben (siehe Vorbereitung der Proben 1) im Labormaßstab, um die Verfahrensschritte des Wuppermannprozesses an die Versuchsreihen anzupassen.

6.2 Glühatmosphäre

Die Glühatmosphäre der großtechnischen Anlage und die des Schmelztauchsimmers sind nicht vergleichbar. Im Betrieb herrscht eine Atmosphäre deren Zusammensetzung zwischen 70 und 5 % H_2 (Rest N_2) stark variiert, wohingegen im Versuchsaggregat Formiergas mit 95 % N_2 und 5% H_2 Anwendung findet. Diese Zusammensetzung ergibt sich aus Gründen der Arbeitssicherheit. Unter Kapitel 4.1.1.3 wurde die Glühgas-Metall-Reaktion bereits näher beschrieben.

6.3 Glühtemperatur und Glühzeit

Die Glühtemperatur und -zeit sind wichtige Einflussfaktoren auf das Benetzungsverhalten. Diese beiden Parameter orientieren sich in der Simulation stark an den vorgegebenen großtechnischen Prozessbedingungen. Bei einer Bandgeschwindigkeit von 30 m/min beträgt die Durchlaufzeit des Bandes im Induktionsofen 40 s.

7 Untersuchungen

Nach Identifikation der potenziellen Einflussfaktoren auf das Benetzungsverhalten und Herstellung der Betriebsbereitschaft der Simulationsanlage, erfolgte die Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise und der bei Wuppermann zur Verfügung stehenden angewendeten Untersuchungsmethoden. Dieses Kapitel beinhaltet daher die Übersicht der Versuchsserien sowie Probenvorbereitung, das verwendete Qualitätsschema und die Beschreibung der Versuchsdurchführung.

Aufgrund der Aufgabenstellung ergeben sich folgende Arbeitsschwerpunkte:

- Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Stahloberflächen durch verschiedene Zinkschmelzen.
- Nachweis der Funktion des Schmelztauchsimulators.
- Nachweis, dass der Schmelztauchsimulator den Wuppermann Prozess abbildet.

7.1 Untersuchungsmethoden

Folgende Untersuchungsmethoden wurden für die Abhandlung der Versuchsserien benötigt.

7.1.1 Analyse des Stahlwerkstoffs

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Stahls erfolgte mit Hilfe eines optischen Emissionsspektrometers (SpectroMaxx). Vor der Analyse ist die Zinkschicht von der Stahloberfläche durch Abbeizen zu entfernen.

7.1.2 Metallographie

Die verzinkten Proben wurden für die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop in Epoxidharz eingebettet, geschliffen, poliert und unter dem Lichtmikroskop (Olympus BX 60 M) hinsichtlich Benetzung untersucht.

7.1.3 REM/EDX-Untersuchung

Für die Aufnahmen an ausgewählten verzinkten Proben kam das Raster-Elektronenmikroskop (Jeol 6390) und energiedispersive Röntgenspektroskop (Oxford Inca x act) zum Einsatz.

7.1.4 Thermodynamische Berechnung

Für eine thermodynamische Gleichgewichtsberechnung wurde das Programm FactSage7.0 verwendet.

7.2 Übersicht der Versuchsserien

Aufgrund des großen Umfangs der Versuchsserien erfolgt in diesem Teil der Arbeit eine Beschreibung der besonders aussagekräftigen Testabläufe. Eine Übersicht von den ausgewerteten Versuchsserien ist aus Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Darstellung der ausgewerteten Versuchsserien

Nr.:	Untersuchung	Verzinkungsparameter
1	Einfluss der Oberflächen- vorbehandlung	Variation der Beizzeit (je 10s 20s 30s, 40s, 50s, 60 s , 70 s); Variation der Spülzeit in VE-Wasser (je 30s, 60s); zweifache Kaskadenspülung, Temperatur- erhöhung des VE-Wassers: 80 °C, HCl: 60 °C; alkalische Reinigung (je 5min, 9min, 15min) Oberflächenabtrag;
2	Einfluss auf das Benetzungs- verhalten von Stahl- oberflächen durch verschiedene Zinkschmelzen	Variation der verschiedenen Schmelzen in Abhängigkeit von der Glüh Temperatur (je 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C) und Glühzeit (je 1 min, 2 min)
3	Taupunktmessung	Glüh Atmosphäre
4	Einfluss der Voroxidation auf das Benetzungsverhalten von Stahloberflächen	Variation der verschiedenen Schmelzen in Abhängigkeit von der Voroxidationstemperatur (550 °C, 500 °C, 400 °C, 300 °C, 200 °C) und der Voroxidationszeit (15s, 40s, 60s, 90s, 2min)

7.3 Qualitätsschema

Die Bewertung des Benetzungsverhaltens erfolgte in Form eines Qualitätsschemas (siehe Abb. 7-1) durch optische Beurteilung des Verzinkungsbildes.

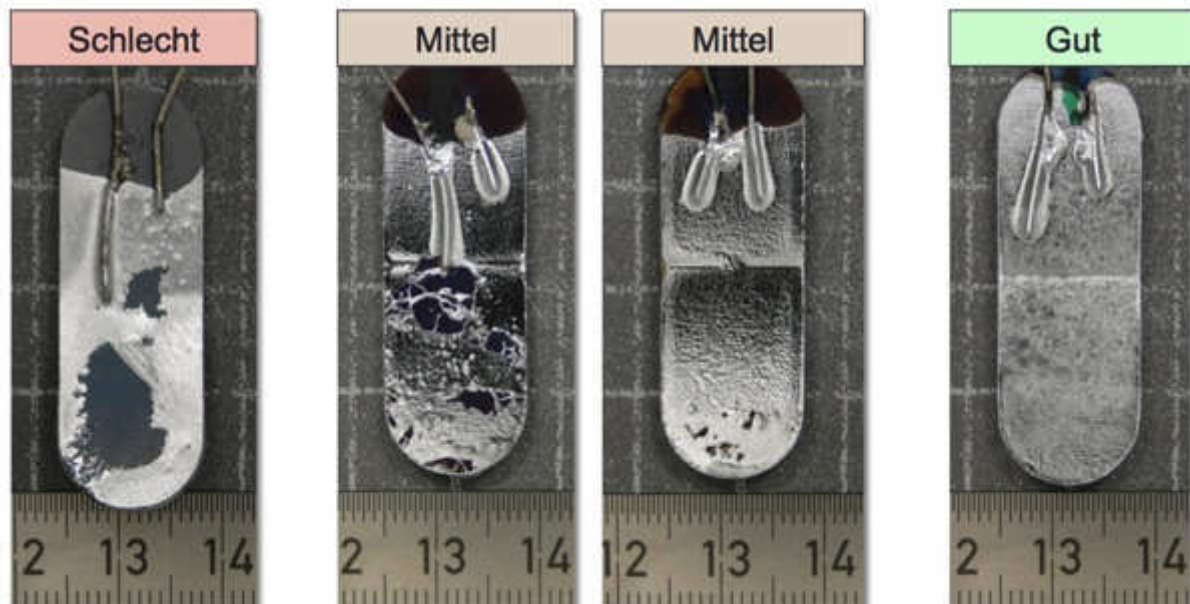


Abb. 7-1: Qualitätsschema für optische Bewertung des Verzinkungsbildes

7.4 Eingesetzte Zinkschmelzen

Bei der Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Stahloberflächen kommen vier unterschiedliche Zinkschmelzen (siehe Tabelle 3) zum Einsatz.

Tabelle 3: Darstellung der Zinkschmelzen-Sollwerte (Massen-%)

	Gehalt in %			
	Zink	Aluminium	Magnesium	
Schmelze 1	100	–	–	Labor
Schmelze 2	99,8	0,2	–	Labor
Schmelze 3	99,8	0,2	–	aus dem Betrieb
Schmelze 4	96	2	2	aus dem Betrieb

Die Laborschmelzen (1 und 2) entstanden über das Aufheizen von Zn- und Zn-Al-Drähten. Dabei lag das Augenmerk primär auf der Herstellung von möglichst verunreinigungsfreien Testbädern, um die potenzielle Beeinträchtigung durch intermetallische Verbindungen und Fremdoxide zu minimieren. Jene Schmelzproben, die direkt aus der Prozesskette von

Wuppermann (3 und 4) stammen, dienen vor allem zur Abbildung möglichst praxisnaher Ergebnisse.

Bei Schmelze 1 handelt es sich um reines Zink, das in dieser Form in der großtechnischen Praxis keine Anwendung findet. Schmelze 2, eine Labor-Zn-Al-Schmelze, soll als Referenz für Schmelze 3, der Zn-Al-Schmelze aus dem Betrieb, dienen. Schmelze 3 und 4 sind legierte Schmelzen mit Praxistauglichkeit.

7.5 Probenvorbereitung

Generell kamen zwei verschiedene niedriglegierte Stähle zur Anwendung, welche sich in ihrer Analyse nur minimal unterscheiden. Die genaue Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ist unter 8.1 angeführt. Für die Versuchsserie Nr.1 kamen Stahlproben zum Einsatz die, wie unter 7.5.1 beschrieben, eine praxisnahe Vorbehandlung erfuhren. Für die weiteren Versuchsserien fanden zuvor verzinkte Proben Anwendung. Diese machten die unter 7.5.2 beschriebene Abbeizung der ursprünglichen Deckschicht notwendig.

7.5.1 Vorbereitung der Proben 1

Bei den Probekörpern handelt es sich um abgerundete Stahlblättchen mit Abmessungen von ca. 15mm x 40mm x 2mm. Das durchschnittliche Gewicht der Stahlproben beträgt dabei rund 16,2 g. Sie befanden sich im stark korrodierten Zustand und erfuhren im Zuge der Vorbehandlung eine gründliche Oberflächenreinigung. Im oberen Bereich der Proben erfolgte die Anbringung eines Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelement. Die Vorbehandlung umfasste folgende Verfahrensschritte:

- Grobes Abbeizen
- Spülen mit demineralisiertem Wasser
- Alkalische Reinigung mittels Ultraschall (2% Gardoclean)
- Spülen mit demineralisiertem Wasser
- Aktivierung der Oberfläche mit HCl-Dekapierung
- Spülen mit demineralisiertem Wasser
- Trocknung der Probe mit Luft
- Nach der Oberflächenvorbereitung erfolgte die Anbringung der Probe an der Fahrstange des Schmelztauchsimmers.

7.5.2 Vorbereitung der Proben 2

Die Proben entsprechen verzinkten Stahlblättchen in abgerundeter Form, mit den Abmessungen von ca. 22 mm x 35 mm x 2mm. Sie stammen aus dem Betrieb und sind

aus den Bändern ausgestanzt. Im oberen Bereich der verzinkten Proben wurde ein Nickel-Chrom/Nickel-Thermoelement angeschweißt und danach einer Oberflächenbehandlung unterzogen. Diese erfolgte im Labor und beinhaltete das Entzinken der Proben mittels Salzsäure sowie anschließendem Spülen in demineralisiertem Wasser. Die besten Benetzungseigenschaften ergaben sich bei einer Beizezeit von 1 min in 32% Salzsäure und gelten somit als nötige Beizezeit für das Entzinken der Proben für den Schmelztauchsimulator. Durch das Zusammenschließen der Thermoelemente ist die Probe an der Tauchvorrichtung des Simulators befestigt.

7.6 Versuchsdurchführung

Im folgenden Kapitel wird die Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung beschrieben. Die festgelegten Parameter in den gesamten Versuchsreihen zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Stahloberflächen durch verschiedene Zinkschmelzen (siehe 7.4) sind:

- Sauerstoff unter 20 ppm
- Tauchzeit zwischen 4-8 Sekunden
- Zinkbadtemperatur 460-480 °C
- Probe aus niedriglegiertem Stahl

Der erste Schritt in der Arbeitsfolge beinhaltet das Anschmelzen der entsprechenden Zinklegierung. Dies erfolgt über eine im Kessel integrierte Widerstandserwärmung. Parallel dazu ist auch der Kühlring des Aufschmelztiegels, der kontinuierlich mit Wasser durchflutet wird, an die Wasserversorgung anzuschließen. Das Aufschmelzen des Zinkbads benötigt ca. 30 min. Vor Beginn des Aufheizzyklus sind die Gaszufuhr sicherzustellen und die Induktionswärmanlage, der Prozessregler, der Bildschirmschreiber sowie der „Oxygen Analyser“ an den Stromkreis anzuschließen. Desweiteren muss auch die Wasserkühlung der Induktionsanlage an den Wasserkreislauf installiert werden.

Der Versuch beginnt mit dem Spülen der Anlage. Es erfolgt die Einbringung des Formiergases in den Probenbereich unter der Glasglocke des Simulators, währenddessen misst der „Oxygen Analyser“ die Sauerstoffkonzentration. Ist die Sauerstoffkonzentration unter 20 ppm (Erfahrungswert), kann der Glühzyklus starten. Es muss sicher gestellt sein, dass sich das Prüfmaterial genau in der Mitte der Glühspule befindet, um eine richtige Probendurchwärmung zu gewährleisten. Im Wärmezyklus wird das Material nach voreingestellten Parametern geglüht. Über den Prozessregler erfolgt die Variation der Behandlungstemperatur und Glühzeit der Versuche. Nach der

Wärmebehandlung kann der Tauchvorgang und die damit verbundene Verzinkung der Probe beginnen.

Der Festkörper ist an einer Tauchvorrichtung befestigt, deren Bedienung manuell erfolgt. Der nächste Schritt ist die Beförderung des Prüfkörpers knapp über die Zinkbadoberfläche, um in Folge dessen den Verzinkungsvorgang zu starten. Die Tauchzeit ist mit 4-8 Sekunden festgelegt.

8 Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel behandelt die gesamte Inbetriebnahme des Schmelztauchsimmers und desweiteren die Phase des Probebetriebs. Während dieser erfolgte systematisch die experimentelle Überprüfung der Einflussparameter sowie die Optimierungen und Einstellungen der Anlage. Danach ist die Abschlussphase dargestellt, welche die Auswertung der Messergebnisse und Festlegung der Betriebsparameter beinhaltet.

8.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Bei den eingesetzten Proben handelt es sich um niedriglegierten Stahl. Die chemische Zusammensetzung für Proben 1 und 2 ist in Tabelle 4 aufgeführt. Die Bestimmung der Werte erfolgte mit Hilfe eines optischen Emissions-Spektrometers.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Stahls

Element	Probe 1	Probe 2
Mangan [%]	0,42	0,37
Kohlenstoff [%]	0,09	0,05
Phosphor [%]	0,01	0,01
Silizium [%]	0,01	<0,01
Schwefel [%]	0,01	0,01
Kupfer [%]	0,02	0,02
Aluminium [%]	0,03	0,04
Chrom [%]	0,01	0,03
Nickel [%]	0,02	0,04
Blei [%]	0,01	<0,01
Zinn [%]	0,01	0,02
Arsen [%]	<0,01	0,01
Zirconium [%]	<0,01	0,01

Die angeführten Gehalte in Massen-% sind das Ergebnis zweimaliger Messungen. Die Massenprozentante von Mo, Co, Ti, Nb, V, W, B, Zn, Bi, Ca, Ce, Zr und La liegen unterhalb der Auflösungsgrenze des Spektrometers.

Mangan findet als Legierungselement im Stahl vor allem aufgrund seiner Eigenschaft zur Festigkeitssteigerung Anwendung. Es bildet mit Eisen einen Substitutionsmischkristall und

MnS. Bei nur geringem Zulegieren von Mn zur Stahlschmelze erfolgt die Bindung von Sauerstoff und Schwefel. [10,32]

8.2 Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf das Benetzungsverhalten

Voraussetzung für die Herstellung qualitätsgerechter Zinküberzüge ist eine metallisch blanke Werkstoffoberfläche. Aus diesem Grund ist eine Oberflächenbehandlung zur Entfernung von Oxiden notwendig. In Versuchsserie Nr.1 erfolgt die Analyse der Vorbehandlung auf das Benetzungsverhalten von Stahloberflächen. Die Proben befanden sich vor der Vorbereitung in einem stark korrodierten Zustand. Die Oberflächenpräparation und die dabei durchgeführten Verfahrensschritte sind unter 7.5.1 beschrieben. Beim Abtrag der Oxidschichten während dem Beizen ist ein Angriff des Eisens möglich, was zu Entwicklung atomaren Wasserstoffs führen kann und in Folge Versprödung verursacht. Zunächst erfolgte die Untersuchung des Einflusses der Beizezeit, dabei kam es zur Variation der Zeiten von 10-70 Sekunden. Nach der Vorbehandlung lief die Verzinkung, wie unter Kapitel 7.6 Versuchsdurchführung beschrieben, ab. Für die Versuchsserien wurde Schmelze 3 eingesetzt, das kommerzielle Zn-Al-Bad aus dem Betrieb.

Bei Versuchsserie Nr.1 kam es zu keiner fehlerfreien Benetzung der Stahloberfläche. Die besten Benetzungseigenschaften der Proben zeigten sich bei:

- 70s Beizen mit 32% HCl
- Spülen in VE-Wasser
- 9 min alkalische Reinigung
- Spülen in demineralisiertem Wasser
- 70s Dekapierung
- Spülen in demineralisiertem Wasser
- Trocknen

Die vorhandenen Benetzungsstörungen zeigten sich besonders im unteren Bereich der Proben. Weiterführende Versuchsreihen ergaben, dass die folgenden Vorbehandlungen keinen Einfluss auf die Benetzungseigenschaften haben:

- Variabler Spülzeit und zweifache Kaskadenspülung
- Temperaturerhöhungen des demineralisierten Spülwassers und
- Mechanischer Oberflächenbehandlung.

Nachfolgende EDX-Untersuchung der gebeizten Probenoberfläche sollte zeigen, ob mögliche Verunreinigungen auf der Oberfläche des Stahls vorliegen, welche Benetzungsstörungen verursachen können.

8.2.1 EDX-Untersuchung der gebeizten Probenoberfläche

Im Anschluss an der weiter oben beschriebenen optimalen Probenvorbereitung erfolgte eine EDX-Untersuchung der Stahloberfläche.

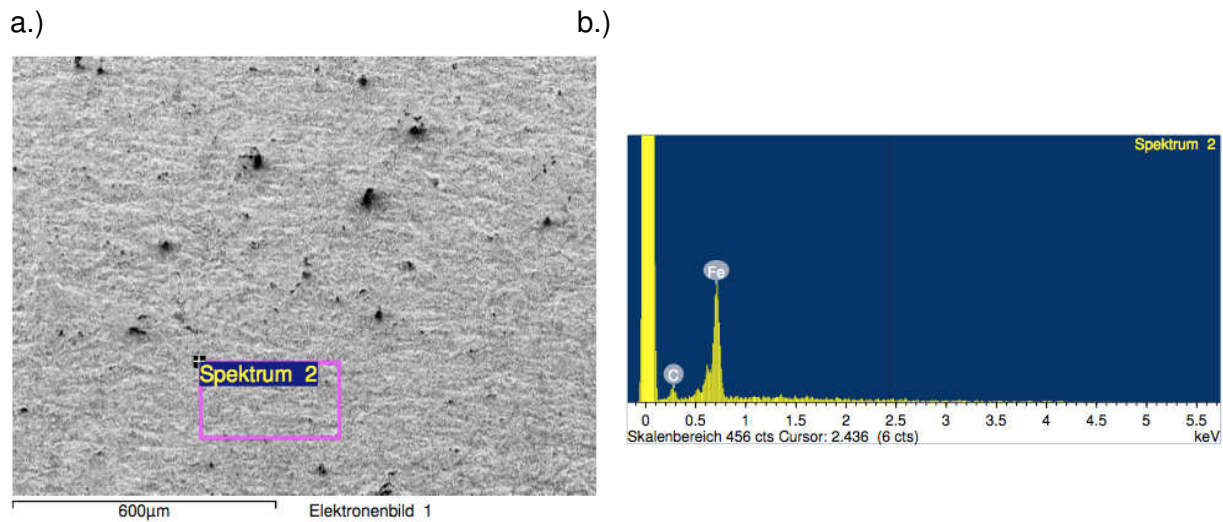


Abb. 8-1: EDX-Untersuchung einer gebeizten Probe a.) REM-Aufnahme der Probenoberfläche;
b.) Spektrum, EDX-Untersuchung

Abb. 8-1 a und b zeigt das Resultat der EDX-Untersuchung einer gebeizten Stahloberfläche. Dabei ergab die Detektion ausschließlich Eisen und Kohlenstoff, jedoch keine Verunreinigungen, die zu Benetzungsfehlern führen könnten. Die Messergebnisse lassen den Schluss zu, dass eine benetzungsfähige Oberfläche vorliegt.

8.2.2 Untersuchung der Beize

Im großtechnischen Prozess der Firma Wuppermann kommt im Stahlbeizprozess verdünnte Salzsäure zum Einsatz. Badtemperatur und -zusammensetzung sind wichtige Prozessparameter und müssen regelmäßig kontrolliert werden. Die Analyse der Badinhaltsstoffe erfolgt in einem analytischen Labor. Die Menge an freier Säure und die Eisenkonzentration nehmen auf den Beizprozess Einfluss, weswegen diese Werte einer regelmäßigen Analyse bedürfen. Die freie Säure ist das zum Beizen noch zur Verfügung stehende Reagenz. Sie reagiert im Beizbad mit den Metallen zu Metallchloriden. Ihre Konzentration ist mittels potentiometrischer Titration mit einer NaOH-Lösung zu bestimmen. Während dem Beizvorgang nimmt die Konzentration ab. Diese Reduktion wird durch

Zufuhr von konzentrierter Säure entgegengewirkt. Eine weitere wichtige Kenngröße, für die Oxidationskraft, ist der Eisengehalt im Beizbad. Bei zu hohem oder zu niedrigem Fe-Gehalt verliert die Beize ihre Wirkung. Der Fe-Anteil wird durch Titration (mit Cer) bestimmt. [33]

Da Verunreinigungen der Oberfläche als Ursache für Benetzungsstörungen ausgeschlossen werden können (siehe EDX-Analyse der gebeizten Probenoberfläche), erfolgte die Untersuchung des Beizbades.

8.2.2.1 Analyse des Beizbades

Es erfolgte eine Messung des freien Säure- und Eisengehalts nach 5 bzw. 10 Proben, bei einer Beizdauer von 70 s in 32 % Salzsäure.

Der freie Säuregehalt der reinen 32% Salzsäure beträgt 329g/l, nach fünf Proben stellte sich ein freie Säure von 325g/l und Eisengehalt von 8 g/l ein. Nach zehn Proben liegt die freie Säure bei 328g/l, wohingegen der Eisenanteil bei 8g/l unverändert blieb. Durch die hochkonzentrierte 32% Salzsäure ist der freie Säureanteil mit dem großtechnischen Prozess nicht zu vergleichen. Dortsollen der freie Säuregehalt zwischen 80-90 g/l und der Eisenwert zwischen 10-60g/l liegen. Jedoch kann durch die Untersuchung der Beize davon ausgegangen werden, dass nach zehn Proben keine bedenkliche Kontamination des Beizbades vorliegt. In den anschließenden Versuchsdurchgängen erfolgte nach jeweils zehn Proben eine Erneuerung des Beizbades. [33]

Trotz aufwändiger Reinigung der Stahloberfläche, konnte kein fehlerfrei verzinkter Stahl hergestellt werden. Sowohl Fehler während der Probenvorbehandlung sowie Kontamination des Beizbades sind als Ursachen für Benetzungsfehler auszuschließen.

Somit ist festzustellen, dass die Oberflächenvorbehandlung in diesen Versuchsplänen keinen Einfluss auf das Benetzungsverhalten hat.

8.3 Benetzungsverhalten von Stahloberflächen durch verschiedene Zinkschmelzen

Bei Versuchsserie Nr.2 erfolgte die Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Stahloberflächen durch vier verschiedene Zinkschmelzen. Die Testprozedur erfolgte wie unter Kapitel 7.6 beschrieben. Da bei den vorhergehenden Versuchsreihen keine reproduzierbaren Ergebnisse in Hinblick auf die Benetzung erzielt wurden, kamen andere Prüflinge für die weiteren Untersuchungen zum Einsatz. Bei den eingesetzten Testexemplaren handelt es sich um die unter 7.5.2 beschriebene Proben. Da diese im Vorfeld verzinkt waren, ist davon auszugehen, dass sie generell erneut verzinkbar sind.

Tabelle 5: Ergebnisdarstellung der Benetzung bei Sauerstoff unter 20ppm, Tauchzeit zwischen 4-8 s, Zinkbadtemperatur 460-480 °C in Abhängigkeit der Glühtemperatur und Glühzeit.

Glühzeit[min]	Bewertung der Benetzung bei gegebener Glühtemperatur [°C]			
	400	450	500	550
Versuchsreihe 1 – Schmelze 1: Reine Zn-Schmelze, selbstangesetzt				
1	gut	gut	gut	gut
2	gut	gut	gut	sehr gut
Versuchsreihe 2 – Schmelze 2: ZnAl-Schmelze, selbstangesetzt				
1	mittel-gut	mittel-gut	mittel-gut	mittel-gut
2	mittel-gut	mittel-gut	mittel-gut	mittel-gut
Versuchsreihe 3 – Schmelze 3: Zn-Al-Schmelze, aus dem Betrieb				
1	schlecht-mittel	schlecht-mittel	schlecht-mittel	schlecht-mittel
2	schlecht-mittel	schlecht-mittel	schlecht-mittel	schlecht-mittel
Versuchsreihe 4 – Schmelze 4: Zn-Al-Mg, aus dem Betrieb				
1	sehr schlecht	sehr schlecht	sehr schlecht	sehr schlecht
2	sehr schlecht	sehr schlecht	sehr schlecht	sehr schlecht

Die Bewertung des Benetzungsbildes der Proben erfolgte qualitativ durch optische Begutachtung (Qualitätsschema siehe 7.3). Zusammenfassend stellte sich bei Versuchsreihe 1 mit der reinen Zinkschmelze ein gutes bis sehr gutes Benetzungsverhalten ein. Unterschiede im Benetzungsergebnis zeigten sich jedoch bei den Versuchsreihen 2-4, dabei variierte das Benetzungsverhalten zwischen mittel und sehr schlecht. Bei Versuchsreihe 2 und 3 ergaben sich kleinere Bereiche gestörter Benetzung. Die Versuche mit Schmelze 4, der ZnAlMg-Legierung aus dem Betrieb, zeigten sogar teilweise vollständiges Ausbleiben jeglicher Zinkhaftung.

Beim Tauchvorgang in die praxisbewehrten Legierungen kam es durch die Oxidhaut auf der Badoberfläche zu signifikanten Benetzungsstörungen. Die Krätze legte sich dabei direkt auf der Materialgrenzschicht an und verhindert den direkten Kontakt zur Flüssigphase. Zudem sind viele Unebenheiten auf der Zinkschicht sichtbar. Als Folge konnte bei den Versuchsreihen 3-4 kein reproduzierbares Ergebnis erzielt werden.

Abb. 8-2 zeigt fünf mit Reinzink behandelte Proben. Ihre Oberflächen weisen keine sichtbaren Erhebungen auf. Lediglich an ein paar Stellen sind Teile der, auf dem Schmelzbad aufschwimmenden, Oxidhaut in die Zinkschicht eingebettet. Diese führen aber zu keinen groben Benetzungsstörungen. Auffällig ist das mattgraue Aussehen des

Zinküberzuges, welches auf bis zur Oberfläche reichende Legierungsschichten, sogenannte Hartzinkschichten, hindeuten.

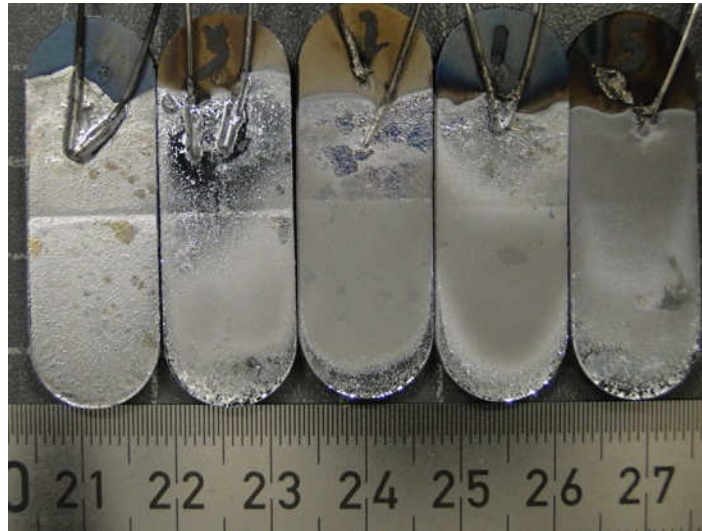


Abb. 8-2: Ergebnisbeispiele der Benetzung bei Versuchsreihe 1 mit reiner Zinkschmelze

Zusammenfassend ist festzustellen, dass sich eine störungsfreie reproduzierbare Benetzung der Proben (Abb. 8-2) nur mit der reinen Zinkschmelze bei einer Glühzeit von 2 min bei 550 °C einstellt. Jedoch bilden sich dabei spröde Eisen-Zink-Verbindungen an der Grenzfläche, die bei einer großtechnischen Verzinkung unerwünscht sind.

Bei den Versuchen mit den restlichen, legierten Schmelzen kam es zu keiner fehlerfreien Benetzung des Stahls. Deshalb erfolgte die Festlegung des Parameterfeldes für weitere Versuche auf eine Glühbehandlung von 2 min bei 550 °C.

Die Benetzung hängt von der Oberflächenenergie des Stahls und der Schmelze ab. Grundsätzlich muss jene des Bandes größer sein als die der Schmelze, damit eine Benetzung zustande kommt. Demzufolge ist es möglich, dass die Oberflächenenergie des Stahls für die Benetzung mit reiner Zinkschmelze günstig ist. Das heißt, die Oberflächenspannung der reinen Zinkschmelze ermöglicht eine fehlerfreie Benetzung der Probe. Jedoch kommt es bei legierten Schmelzen zu Benetzungsstörungen. Durch die Legierungselemente ändert sich die Oberflächenspannung und der Kontakt zwischen Zink und Schmelze unterliegt Veränderungen. Die Ergebnisse der Versuchsserien zeigen deutlich, dass mit einer Zunahme von Legierungselementen in der Zinkschmelze die Benetzbarkeit abnimmt.

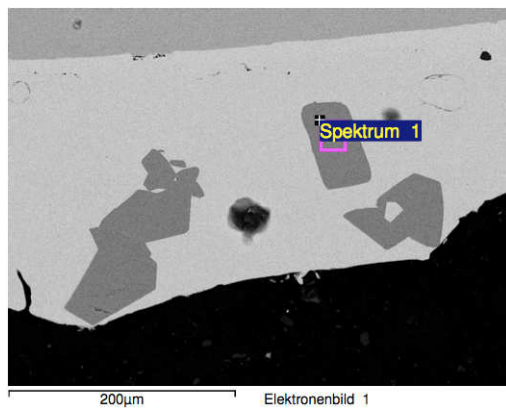
Die Grenzflächenspannung einer metallischen Schmelze ist temperaturabhängig. Der Oberflächenspannungskoeffizient von reinen metallischen Schmelzen ist dabei negativ. Das bedeutet, dass die Oberflächenspannung mit zunehmender Temperatur sinkt. Der

Oberflächenspannungskoeffizient kann jedoch durch Zulegieren von Elementen in den positiven Bereich wandern, dann nimmt bei steigender Temperatur die Oberflächenspannung der Schmelze zu.[34]

Auf den verzinkten Stahlproben traten gelegentlich Erhebungen, sogenannte Pickel auf. Diese sind hauptsächlich bei Versuchsreihen mit betriebseigenen Schmelzen zu erkennen. Bei der Untersuchung der Fehlstellenerfolge sowohl die Fertigung von Schliffen durch die Erhebungen, als auch durch die feste Zinkschmelze. Die EDX-Untersuchungen ergänzen die Analyse der Benetzungsstörungen.

Bei den in Abb. 8-3 gezeigten Ergebnisbildern handelte es sich unter a.) um eine mit Zn-Al-Schmelze verzinkte Probe und unter b.) um ein Schliffbild durch die Zn-Al-Schmelze. Unter den REM-Aufnahmen sind die jeweiligen Spektren zu sehen. Es zeigten sich feste Partikel sowohl im Zinküberzug als auch in der erstarrten Schmelze. Aufgrund der Spektren der EDX-Analyse, die Peaks bei Zn, Al und Fe zeigen, lässt sich auf Fe-Al- oder Fe-Zn-Al-Verbindungen schließen. Diese entstehen bei intermetallischen Reaktionen im Bad. Bei den festen Partikeln auf der Probenoberfläche handelt es sich vermutlich um Teilchen, die aufgrund ihrer geringen Dichte auf dem Zinkbad aufschwimmen. Beim Herausziehen der Festkörper aus dem Zinkbad können sich diese an der Oberfläche festsetzen. Erst ab einer gewissen Größe der Fremdphasen ergeben sich Aufwölbungen.

a.)



b.)

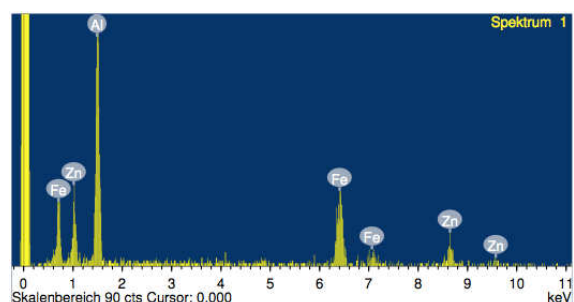
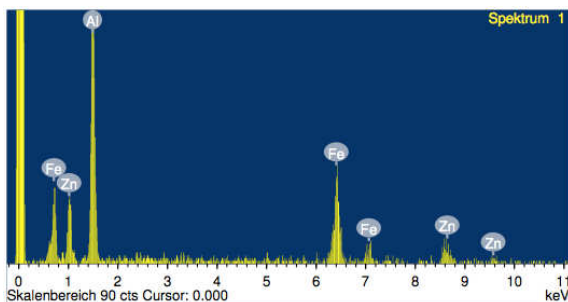
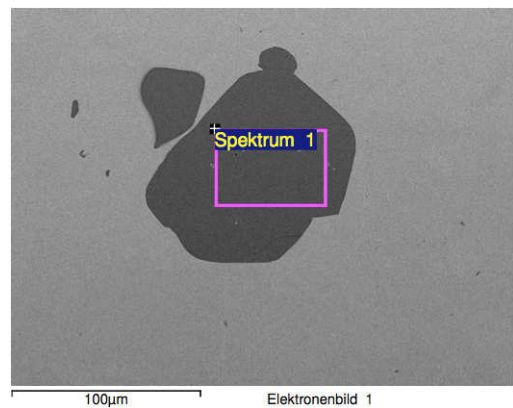


Abb. 8-3: Ergebnisbilder der EDX-Untersuchung: a.) Zn-Al-Schmelze (aus dem Betrieb) und einer mit
b.) Zn-Al-Schmelze verzinkten Probe

Die Kontaminationen an der Probenoberfläche entstehen dadurch, dass im Gegensatz zur großtechnischen Anlage, bei der das Bad durch das kontinuierliche Eintauchen des Stahlbands ständig in Bewegung ist, im Schmelztauchsimulator solche Dynamik nicht vorherrscht. Eine erhebliche Optimierung der Versuchsreihe fand jedoch durch das Anbringen einer Abziehvorrichtung statt. Dadurch ist es möglich, kurz vor dem eigentlichen Schmelztauchversuch die oxidhaltige Krätze von der Badoberfläche zu entfernen. Pickel auf der Oberfläche können jedoch auch andere Ursachen haben. Nicht nur feste Bestandteile im Zinkbad, wie etwa abgelagertes Hartzink oder nicht aufgeschmolzene Aluminiumteilchen, sondern auch durch Oberflächenfehler des Blechs oder mechanische Verletzung der Oberfläche können Erhebungen bewirken. All dies kann folglich zu einer Verminderung der Oberflächenqualität führen. [35]

Die Versuchsreihen zu Oberflächenvorbehandlung zeigten, dass sich auf der Stahloberfläche keine Verunreinigungen befinden. Demzufolge gilt die Annahme, dass eine benetzungsfähige Oberfläche vorliegt. Die dennoch auftretenden Benetzungsstörungen können zum Beispiel selektiv gebildete Oxide sein. Deswegen ist es angebracht, dass Oxidationspotenzial in der Ofenatmosphäre zu untersuchen. Die Kontrolle dessen kann über den Wasserpartialdruck bzw. die Feuchte erfolgen. Die Feuchte eines Gasgemischs findet Beschreibung über den Taupunkt.

8.4 Taupunktmessung

Aufgrund des großen Einflusses des Taupunkts auf die selektive Oxidation und somit auf die Benetzung von Stahl erfolgte eine Taupunktmessung. Diese ergab einen Taupunkt von -50 °C während der Verzinkung der Stahlproben im Schmelztauchsimulator, was eine optimale Glühatmosfera kennzeichnet. Dennoch zeigen die Proben Benetzungsstörungen. Eine mögliche Erklärung dafür liefert eine Arbeit von Blumenau [36], die sich mit der Voroxidation von hochlegierten Stählen beschäftigt. Blumenau postuliert, dass bei jedem Mangan legierten Stahl, ob niedrig oder hochlegiert und unabhängig vom Taupunkt, es zu einer Oxidation des Mangans kommt. Weiters zeigt er, dass bei niedrig legiertem Stahl kleinere Oxidinseln auftreten.

8.5 Einfluss der Voroxidation auf das Benetzungsverhalten

Aufgrund des in der Literatur beschriebenen Verfahrens der Voroxidation für hochlegierte Stähle, erfolgte bei Versuchsserie 3 vor der reduzierenden Glühbehandlung eine Voroxidation, um gezielt eine Bildung von Eisenoxiden herbeizuführen. Dieser Vorgang lief bei unverschlossenem Simulatorgehäuse, also bei Sauerstoffaktivität in der

Versuchseinheit, ab. Die durch die Voroxidation gebildete Eisenoxidschicht verhindert eine Oxidation der Legierungselemente. Diese FeO-Grenzschicht wird bei der darauffolgenden Glühbehandlung in reduzierender Atmosphäre wieder zu Eisen reduziert. Das Fe auf der Stahloberfläche führt dadurch zu einer verbesserten reaktiven Benetzung. [37]

Ergänzend erfolgte die Betrachtung des Benetzungsverhaltens durch Schmelze 2, 3 und 4. Mit diesen Bädern war keine störungsfreie Benetzung in Versuchsserie 2 möglich. Bei den durchgeführten Versuchsreihen erfolgte die Charakterisierung der Prozessparameter bei der Voroxidation, wobei die Oxidationszeit und Temperatur variierten (siehe Versuchsübersicht). Die reduzierende Glühbehandlung fand bereits in Versuchsserie 2 eine Festlegung auf eine Temperatur von 550 °C und eine Dauer von 2 min.

Zunächst wurde bei 550 °C mit Schmelze 2 die Oxidationszeit zwischen 15s und 2min variiert. Bei einer Oxidationszeit von 2 min bei 550 °C und anschließender Reduktion zeigte sich eine signifikante Verbesserung der Benetzungseigenschaften. Im Vergleich zu den Versuchen ohne Voroxidation kam es durch diese zu reproduzierbar fehlerfrei, verzinkten Stahloberflächen. Analog ergaben die Versuche mit Voroxidation bei Benetzung mit Schmelze 3 und 4 ebenfalls reproduzierbare Ergebnisse. Bei kürzerer Oxidationszeit (z.B. 60s) und niedrigeren Temperaturen traten unbenetzte Stellen auf, somit ist keine fehlerfreie Benetzung unter diesen Bedingungen möglich.

Es ist festzustellen, dass für eine störungsfreie reproduzierbare Benetzung der Proben durch Schmelze 2, 3 und 4 eine Voroxidation bei 550 °C für 2 min unbedingt nötig ist, damit die richtige Stärke der Eisenoxidschicht entsteht. Niedrigere Temperatur oder kürzere Zeiten der Voroxidation reichen nicht aus, um die Probe ohne Benetzungsfehler zu verzinken. In Abb. 8-4 sind die Ergebnisse der Benetzungsuntersuchung zu sehen. Das unter a.) gezeigte Bild ist eine reproduzierbare Benetzung durch die selbstangesetzte Zn-Al-Schmelze und in jenem unter b.) sind die Ergebnisse durch die Zn-Al-Schmelze aus dem Betrieb zu sehen.

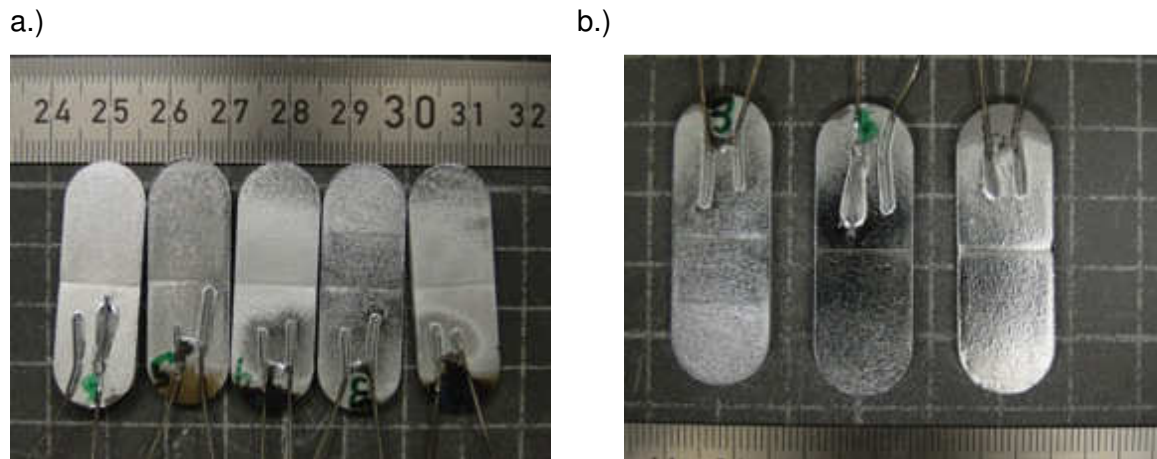


Abb. 8-4: Ergebnisbeispiel der Benetzung: Versuchsserie 2, a.) Zn-Al-Schmelze, synthetisch; b.) Zn-Al-Schmelze, aus dem Betrieb;

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass eine Benetzung der Stahloberfläche durch legierte Zinkschmelzen nur dann störungsfrei funktioniert, wenn eine Voroxidation den Prozess vervollständigt. Dies wiederum deutet darauf hin, dass sich auf der Oberfläche Oxide befinden, die nicht durch flüssiges Zink benetzbar sind.

Blumenau [37] beschreibt die Verbesserung der reaktiven Benetzung durch eine Voroxidation. In Abb. 8-5 ist die schematische Darstellung dieses Vorgangs näher beschrieben. Abb. 8-5(a) zeigt, dass die Oberfläche der Stähle bereits durch Walz- und Glühprozesse mit Oxiden bedeckt ist. Im Falle eines hochmanganlegierten Stahls erfolgt durch die Voroxidation die Ausbildung einer (Mn,Fe)O-Schicht (siehe b). Aufgrund des hohen Oxidationspotenzials der O_2-N_2 -Atmosphäre während der Behandlung kommt es zur internen Oxidation von Silizium. Beim reduzierenden Glühen erfolgt die Transformation der (Mn, Fe) O-Schicht zu $MnO \cdot Fe$ (siehe c). Danach erfolgt die reaktive Benetzung von Fe und Fe_2Al_5 -Bildung während des Verzinkens (siehe d). [35]

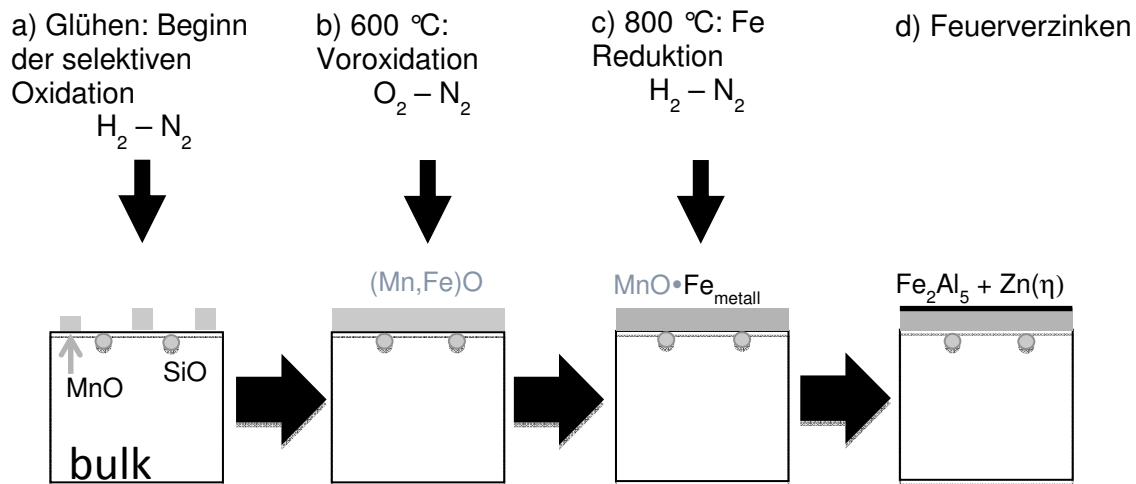


Abb. 8-5: Schematische Darstellung der reaktiven Benetzung einer MnO - Fe -Schicht [36]

Dieses Modell scheint im Hinblick auf die Untersuchungsergebnisse als bestätigt, da durch Voroxidation eine signifikante Verbesserung der reaktiven Benetzung erfolgte.

8.6 Festlegung der Betriebsparameter des Schmelztauchsimulators

Aufgrund der reproduzierbaren Benetzungsergebnisse durch eine Voroxidation, ist es möglich, eine Oxidation-Reduktion-Behandlung des Stahls als nötiger Verzinkungsparameter für eine fehlerfreie Benetzung mit dem Schmelztauchsimulator festzulegen.

8.6.1 Oxidation

Für eine störungsfreie reproduzierbare Benetzung der Stahlproben durch Schmelze 2, 3 und 4 ist eine Voroxidation bei 550 °C für 2 min unabdingbar. In Abb. 8-8 ist eine REM-Aufnahme der nötigen Oxidschicht für eine fehlerfreie Verzinkung zu sehen. Die Oxidschichtdicke beträgt zwischen 1 μm und 2 μm . Diese entstand durch eine 2 min lange Glühbehandlung unter Sauerstoffaktivität bei 550 °C.

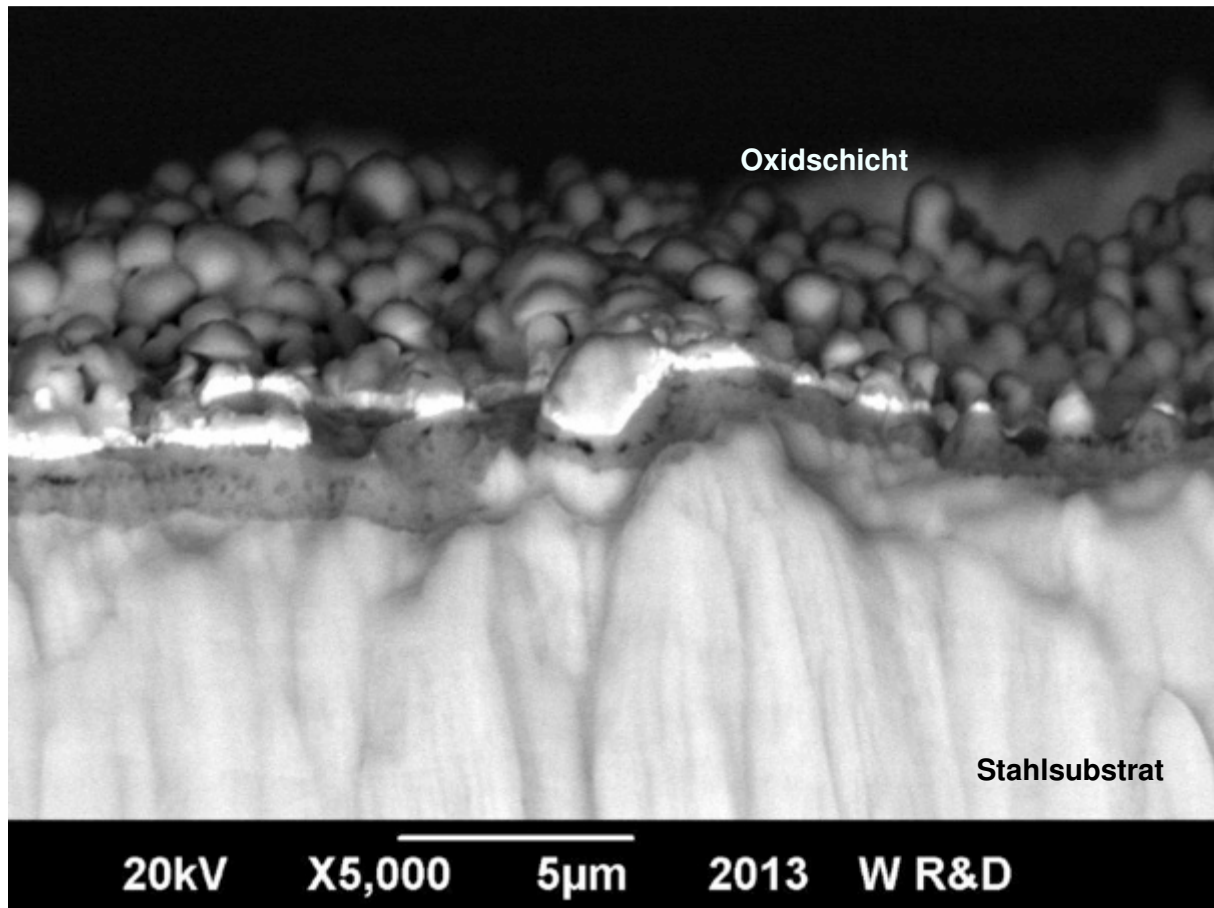


Abb. 8-6: REM-Aufnahme der Oxidschicht nach der Glühbehandlung von 2 min bei 550 °C

8.6.2 Reduktion

Abb. 8-9 zeigt eine REM-Aufnahme der verzinkten Stahloberfläche. Die Reduktion erfolgte unter reduzierender Atmosphäre über 2 min bei 550 °C. Diese fehlerfrei benetzte Stahloberfläche entstand durch die Oxidation-Reduktion-Glühbehandlung. Die durchschnittliche Zinkauflage beträgt dabei ungefähr 9 µm.

Der Nachweis über die Funktion des Schmelztauchsimulators ist durch Festlegung der Oxidation-Reduktion-Behandlung der Proben für eine fehlerfreie Benetzung erbracht.

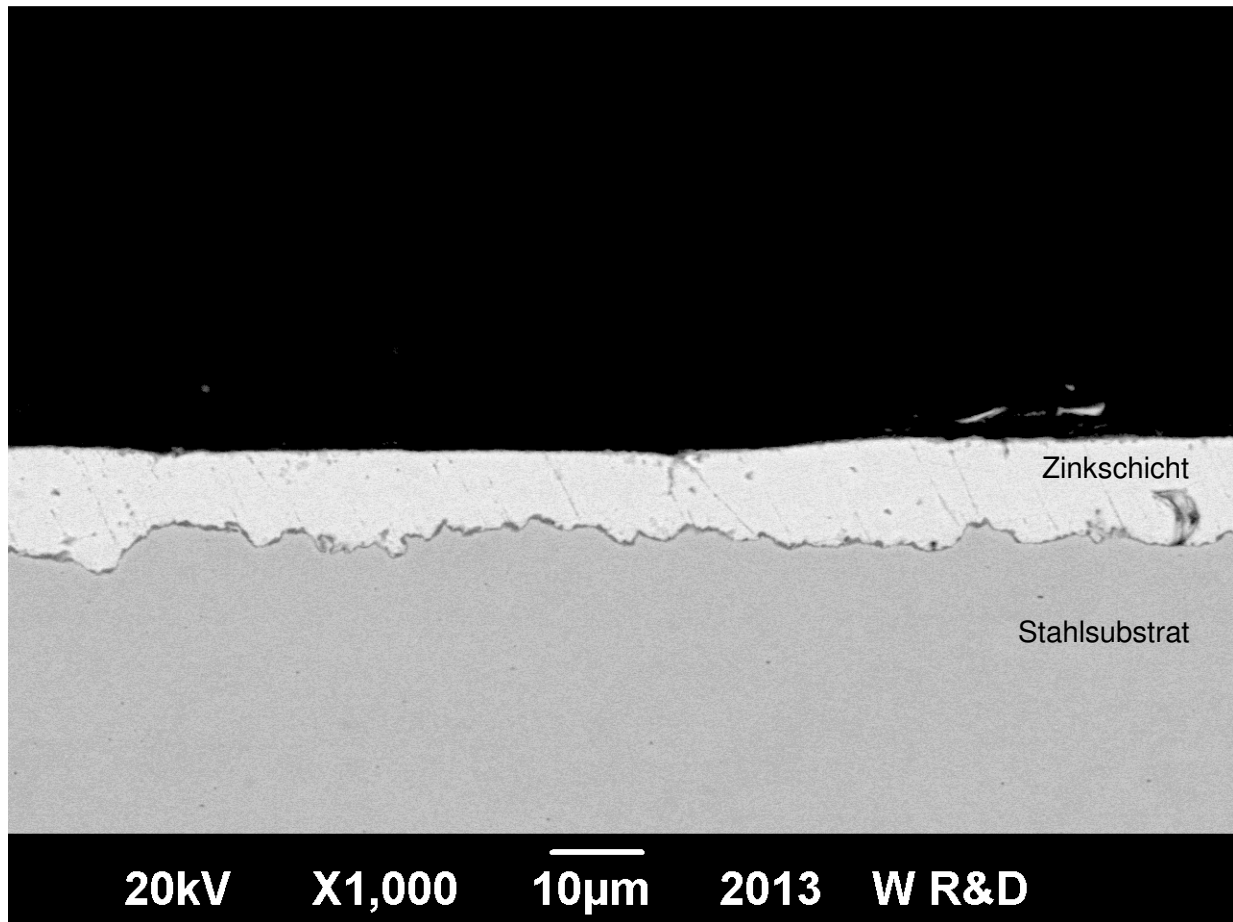


Abb. 8-7: REM-Aufnahme einer verzinkten Stahloberfläche nach durchgeführter Oxidation-Reduktion-Glühbehandlung

8.7 Thermodynamische Betrachtung

Zur Validierung der Ergebnisse erfolgte eine thermodynamische Modellierung des Glühprozesses der Versuchsserie 2 mittels FactSage 7.0. Mit Hilfe des Programms fand auf Basis der realen Daten eine thermodynamische Gleichgewichtsberechnung statt. Die Ausgangslage stellte eine Probe mit einem Gewicht von 100 g, der Zusammensetzung 1,07 % Mn, 0,107 % C und 98,823 % Fe dar, die einer Glühung in Formiergasatmosphäre (95% N₂ und 5 % H₂) bei 550 °C für 2 min unterzogen wurde. Die Eingaben der thermodynamischen Berechnung korrelieren mit dem unter Kapitel 8.3 beschriebenen experimentellen Versuch. Das Ergebnis der Ermittlung der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts ist in Abb. 8-8 dargestellt.

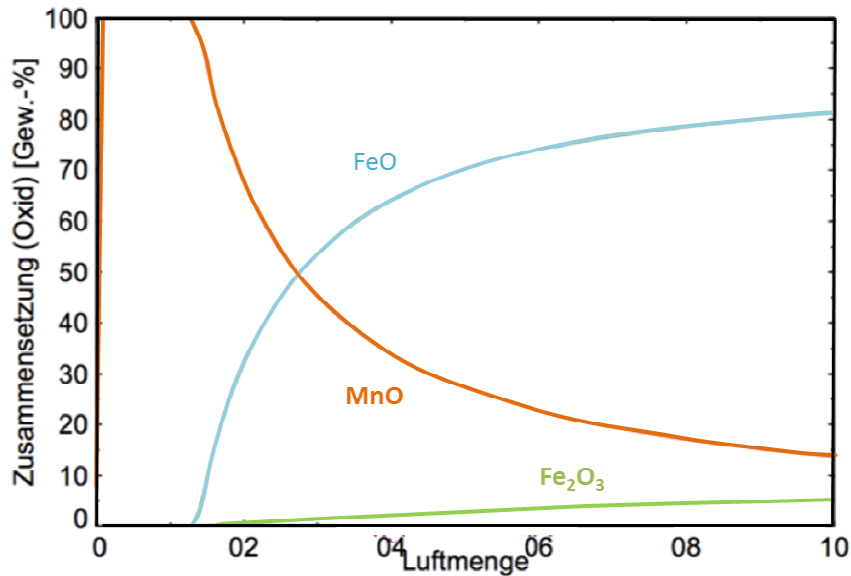


Abb. 8-8: Ergebnis der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung für niedriglegierten Stahl mit unterschiedlicher Luftmenge

Mangan besitzt eine höhere Affinität zu Sauerstoff als Eisen, wie anhand Abb. 8-8 zu erkennen ist. Deswegen neigt Mn, welches als typisches Legierungselemente im Stahl vorhanden ist, dazu, während der Glühphase mit dem Restsauerstoff der reduzierenden Atmosphäre selektiv an der Probenoberfläche zu oxidieren. Diese externen Oberflächenoxide ergeben durch mangelnde Benetzung mit der Zinkschmelze Benetzungsstörungen. Dies könnte der Grund dafür sein, dass es bei den Versuchsreihen ohne Voroxidation zu keiner fehlerfreien Verzinkung der Stahloberfläche gekommen ist. Untersuchungen zeigen, dass auch mit Manganzusätzen zwischen 0,5-5,2% Mn die Stahloberfläche geglühter Proben nie völlig mit Manganoxid bedeckt ist, sondern freie Eisenflächen nach dem Glühen bestehen bleiben. Bei einem Zusatz von 0,5% Mangan bilden sich Oxidprodukte vorwiegend auf den Körnern, bei höherem Legierungsanteil eher an den Korngrenzen. [10,37,38]

Die Oxidation ist stark vom Taupunkt abhängig. Es zeigt sich, dass unabhängig vom Taupunkt stets Mangananreicherungen erfolgen und MnO-Partikel mit globularer Struktur sich extern bilden. Bei einem mittleren Taupunkt von ca. -30°C tritt ein Maximum an Mangananreicherung auf. Bei tieferen Taupunkten wie z.B. -50°C ist ein geringeres Sauerstoffangebot gegeben. Höhere Taupunkte (-15°C) führen zu einer zunehmenden internen Oxidation. Durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes verschiebt sich das Anreicherungsmaximum unter die Oberfläche und andere Legierungselemente sind am Nachströmen gehindert. Als Folge müsste eine Anpassung der Glühbedingungen erfolgen, um die Bildung externer Mn-Oxide zu minimieren. [10,37,38]

Untersuchungen des Max-Planck-Instituts für Eisenforschung gehen in die Richtung, den Sauerstoffpartialdruck während des Glühprozesses zu erhöhen, um interne Oxidation unter der Stahloberfläche hervorzurufen. Die Zahl und Größe der Oxide kann dabei abnehmen und somit zu einer Verbesserung der Benetzung führen. Die exakten Glühbedingungen müssen jedoch für jeden Stahltyp individuell ermittelt werden. Das Ziel der Forschung am Max-Planck-Institut ist zukünftig, die optimale Verteilung der Oxide auf der Oberfläche zu berechnen, um bestmögliche Benetzungseigenschaften zu garantieren.[10,37,38]

8.8 Simulation des “Heat-to-coat”-Prozesses

Der industrielle “Heat-to-coat“-Prozess der Firma Wuppermann wurde im Zuge der Diplomarbeit im Schmelztauchsimulator nachvollzogen. Abb. 8-9 zeigt den Glüh- und Verzinkungszyklus der kontinuierlichen Bandverzinkungsanlage bei der Firma Wuppermann in Judenburg.

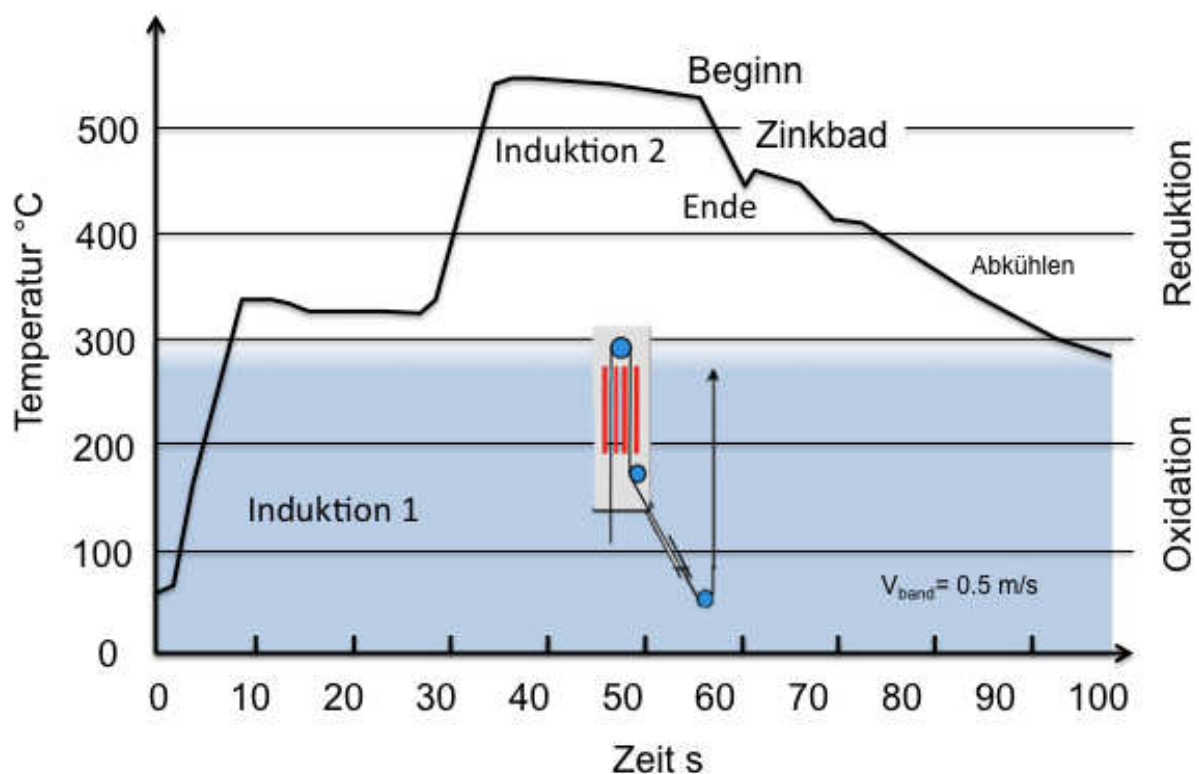
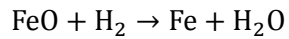


Abb. 8-9: Darstellung des Glüh- und Verzinkungszyklus anhand eines Temperatur-Zeit-Verlaufes bei der Firma Wuppermann

In der ersten Aufheizphase erfolgt die Erwärmung des Stahlbands auf ca. 300°C. Dabei bringt das Stahlband über die Struktur Sauerstoff in den Induktionsofen, was eine Oxidation bewirkt. Diese erste Aufheizphase des Stahlbands ist mit der Voroxidation im

Schmelztauchsimulator vergleichbar. Allerdings benötigen die Proben im Simulator eine zweiminütige Oxidationsbehandlung bei 550 °C.

In der zweiten Phase der großtechnischen Anlage wird das Band auf etwa 550 °C gebracht und aufgrund der Ofenatmosphäre von 70-80% Wasserstoff nach



Formel 8-1

reduziert. Während der Reduktion herrscht ein Taupunkt von –100 °C. Im Schmelztauchsimulator läuft die Reduktion bei 550 °C für zwei Minuten ab. Die Ofenatmosphäre und der Taupunkt unterschieden sich zwischen großtechnischer Anlage und Simulator erheblich, da im Simulator der Taupunkt bei –50 °C liegt und die Glühgasatmosphäre einen Wasserstoffanteil von nur 5% aufweist.

Abschließend lässt sich feststellen, dass der Schmelztauchsimulator die thermodynamischen Gegebenheiten der großtechnischen Warmbandverzinkung sehr gut nachbildet, wenn die abweichenden Systembedingungen ausreichend miteinbezogen sind.

9 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit erfolgte neben einer umfangreichen Literatur- und Patentrecherche, die Inbetriebnahme des Schmelztauchsimulators der Firma Wuppermann und die Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Stahloberflächen durch Zinkschmelzen. Für die praktischen Versuchsreihen bestand Zugang zu den Laboranlagen vor Ort. Der Schmelztauchsimulator reproduziert den Produktionsprozess der kontinuierlichen Warmbandverzinkungsanlage der Firma Wuppermann. Die Aufgabe bestand darin, den Simulator in Funktionsbereitschaft zu überführen, um den großtechnischen Prozess nachzustellen. Die Tests galten den Betriebsbedingungen, welche einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten von Stahloberflächen haben. Der Lösungsweg beinhaltete zahlreiche Glüh- und Verzinkungsversuche, um vorteilhafte Betriebsbedingungen für das Benetzen von Stahl festzulegen. Dabei orientierten sich die Verzinkungsparameter stark an den großtechnischen Prozessbedingungen bei Wuppermann. Zunächst erfolgte die Bestimmung der Einflussfaktoren auf das Benetzungsverhalten von Stahloberflächen, danach gelangt deren systematische Analyse. Daraufhin konnten durch die experimentellen Versuche die Betriebsparameter des Schmelztauchsimulators festgelegt werden. Zusammenfassend ist festzuhalten:

- Die nasschemische Vorbehandlung hat keinen Einfluss auf das Benetzungsverhalten von Stahloberflächen bei der Verzinkung im Schmelztauchsimulator.
- Mit einer reinen Zinkschmelze kann eine störungsfreie und reproduzierbare Benetzung von Stahl im Schmelztauchsimulator durch eine Glühzeit von 2 min bei 550 °C erreicht werden.
- Während der Verzinkung der Stahlproben ist ein Taupunkt von –50 °C einzustellen.
- Mit legierten Zinkschmelzen kann eine störungsfreie und reproduzierbare Benetzung von Stahl im Schmelztauchsimulator nur durch eine Oxidation-Reduktion-Behandlung erfolgen. Dabei ist eine Voroxidation bei 550 °C für 2 min unter Sauerstoffaktivität und anschließender Reduktion von 2 min bei 550 °C bei reduzierender Glühatmosfera notwendig.

Die Ergebnisse dieser Arbeit erbringen den Nachweis der Funktionalität des Schmelztauchsimulators. Ebenfalls zeigte sich, dass eine Nachstellung des industriellen Prozesses möglich ist.

10 Ausblick

Kern der experimentellen Untersuchungen ist das systematische Testen der Einflussfaktoren auf die Benetzung von Stahloberflächen durch verschiedene Zinkschmelzen, um Betriebsparameter für den Schmelztauchsimulator festzulegen. Der Nachweis über die Funktion des Schmelztauchsimulators sowie die Überführung in einen Dauerbetriebszustand gilt als erbracht. Jedoch sind entscheidende Fragestellungen offen: Wodurch kommt es zu dieser Oberflächenenergie der Stahloberfläche, die ohne Voroxidation keine sichere Benetzung ermöglicht? Hierzu soll ein Untersuchungsansatz in Richtung selektiver Oxidation oder Mikrokorrosion erfolgen. Demzufolge müsste der Nachweis von Oxiden auf der Stahloberfläche vorliegen. Ein hilfreiches Werkzeug, um Mikrokorrosion zu untersuchen, ergibt sich über den Nachweis von Wasserstoff mittels Massenspektrometer. Ergänzend könnten die Oberflächenspannungen der unterschiedlichen Schmelzen über die Kontaktwinkelmessung oder andere Verfahren bestimmt werden. Damit wäre es möglich, die Verhältnisse der Ober- und Grenzflächenspannungen der beteiligten Phasen und Phasengrenzen zu bestimmen und zu klären, wie sich bei legierten Schmelzen die Oberflächenspannungen verändern.

11 Literaturverzeichnis

- [1] Mittal, K.L.: Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume 6, ISBN: 978 90 0416932 6, (2009)
- [2] Academic dictionaries and encyclopedias. Online im Internet: de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/154819, Abruf: 19.01.2014
- [3] Hofmann, H.: Verfahren der Oberflächentechnik, Fachbuchverlag Leipzig, (2004);
- [4] Bitumen-Gestein, Beschreibung des Haftverhaltens, Online im Internet: www.bitumen-gestein.de/3_Beschreibung%20des%20Haftverhaltens.html, Abruf: 19.01.2014
- [5] Heinrich, M.: Haftfestigkeits- und Oberflächenuntersuchungen auf verzinktem Stahl. Stuttgart: Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, (1996)
- [6] Nissen, J.: Über das Benetzungsverhalten von Phospholipidmembranen auf glatten strukturierten Oberflächen, Technische Universität München, Physik Department, Lehrstuhl für Biophysik, Dissertation, (2001)
- [7] Dörfler, H-D.: Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie. Springer Verlag Berlin Heidelberg, (2002)
- [8] Fischer, A.: Benetzbarkeit Übung im Rahmen der Vorlesung Werkstofftechnik/Tribologie, Skriptum, Universität Duisburg-Essen, Institut für Produkt Engineering, (2008)
- [9] Warren, J. et al.: Modeling Reactive Wetting. Acta material 46 (1998) 9, 3247-3264
- [10] Blumenau, M.: Schmelztauchveredelung von hochmanganlegiertem TWIP-Stahl unter Berücksichtigung der wasserstoffinduzierten Rissbildung nach Umformen. Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften der Universität des Saarlandes: Dissertation, (2010)
- [11] Atkins, P. und J. de Paula: Physikalische Chemie, Wiley-VHC, Weinheim, Auflage 4, ISBN: 3-527-31546-2, (2006)
- [12] Maaß, P.: Handbuch Feuerverzinken. Dt Verl. Für Grundstoffindustrie, Wiley-VCH, Leipzig, Stuttgart, ISBN: 3-342-00485-1, (2001)
- [13] Marder, A.R.: The Metallurgy of zinc-coated steel. Department of Materials Sciencs and Engineering, Lehigh University, Progress in Materials 45, (2000), 191-271
- [14] Angerbauer, A. und J. Berschl: Strip processing: innovations in galvanising, Combined pickling and hot strip galvanising lines: trends and developments. Steel World Vol.4 No.1, (1999), 39-43
- [15] Brisberger, R.: Wuppermann Research & Development, Judenburg; Schriftliche Mitteilung von 05.03.2014
- [16] Hackl, A. et al.: Entwicklung von Zn-Al-Mg-Legierungen zum Verzinken von Warmband mittels CVGL-Technologie. Springer-Verlag, (2009)
- [17] Brisberger R. New Galvanizing Processes for Competitive Products. Wuppermann Research & Development (2011)
- [18] DIN 50976; Korrosionsschutz, Feuerverzinken von Einzelteilen (Stückverzinken) Anforderungen und Prüfung, (1989)
- [19] DIN 55928 Teil 4. Korrosionsschutz von Stahlbauten durch Beschichten und Überzüge, Vorbereitung und Prüfung der Oberflächen. Mai 1991

-
- [20] Academic dictionaries and encyclopedias. Online im Internet: <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/2321982>, Abruf: 05.03.2014
- [21] Bablik, H. et.al.: Die Rauigkeit verschiedener vorbehandelter Oberflächen und ihre Bedeutung für das Feuerverzinken, Z. Metalloberfläche, 9 (1955)
- [22] Chakraborty, A. et al.: Analysis of an uncommon coating defect on industrial galvanized high strength interstitial free steel, Surface and Coatings Technology 204, (2010) 21-22, 3481-3489
- [23] Roumen, T. und D.B. Karakashev: Wetting dynamics on lyophilic solid surfaces patterned by lyophobic islands. Colloids Surf A 423, (2013), 77-80
- [24] Lawrence, J. und L. Li: Carbon steel wettability characteristics enhancement for improved enameling using a 1,2 kW high power diode laser. Optics and Lasers in Engineering, Volume 32, Issue 4, August (2000), 353-365
- [25] Sagl, R. et al.: The role of surface oxides on annealed high-strength steel in hot-dip galvanizing, Corrosion Science 70 (2013), 268-275
- [26] Sagar, P. et al.: Effect of oxides on the reaction kinetics during hot-dip galvanizing of high strength steels, Corrosion Science 53 (2011), 2413-2418
- [27] Wagner, C.: Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen. Zeitschrift für Elektrochemie, 63, 7, (1959)
- [28] Ranganathan, K. und J.R. Dermid: On the in-situ aluminothermic reduction of manganese oxides in continuous galvanizing baths. Surface & Coatings Technology, 212, (2012), 152-158
- [29] Rädiker, W. et al.: Die Wirkung von Legierungszusätzen auf die Eigenschaften von feuerverzinkten Überzügen, Düsseldorf Verl. Stahleisen, (1961)
- [30] Katzung, W. et al.: Einfluss der Legierungselemente Al, Pb und Sn in der Zinkschmelze auf das Verzinkungsverhalten von Stählen, Fachzeitschrift Metall 1/96, GAV-Bericht Nr. 133 (1996) 34-38
- [31] De Bruycker, E.: Zn-Al-Mg Alloy Coatings: Thermodynamic Analysis and Microstructure-Related Properties, Material Science Forum (2007), 539-543
- [32] Bablik, H. und A. Merz.: Metallwirtschaft 20. (1941), 1097
- [33] Innovations Report, Forum für Wissenschaft, Industrie und Wirtschaft, Online im Internet: www.innovationsreport.de/html/berichte/verfahrenstechnologie/ueberwachung_beizbaedern_stahlindustrie_128948.html, Abruf: 19.12.2013
- [34] Brecher, C.: Integrative Produktionstechnik für Hochlohnländer, Springer Verlag, (2011)
- [35] Azimi, A. et al.: Metallurgical analysis of pimples and their influence on the properties of hot dip galvanized steel. Engineering Failure Analysis 26, (2012), 81-88
- [36] Blumenau, M. et al.: Use of pre-oxidation to improve reactive wetting of high manganese alloyed steel during hot-dip galvanizing, Surface & Coatings Technology 206 (2011), 559-567
- [37] Loison, D.: New methodological approach to selective oxidation. Brüssel: ECSC Projekt 7210-PR/143 Final Report, (2004)
- [38] Rohrwerder, M. und M. Stratmann: Moderne Konzepte für den Korrosionsschutz: Haftende Hüllen für neue Stähle. Maschinenbau RUBIN, (2004)

12 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Charakterisierung der Benetzung [2].....	3
Abb. 2-2: Darstellung der verschiedenen Benetzungsarten [4].....	4
Abb. 2-3: Messung des dynamischen Kontaktwinkels (Vorrückwinkel).....	6
Abb. 2-4: Darstellung einer reaktiven Benetzung über die Zeit [9].....	7
Abb. 3-1: Darstellung des Richardson-Ellingham-Diagramm [10].....	10
Abb. 4-1: Schema einer kontinuierlichen Warmbandverzinkungsanlage [17].....	13
Abb. 4-2 Darstellung der Oxidformen des Eisens in einer Zunderschicht [12].....	16
Abb. 4-3: Ausschnitt aus dem Eisen-Zink Zustandsschaubild [12].....	17
Abb. 4-4: Aufbau der Eisen-Zink-Legierungsschicht mit den unterschiedlichen Phasen.....	18
Abb. 4-5: Schematische Legierungsschichtbildung in Abhängigkeit des Aluminiumgehalts in der Zinkschmelze [10].....	19
Abb. 5-1: Schmelztauchsimulator der Wuppermann Austria GmbH: a) Fahrstange b) Quarzglocke c) Schmelzkessel d) Prozessregler e) Oxygen Analyser f) Induktionswärmanlage g) Bildschirmschreiber.....	27
Abb. 5-2: Vorbehandelte Probe mit angeschweißtem Ni/CrNi-Thermoelement.....	28
Abb. 7-1: Qualitätsschema für optische Bewertung des Verzinkungsbildes.....	34
Abb. 8-3: EDX-Untersuchung einer gebeizten Probe a.) REM-Aufnahme der Probenoberfläche; b.) Spektrum, EDX-Untersuchung.....	40
Abb. 8-4: Ergebnisbeispiele der Benetzung bei Versuchsreihe 1 mit reiner Zinkschmelze ...	43
Abb. 8-5: Ergebnisbilder der EDX-Untersuchung: a.) Zn-Al-Schmelze (aus dem Betrieb) und einer mit b.) Zn-Al-Schmelze verzinkten Probe.....	44
Abb. 8-6: Ergebnisbeispiel der Benetzung: Versuchsserie 2, a.) Zn-Al-Schmelze, synthetisch; b.) Zn-Al-Schmelze, aus dem Betrieb;.....	47
Abb. 8-7: Schematische Darstellung der reaktiven Benetzung einer MnO-Fe-Schicht [36] ...	48
Abb. 8-8: REM-Aufnahme der Oxidschicht nach der Glühbehandlung von 2 min bei 550 °C	49
Abb. 8-9: REM-Aufnahme einer verzinkten Stahloberfläche nach durchgeführter Oxidation- Reduktion-Glühbehandlung.....	50
Abb. 8-10: Ergebnis der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung für niedriglegierten Stahl mit variierender Luftmenge.....	51
Abb. 8-11: Darstellung des Glüh- und Verzinkungszyklus anhand eines Temperatur-Zeit- Verlaufes bei der Firma Wuppermann.....	52

13 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mögliche Phasen in der Verzinkungsschicht und ihre Zusammensetzung [3,10]..	17
Tabelle 2: Darstellung der ausgewerteten Versuchsserien	33
Tabelle 3: Darstellung der Zinkschmelzen-Sollwerte (Massen-%)	34
Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Stahls	38
Tabelle 5: Ergebnisdarstellung der Benetzung bei Sauerstoff unter 20 ppm, Tauchzeit zwischen 4-8 s, Zinkbadtemperatur 460-480 °C in Abhängigkeit der Glühtemperatur und Glühzeit.....	42

14 Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Symbole

η	Zink-Mischkristall
ξ	FeZn_{13}
Γ_1	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$
Γ_2	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ (FeZn_4)
δ	FeZn_{10} (FeZn_7)

Formelzeichen

a_B	Aktivität des in der Matrix gelösten Legierungselement B [-]
a_i	Aktivität der jeweiligen Feststoff-Komponente[-]
c_0	Konzentration Wirkstoff in Prozesslösung $\left[\frac{g}{l}\right]$
c_x	Höchstzulässige Konzentration an Wirkstoff im letzten Spüler $\left[\frac{g}{l}\right]$
γ_B	Aktivitätskoeffizient des in der Matrix gelösten Legierungselements B[-]
D	Warendurchsatz $\left[\frac{m^2}{h}\right]$
F_σ	Benetzungskraft[N]
F_w	Resultierende Kraft[N]
G_R^0	Freie Standardreaktionsenthalpie $[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$
ΔG_R	Änderung freie Reaktionsenthalpie $[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$
ΔH_R	Änderung Reaktionsenthalpie $[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$
K	Gleichgewichtskonstante [-]
l_u	Benetzter Umfang des Probenkörpers [m]
μ_B	Chemisches Potenzial des in der Matrix gelösten Legierungselement B [-]
μ_B^0	Chemisches Potenzial von B (Reinform) [-]
n_B	Stoffmengenanteil des in der Matrix gelösten Legierungselements B[-]
n	Anzahl der Kaskadenstufen [-]
Q	Wassermenge $\left[\frac{l}{h}\right]$
p	Partialdruck [bar]
R	Universelle Gaskonstante, $R=8,314 [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
R	$\frac{c_0}{c_x} =$ Spülkriterium [-]
ΔS_R	Änderung Reaktionsentropie $[\text{J}\cdot\text{K}^{-1}]$

σ_{SL}	Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit [Nm^{-1}]
V	Verschlepte Prozesslösung [$\frac{l}{m^2}$]
σ_L	Oberflächenspannung der Flüssigkeit [Nm^{-1}]
σ_S	Oberflächenspannung des Festkörpers [Nm^{-1}]
Θ	Kontaktwinkel [$^\circ$]

Abkürzungen

%	Prozentzeichen
$^\circ\text{C}$	Grad Celsius
μm	Mikrometer
Al	Aluminium
CVGL	Continuous Vertical Galvanizing Line-Verfahren
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
etc.	Et cetera
Fe	Eisen
g	Gramm
HCl	Salzsäure
hex	hexagonal
kfz	kubischflächenzentriert
krz	kubischraumzentriert
min	Minuten
mm	Millimeter
mon	monoklin
NaOH	Natriumhydroxid
ppm	Parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Sekunden
T	Temperatur
t	Tonne
TP	Taupunkt [K]
VE -Wasser	Demineralisiertes Wasser
z.B.	Zum Beispiel
Zn	Zink