



Montanuniversität Leoben - University of Leoben

Department Metallurgie - Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie - Nonferrous Metallurgy

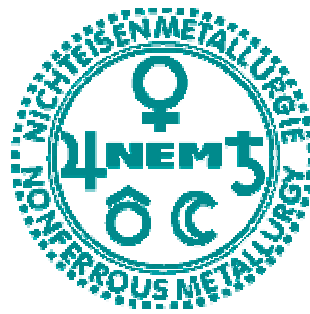


Ao.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Helmut Antrekowitsch

DIPLOMARBEIT

Thema:

Charakterisierung von Zn-Al-Mg-Legierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken



Ersteller:

Mark Brunner

Betreuer:

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

Dipl.-Ing. Alfred Hackl

Leoben, Februar 10

Charakterisierung von Zn-Al-Mg-Legierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken

Zink wird seit mehr als 200 Jahren als Korrosionsschutz für Eisen- und Stahlteile verwendet. Als Beschichtungszusammensetzung ist heutzutage eine Zinklegierungen mit etwa 0,2 % Aluminium üblich. Das Streben nach verbesserten Eigenschaften führte zur Entwicklung von Zn-Al-Mg-Legierungen, deren Beginn des ersten kommerziellen Einsatzes für das kontinuierliche Feuerverzinken ungefähr ein Jahrzehnt zurückliegt. Der große Vorteil dieser Art von Beschichtungen gegenüber vorher entwickelten Standardüberzügen ist in der verbesserten Korrosionsbeständigkeit zu sehen. Diese ermöglicht es, Bauteile mit längerer Lebensdauer oder mit gleicher Haltbarkeit und verringerter Schichtdicke zu produzieren. Hierbei ergeben sich Vorteile durch Einsparung von Kosten sowie der Schonung von Ressourcen.

Ein zentrales Thema bei der Entwicklung von Zn-Al-Mg-Legierungen stellt die Kenntnis der unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften dar, um ein Optimum der Gebrauchseigenschaften zu erzielen. Es sollen verschiedene Legierungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt werden, welche im Rahmen von Beschichtungsversuchen bei der Firma Wuppermann in Judenburg mittels des CVGL[®]-Feuerverzinkungsverfahrens zum Einsatz kommen.

Um einige Parameter dieser Überzüge feststellen zu können, sind detaillierte Untersuchungen ausgewählter Legierungen notwendig. Die Bestimmung von Phasendiagrammen, sowie den Phasenbeständigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur erfolgen mittels der Thermodynamik-Software FactSage. Ein großer Teil der praktischen Experimente sind DSC-Messungen der verschiedenen Legierungen, um die theoretischen Berechnungen überprüfen zu können. Außerdem ist die Bestimmung der Dichte und des Schmelzintervalls der untersuchten Zusammensetzungen mittels Tiegel im Induktionsofen geplant. Hierbei werden die Dichte in Abhängigkeit der Temperatur mittels Tauchkörpers im flüssigen Zustand der Schmelze gemessen und gleichzeitig die Temperatur mittels Thermoelement aufgezeichnet. Ein weiterer Teil der praktischen Versuche dient der Bestimmung der Analysenwerte in der Schutzschicht des Stahlbandes. Hierbei soll die Aufnahme der Elemente in der Schicht überprüft bzw. die Badzusammensetzung mit der Schichtzusammensetzung verglichen werden. Dies erfolgt durch Auflösung des Überzuges in Salzsäure und anschließende Bestimmung der Bestandteile mittels Flammen-AAS.

Leoben, im Februar 2010

Eidesstattliche Erklärung

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

Mark Brunner

Leoben, Februar 10

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahr 2009 am Institut für Nichteisenmetallurgie der Montanuniversität Leoben angefertigt.

Herrn Ao.Univ.-Prof.Dipl.-Ing.Dr.mont. Helmut Antrekowitsch danke ich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Gleichzeitig danke ich Herrn Dipl.-Ing. Alfred Hackl ganz besonders für die Übernahme der Begutachtung, für seine wertvollen Anregungen, sowie seine Diskussionsbereitschaft und fruchtbaren Diskussionen.

Ein herzliches Dankeschön auch an alle Mitarbeiter des Institutes, die durch gute Zusammenarbeit und ständige Diskussionsbereitschaft das Entstehen dieser Arbeit gefördert bzw. ermöglicht haben. Besonders hervorheben möchte ich hierbei die Herren Thomas Link, Ing. Andreas Sprung und Erich Troger sowie Frau Dipl.-Ing. Susanne Koch.

Ein besonderer Dank ergeht an die Firma Wuppermann in Judenburg.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank meiner Familie für den Rückhalt, den sie mir über viele Jahre gegeben hat und der Geduld während des Entstehens dieser Arbeit.

Charakterisierung von Zn-Al-Mg-Legierungen für das kontinuierliche Feuerverzinken

Seit ungefähr einem Jahrzehnt finden Zink-Aluminium-Magnesium-Legierungen bei der Feuerverzinkung Verwendung. Der Vorteil dieser im Gegensatz zu klassischen Zinküberzügen besteht primär in der erhöhten Korrosionsbeständigkeit, welche die Herstellung von Bauteilen mit längerer Lebensdauer oder mit gleicher Haltbarkeit und deutlich reduzierter Schichtdicke ermöglicht, was mit einer Reduktion der Produktionskosten verbunden ist. Der Rahmen dieser Arbeit umfasste eine genaue Betrachtung der verwendeten Schmelzen und Verzinkungsproben, deren ausgewählte Zusammensetzungen bei der Firma Wuppermann in Judenburg bei Versuchsreihen eingesetzt wurden. Hierzu fand zunächst eine Literaturrecherche bezüglich des derzeitigen Entwicklungsstandes von Zink-Aluminium-Magnesium-Legierungen statt. Weiters wurde mithilfe der Thermodynamik-Software FactSage für jede ausgewählte Legierung ein Phasendiagramm sowie die Phasenbeständigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur errechnet. Der Vergleich mit den berechneten Ergebnissen umfasste zunächst DSC-Messungen, um die theoretischen Phasenumwandlungen mit den praktischen Ergebnissen vergleichen zu können. Außerdem fanden im Labormaßstab Schmelzversuche, welche der Bestimmung von Dichte und Schmelzpunkten bzw. -intervallen der Zusammensetzungen dienten, statt. Ein weiteres Kapitel beschäftigt sich mit der Auswertung der chemischen Bestandteile der Schicht am fertigen Band, welche mit Salzsäure abgetrennt und analysiert wurde.

Characterization of Zn-Al-Mg-alloys for hot-dip-galvanising

For about a decade zinc-aluminium-magnesium-alloys are in use for hot-dip-galvanizing. The advantage of these alloys consists primarily in the increased corrosion resistance, which allows the production of components with higher durability, or parts with the same lifetime and considerably reduced coating thickness. Their use also entails an actual reduction of production costs. In this paper the chosen alloys were investigated and tested in galvanizing attempts in cooperation with the company Wuppermann in Judenburg. For this reason, first a literature research of the stage of development for zinc-aluminium-magnesium-alloys was done. Furthermore, for every chosen alloy a calculation with the thermodynamical-software FactSage was performed in order to calculate phase diagrams and phase properties in dependence of temperature. The comparison with the calculated results was carried out by DSC-measurements to compare the theoretical phase transformations with the practical ones. Additionally, melting attempts were done with bench scale testings to investigate

densities and melting points or melting intervals of the chosen alloys. Another chapter deals with an evaluation of the chemical properties of the layer on the finished bound. This was realized by a treatment with hydrochloric acid and a subsequent analysis of the compounds.

Inhaltsverzeichnis

I. LITERATURTEIL	1
1. EINLEITUNG	1
2. KONZEPTE ZUR KONTINUIERLICHEN VERZINKUNG	2
2.1 Elektrolytisches Verzinken	2
2.2 Feuerverzinken.....	4
2.2.1 CVGL [®] -Verfahren	7
3. LEGIERUNGEN BEIM FEUERVERZINKEN	9
3.1 Feuerverzinkt (Z)	9
3.2 Galvannealed (ZF)	10
3.3 Galfan [®] (ZA)	10
3.4 Galvalume [®] (AZ).....	11
3.5 Super Zinc [®]	11
3.6 DYMAZINC [®]	11
3.7 Super Dyma [®]	11
3.8 MagiZinc [™]	12
3.9 ZAM [®]	12
4. SCHUTZWIRKUNG DES ZINKS	13
4.1 Zugabe von Magnesium.....	14
4.1.1 Korrosionsbeständigkeit.....	14
4.1.1.1 Verhalten der Zinkschicht an der Atmosphäre	14
4.1.2 Umformbarkeit.....	17
4.1.3 Einflüsse auf die Oberflächenhärte	18
5. MORPHOLOGIE	20
5.1 DSC-Messungen	20
5.1.1 Grundlagen.....	21
5.1.2 Aufbau	22
5.1.3 Messung.....	23
5.2 FactSage	26
5.2.1 Databases	26
5.2.2 Calculate	27
5.2.2.1 Equilib	27
5.2.2.2 Phase Diagram.....	27
5.3 Das Zn-Al-Mg-Dreistoffsystem	28
5.3.1 Mikrostruktur und Phasenausbildung in der Zinkecke des Dreistoffsystems Zn-Al-Mg.....	30

6. ZUSAMMENFASSENDE BETRACHTUNG UND ERKENNTNISSE DES LITERATURTEILS	33
II. PRAKTISCHER TEIL.....	34
7. EINLEITUNG.....	34
7.1 Untersuchte Legierungen	35
8. THEORETISCHE BERECHNUNGEN.....	37
8.1 Berechnung der Phasendiagramme.....	37
8.1.1 Ergebnisse der Berechnung.....	37
8.1.1.1 ZM3	37
8.1.1.2 ZM7	39
8.1.1.3 ZM8	40
8.1.1.4 ZM10	42
8.2 Berechnung der Phasenanteile	43
8.2.1 Ergebnisse der Berechnungen.....	43
8.2.1.1 ZM3	44
8.2.1.2 ZM7	44
8.2.1.3 ZM8	45
8.2.1.4 ZM10	46
9. PRAKTISCHE MESSUNGEN	48
9.1 Messung des Schmelzpunkts und der Dichte	48
9.1.1 Versuchsaufbau	48
9.1.2 Durchführung des Schmelzversuches.....	50
9.1.3 Kontrolle der ermittelten Dichten	50
9.1.3.1 Durchführung der Messungen.....	51
9.1.4 Auswertung der Dichteveruche	52
9.1.5 Dichtemessung in der Schmelze.....	52
9.1.5.1 ZM3	52
9.1.5.2 ZM8	53
9.1.6 Ergebnisse der Kontrollmessungen	54
9.1.7 Auswertung der Schmelzintervalle	55
9.1.8 Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels.....	56
9.2 DSC-Messung	57
9.2.1 Ergebnisse der DSC-Messungen.....	58
9.2.1.1 ZM3	58
9.2.1.2 ZM7	60
9.2.1.3 ZM8	61
9.2.1.4 ZM10	62

10. VERGLEICH THEORETISCHER BERECHNUNGEN MIT PRAKTISCHEN MESSUNGEN	64
11. ANALYSE DER ZINKSCHICHT	68
11.1 Analyse der Zinkschichten durch Ablöseverfahren	68
11.1.1 Theoretische Auflösung der Zinkschicht in Salzsäure.....	68
11.1.2 Praktische Vorgehensweise und Auswertung	69
12. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	72
13. LITERATURVERZEICHNIS	74
14. ABBILDUNGSVERZEICHNIS	78
15. TABELLENVERZEICHNIS	80
16. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS VON A – Z	81
17. ANHANG: THEORETISCHE BERECHNUNGEN.....	I
18. ANHANG: PRAKTISCHE MESSUNGEN	VII

I. Literaturteil

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit wurde für die Firma Wuppermann in Judenburg erstellt, deren Produktionsgebiet das Veredeln von Warmband im Hinblick auf höchsten Korrosionsschutz ist. Die Wuppermann Gruppe kann auf eine seit 1872 bestehende Tradition als Stahlverarbeiter zurückblicken. Das Unternehmen beschäftigt derzeit etwa 600 Mitarbeiter in Europa, wobei Produktion und Vertrieb durch dreizehn rechtlich selbständige Unternehmen erfolgen. Diese sind auf drei Geschäftsbereiche, Technische Produkte, die Division Service und Beratung sowie Stahlprodukte, aufgeteilt.

Der Literaturteil dieser Arbeit beleuchtet verschiedene Bereiche, welche in Zusammenhang mit den oben genannten Legierungen stehen. Zunächst findet eine Betrachtung des Standes der Technik in Bezug auf kontinuierliche Feuerverzinkungsverfahren statt. Hierbei erfolgt eine Beschreibung des elektrolytischen Verfahrens sowie des Feuerverzinkens. Weiters wird der CVGL[®]-Technologie besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da die hergestellten Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung während der Verzinkungsversuche in Judenburg zum Einsatz kamen.

Danach ist der zeitliche Werdegang der Legierungen beim Feuerverzinken dargestellt. Dieser führt vom Einsatz von reinem Zink über die Zugabe von Aluminium (Galvalume[®], Galfan[®], Galvannealed) bis zum Einsatz von Zink-Aluminium-Magnesium-Legierungen (ZAM[®], Dymazinc[®], Super Dyma[®], MagiZinc[™]). In weiterer Folge sind diese genauer dargestellt.

Die Beschreibung der Schutzwirkung des Zinks bekommt eine besondere Aufmerksamkeit. Zunächst findet eine grundsätzliche Schilderung der Schutzmechanismen des Zinks statt. Weiters werden die Auswirkungen bei der Zugabe von Magnesium auf die Bereiche Korrosion, Umformbarkeit und Härte betrachtet.

Zuletzt wird auf die Morphologie von Zn-Al-Mg-Legierungen näher eingegangen. Hierbei erfolgt zunächst eine Beschreibung der Theorie von DSC-Messungen sowie der Thermodynamik-Software FactSage. Diese bilden die Grundlage für die folgenden der zuerst allgemein dargestellten Zink-Aluminium-Magnesium-Dreistoffsysteme. Danach findet eine genauere Betrachtung der Zinkecke des vorher genannten Systems statt.

2. Konzepte zur kontinuierlichen Verzinkung

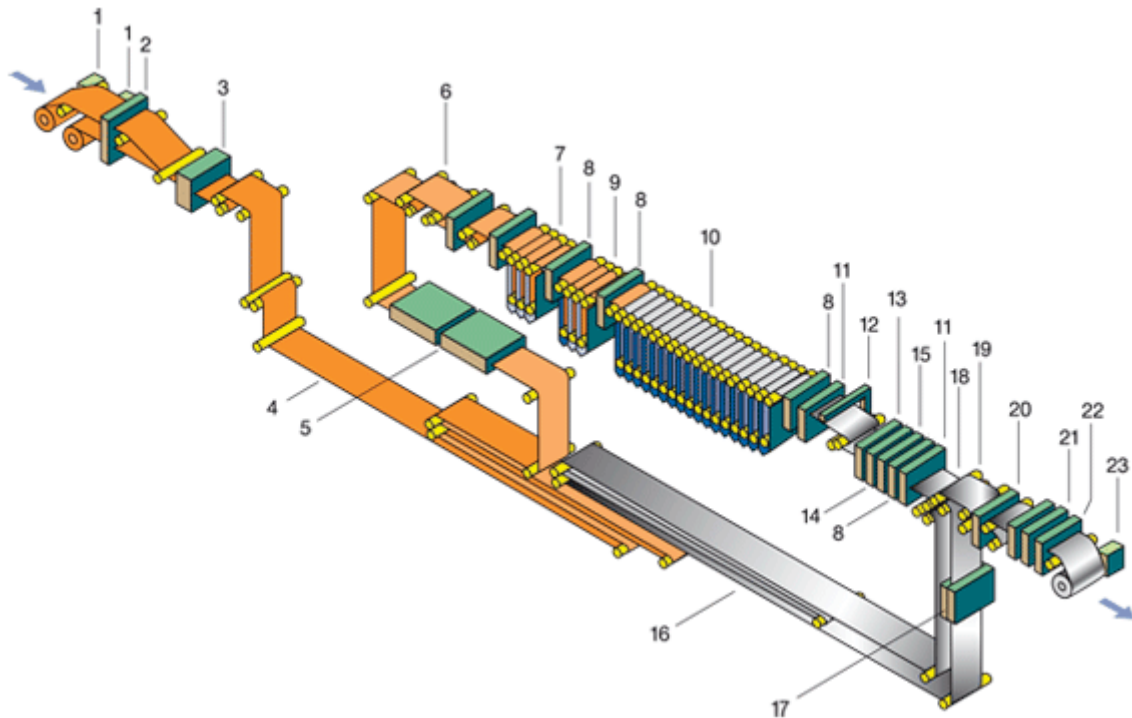
Der französische Chemiker Malouin entdeckte im Jahre 1741 das Feuerverzinken. Er fand heraus, dass man Stahlteile vor Korrosion schützen kann, indem man sie in eine flüssige Zinkschmelze taucht. Damit stellte er die Weichen für dieses Verfahren. Jedoch konnte zu dieser Zeit diese Methode nicht wirtschaftlich genutzt werden, da eine kostengünstige Reinigung der Stahloberfläche noch nicht möglich war. Diesen Umstand änderte der französische Ingenieur Sorel. Dieser ließ sich im Jahre 1837 die Entfernung von Rost und Zunder auf Stahlteilen mittels Beizen in einer verdünnten Mineralsäure patentieren. Somit waren die Voraussetzungen für eine technische und wirtschaftliche Nutzung des Feuerverzinkens geschaffen. Aufgrund dessen entstanden ab 1840 die ersten Feuerverzinkereien, welche den Prozess als Handwerk betrieben. Hierbei erfolgte bis etwa 1920 die Durchführung indem Eimer, Kannen und Badewannen feuerverzinkt wurden. In den Jahren 1920 bis 1950 fand eine systematische und technische Weiterentwicklung des Prozesses statt. Hiermit war der Startpunkt für eine weitere dynamische industrielle Entwicklung dieser Verfahrenstechnik gegeben [1], [2].

Das Grundkonzept heutiger kontinuierlicher Feuerverzinkungslinien wurde bereits Anfang der 1930er Jahre von Thadaeus Sendzimir entwickelt und in Westeuropa erstmals 1936/37 realisiert. Diese waren der erste große Prozessintegrationsschritt in Kaltwalzstraßen. Hierbei erfolgte die Herstellung in einem Zyklus, welcher aus dem Reinigen, Glühen, Zinkbeschichten, der Oberflächeninspektion und Nachbehandlung bzw. Ölung bestand [3], [4].

Nachfolgend sind die nach dem Stand der Technik bedeutendsten kontinuierlichen Verzinkungsstrategien ausgeführt.

2.1 Elektrolytisches Verzinken

Die kontinuierliche elektrolytische Bandveredelung wird mit kaltgewalzten, rekristallisierend geglühten und dressierten Stahlbändern durchgeführt. In Abbildung 1 ist der schematische Aufbau der Anlage dargelegt. Nach dem Abhaspeln erfolgt in der Schweißmaschine die Erzeugung eines Endlosbandes. Zunächst wird ein Bandspeicher durchlaufen. Dieser ist erforderlich, um die diskontinuierliche Arbeitsweise der Schweißmaschine vom kontinuierlichen Bandbehandlungsteil unabhängig zu gestalten. Der gleiche Arbeitsmechanismus wird bei der Schere im Auslaufteil angewendet. Vor der Verzinkung findet eine Vorbehandlung statt. Diese umfasst die alkalische Reinigung und sorgfältige Spülung mit Wasser, sowie die Beizzone, in der die Bandoberfläche von Oxidbelägen befreit wird.



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

Abbildung 1: Überblick von der elektrolytischen Verzinkung [5]

Der elektrolytische Veredelungsteil, welcher in Abbildung 2 dargestellt ist, besteht aus mehreren nacheinander angeordneten Elektrolysezellen. In diesen erfolgt die Abscheidung des Überzugsmetalls durch Anlegen hoher Ströme aus der Elektrolytlösung auf das Band. Durch diese Technologie sind einseitig-, zweiseitig- und differenz-veredeltes Stahlbleche erzeugbar. Die Schichtdicken bewegen sich zwischen 2 und 10 μm .

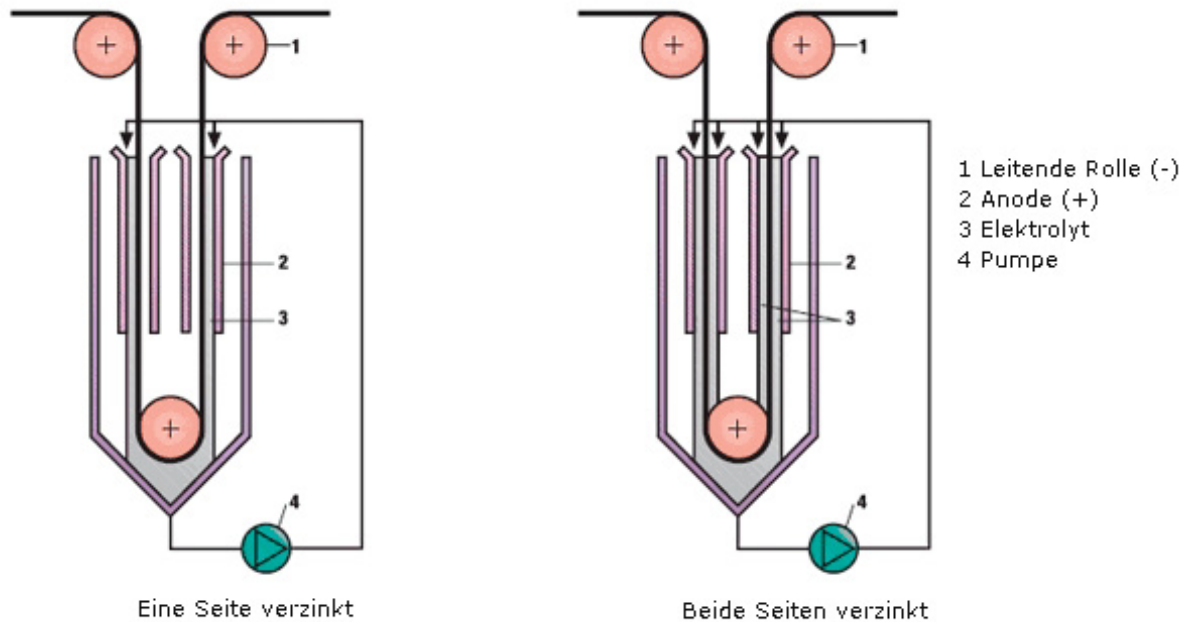


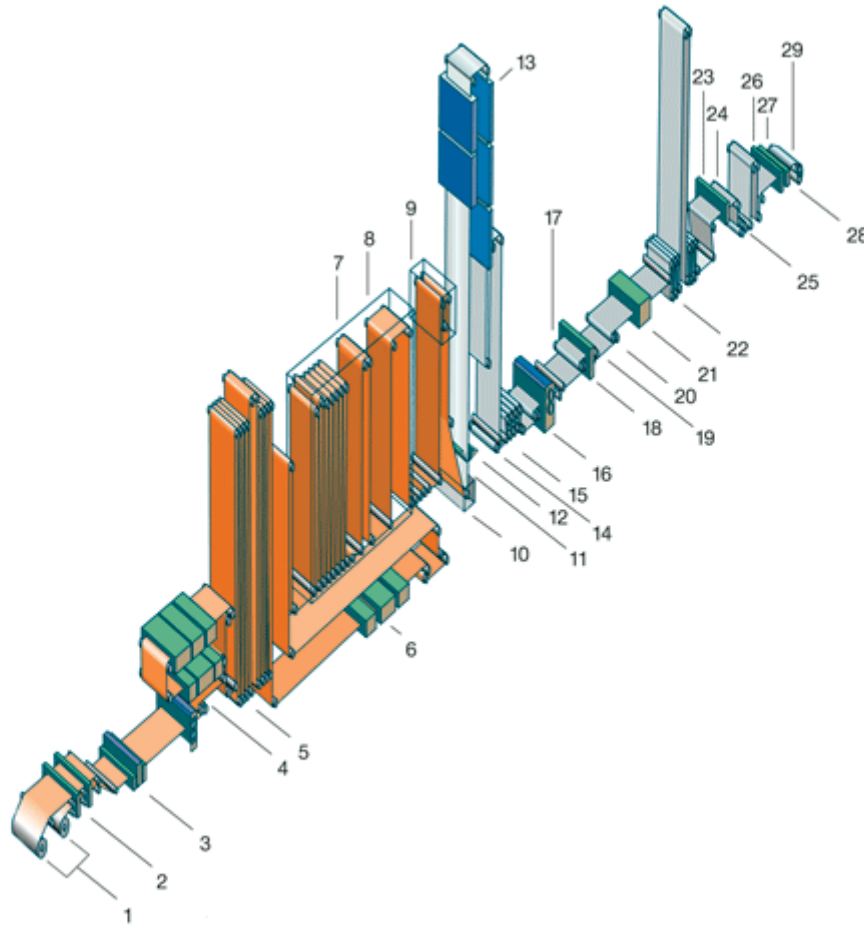
Abbildung 2: Detailansicht der elektrolytischen Verzinkung [5]

Die Nachbehandlung kann eine Phosphatierung und/oder eine Chromatierung umfassen. Eine positive Eigenschaft des elektrolytisch verzinkten Bleches ist die ausgezeichnete und gleichmäßige Oberflächenqualität, welche sich vor allem in der Optik bemerkbar macht. Aufgrund dieser Vorzüge werden die Bleche hauptsächlich in der Automobilindustrie verwendet. Jedoch ist mit der kontinuierlichen Verbesserung der Qualität der feuerverzinkten Bleche und den nicht unerheblichen Kostenvorteilen ein stetiges Sinken der Anteile von elektrolytisch verzinktem Blech zugunsten von feuerverzinktem Band festzustellen [6], [7], [8].

2.2 Feuerverzinken

In Abbildung 3 ist ein Überblick über die kontinuierliche Feuerverzinkung mit ihren verschiedenen Behandlungsstationen gegeben. Beginnend von den zwei Abhaspeln erfolgt in der Schweißmaschine die Erzeugung eines Endlosbandes. Dieses durchläuft zunächst einen Bandspeicher, der erforderlich ist, um die diskontinuierliche Arbeitsweise der Schweißmaschine vom kontinuierlichen Bandbehandlungsteil unabhängig zu gestalten. Dasselbe Prinzip wird bei der Schere im Auslaufteil verwendet. Die Vorbehandlung umfasst das mechanische Bürsten, die elektrochemische Entfettung und Beizung des Bandes. Dadurch erfolgt die Entfernung von Walzemulsionsresten, Eisenabrieb und anderer Rückstände von der Stahlbandoberfläche. Der Hauptgrund bei schlechter Reinigung ist die verminderte Haftung der Zinkschicht anzuführen, wobei unverzinkte Stellen möglich sind. Weiters können Verschmutzungen oder Aufwachsungen auf den Rollen entstehen, welche

ebenfalls die Bandoberfläche beschädigen würden. Anschließend gelangt das Band in die Glühanlage, welche eine vertikale, horizontale, sowie eine „L“-förmige Bauweise haben kann, in der je nach Stahlgüte bei Kaltbändern zwischen 700 °C und 850 °C [9] die rekristallisierende Glühung erfolgt. Bei Warmbändern dient der Ofen lediglich zum Aufwärmen des Stahlbandes, sowie um gegebenenfalls Oxide durch die Ofenatmosphäre zu reduzieren. Hierbei beträgt die Temperatur etwa 550 °C. Danach wird das Band in das Zinkbad eingebracht, welches eine Temperatur zwischen 440 °C und 460 °C besitzt [10].



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

Abbildung 3: Überblick über eine kontinuierliche Feuerverzinkung [5]

In Abbildung 4 ist zu erkennen, wie das Band direkt aus dem Schutzgasraum durch einen Tauchrüssel in das flüssige Metall geführt wird. Hier, im so genannten Zinkpot, erfolgt die Führung des Bandes über eine Umlenk-, sowie eine oder mehrere Stabilitätsrollen, die für eine Gleichmäßigkeit des Bandlaufs sorgen. Diese bringen jedoch den Nachteil mit sich, dass sich ständig das im Bad unerwünschte Eisen löst. Die Tauchzeit des Bandes in der Zinkschmelze kann zwischen 1 und 3 Sekunden betragen [9]. Hierbei kommt es zu einer Reaktion zwischen der Stahloberfläche und Aluminium, was zu einem intermetallischen Haftungsgrund (Fe_2Al_5) führt. Im Schmelzbad unterscheidet man zwischen zwei Arten von Schlacken. Die so genannte Oberschlacke schwimmt an der Oberfläche des Bades und kann regelmäßig abgezogen werden, was die Qualität, im Gegensatz zu der Bodenschlacke, die zu Bandproblemen führt, nicht negativ beeinflusst [3], [4], [7], [9], [11].

Eine Steuerung der Schlackenbildung wird durch Aluminium erreicht. Bei Zugabe von Aluminium in ausreichender Menge (0,18 - 0,2 %) verbindet sich das Eisen zuerst mit dem Aluminium und es entstehen feste Fe_xAl_y -Ausscheidungen. Der Vorteil dieser ist ihre geringe Dichte im Vergleich zum Zinkbad, weshalb die Partikel aufsteigen und abgezogen werden können. Da das Eisen im Zinkbad bei keinem oder zu wenig Aluminium nur eine geringe Löslichkeit besitzt, reagiert es mit dem Zink, und es treten verschiedene Phasen auf. Die Dichte dieser Teilchen ist jedoch höher als die der Zinkschmelze und deshalb setzen sich die Partikel auf dem Boden ab. Die Menge dieser Bodenschlacke nimmt mit der Zeit zu und führt zu einem großen Problem hinsichtlich der Produktqualität [12].

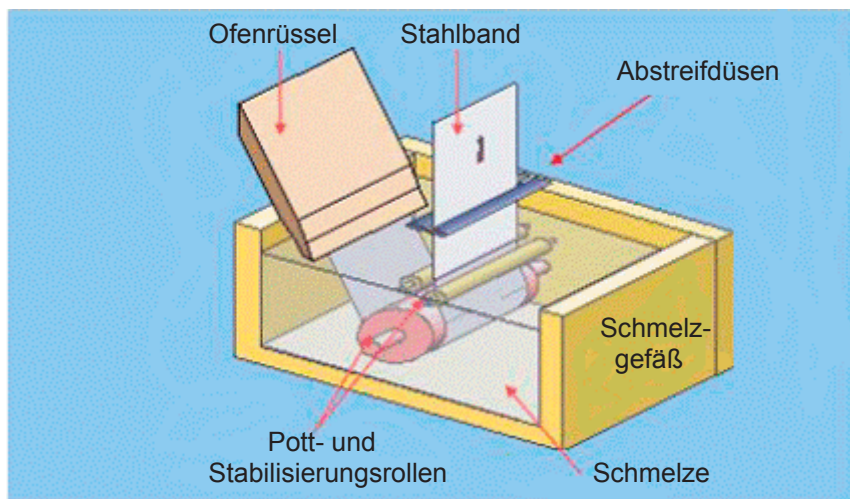


Abbildung 4: Prinzipskizze eines konventionellen Zinkpots [12]

Das Einstellen der Zinkschichtdicke erfolgt über Abstreifdüsen, die mit Pressluft oder Stickstoff funktionieren, welche über dem Zinkbehälter angebracht sind. Direkt danach erfolgt gewöhnlich die Dickenmessung. Ebenso ist es üblich, dass in diesem Bereich auch Sprühdüsen angebracht sind, welche die Ausbildung von Zinkblumen verhindern. Dies kann mittels Wasserdampf, wässrigen Lösungen oder Zinkpulver erfolgen. Im vertikal

verlaufenden Kühlturm erstarrt danach die Zinkschicht. Vor der Umlenkrolle muss eine vollständige Härtung der Zinkschicht erreicht sein, da ansonsten der Überzug an der Rolle anhaften würde. Im Auslauf der Beschichtungsanlage kann das Stahlband auch eine Ölung, Phosphatierung und Chromatierung durchfahren, bevor es nach der Inline-Inspektion und einer Besäum- oder Scherenlinie aufgewickelt wird [3], [4], [7], [9], [11].

2.2.1 CVGL[®]-Verfahren

CVGL[®] bedeutet Continuous Vertical Galvanizing Lines und ist eine neue Technologie zur Schmelztauchveredelung bei Bandanlagen, welche in Abbildung 5 dargestellt ist. Dieses Verfahren wurde von der Firma Wuppermann in Judenburg im Jahr 2002 erstmalig in Betrieb genommen [12]. Nachfolgend soll diese Technik durch den Vergleich mit dem Standardprozess näher gebracht werden. Die Grundkonzeption mit Vor-, Glüh- und Nachbehandlung bildet mit dem konventionellen Feuerverzinken eine Gemeinsamkeit. Die Unterschiede beziehen sich in der Technik der Verzinkung, die zwischen Ofenrüssel und Abstreifdüsen geschieht.

Beim CVGL[®] sind die Bereiche Arbeitsgefäß und Vorschmelzaggregat getrennt. Im ersten erfolgt die Verzinkungsarbeit, in zweitem werden die Temperatur sowie alle legierungstechnischen Maßnahmen eingestellt. Ebenso wird immer frische Schmelze mit der gewünschten Zusammensetzung und Temperatur aus dem Vorschmelzaggregat in das Arbeitsgefäß gepumpt. Dadurch kann es zu keinen Inhomogenitäten der Schmelzenzusammensetzung kommen, welche sich negativ auf die Bandqualität auswirken könnten. Ebenso ist das Problem der Bodenschlacke hier kein Thema.

Das Stahlband wird nach Verlassen des Glühofens unter Luftabschluss in die Vertikale umgelenkt und dabei von unten nach oben durch das Schmelzbad geführt. Vorteil dieser Technik im Vergleich zum Standardverfahren ist, dass sich die Umlenkrollen nicht im Zinkbad befinden und so auch nicht angegriffen werden können. Ein Herunterfließen der Schmelze wird durch die Erzeugung eines induktiven Wanderfeldes, welches durch einen Kanal mit zwei außerhalb des Kanals eingebauten Induktionsspulen rechts und links erzeugt wird, verhindert. Ein großer Vorteil dieser Technik ist, dass das Band innerhalb der Schmelze nicht in den Kontakt mit den Rollen kommt, sodass hier keine qualitativen Nachteile resultieren können.

Im Vergleich zur Standardtechnik bietet das CVGL[®]-Verfahren einen flexibleren Verfahrensablauf bei der Herstellung von Beschichtungen, hinsichtlich sehr großer Freiheitsgrade, sowie schneller Umstellungen auf unterschiedlich zusammengesetzte Beschichtungen [12], [13], [14], [15].

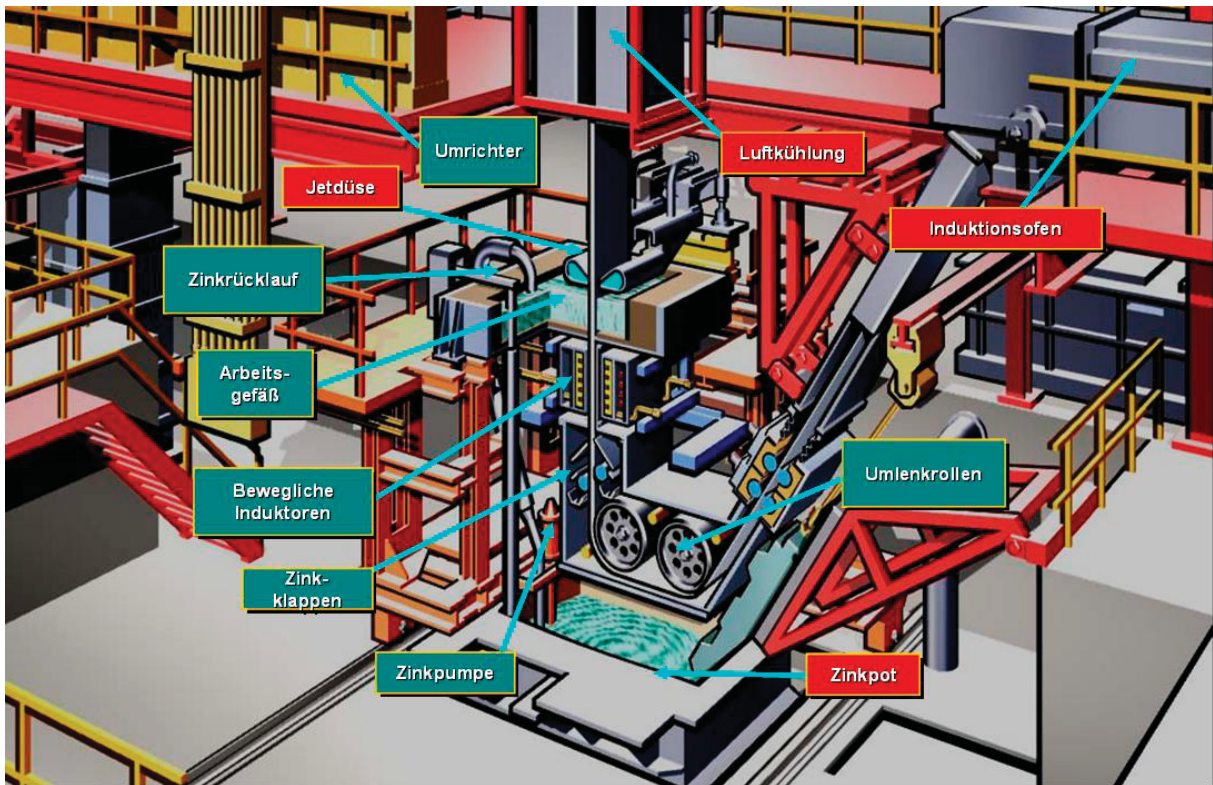


Abbildung 5: Überblick über die Feuerverzinkung beim CVGL®-Verfahren [14]

3. Legierungen beim Feuerverzinken

Die primäre Aufgabe der Zinkbeschichtungen ist der Korrosionsschutz von Eisen- und Stahlteilen, welcher sowohl von den äußeren Bedingungen, als auch von der Schichtdicke abhängt. Neben der guten Korrosionsbeständigkeit benötigen feuerverzinkte Produkte auch noch andere Eigenschaften, wie gute Umformbarkeit, Schweißbarkeit und Lackierbarkeit, um in der Bau- und Automobilindustrie eingesetzt werden zu können. Um diese zu verbessern, wird das Zink seit Beginn der 1960er Jahre mit verschiedenen Legierungselementen angereichert, wobei vor allem Aluminium Verwendung findet, da es die größte Steigerung im Korrosionsschutz aufweist. Dies führte 1968 zur Entwicklung von Galvalume[®], sowie 1979 von Galfan[®]. Neben Aluminium wird durch Zugabe von Magnesium, aufgrund seines verstärkten Korrosionsschutzes in Zinklegierungen, Gebrauch gemacht. Es dauerte jedoch bis etwa 1998, als mit Dymazinc[®] und ZAM[®] sowie später mit Super Dyma[®], die ersten Zink-Aluminium-Magnesium-Legierungen mit einem größeren Gehalt an Magnesium marktreif waren. Das Anwendungsspektrum dieser umfasst Produkte für die Bauindustrie, wo mit der Reduzierung der Schichtdicke auch Kosten eingespart werden können. Darüber hinaus gibt es auch in der Automobilindustrie Überlegungen, diese Schichten auch anzuwenden, oder einzusetzen. Eine grafische Darstellung der zeitlichen Entwicklung ist in Abbildung 6 abgebildet [16].

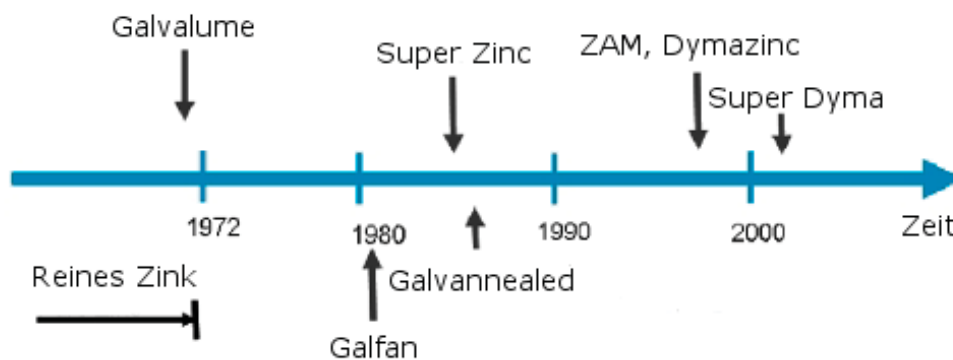


Abbildung 6: Entwicklung der Legierungen zur Feuerverzinkung [17]

Eine genaue Beschreibung der erwähnten Legierungskonzepte ist in den folgenden Kapiteln ersichtlich.

3.1 Feuerverzinkt (Z)

Hier beträgt der Gehalt an Aluminium üblicherweise zwischen 0,18 und 0,2 %. Dieses erfüllt bei der Erzeugung von feuerverzinktem Feinblech zwei sehr wichtige Aufgaben, um die spätere Produktqualität zu erfüllen. Einerseits muss eine benetzbare Sperrschicht für den

späteren Verbund von Stahloberfläche und Zinkschicht gebildet werden. Weiters soll diese eine unerwünschte Fe-Zn-Reaktion unterbinden, um die Sicherstellung eines metallisch blanken Aussehens sowie guter Umformbarkeit zu gewährleisten. Andererseits ist Aluminium bei der Bildung der Topschlacke notwendig. Anwendungsbereiche umfassen Innen- und Außenteile der PKW-Karosserie, Dach- und Wandelemente im Bauwesen, sowie Elemente im Anlagenbau, Klimatechnik und Hausgeräte [4], [9], [15], [18].

3.2 Galvannealed (ZF)

Hierbei handelt es sich um eine aus dem englisch-amerikanischen Sprachgebrauch stammende Kurzbezeichnung für die Art der Zinkbeschichtung. Merkmal dabei ist, dass nach dem Verzinkungsprozess diffusionsgeglüht wird, was die sonst metallisch glänzende Schicht in einen graumatten Überzug umwandelt. Dieser besteht aus unterschiedlichen Fe-Zn-Phasen, welche einen höheren Schmelzpunkt als das Zink aufweisen, wobei der Gehalt an Eisen 10 - 12 % beträgt. Der Anteil an Aluminium beträgt zwischen 0,1 und 0,14 %. Dieser soll aber nur so hoch eingestellt sein, dass durch die nachfolgende Wärmezufuhr im Ofen möglichst schnell der Diffusionsvorgang von Eisen in die Zinkschicht eintritt. Ebenso soll die Konzentration an Aluminium in der Schmelze nicht zu niedrig sein, da es ansonsten zur Bildung von verschiedenen Eisen-Zink-Phasen und somit Bodenschlacke kommt. Die galvannealed-beschichteten Bänder weisen eine rauere Oberfläche auf, wodurch sich eine bessere Lackhaftung bzw. Lackierbarkeit bietet. Aus diesem Grund werden diese Qualitäten vor allem in der Automobilindustrie bei Außenhautteilen, sowie im Steinschlagbereich eingesetzt. Wesentlicher Nachteil ist die durch die Fe-Zn-Phasen verschlechterte Umformbarkeit [4], [9], [12], [15], [18].

3.3 Galfan[®] (ZA)

Diese Legierung wurde von der Centre de Reserches Metallurgiques entwickelt. Die Zusammensetzung dieser Legierung beträgt ca. 5 % Aluminium im Zinkbad. Weiters finden sich auch geringe Gehalte an Seltenen Erden darin. Galfan[®] besitzt eine doppelt so hohe Korrosionsbeständigkeit und gleiche Fernwirkung, als feuerverzinkte (Z) Bleche und eine gute Umformbarkeit. Diese werden durch die lamellenartige Mikrostruktur des Gefüges erreicht, welche auf die annähernd eutektische Zusammensetzung zurückzuführen ist. Anwendung findet Galfan[®] in der Bauindustrie für Dach- und Wandkonstruktionen. Weiters besteht eine spezielle Eignung für Teile, welche einer besonderen Umformung unterliegen, wie Rohre, Drähte oder tiefgezogene Teile [4], [9], [18], [19].

3.4 Galvalume® (AZ)

Die Entwicklung dieser Legierung erfolgte durch die Bethlehem Steel Corp. of the United States. Hierbei besteht die Legierung aus 55 % Aluminium und 1,5 % Silizium. Diese bietet im Vergleich zu Reinzink eine bis zu viermal bessere Korrosionsbeständigkeit. Aufgrund der geringeren kathodischen Schutzwirkung besitzt sie jedoch eine geringere Fernschutzwirkung. Ebenso ist die Schweißbarkeit schlechter als bei konventionell verzinkten Materialien. Aufgrund dieser Eigenschaften liegt das Anwendungsfeld vor allem in Blechen für den Fassaden- und Hallenbau, wo diese ohne weitere Schutzmaßnahme im Außenbereich eingesetzt werden [4], [9], [18], [19].

3.5 Super Zinc®

Diese Zink-Aluminium-Magnesium-Legierung wurde von der Nippon Steel Corporation entwickelt. Sie besitzt eine Zusammensetzung von 4,5 % Aluminium und 0,1 % Magnesium. Super Zinc® war die erste im Großserienmaßstab verwendete Legierung, die geringe Gehalte an Magnesium enthielt. Resultierend ist dadurch eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegen verschiedene korrosive Atmosphären im Vergleich zu konventionell verzinkten Produkten. Weiters ist ein verlangsamtes Wachstum von Rotrost an lackierten Flächen zu beobachten. Ebenfalls liegt eine verbesserte Umformbarkeit sowie eine bessere Haftung an der Stahlmatrix vor [19].

3.6 DYMAZINC®

DYMAZINC® ist eine Entwicklung der Nippon Steel Corporation. Die Basiszusammensetzung für das Magnesium liegt bei 0,5 %, sowie für das Aluminium bei 0,2 %. Durch diese Zusammensetzung wird die Lebensdauer von feuerverzinkten Stahlplatten verlängert. Die Legierung besitzt eine gute Korrosionsbeständigkeit und eignet sich besonders für Regionen mit erhöhten Salzgehalt in der Luft. Ebenfalls hält sie durch ihre harte Oberfläche Oberflächenabrasionen stand, welche im Umformprozess entstehen können [20], [21].

3.7 Super Dyma®

Super Dyma® wurde von der Nippon Steel Corporation entwickelt. Die Legierung besteht aus 11 % Aluminium, 3 % Magnesium und 0,2 % Silizium. Durch diese Zusammensetzung ist eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitig guter Verformbarkeit gegeben. Dadurch lassen sich geringere Schichtdicken erzielen, was zu einer Kostenreduzierung führt. Die Anwendungsgebiete umfassen die Bau-, Konstruktions- und Elektrotechnikbranche [22].

3.8 MagiZinc™

MagiZinc™ ist ein Produkt, entwickelt von Corus, welches eine Legierungszugabe von 1 - 2 % Magnesium, und 1 - 2 % Aluminium im Zinkschmelzbad besitzt. Diese Überzüge, welche im Baubereich eingesetzt werden können, weisen verbesserte Korrosionseigenschaften, im Vergleich zu vielen zinkbasierten Beschichtungen, bei gleichzeitig guter Verformbarkeit und Schweißbarkeit auf [16].

3.9 ZAM®

Die Entwicklung von ZAM® erfolgte durch die Nisshin Steel Corporation. Die Zusammensetzung der Legierung beträgt 6 % Aluminium und 3 % Magnesium. Sie besitzt eine 10 – 20 Mal größere Korrosionsbeständigkeit als konventionell verzinkter Stahl und eine 5 – 8 Mal bessere als Galfan®. Ebenso ist eine größere Härte gegenüber konventionell verzinktem Material gegeben. Aufgrund der guten Korrosionsbeständigkeit wird sie vor allem für Materialien für Fertighäuser und Konstruktionen (Leitplanken, Schallschutzwände) angewandt. Weitere Einsatzgebiete sind in der Elektrotechnik zum Beispiel Klimaanlage, Verkehrsampeln und Netzteilgehäuse [23], [24].

4. Schutzwirkung des Zinks

Ein bewährtes, wirksames und wirtschaftliches Verfahren zum Korrosionsschutz von Eisen und Stahl ist das Verzinken. Obwohl Zink laut den elektrochemischen Eigenschaften unedler als Eisen ist, haben verzinkte Schutzschichten eine sehr große Lebensdauer. Dies ist dadurch begründet, dass das Zink in der Praxis wesentlich korrosionsbeständiger ist, da es unter den üblichen atmosphärischen Bedingungen eine festhaftende, in Wasser nur bedingt lösliche Deckschicht bildet. Dadurch ist das Material vor weiterer Korrosion geschützt bzw. ist diese deutlich verlangsamt.

Die Korrosion von Eisen und Stahl wird dadurch verhindert, dass Zink als unedleres Metall in Gegenwart eines Elektrolyten in Lösung geht und sich an der Kathode niederschlägt. Dies ist aufgrund des galvanischen Spannungsunterschiedes von 0,32 V zwischen Eisen und Zink möglich. Diese Art des Korrosionsschutzes wird als kathodischer Korrosionsschutz bezeichnet, wobei das Zink hier als Opfermetall oder –anode dient. Dadurch wird der Stahluntergrund, je nach atmosphärischem Einfluss und der Zinkschichtdicke, langjährig vor Korrosion geschützt.

Ein Fernschutz des Zink bei Beschädigungen ist in einem Bereich von etwa 1 mm gegeben. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 7 dargestellt [1], [2].

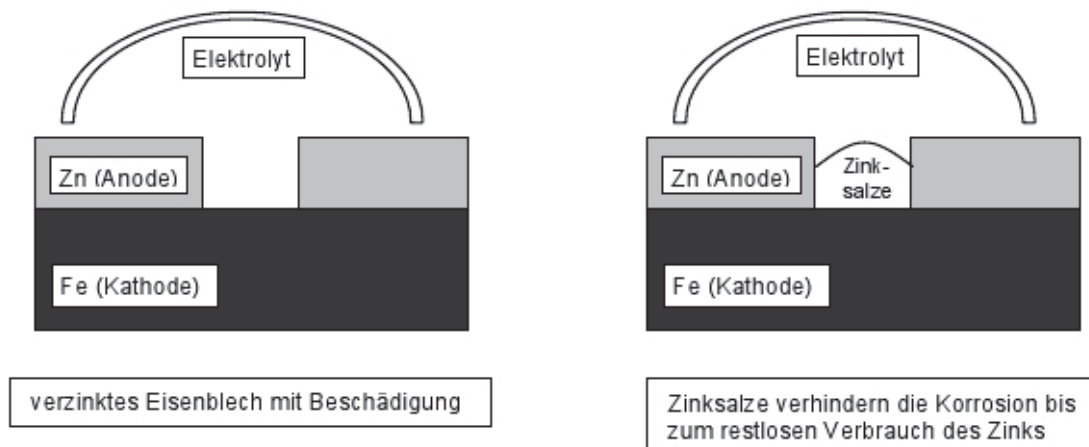


Abbildung 7: Kathodische Schutzwirkung [1]

Die Verbesserung der Korrosionseigenschaften von Zinküberzügen gelingt im Wesentlichen durch Zulegieren von anderen Metallen. Dadurch verändern sich häufig die elektrochemischen Eigenschaften des Überzugs auch unter Ausbildung zusätzlicher Phasen. Während einige solcher Legierungsüberzüge, wie Zn-Al und Zn-Fe schon zu marktreifen Produkten geführt haben, weisen neuartige Zinklegierungsüberzüge (Zn-Mg, Zn-Mn, Zn-Ti) eine erhöhte Korrosionsstabilität gegenüber herkömmlich beschichteten Überzügen auf. Diese Legierungstypen sind noch nicht marktreif und sind auch in Zukunft Themen für

Forschungsarbeiten, wobei vor allem das Zink-Magnesium von Interesse ist, da es die besten Korrosionsschutzeigenschaften aufweist [25]. Im folgenden Kapitel ist der Einfluss der Magnesiumzugabe auf verschiedene Eigenschaften dargestellt.

4.1 Zugabe von Magnesium

Es entstanden erst gegen Ende der 1990er Jahre die ersten Zn-Al-Mg-Legierungen, weil es vorher Probleme gab, den Magnesiumlevel im Schmelzbad, aufgrund der hohen Neigung des Magnesiums Oxide zu bilden, konstant zu halten [26]. Diese werden etwa durch Zugabe von Aluminium in das Bad gelöst.

Zugaben von 1 - 4 % Magnesium können zu einer Rippenbildung auf dem fertigen Blech führen. Der Grund für dieses Verhalten ist in der Bildung eines magnesiumhaltigen Oxidfilms an der Oberfläche der geschmolzenen Schutzschicht zu sehen. Möglichkeiten um dieses Problem in den Griff zu bekommen sind einerseits die Zugabe von Beryllium zwischen 0,001 und 0,05 % und andererseits ein Niedrighalten des Sauerstoffgehaltes [27].

4.1.1 Korrosionsbeständigkeit

Bedeutendster Vorteil bei der Zugabe von Magnesium ist die bessere Korrosionsbeständigkeit des verzinkten Produktes. Untersuchungen an Zink-Magnesium überzogenen Stahlblech in Salzsprühtests und zyklischen Korrosionstests weisen im Vergleich zu galvanisch verzinktem Stahlband eine etwa zehnmal größere Beständigkeit gegenüber Rotrostbildung und eine etwa fünfmal bzw. zehnmal höhere Beständigkeit gegenüber Weißrostbildung auf [25]. Durch diese ist es möglich, dünnere Schichten mit gleicher Korrosionsbeständigkeit oder dieselbe Dicke und verbesserte Korrosionsbeständigkeit zu realisieren, was mit einer Kosteneinsparung verbunden ist. Im Folgenden wird der Einfluss der Magnesiumzugabe auf die Korrosionsbeständigkeit, Umformbarkeit und Oberflächenhärte beschrieben [28].

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über das Korrosionsverhalten von Zink und Zinklegierungen. Zum einen wird das Verhalten der Zinkschicht unter Atmosphäreneinfluss und zum anderen unter Vorhandensein von Chlor beschrieben.

4.1.1.1 Verhalten der Zinkschicht an der Atmosphäre

Die Korrosionsreaktionen des Zinks können wie folgt dargestellt werden:

Reaktionen an der Anode [19]:



Kathodenreaktion [19]:



Der Zn(OH)₂-Film, der eine niedrige elektrische Leitfähigkeit besitzt und sich an der Oberfläche des Zinks bildet, verlangsamt die Sauerstoffreduktionsreaktion (Formel 4.3). Wenn der Stahl nur mit Zink beschichtet ist, wandelt sich das Zn(OH)₂ in ZnO laut der Gleichung 4.2 um. Bei Zugabe von Aluminium und Magnesium wird die Reaktion nach Glg. 4.2 unterdrückt, die Reaktion nach Glg. 4.3 durch den Zn(OH)₂-Film gehemmt, sodass als eine Schlussfolgerung die Gleichung 4.1 nur mehr verzögert abläuft. Analysen im Röntgendiffraktometer ergaben, dass der Weißrost bei ausschließlicher Zinkbeschichtung aus ZnO bestand, während bei Zugabe von Aluminium und Magnesium die Zn(OH)₂-Phase stabil war [19].

In Abbildung 8 ist der Korrosionsmechanismus von Zink in chloridhaltiger Lösung ausführlich dargestellt. Hierbei kommt es an der Probenoberfläche aufgrund von Schwachstellen in der Oxidschicht oder durch halogeninduzierte Lochfraßkorrosion zur Bildung von Lokalanoden. Diese führen zu einer Bildung von Lokalelementen. Die Sauerstoffreaktion findet an der lokalen Kathode statt, welche mittels Elektronentransport durch die Passivschicht ermöglicht wird. Ist die Lokalanode klein, dann können die an der nahe gelegenen Kathode gebildeten Hydroxid-Ionen schnell zur Anode diffundieren und mit den dort gebildeten Zinkionen unter erneuter Deckschichtbildung reagieren. Wenn die unmittelbare Ausfällung von Zinkhydroxid und damit die Repassivierung aufgrund langer Diffusionswege nicht möglich ist, so werden wenig schützende Hydrochloride gebildet und es tritt eine Senkung des pH-Wertes an der Lokalanode auf. Dadurch findet eine Auflösung der Passivschicht am Randbereich statt, und es kommt zu einer weiteren Vergrößerung der Anode [25].

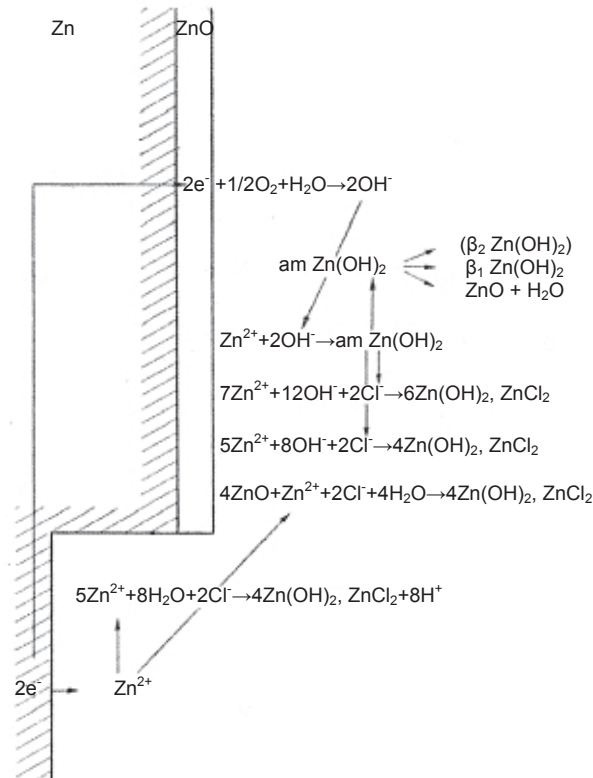


Abbildung 8: Korrosionsschutzmechanismus von Zink in chloridhaltiger Lösung [25]

Um die Bestandteile der Korrosionsprodukte zu ermitteln, erfolgten Untersuchungen [12], welche nach Ausfall aus dem Salzsprühtest, an einer konventionellen Zinkschicht sowie einer Beschichtung mit 4,5 % Aluminium und 3 % Magnesium durchgeführt wurden. Bei letzterer war der Weißrost mengenmäßig weniger und dichter. Es konnten folgende Phasen in den Korrosionsprodukten des mit 4,5 % Aluminium und 3 % Magnesium legierten Probenotyps festgestellt werden [12]:

- Zinkoxid ZnO
- Zinkhydroxid $Zn(OH)_2$
- Natriumchlorid NaCl
- Hydrozinkit $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$
- Simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$

Im Vergleich zur Standardlegierung ist die Menge an Simonkolleite um einiges höher. Diese Zinkchloridverbindung hat gerade bei magnesiumlegierten Zinküberzügen eine stark hemmende Wirkung auf den Korrosionsfortschritt [12], [28]. Simonkolleite wird in einer anderen Veröffentlichung auch als $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ -Phase bezeichnet und wandelt sich nicht in ZnO um [19]. Grund hierfür ist die Mikrostruktur des Überzuges, sowie die Stabilität der Korrosionsprodukte [28].

Diese weisen nicht nur eine andere Zusammensetzung, sondern auch eine andere Morphologie und Dichte auf. Für eine gute Korrosionsbeständigkeit ist die Ausbildung von

feinen und dichten Korrosionsprodukten nötig. Aluminium und Magnesium unterdrücken die Umwandlung jener von amorpher in kristalline Struktur und reduzieren das Wachstum der Kristalle, woraus feinere Korrosionsprodukte resultieren [12].

Dies hat einen Anstieg der Korrosionsbeständigkeit zur Folge, welcher in Abbildung 9 am Beispiel von verschiedenen Legierungen steigender Konzentration dargestellt ist. Hierbei ist ein signifikanter Unterschied zwischen 2 % und 3 % Magnesium feststellbar.

ZAM[®] und Super Dyma[®] mit 3 % Magnesium weisen eine beträchtliche Steigerung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber Galfan[®] oder einem Standardüberzug auf [27].

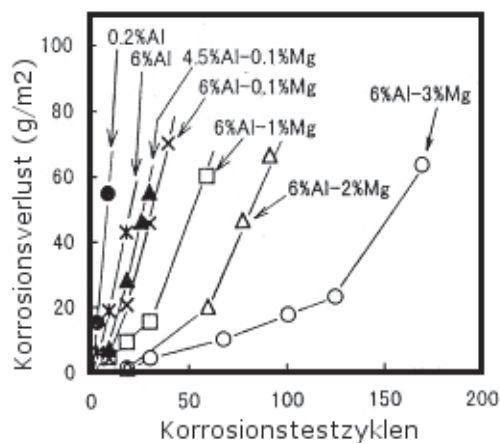


Abbildung 9: Verlauf der Korrosionsbeständigkeit in Abhängigkeit des Gehaltes an Magnesium [20]

4.1.2 Umformbarkeit

Der Begriff Umformbarkeit beschreibt ein breites Spektrum für Anforderungen an die Beschichtung. Die Überzüge sollen elastisch sein und mit der Verformung des Stahls einhergehen, sodass keine Rissbildung während des Umformprozesses erfolgt. Das beste Beispiel ist hier die Benützung von feuerverzinktem Stahl in Europa gegenüber derer von Galvannealed in Japan und der USA. Während der feuerverzinkte Stahl elastisch ist und einen niedrigen Reibungskoeffizient aufweist, besitzt der Galvannealed-Überzug einen hohen Reibungskoeffizient und weniger elastische Eigenschaften. Elastische Beschichtungen können an den Umformwerkzeugen ankleben, sowie reißen und zerkratzen, während harte Schichten aufplatzen, brechen und abflocken können. Beide Arten der Beschichtungen benötigen somit eine optimierte Außenschicht sowie Mikrostruktur [16].

Im Gegensatz zu Galfan[®], welches ein günstiges Rissverhalten aufweist, verschlechtert sich dieses bei Zugabe von Magnesium [29]. Verantwortlich hierfür ist der kompliziertere Schichtaufbau, welcher für ein sehr komplexes Verhalten beim Verformen des beschichteten Bleches nach sich zieht [30]. Bei ZAM[®] und Super Dyma[®] sinkt die Rissbeständigkeit aufgrund der sehr harten und spröden MgZn₂-Phase beträchtlich. Bei kleinen

Magnesiumgehalten bis 0,2 % entstehen die Risse entlang der Korngrenzen. Bei höheren Zugaben an Magnesium bilden sich Risse entlang der Umformachse [29].

Ausgangspunkte für Risse sind innerhalb der $MgZn_2$ -Phase zu finden, welche sehr hart und spröde ist. Ebenfalls lässt sich diese Phase im ternären Eutektikum in Form von großen hexagonalen Kristallen nachweisen. In diesen befinden sich häufig schon vor jeder Verformung Mikrorisse, welche sich bei Umformung in Makrorisse verwandeln können [27].

4.1.3 Einflüsse auf die Oberflächenhärte

Im Vergleich mit einer Standardlegierung und Galfan[®] nimmt die Oberflächenhärte mit höherer Magnesiumkonzentration zu, was auf den steigenden Anteil an der harten $MgZn_2$ -Phase zurückgeführt wird [27]. Andere Publikationen zeigen, dass der Wert bis zu einem Gehalt von 0,5 % stark ansteigt aber beim Überschreiten der 0,5 % eine Abnahme der Härte zufolge hat und ab einem Wert von ca. 1 % bleibt dieser konstant [21].

In Abbildung 10 ist der Einfluss von unterschiedlichen Magnesiumgehalten auf die Härte bei einer Zink + 0,2 % Aluminium Schicht (Standardlegierung) bei zwei unterschiedlichen Schichtdicken dargestellt. Die Zugabe von Magnesium erhöht geringfügig die Härte der Schicht [27].

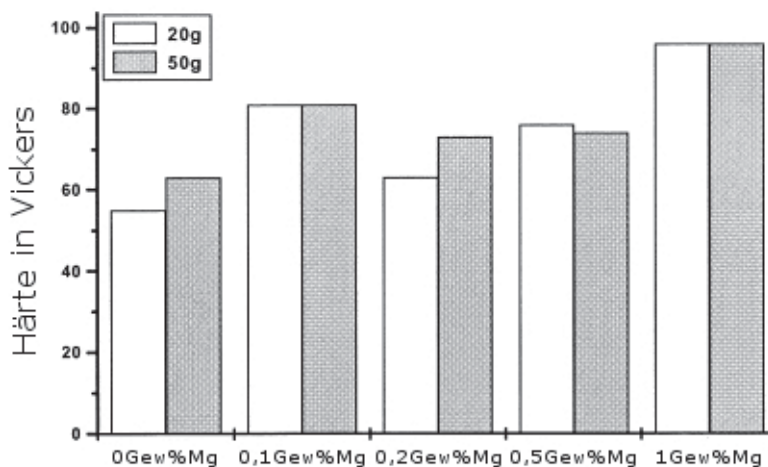


Abbildung 10: Oberflächenhärten unterschiedlicher Schichten ausgehend von Zink + 0,2 % Magnesium [27]

Der Einfluss von erhöhter Magnesiumzugabe zu einer Zink + 5 % Aluminium-Schicht (Galfan[®]) auf die Härte ist in Abbildung 11 dargestellt. Hierbei wirken sich kleine Zugaben an Magnesium signifikant auf eine Steigerung der Härte aus. Dies basiert auf einem Anstieg der Festigkeit der Gefügebestandteile. Ein allmähliches Erhöhen der Härte ist darin begründet, dass der Anteil der $MgZn_2$ -Phase bei Gehalten über 0,2 % Magnesium steigt. Weiters führt der erhöhte Volumsanteil des ternären Eutektikums bei steigendem Magnesiumanteil zu

einer Feinung der allgemeinen Mikrostruktur, was in einem Anstieg der Festigkeit resultiert [27].

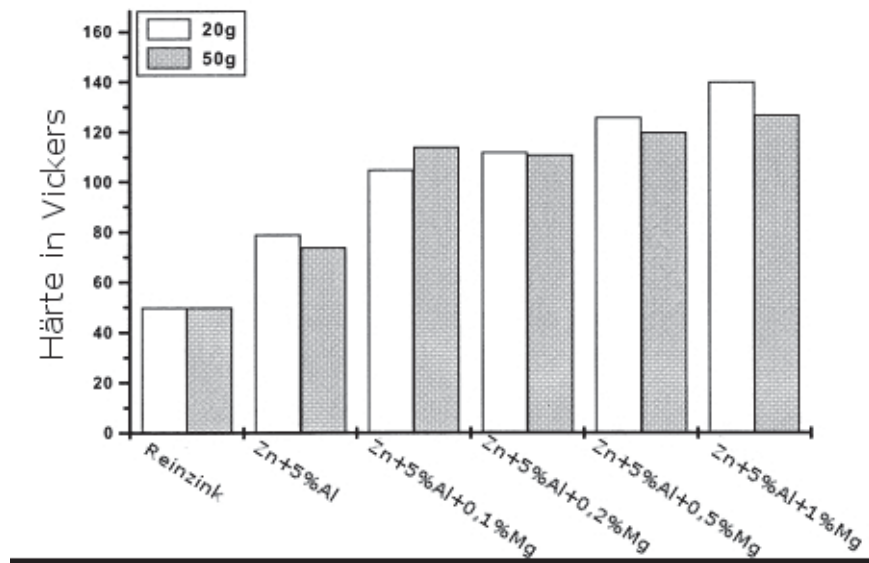


Abbildung 11: Oberflächenhärte unterschiedlicher Schichten ausgehend von Galfan [27]

5. Morphologie

Eine besondere Aufmerksamkeit bei Legierungen, die aus Zink, Aluminium und Magnesium bestehen, gehört den verschiedenen Phasenbestandteilen. Die Mikrostruktur besitzt einen beträchtlichen Einfluss auf das Korrosionsverhalten und die Umformbarkeit [27]. Da etwa Zink und Magnesium nur geringfügig mischbar sind, entsteht in der Regel ein mehrphasiger Überzug aus Zink und den intermetallischen Phasen $MgZn_2$ und Mg_2Zn_{11} . Jedoch ist der Einfluss verschiedener Morphologien auf das Korrosionsverhalten noch nicht klar bestimmbar, was noch ein weites Feld für Untersuchungen bietet [25]. Um einen größeren Einblick in das Verhalten von Zn-Al-Mg-Legierungen zu erhalten, ist die Kenntnis der Thermodynamik von entscheidender Bedeutung [27]. In den folgenden Kapiteln erfolgt eine Beschreibung von thermodynamischen Modellen des Softwarepakets FactSage sowie anhand von DSC-Messungen eine Methode zur Bestimmung von Phasen und Schmelzpunkten. Weiters findet eine kurze Beschreibung des Zink-Aluminium-Magnesium-Dreistoffsystems statt, wobei das Hauptaugenmerk auf die Zinkecke des Schaubilds gelegt wird.

5.1 DSC-Messungen

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine Technik, welche den Energiebedarf misst, der nötig ist, um eine annähernd gleiche Temperatur zwischen einer Substanz und dem inerten Referenzmaterial einzustellen. Diese beiden Objekte durchfahren gleichzeitig die gleichen Temperaturabläufe also Erhitzung und Abkühlung unter einer kontrollierten Rate [27].

DSC-Messungen bieten ein weites Anwendungsfeld bei wissenschaftlichen Forschungsaufgaben in Bezug auf die Untersuchung temperaturabhängiger Stoffeigenschaften. In folgenden Bereichen kommen DSC-Messungen zur Anwendung:

- Forschung und Entwicklung
- Qualitätskontrolle und Qualitätssicherung
- Prozessoptimierung
- Schadensanalyse
- Werkstoffentwicklung

Ähnlich wie die Differentialthermoanalyse (DTA), ist die DSC eine weit verbreitete Anwendung der thermischen Analyse und dient der Bestimmung thermodynamischer Daten von chemischen Substanzen. Hierbei ist die Bandbreite an Werkstoffen von Polymeren,

Keramiken, Gläsern, Metallen, Lebensmitteln bis hin zu Kosmetika und pharmazeutischen Produkten gegeben.

Mit Hilfe der DSC lassen sich wichtige Erkenntnisse im Zusammenhang mit Materialien und Materialgefügen gewinnen. Nachfolgend sind einige aufgeführt [31], [32], [33], [34]:

- Polymorphismus reiner Stoffe
- Ermittlung des Schmelz- und Erstarrungsverhaltens
- Bestimmung temperaturabhängiger Wärmekapazitäten
- Ermittlung spezifischer Wärme
- Phasendiagramme von Mehrstoff-Systemen
- Phasenumwandlungen, Modifikationsumwandlung
- Reinheitsuntersuchungen
- Verdampfen, Sublimation, Schmelzen
- Desorption
- Wärmebehandlungen, Temper- und Aushärtungsvorgänge
- Untersuchung chemischer Reaktionen (kalorische und kinetische Auswertung)
- Thermische Zersetzung, Pyrolyse, Wasserabspaltung
- Oxidativer Abbau, Oxidationsbeständigkeit, Verbrennung
- Reinheitsbestimmung, Modifikationen

5.1.1 Grundlagen

Bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes muss eine gewisse Wärmemenge aufgebracht werden, oder sie wird frei. Die Enthalpie H beschreibt die Änderung der inneren Energie bei konstantem Druck. Besonders relevant für praktische Anwendungen ist die Enthalpieänderung ΔH zwischen zwei Zuständen, welche in Glg. 5.1 dargestellt ist [31].

$$\Delta H = \int cp \cdot dT \quad (5.1)$$

Endotherm sind hierbei jene Vorgänge, die zu einer Erhöhung der Enthalpie (Schmelzen, Verdampfen, Glasübergang) führen, und exotherm welche die Enthalpieniedrigung (Kristallisation, Härungsverlauf, Zersetzung) bewirken. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 12 wiedergegeben.

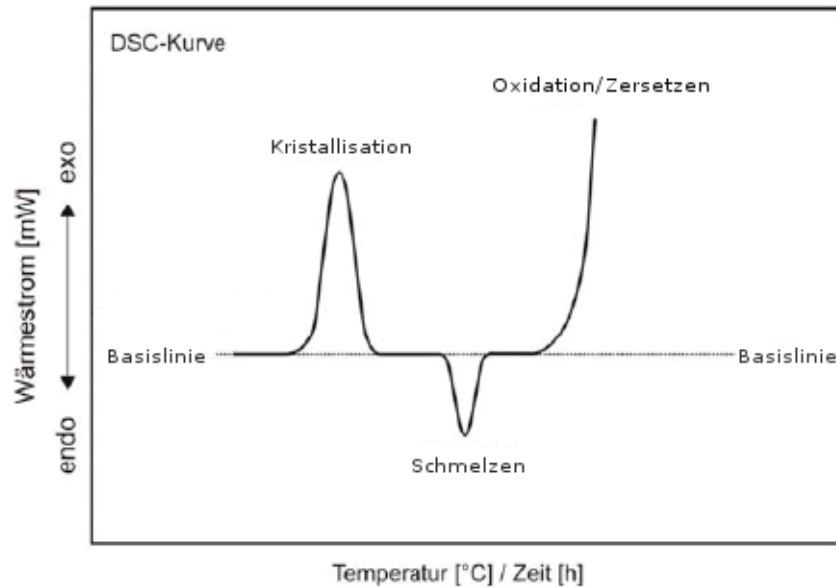


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve [35]

Die Enthalpieänderung wird mit Hilfe eines so genannten Kalorimeters als abweichender Verlauf des Wärmestroms Q von der Basislinie gemessen. Als Basislinie wird der Teil der Kurve außerhalb des Reaktions- und Umwandlungsbereiches verstanden. Hier wird eine Gerade angelegt, von der ausgegangen wird, dass die Reaktions- und/oder Umwandlungswärme gleich Null ist.

Eine DSC-Kurve stellt praktisch die Temperaturfunktion der spezifischen Wärme c_p dar. Thermische Effekte sind auffällige Abweichungen, von dieser mehr oder weniger stetigen c_p -Temperaturfunktion (Basislinie), die geradlinig verläuft. Solange keine besonderen physikalischen und chemischen Effekte auftreten, erfolgen keine Abweichungen von dieser Geraden.

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität c_p ist gerätetechnisch sehr aufwändig, weshalb bei der DSC-Messung die Wärmemenge pro Zeiteinheit und Masse (Wärmestrom Q) ermittelt wird. Die Masse ist mit der spezifischen Wärmekapazität direkt im Verhältnis zueinander stehend, wobei der Proportionalitätsfaktor als Heizrate v definiert ist. Die Beziehung der vorher genannten Größen untereinander ist in Glg. 5.2 dargestellt [31].

$$\frac{Q}{m} = v \cdot c_p \quad (5.2)$$

5.1.2 Aufbau

In Abbildung 13 ist der prinzipielle Aufbau einer DSC-Messung dargestellt, welcher grundsätzlich aus einem Zwillingskalorimeter besteht. Hierbei wird die Probe neben der Vergleichssubstanz bzw. dem leeren Tiegel einem streng linearen Temperaturprogramm unterworfen. Dabei können die Probe und die Vergleichssubstanz auf einen oder zwei Öfen

aufgeteilt sein, wobei sichergestellt sein muss, dass das Untersuchungsobjekt und die Referenz stets gleicher Temperatur ausgesetzt sind. Die Kompensierung des thermischen Effektes erfolgt dadurch, dass die kältere Seite während einer entsprechenden Zeit mit einer zusätzlichen Heizleistung versorgt wird, was zu einer Ausbildung des Messsignals führt. Als Referenz wählt man Stoffe, welche thermisch inert sind. Da die Massen der untersuchten Proben sehr gering sind, kann als Vergleichsprobe auch der Einsatz einer leeren Probenkapsel erfolgen. Als Messgrößen werden die Bodentemperaturen der beiden Tiegel benutzt. Diese Proben- und Referenztemperaturen, sowie die Systemtemperatur in Abhängigkeit der Zeit werden über Temperatursensoren aufgezeichnet [33], [34].

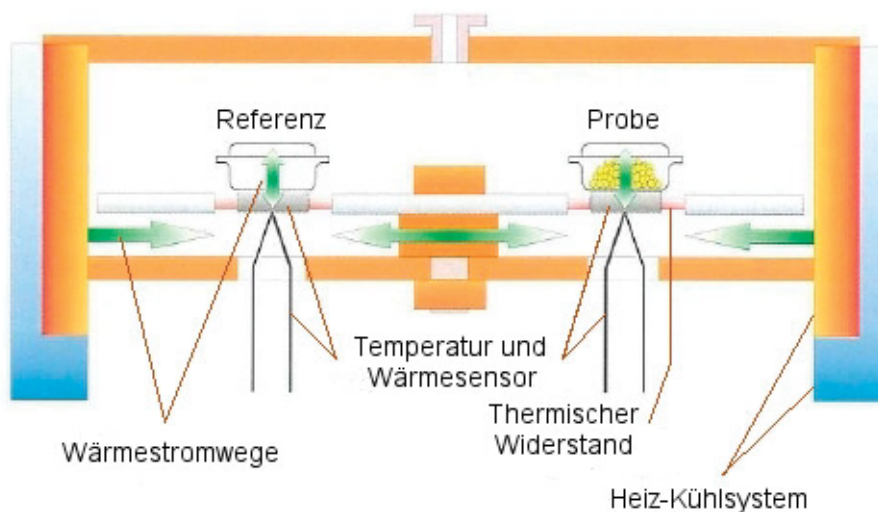


Abbildung 13: Prinzipieller Aufbau einer DSC-Analyse [36]

5.1.3 Messung

In Abbildung 14 ist der lineare Anstieg der Ofentemperatur einer idealen Probe während einer Heizperiode mit der Zeit zu erkennen. Daher sind aufgrund einer thermischen Verzögerung die Temperaturen von Probe und Vergleichskörper niedriger als die Ofentemperatur. Die Wärme braucht eine gewisse Zeit, um vom Ofen über eine wärmeleitende Scheibe zu den Werkstoffen zu gelangen. Im Idealfall des thermischen Systemgleichgewichtes ist die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Messstellen Null, oder nimmt im realen Fall zumindest einen konstanten Wert an. Die Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz bedeutet eine Veränderung im thermischen Verhalten einer der beiden Substanzen. Beim endothermen Schmelzen einer Probe muss deren Temperatur solange konstant bleiben, bis die ganze Probe geschmolzen ist. Inzwischen erhöht sich die Temperatur der Referenzsubstanz parallel zu der des Ofens. Dies führt zu einem Anstieg der Temperaturdifferenz. Nach vollständigem Schmelzen verringert sich der Temperaturunterschied asymptotisch bis die Steigung der Probe gleich

jener der Referenz ist. Nach Abschluss dieser Annäherung bedeutet dies eine Beendigung des Ausschlages.

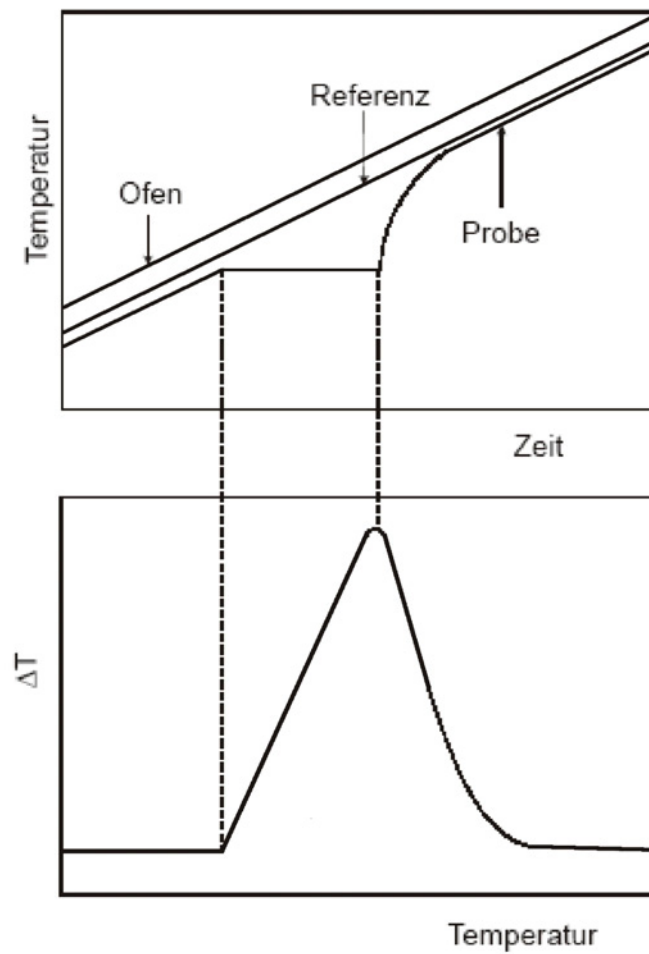


Abbildung 14: Entstehung eines Peaks [34]

Abbildung 15 zeigt das Schmelzverhalten einer realen, reinen Probe. Die Rundungen der Aufzeichnungen am Beginn und Maximum des Peaks können unterschiedlich dargestellt sein, hervorgerufen durch Verunreinigungen und andere Wärmeübergänge der Probe.

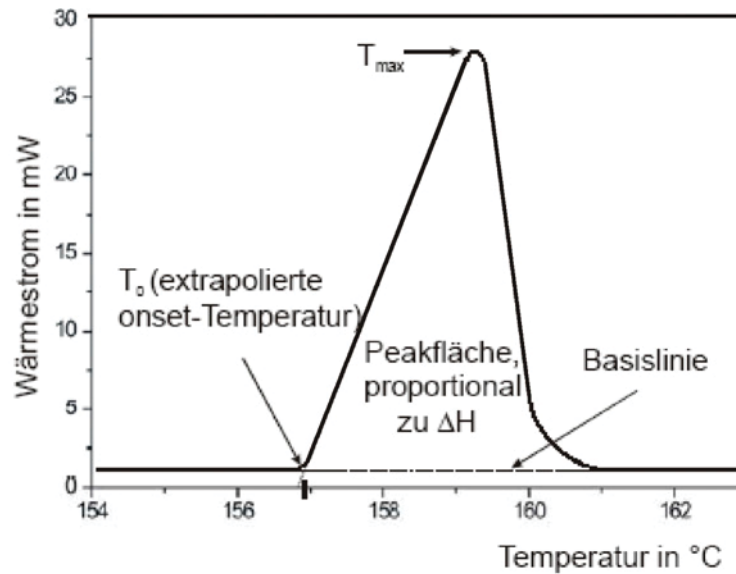


Abbildung 15: Darstellung eines Schmelzpeaks [34]

Mit dem Peakmaximum kann die Ermittlung der Umwandlungstemperatur erfolgen. Je langsamer geheizt bzw. gekühlt wird, desto näher kommt das Maximum des Peaks an die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur. Jedoch ist die Maximumstemperatur in der Regel ungeeignet, weil sie zusätzlich noch von der Probenmasse und der thermischen Leitfähigkeit abhängt. In Abbildung 16 sind unterschiedliche Probenformen dargestellt. Bei Annahme, dass die Umwandlungsfront von unten nach oben durch die Probe vorankommt, ist das Ende der Umwandlung umso eher erreicht, je leichter bzw. dünner der kompakte Probenkörper ist. Bei einer kleineren oder unebenen Kontaktfläche ist der Wärmeübergang schlechter, was zur Folge hat, dass das Peakmaximum später erreicht wird als bei einer optimal präparierten Probe. Ähnliches gilt für eine lockere Schüttung, wo die Kontaktfläche zwar optimal ausgenutzt ist, aber aufgrund der Lockerheit der Wärmeübergang schlechter ist. Aufgrund der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bevorzugt man bei scharfen Peaks die extrapolierte Onset-Temperatur. Hierbei wird die Basislinie in den Bereich der Umwandlung verlängert und mit der Wendetangente an die vordere Peakflanke zum Schnitt gebracht [33], [34].

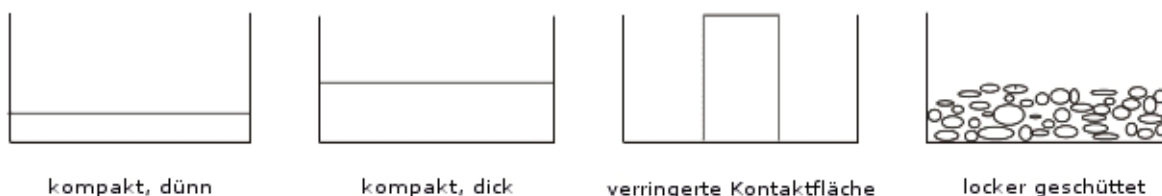


Abbildung 16: Verschiedene Probenpräparationen [34]

5.2 FactSage

FactSage ist ein thermodynamisches Softwarepackage, welches aus der Fusion der beiden Programme FACT-Win bzw. F*A*C*T und ChemSage (früher SOLGASMIX) entstand. Dieses Tool von der Firma GTT-Technologies kann als Microsoft Windows Anwendung eingesetzt werden. FactSage besteht aus mehreren Modulen. Diese sind in vier Kategorien unterteilt:

- Info: Hier sind Präsentationen der meisten Programmmodule und die am meisten gestellten Fragen in Bezug auf FactSage und ihren Datenbanken enthalten.
- Databases: Mit diesem Modul ist es möglich, Datenbanken von Reinsubstanzen bzw. Bindungen und Lösungen anzuschauen, handzuhaben und zu bearbeiten.
- Calculate: Die zentralen Programme von FactSage sind in diesem Modul vereinigt. Es können Phasendiagramme und thermodynamische Gleichgewichte in verschiedenen Formen mit direktem Zugang zu den Datenbanken erstellt werden.
- Manipulate: Diese Programme ermöglichen die Nachbearbeitung der Phasendiagramme und anderer Ergebnisse mittels Grafik- und Tabellenprogrammen.

In den nachfolgenden Kapiteln sollen die Module „Databases“ und „Calculate“ näher erläutert werden [37], [38].

5.2.1 Databases

Hier sind thermochemische Datenbanken für reine Komponenten (Substanzen) und realen Lösungen enthalten.

Reinsubstanzendatenbanken gelten für anorganische Spezies im festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand. Diese Daten inkludieren Allotrope, Isomere, sowie Verbindungen mit einer nicht ganzzahligen Stöchiometrie. Abhängig von der Art der Phase und von der Verfügbarkeit der Daten, können die Datenbanken die Standardbildungsenthalpie, Standardentropie und die molaren Volumen bei 298,15 K und die Wärmekapazität gekoppelt mit den abgeleiteten Werten des Druckes als Funktion der Temperatur enthalten.

Datenbanken für Lösungen sind für feste und flüssige Legierungen, Carbide, Nitride, Carbonitride, konzentrierte flüssige Lösungen, Keramiken, Salze und Schlacken gültig. Die Daten sind in Form von Funktionen bezüglich der Gibb'schen Energie, der Phasenbestandteile und der Parameter für die Gibb'sche Freie Energie der Mischungen zwischen diesen Phasenbestandteilen vorhanden [37], [38].

5.2.2 Calculate

In diesem Modul sind die Programme enthalten, welche die Hauptbestandteile von FactSage bilden. Die in der Arbeit verwendeten Elemente werden kurz beschrieben.

5.2.2.1 Equilib

Dieser Punkt ermöglicht die Berechnung des chemischen Gleichgewichts eines komplexen chemischen Systems mit bis zu 48 verschiedenen Ausgangsspezies. Das Gleichgewicht wird mit einem Algorithmus, der die Gibb'sche Freie Energie des Systems minimiert, ermittelt. Gleichzeitig erfolgt die Anwendung thermodynamischer Funktionen von ChemSage. Dieses Modul ist flexibel bezüglich der Wahl [37], [38]:

- von Einheiten: K, °C, F, bar, atm, psi, J, cal, kWh, Gew. %
- der Stabilität bestimmter Spezies: stabil, metastabil, instabil
- der Randbedingungen, nach denen das Gleichgewicht ausgerichtet werden soll
- T, P, H, S, G, A oder jeweils deren Änderungen

5.2.2.2 Phase Diagram

Dieser Abschnitt ermöglicht die Erstellung von einfachen, binären, ternären und Multikomponenten-Phasendiagrammen. Hierbei existieren viele Variationen in Bezug auf die Achsenauftragung (T, P, V, A).

Folgende Möglichkeiten können berechnet und ausgegeben werden [37], [38]:

- Temperatur gegen Druck
- Temperatur gegen Zusammensetzung
- Dreiphasendiagramme
- Zweidimensionale Darstellung von Sektionen eines Multikomponentensystems mit verschiedenen Möglichkeiten der Achsenbezeichnung (T, P, V, A).
- Stabilitätsdiagramme eines Multikomponentensystems, in dem die Phasen Schmelzen, Schlacken und Legierungen sind.
- Salzphasendiagramme

5.3 Das Zn-Al-Mg-Dreistoffsystem

Das Zn-Al-Mg-System besitzt ein relativ komplexes Gleichgewichtsdiagramm. Erste Untersuchungen erfolgten erstmals 1913 von Eger [39]. Hierbei wurden mittels thermischer Analyse und Metallografie die Verläufe der Schmelzpunkte im Phasendiagramm (Abbildung 17), sowie einige unveränderliche Gleichgewichte festgelegt. Im Laufe der Zeit erfolgte eine große Zahl von Forschungen bezüglich dieses Phasendiagramms, wobei Despande, Petrov, Bergman, Clark, Rhines und Koster großen Anteil an der Erweiterung dieses Schaubilds haben [39]. Es fanden weitere thermische Analysen und röntgendiffraktometrische Untersuchungen sowie elektrische Leitfähigkeitsmessungen statt [39].

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Symbole und ihre Bedeutung im Zn-Al-Mg-Dreistoffsystem.

Tabelle 1: Phasenomenklatur im Zn-Al-Mg-System [40]:

Symbol	Phase
liquid	Flüssig
Fcc/fcc	(Al)
Hcp/hcp	(Mg), (Zn)
β	Al_8Mg_5
γ	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$
ρ	$\text{Al}_{56}\text{Mg}_{44}$
ν	$\text{Al}_{105}\text{Mg}_{95}$
σ	$(\text{Al},\text{Zn})_2\text{Mg}$
τ	$(\text{Al},\text{Zn})_{49}\text{Mg}_{12}$
Φ	$\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_2$
Mg_7Zn_3	Mg_7Zn_3
Mg_2Zn_3	Mg_2Zn_3
MgZn	MgZn
$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$

Im Gleichgewichtsdiagramm Zn-Al-Mg sind zum jetzigen Zeitpunkt nicht alle Bereiche genau erforscht, weshalb die angegebenen Phasen teilweise nicht zwangsweise stimmen müssen. Jedoch sind die Bereiche um die Aluminium- und Zinkecke, im Gegensatz zur Magnesiumecke genauestens aufgelistet [40]. Die Abbildungen 18 – 21 zeigen die Phasendiagramme bei unterschiedlichen Temperaturen.

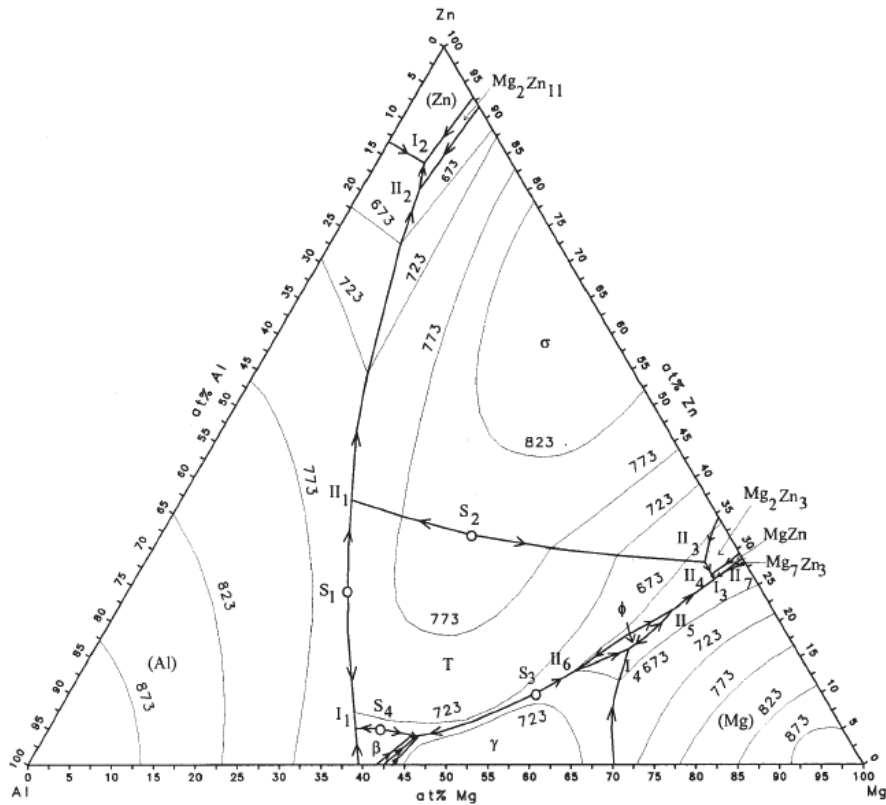


Abbildung 17: Verlauf der Schmelzpunkte im Zn-Al-Mg-Dreistoffsystem [40]

In Abbildung 18 ist ein isothermer Schnitt durch das Dreistoffsystem Zn-Al-Mg bei einer Temperatur von 335 °C angeführt.

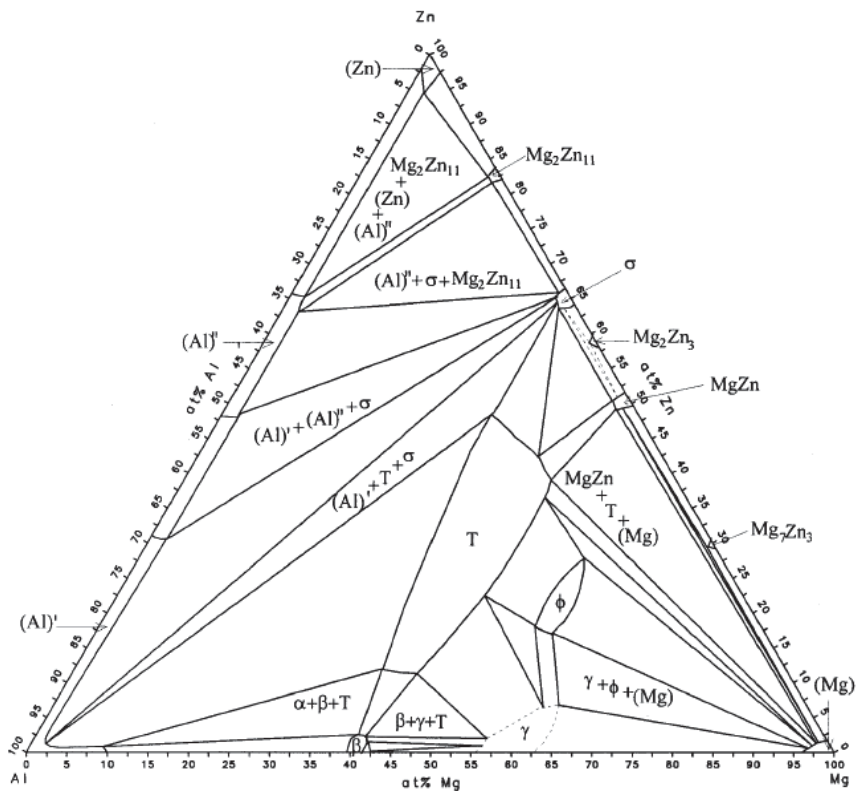


Abbildung 18: Isothermer Schnitt durch das Zn-Al-Mg-Schaubild bei 335 °C [40]

Abbildung 19 zeigt einen isothermen Schnitt durch das Dreistoffschaubild Zn-Al-Mg bei einer Temperatur von 25 °C.

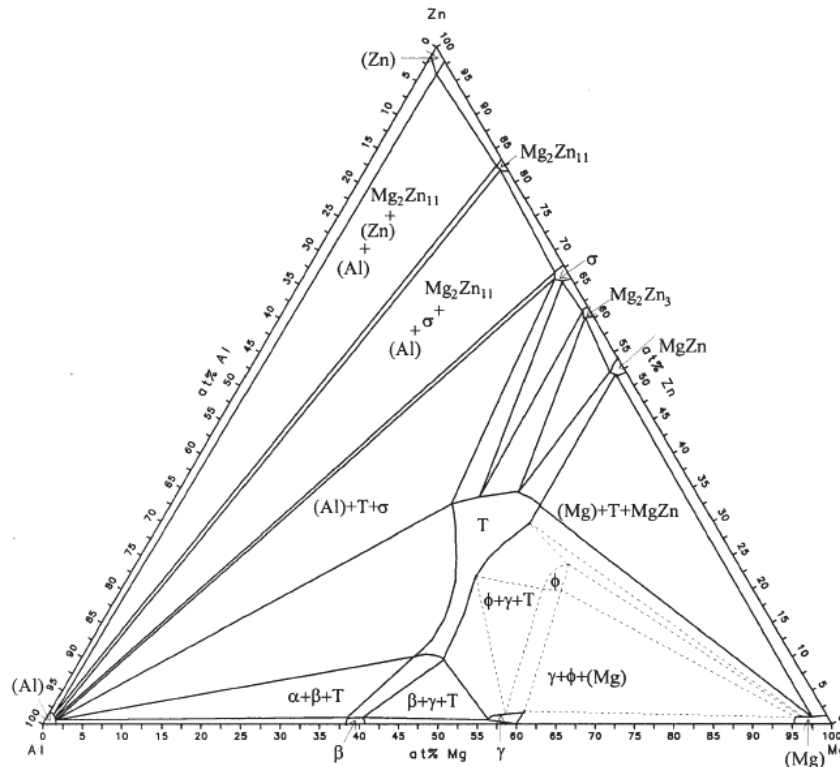


Abbildung 19: Isothermer Schnitt durch das Zn-Al-Mg-Schaubild bei 25 °C [40]

Im folgenden Kapitel erfolgt eine genauere Betrachtung der Zinkecke des Zn-Al-Mg-Dreistoffsystems.

5.3.1 Mikrostruktur und Phasenausbildung in der Zinkecke des Dreistoffsystems Zn-Al-Mg

In der Zinkecke des Zn-Al-Mg-Dreistoffsystems existieren bis zu vier verschiedene Feststoffphasen. Diese sind die hexagonale Zinkphase (Hcp), welche hauptsächlich aus Zink besteht, die kubisch-flächenzentrierte Aluminiumphase (Fcc), die reich an Zink ist, sowie die Phasen $MgZn_2$ und Mg_2Zn_{11} .

Abbildung 20 zeigt den flüssigen und festen Zustand des Systems. Es besteht ein ternäres Eutektikum bei der Zusammensetzung 93,6 % Zink, 3,9 % Aluminium und 2,4 % Magnesium und einer Temperatur von 344 °C. Dieses enthält hexagonales Zink, kubisch flächenzentriertes Aluminium und Mg_2Zn_{11} . Bei manchen Zusammensetzungen, welche in Abbildung 20 a links gestreift dargestellt sind, scheidet sich zuerst die $MgZn_2$ -Phase aus, welche sich aufgrund der peritektischen Reaktion (Glg. 5.3) bei einer Temperatur von 357 °C wieder in Mg_2Zn_{11} umwandelt. [29]:



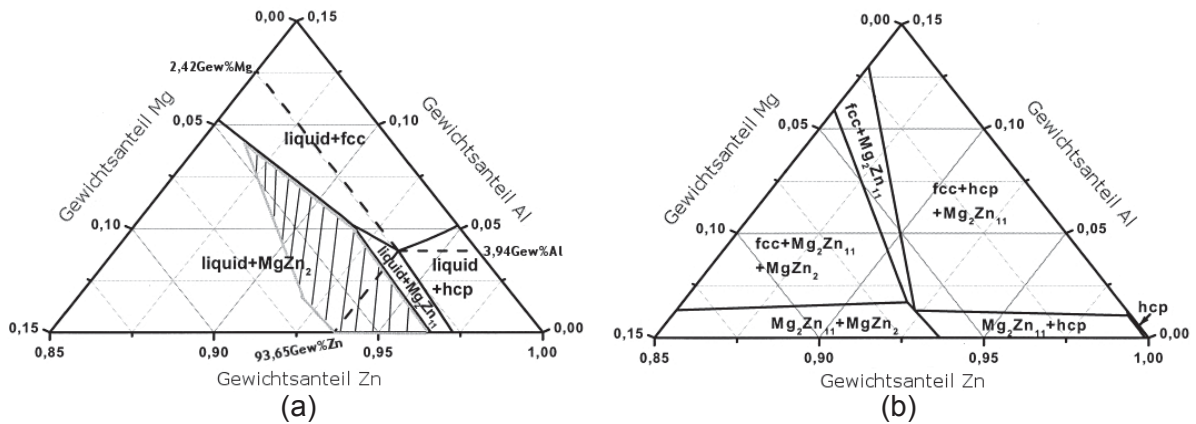


Abbildung 20: Flüssiger (a) und fester (b) Zustand der Zinkecke des Zn-Al-Mg Dreistoffsystems [27]

In Abbildung 21 ist die zinkreiche Ecke des Gleichgewichtsphasendiagramms bei 300 °C und 200 °C dargestellt. Bei einer Temperatur von 200 °C sind hauptsächlich zwei große Dreiphasengebiete zu erkennen. Bei niedrigen Gehalten an Magnesium ist die Fcc-, Hcp- und Mg_2Zn_{11} -Phase beständig, bei höheren Gehalten die Fcc-, $MgZn_2$ - und Mg_2Zn_{11} -Phase. Bei Anteilen von Aluminium unter einem Prozent existieren zwei Phasenregionen (Abbildung 21 b unten). Ist der Magnesiumgehalt niedrig, sind die Hcp- und Mg_2Zn_{11} -Phase stabil, sowie bei höheren Magnesiumanteilen $MgZn_2$ und Mg_2Zn_{11} . Das Zweiphasengebiet mit Fcc- und Mg_2Zn_{11} -Anteilen ist bei 200 °C verschwunden, was auf eine Umwandlung von der Fcc- in die Hcp-Phase nach der Erstarrung zurückzuführen ist [27].

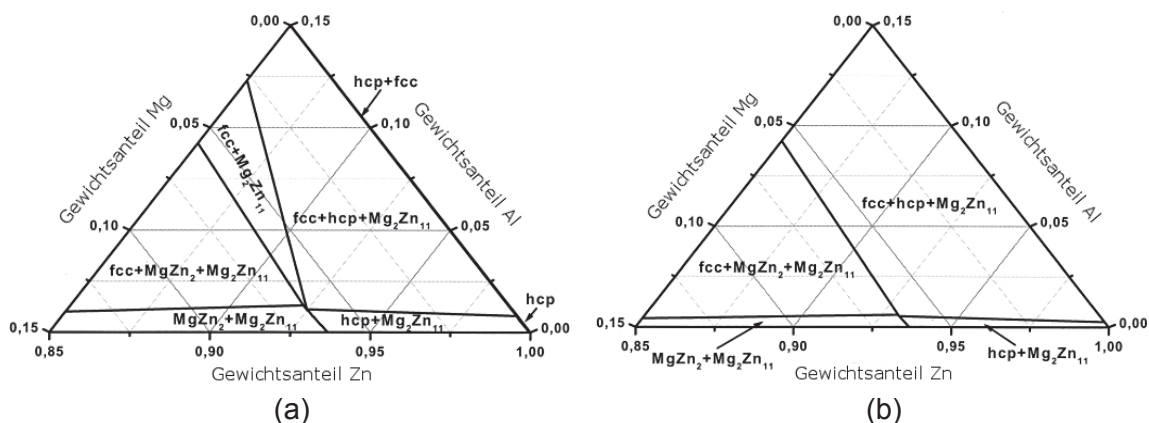


Abbildung 21: Darstellung der Zinkecke des Zn-Al-Mg-Diagramms bei 300 °C (a) und 200 °C (b) [27]

Um festzustellen, ob theoretische Betrachtungen in der Realität zutreffen, sollten diese, etwa mit einer DSC-Messung überprüft werden. Ergebnisse aus Messungen und Berechnungen haben gezeigt, dass die Liquidustemperaturen gegenüber der Theorie um 2 bis 5 °C niedriger liegen [29].

Außerdem bestätigen diese, dass im ternären Eutektikum die $MgZn_2$ - anstatt der thermodynamisch stabilen Mg_2Zn_{11} -Phase beobachtet wurde [27]. Weiters wird von einer Bildung von Mg_2Zn_{11} nur bei sehr langsamen oder sehr schnellen Abkühlgeschwindigkeiten

berichtet. Unter in der Praxis üblichen Abkühlgeschwindigkeiten bildet sich deshalb das metastabile MgZn_2 [27].

Untersuchungen bestätigen, dass eine Zinkschicht mit 5 % Aluminium aus einer primären hexagonalen Zinkphase und lamellaren Eutektikum besteht [29]. Geringe Zugabe von Magnesium bis etwa 0,2 % führt zu einer Vergrößerung des binären Zn-Al Eutektikums. Bei weiterer Magnesiumzugabe entwickelt sich MgZn_2 und das ternäre Eutektikum, welches aus Zink, Aluminium und MgZn_2 besteht, erscheint [29]. Weiters setzt sich die ZAM[®]-Schicht (Zink + 6 % Aluminium + 3 % Magnesium) aus der primären Fcc-Phase, etwas primäres MgZn_2 und einem großen Anteil an ternären Hcp/Fcc/ MgZn_2 -Eutektikum zusammen. Die Super Dyma[®]-Beschichtung (Zink + 11 % Aluminium + 3 % Magnesium + 0,2 % Si) besteht zu einer großen Menge aus der Fcc-Phase, einigen MgZn_2 -Ausscheidungen und etwas ternären Hcp/Fcc/ MgZn_2 -Eutektikum. Außerdem wurden einige Mg-Si-Partikel nachgewiesen [27].

6. Zusammenfassende Betrachtung und Erkenntnisse des Literaturteils

Die Kenntnis der Eigenschaften von Zink-Aluminium-Magnesium-Legierungen und die Vorgänge, die während der Erstarrung im Werkstoff ablaufen, sind Grundvoraussetzungen für ein tieferes Verständnis der unterschiedlichen Eigenschaften bei diversen Zusammensetzungen.

Die theoretischen Betrachtungen dieser Arbeit lassen sich in vier Bereiche gliedern. Zunächst werden die derzeit den Markt beherrschenden kontinuierlichen Verzinkungstechnologien genauer dargestellt. Hierbei erfolgte neben dem elektrolytischen Verfahren auch die genauere Beschreibung des Feuerverzinkens. Dabei wurde dem CVGL[®]-Prozess besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da hier der Einsatz der hergestellten Proben mittels Verzinkungsversuchen stattfand.

Weiters erfolgte ein kurzer historischer Rückblick und eine Auflistung sowie Beschreibung der heute am Markt verfügbaren Zinklegierungen. Dabei wurde vor allem auf die Zink-Aluminium-Magnesium-Legierungen stärker eingegangen.

Große Aufmerksamkeit kam der Beschreibung der Schutzwirkung des Zinks zuteil. Zunächst erfolgte eine grundsätzliche Beschreibung der Mechanismen, die bei der Schutzfunktion des Zinks wirksam sind. Danach wurde auf die Auswirkungen, die bei der Zugabe von Magnesium entstehen, näher eingegangen. Diese umfassten die Bereiche Korrosion, Umformbarkeit und Härte. Hierbei ist zu erkennen, dass die Zugabe von Magnesium auf die Korrosionsbeständigkeit und die Härte positive Resultate aufweist. Einzig bei der Umformbarkeit treten negative Erscheinungen auf.

Das Kapitel Morphologie lässt sich in drei Teile gliedern. In ersterem ist die Methodik der DSC-Messung näher dargestellt, während in zweiterem die Thermodynamik-Software FactSage genauer dargebracht ist. Beide Abschnitte sind die Grundlage für den letzten Teil des Kapitles. Hier sind zunächst die Grundzüge des Zink-Aluminium-Magnesium-Dreistoffsystems abgebildet, wobei die Zinkecke des Schaubilds näher betrachtet wurde.

II. Praktischer Teil

7. Einleitung

Der Praxisteil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Betrachtung der im Rahmen von praktischen Versuchen bei der Firma Wuppermann in Judenburg bei der Feuerverzinkung eingesetzten Zink-Aluminium-Magnesium-Legierungen. Diese finden aufgrund ihres verbesserten Korrosionsschutzes vor allem dort Anwendung, wo eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit bzw. eine verringerte Schichtdicke und somit geringere Kosten gefordert sind.

Die Zusammensetzungen der verwendeten Überzüge sind in Abbildung 22 dargestellt. Das Hauptgebiet dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Legierungseigenschaften.

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit lassen sich grob in drei Teilbereiche gliedern. Der erste Bereich umfasst die theoretischen Berechnungen. Dabei wurden die Legierungen ZA, ZM1, ZM2, ZM3, ZM4, ZM5, ZM6, ZM7, ZM8 und ZM10 berücksichtigt. Zunächst wird zu jeder vorher erwähnten Zusammensetzung ein Phasendiagramm des Dreistoffsystems Zink-Aluminium-Magnesium berechnet. Weiters findet eine Kalkulation der Phasenbeständigkeit in Abhängigkeit der Temperatur statt. Beide Teile werden mit dem Programm FactSage realisiert.

Der zweite Teilbereich der praktischen Untersuchung lässt sich ebenso in zwei Teile gliedern. Zuerst werden im Rahmen von Schmelzversuchen die Dichte in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt. Zur Kontrolle dieser Werte sollen ebenso Dichtemessungen in Wasser und an Luft erfolgen. Alle Versuche, die Dichte zu bestimmen, umfassen die Legierungen ZA, ZM1, ZM2, ZM3, ZM4, ZM5, ZM6 und ZM8. Weiterer Teil der Schmelzversuche stellt die experimentelle Messung des Erstarrungsintervalls, sowie die Beschreibung der Erstarrungsart dar. Der zweite Teil umfasst DSC-Messungen, deren Ziel es ist, die theoretischen Phasenbeständigkeitsbereiche zu bestätigen. Hier werden die Zusammensetzungen ZA, ZM1, ZM2, ZM3, ZM4, ZM5, ZM6, ZM7, ZM8 und ZM10 untersucht.

Um den praktischen Teil des ersten und zweiten Kapitels nicht unnötig kompliziert zu gestalten, erfolgte eine repräsentative Selektion der Legierungen. Bei den DSC-Messungen, sowie bei den thermodynamischen Berechnungen mittels FactSage, werden ZM3, ZM7, ZM8 und ZM10 genau betrachtet. Eine höhere Beschreibung der Dichteverläufe findet für die Legierungen ZM3 und ZM8 statt.

Die restlichen Zusammensetzungen sind im Anhang aufgelistet.

Der abschließende Teil, welcher als Zusatz zu betrachten ist, beschäftigt sich mit der Analyse der Zinkschicht, in dem die mittels CVGL[®]-Verfahrens hergestellten Bänder untersucht wurden. Hierbei ist das Ziel, festzustellen, inwiefern die Analyse der Schmelze sich in der Bandzusammensetzung widerspiegelt und ob es eine ungleichmäßige Aufnahme von Elementen in die Zinkschicht gibt. Hierzu erfolgt die Untersuchung der Zusammensetzungen ZM2, ZM4, ZM6, ZM10 und ZM22.

Das anschließende Kapitel enthält eine grafische Darstellung der vorher erwähnten Schichtzusammensetzungen.

7.1 Untersuchte Legierungen

Abbildung 22 zeigt die zu Versuchszwecken hergestellten Überzugsvarianten. Hierbei sind die vorher genannten Bezeichnungen in ein Raster, welches den Gehalt an Aluminium und Magnesium wiedergibt, eingetragen. Die hier angegebenen Zusammensetzungen variieren in bestimmten Grenzen.

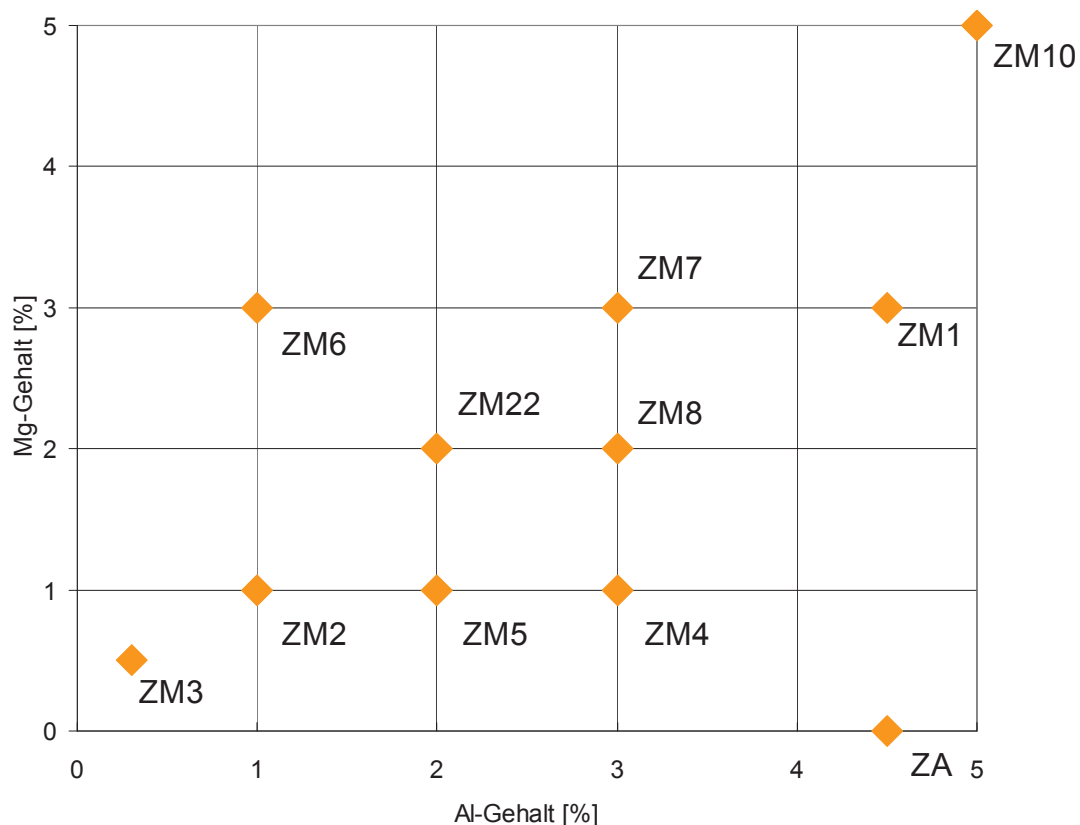


Abbildung 22: Hergestellte Zn-Al-Mg-Legierungen

Nachfolgend werden die vorher erwähnten Kapitel „Theoretische Berechnung“ und „Praktische Messungen“ näher behandelt. Anschließend erfolgt ein Vergleich der experimentell gemessenen und berechneten Schmelzintervalle sowie

Phasenbeständigkeiten in Abhängigkeit der Zeit. Abschließend ist das Kapitel Analyse der Zinkschicht ausgeführt.

8. Theoretische Berechnungen

Ein Basiswissen über die Thermodynamik von Zink-Aluminium-Magnesium-Systemen ist erforderlich, um ein Verständnis für die Vorgänge bei der Erstarrung der Überzüge zu erhalten. Hierbei sind thermodynamische Programme unerlässlich. Diese berechnen die thermodynamisch stabilen Phasen bei der Erstarrung sowie bei einer bestimmten Temperatur. Für hohe Abkühlraten, wie sie bei der Feuerverzinkung auftreten, ist die Kinetik von großer Bedeutung, weshalb eine Abweichung vom Gleichgewichtszustand erwartet wird.

8.1 Berechnung der Phasendiagramme

Die theoretischen Berechnungen in diesem Absatz erfolgten mit dem Thermodynamik-Softwarepaket FactSage 6.1. Die auf den folgenden Seiten angeführten Zweistoffdiagramme sind mit dem Unterpunkt „Phase Diagram“ erstellt worden und entsprechen binären Schnitten des Dreistoffdiagramms Al-Mg-Zn. Für jede Legierung entstanden zwei Phasendiagramme. Bei der ersten Abbildung wurde der Aluminiumgehalt als konstant angenommen, sodass sich aus dem binären Schnitt ein Magnesium-Aluminium Schaubild ermitteln ließ. Beim zweiten Diagramm erfolgte die Annahme des Magnesiumprozentsatzes als konstant sowie Aluminium als variabel.

8.1.1 Ergebnisse der Berechnung

Nachfolgend sind die Zweistoffsysteme für die Legierungen ZM3, ZM7, ZM8 und ZM10 näher ausgeführt. Weiters liegen im Anhang in Kapitel 17.1 die Zusammensetzungen ZA, ZM1, ZM2, ZM4, ZM5 und ZM6 vor. Die jeweilige Zusammensetzung ist mithilfe eines roten Striches in dem Diagramm gekennzeichnet. Die Phasengrenzlinie, bei etwa 250 °C, ist auf eine verminderte Löslichkeit vom Al-Zn Mischkristall für Aluminium im Al-Zn-Zweistoffsystem zurückzuführen, was aber für den untersuchten Bereich nur eine untergeordnete Bedeutung hat.

8.1.1.1 ZM3

Abbildung 23 stellt den binären Schnitt bei einem konstanten Aluminiumgehalt von 0,3 % und variablem Magnesium- und Zinkgehalt dar. Beim Abkühlen bildet sich ab dem Erreichen der Liquiduslinie, welche 411 °C beträgt, aus der Flüssigkeit Zink, weiters beim Schneiden der Dreikantröhre Zink und Mg_2Zn_{11} . Am unteren Punkt des Erstarrungsintervalls, welcher 378 °C ausmacht, wandelt sich die restliche Schmelze in Zink und Mg_2Zn_{11} um. Darüber hinaus hat die Umwandlung bei etwa 275 °C, wie bereits erwähnt, keine Bedeutung.

Zusätzlich ist noch die Transformation des $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Zn-Kristalls in Zink, $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ und Aluminium bei ungefähr 200 °C anzuführen. Ebenfalls besteht eine abnehmende Löslichkeit des Mischkristalls für Zink.

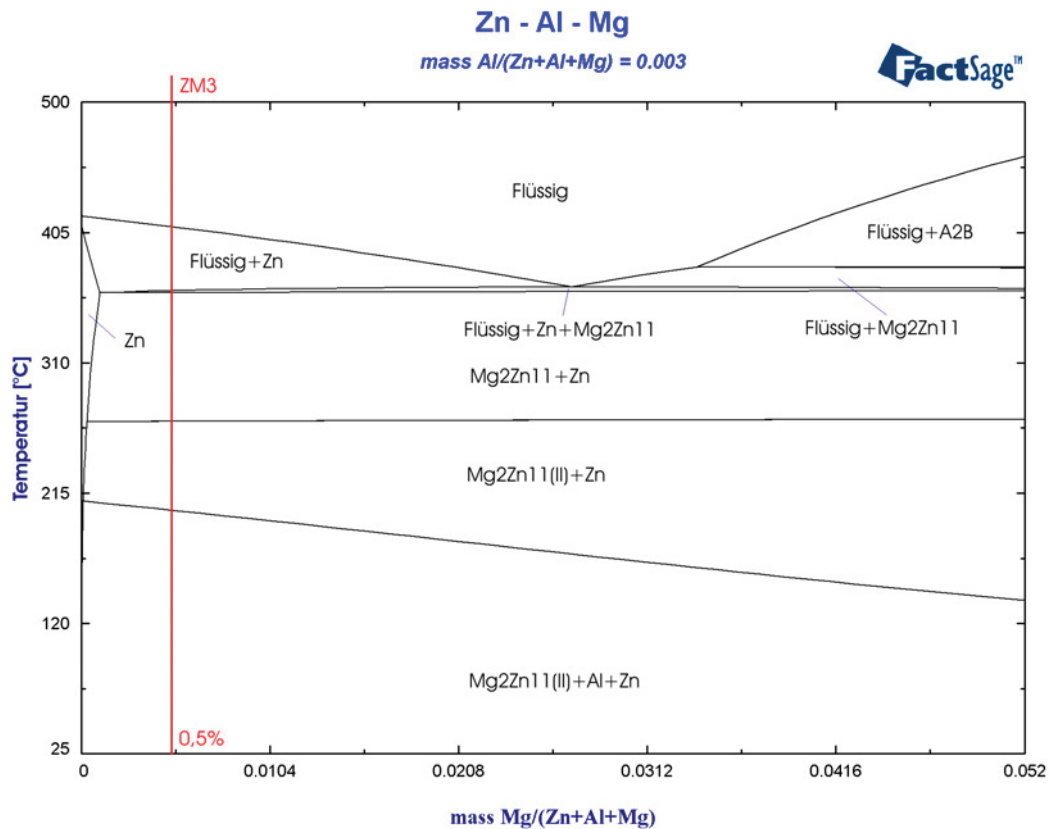


Abbildung 23: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Aluminium-Gehalt von 0,3 %

In Abbildung 24 ist das Phasendiagramm mit einem permanenten Magnesiumprozentsatz von 0,5 % und flexiblem Aluminium- und Zinkgehalt dargestellt. Die Beschreibung der Veränderungen der Phasen während des Abkühlens erfolgte schon bei der Abbildung 23. Anzuführen wäre nur mehr die Liquidus- sowie die Solidustemperatur mit 410 °C bzw. 375 °C, die nur geringfügig vom vorher besprochenen Phasendiagramm abweichen und somit eine gute Übereinstimmung besitzen.

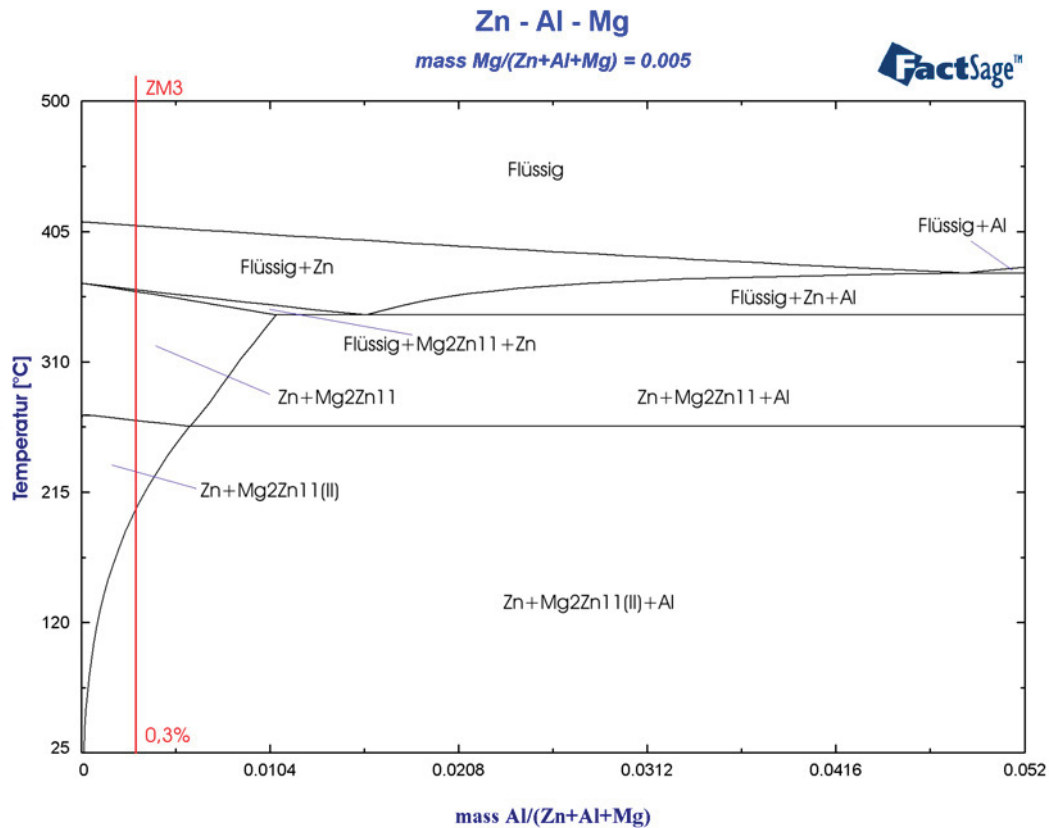


Abbildung 24: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Magnesium-Gehalt von 0,5 %

8.1.1.2 ZM7

In Abbildung 27 bzw. Abbildung 25 sind die Phasendiagramme mit konstantem Aluminium- (3 %) und veränderlichen Magnesium- und Zinkwerten bzw. die Schaubilder mit dem stetigen Magnesium (3 %) dargestellt. In diesen betragen die Intervalle der Erstarrung zwischen 360 °C und 344 °C bzw. zwischen 362 °C und 345 °C. Hierbei scheiden sich aus der Flüssigkeit zuerst Mg_2Zn_{11} und ab der Dreikantröhre Mg_2Zn_{11} und Zink aus. Bei Unterschreiten der Soliduslinie wandelt sich die letzte Schmelze in Mg_2Zn_{11} + Aluminium + Zink um. Ebenfalls findet bei ungefähr 260 °C die mehrmals erwähnte Transformation von Mg_2Zn_{11} statt.

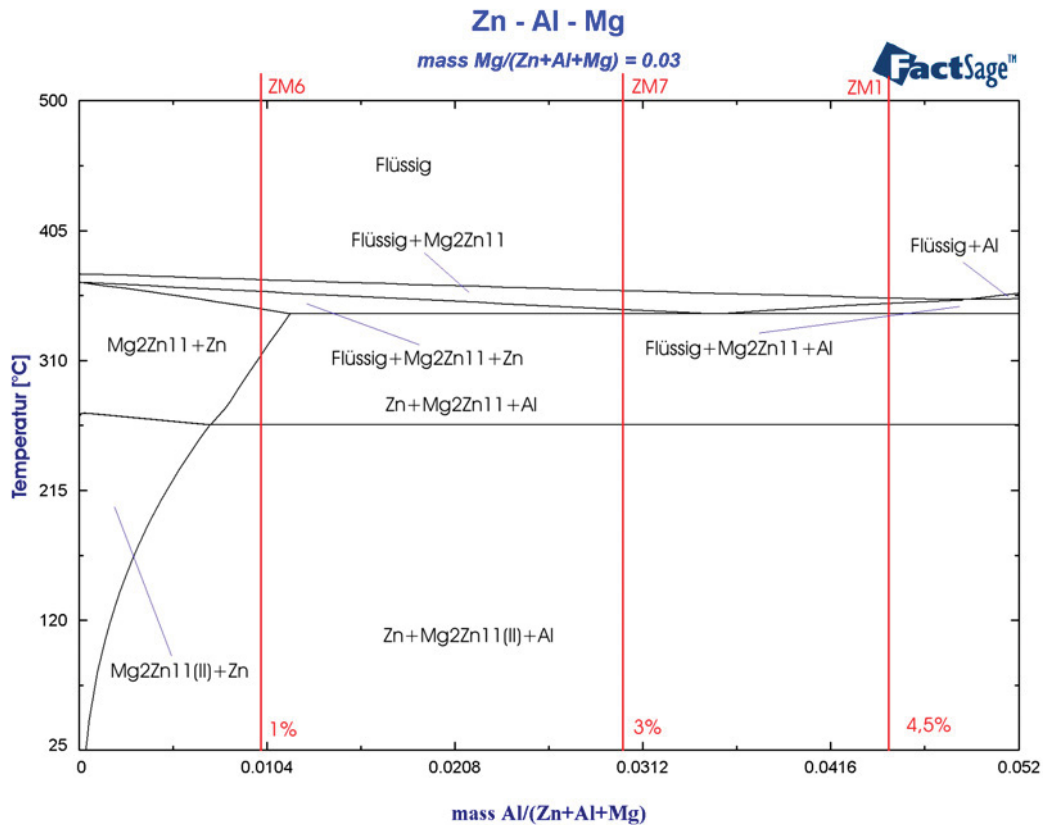


Abbildung 25: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Magnesium-Gehalt von 3 %

8.1.1.3 ZM8

Die Abbildung 26 zeigt ein Zustandsschaubild mit konstantem Aluminiumgehalt (3 %) und veränderlichem Magnesium- und Zinkwerten. Analog dazu präsentiert Abbildung 27 eine Darstellung mit 2 % Magnesium. Hierbei scheidet sich ab dem Liquiduspunkt (bei konstantem Al 360 °C bzw. Magnesium 361 °C) Zink und gegen Ende Zink und Mg₂Zn₁₁ aus dem flüssigen Zustand aus. Die eutektische Umwandlung (bei kontinuierlichem Aluminium bei 344 °C sowie Magnesium bei 345 °C) transformiert die Restschmelze in Aluminium, Zink und Mg₂Zn₁₁. Weiters erfolgt bei 260 °C die im Kapitel 8.1.1 genauer beschriebene Umwandlung des Mg₂Zn₁₁ in Mg₂Zn₁₁(II).

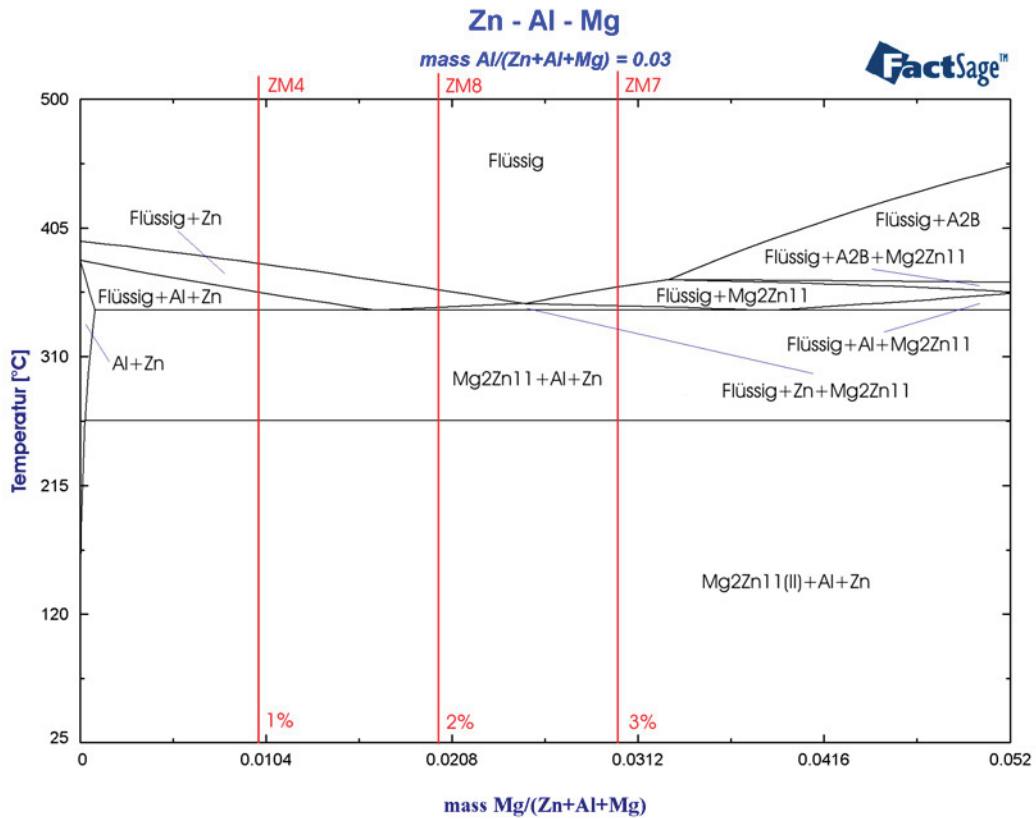


Abbildung 26: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Aluminium-Gehalt von 3 %

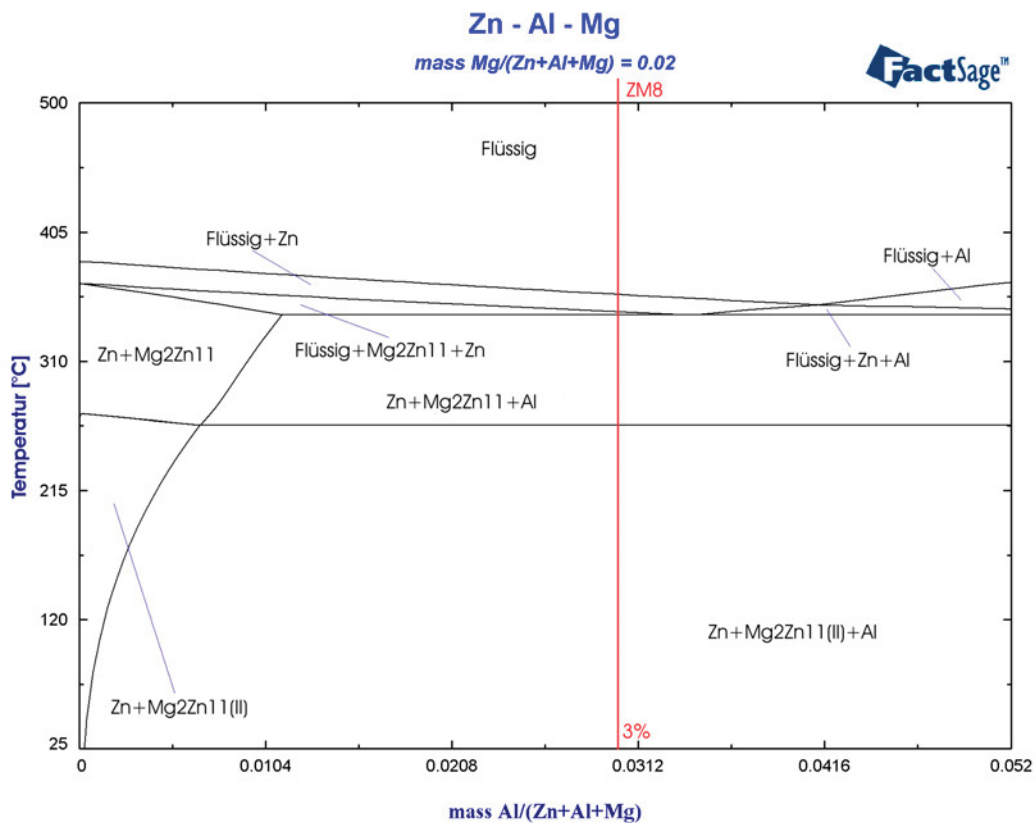


Abbildung 27: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Magnesium-Gehalt von 2 %

8.1.1.4 ZM10

Abbildung 28 stellt einen binären Schnitt bei 5 % Aluminium, und variierender Magnesium- und Zinkzusammensetzung dar. Das Erstarrungsintervall erstreckt sich hier zwischen 437 °C und 358 °C. Die Phase mit der A_2B -Stöchiometrie kann in dieser Berechnung laut FactSage Al_3 , Mg_2Al , Zn_2Al , Al_2Mg , Mg_3 , Zn_2Mg , Al_2Zn , Mg_2Zn , sowie Zn_3 sein. Nach dem Überschreiten der Liquiduslinie scheiden sich zuerst die Phase A_2B , danach Aluminium und A_2B und gegen Ende Aluminium und Mg_2Zn_{11} aus der Schmelze aus. Danach klappt bei ungefähr 260 °C das Mg_2Zn_{11} in $Mg_2Zn_{11}(II)$ um. Dieser Mechanismus ist in Kapitel 8.1.1 erklärt.

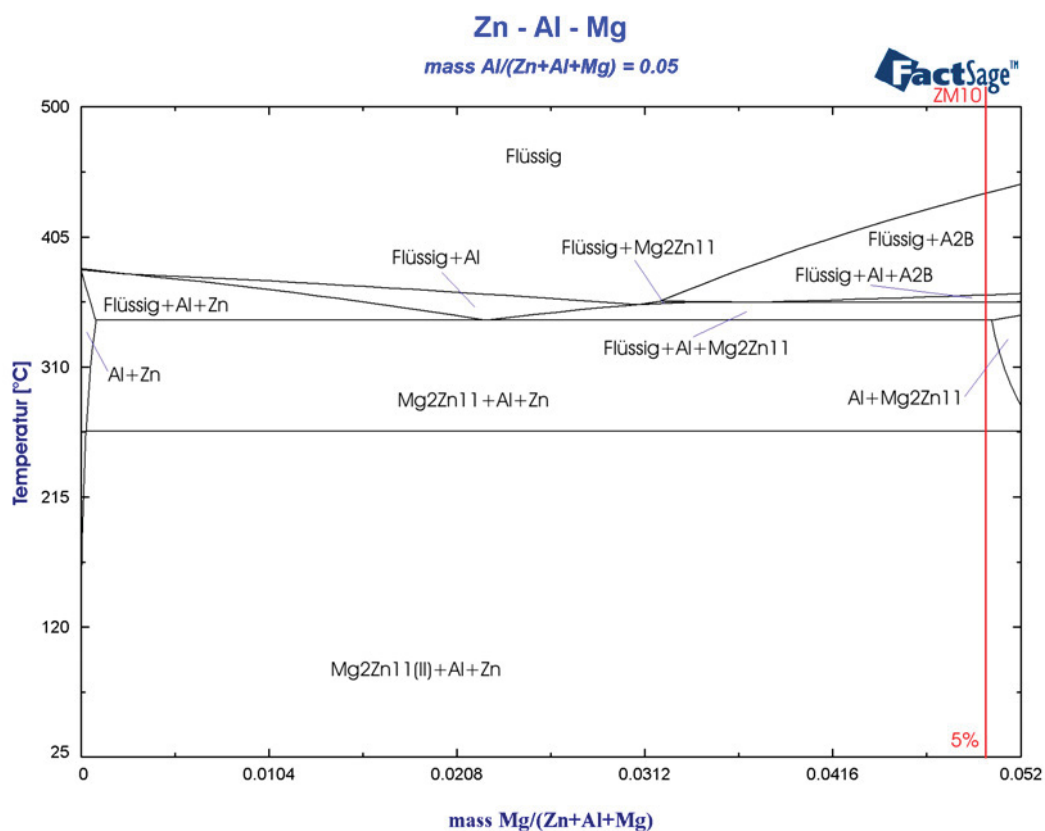


Abbildung 28: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Aluminium-Gehalt von 5 %

In Abbildung 29 ist ein Zustandsdiagramm bei 5 % Magnesium und veränderlichen Werten an Aluminium und Zink dargestellt. Die Vorgänge bei der Abkühlung wurden bereits im vorhergehenden Bild genauestens erläutert. Das Schmelzintervall beläuft sich hier zwischen 437 °C und 359 °C.

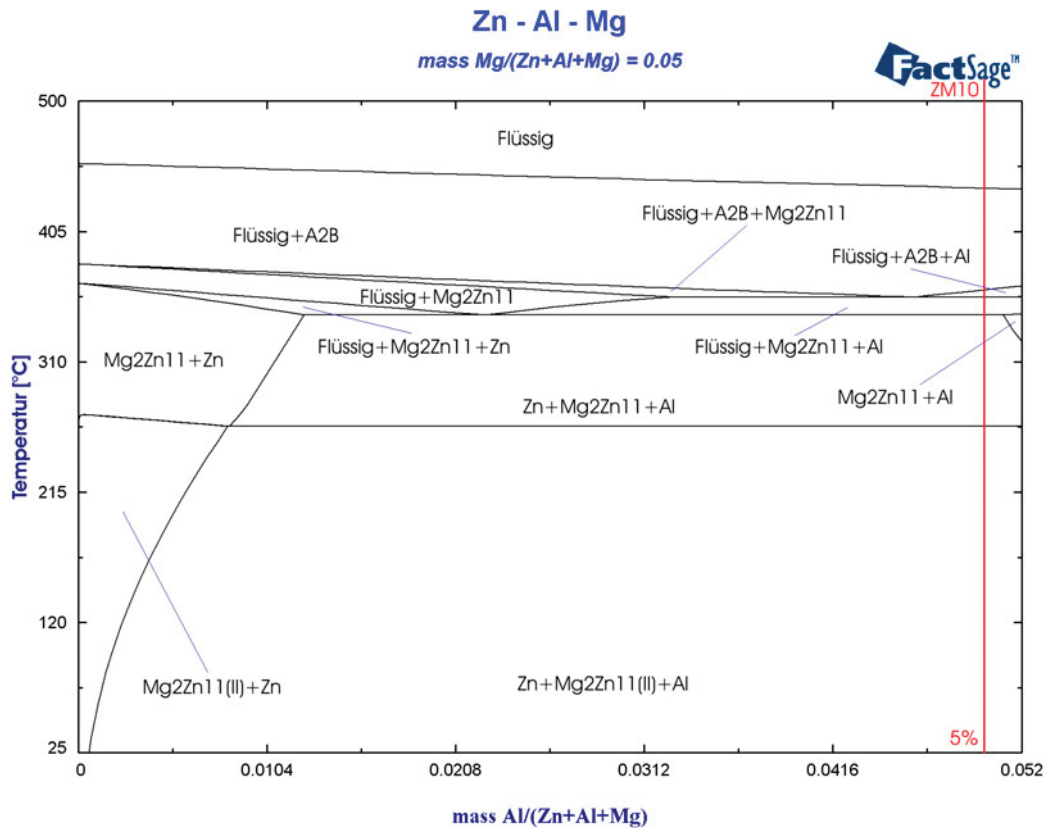


Abbildung 29: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Magnesium-Gehalt von 5 %

8.2 Berechnung der Phasenanteile

Die Berechnungen im folgenden Kapitel erfolgten mit dem Thermodynamik-Softwareprogramm FactSage 6.1. Bei der Kalkulation der Phasenverhältnisse in Bezug auf die Temperatur kam der Unterpunkt „Equilib“ zur Anwendung. Dabei wurden die Massenprozente der jeweiligen Legierung eingegeben und das Programm erstellte eine Massenprozentanalyse, bezogen auf den Temperaturverlauf.

8.2.1 Ergebnisse der Berechnungen

Im Folgenden werden die theoretischen Phasenbeständigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur für die Legierungen ZM3, ZM7, ZM8 und ZM10 ausgeführt. Im Anhang im Kapitel 17.2 sind die Phasenbeständigkeiten der Zusammensetzungen ZA, ZM1, ZM2, ZM4, ZM5 und ZM6 enthalten. Hierbei bedeutet eine höhere Position der Linien, dass analog dazu auch der Gehalt dieser Phase in Bezug auf die Gesamtheit höher ist. Es ist bei einer Temperatur von etwa 260 °C zu beobachten, dass schlagartig eine Phasenumwandlung von Mg_2Zn_{11} oder $Al_5Zn_6Mg_2$ stattfindet, welche jedoch als untergeordnet und somit theoretisch anzusehen ist.

8.2.1.1 ZM3

Der Massenanteil der Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 30 wiedergegeben. Nach Abkühlen aus der homogenen Schmelze scheidet sich ab dem Liquiduspunkt hexagonales Zink, kurz vor der Soliduslinie auch noch geringe Mengen an Mg_2Zn_{11} aus der Schmelze aus. Ab dieser wandelt sich der restliche Teil der Schmelze in Mg_2Zn_{11} sowie hexagonales Zink, als auch verschwindend geringen Mengen an Aluminium und Zink um. Das Mg_2Zn_{11} geht bei etwa 275 °C in $Mg_2Zn_{11}(II)$ und kaum feststellbare Gehalte an $Al_5Zn_6Mg_2$ über.

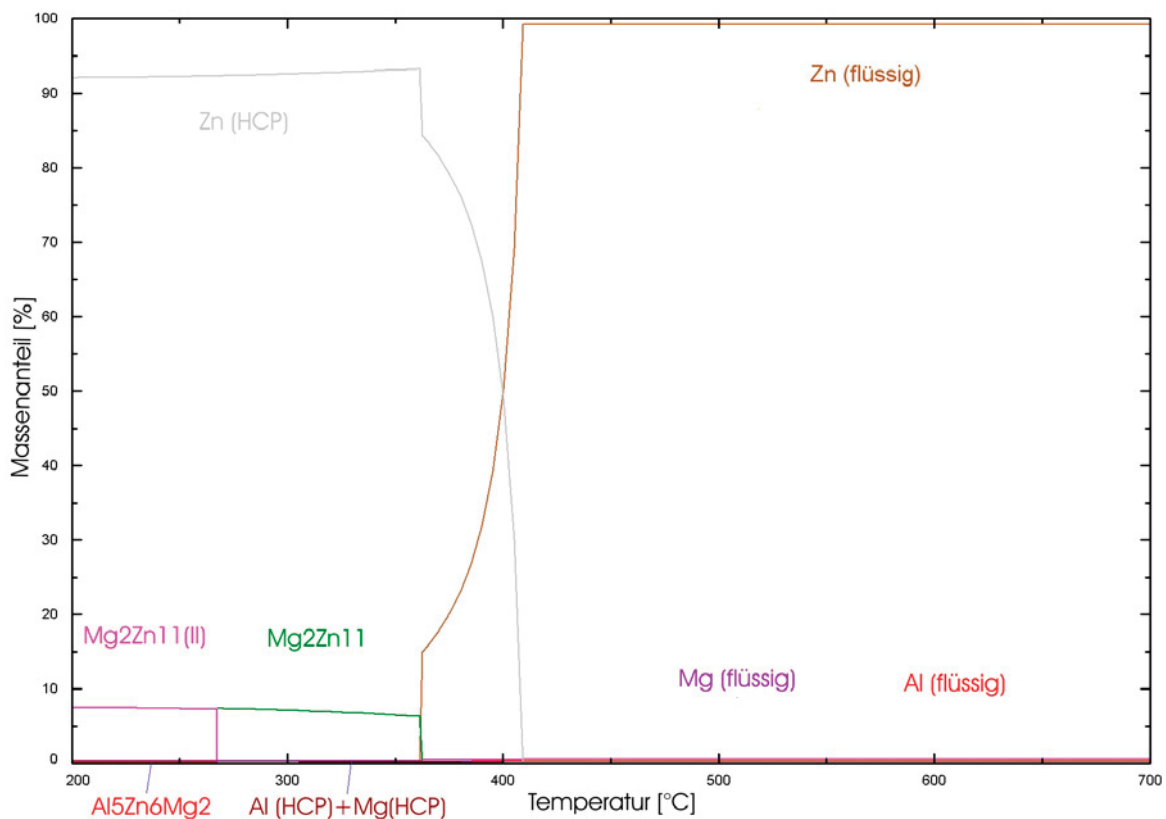


Abbildung 30: Theoretische Phasenverhältnisse bei ZM3

8.2.1.2 ZM7

Die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 31 wiedergegeben. Dabei können die aus den Phasendiagrammen bekannten Ergebnisse vom vorigen Kapitel beim Durchlaufen der homogenen Schmelze durch das Intervall der Erstarrung bestätigt werden. Der bedeutendste Unterschied zwischen ZM7 und ZM8 ist die Form der primären Ausscheidung. Hierbei handelt es sich bei ZM7 um die Mg_2Zn_{11} - sowie bei ZM8 um die Zinkphase. Diese Erkenntnis ist in Hinblick auf die Korrosionseigenschaften von großer Bedeutung. Weiters wandelt sich bei ZM7 an der eutektischen Linie der restliche Teil der Flüssigkeit in kubisch flächenzentriertes Aluminium und Zink sowie zu geringen

Gehalten an $\text{Al}_5\text{Zn}_6\text{Mg}_2$ um. Weiters wäre die schon vorher beschriebene Umwandlung von $\text{Al}_5\text{Zn}_6\text{Mg}_2$ und $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ bei etwa 260 °C zu bemerken.

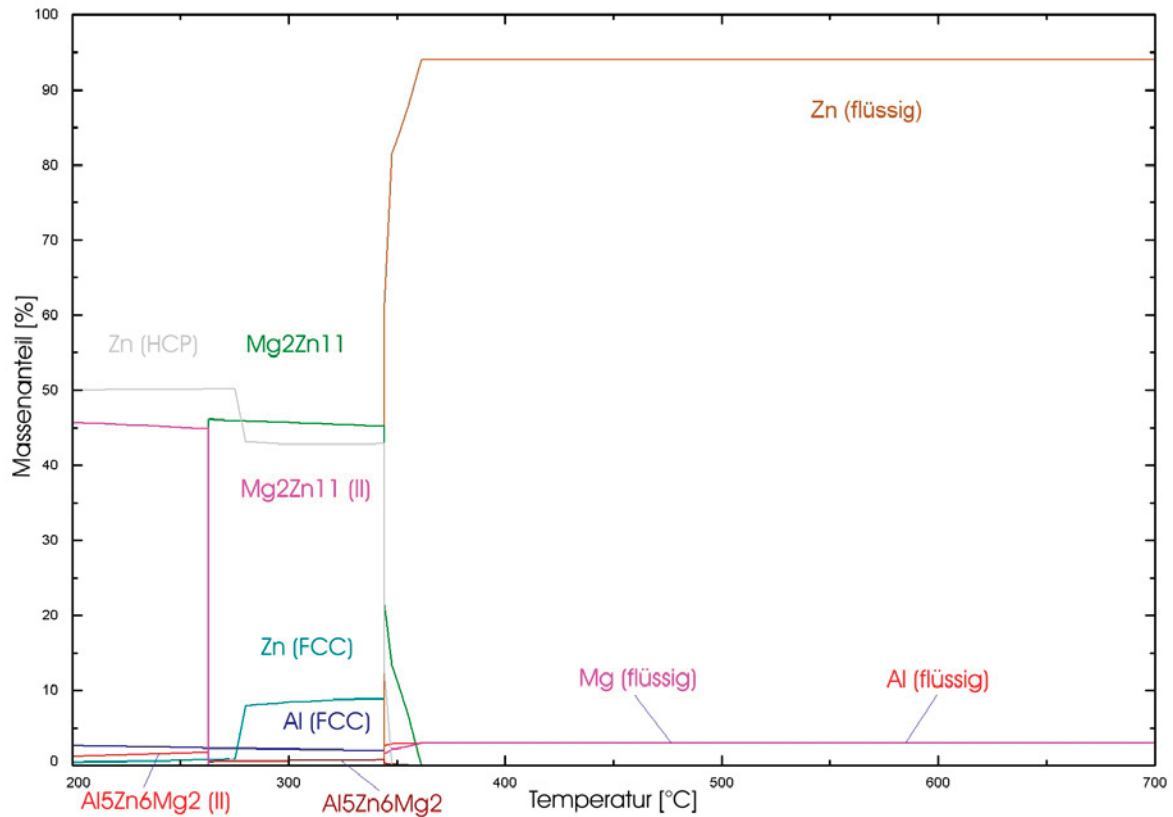


Abbildung 31: Theoretische Phasenverhältnisse bei ZM7

8.2.1.3 ZM8

Die Massenverhältnisse der Phasen mit veränderlicher Temperatur sind in Abbildung 32 gezeigt. Dabei scheidet sich aus der homogenen Schmelze im Gegensatz zu ZM7 zuerst hexagonales Zink und danach erst $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ aus. Die eutektische Umwandlung transformiert die Restschmelze in $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, hexagonales sowie kubisch flächenzentriertes Zink und analog zum Zink auch in geringe Mengen an Aluminium in beiden Modifikationen. Bei ungefähr 270 °C klappt schlagartig das Fcc-Zink in das Hcp-Zink um. Analog dazu wandelt sich bei etwa 260 °C das $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ in $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}(\text{II})$ und $\text{Al}_5\text{Zn}_6\text{Mg}_2$ um, welches vorher bereits behandelt wurde.

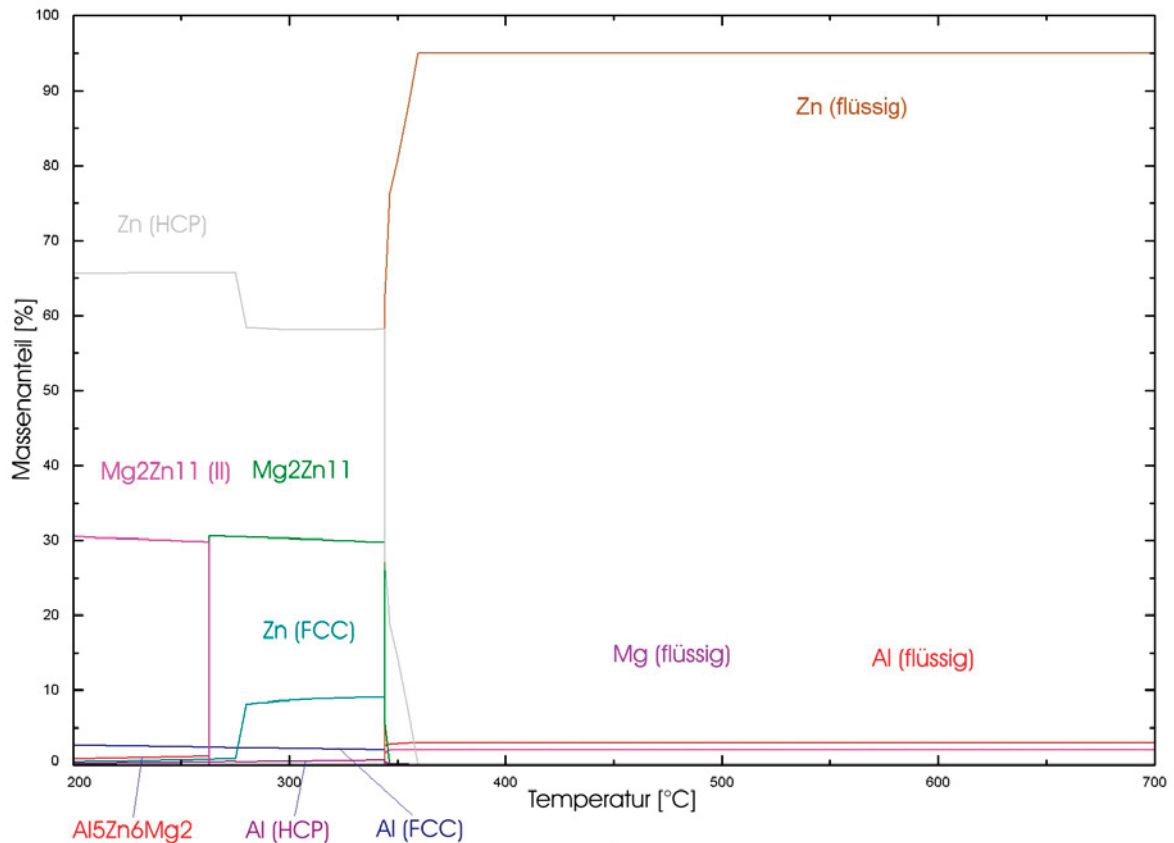


Abbildung 32: Theoretische Phasenverhältnisse in ZM8

8.2.1.4 ZM10

Die Phasenzusammensetzung bezogen auf die Temperatur ist in Abbildung 33 erläutert. Hierbei ist zu erkennen, dass sich im Gegensatz zu ZM8 kein Zink, sondern die vorher erläuterte A_2B -Phase aus der Schmelze ausscheidet. Diese Ausscheidung sowie der Großteil der Schmelze wandeln sich jedoch schlagartig in Mg_2Zn_{11} sowie kubisch flächenzentriertes Aluminium und Zink um. Die Gehalte dieser Phasen steigen mit der Kristallisation der Restschmelze weiter an. Nach der vollständigen Erstarrung sinken die Gehalte an Fcc-Zink zugunsten von Hcp-Zink, was in der schlagartigen Umklappung bei 270 °C endet. Vergleichbar dazu ändert sich das Mg_2Zn_{11} bei etwa 260 °C in $Mg_2Zn_{11}(II)$ und $Al_5Zn_6Mg_2$, was vorher schon detailliert beschrieben wurde.

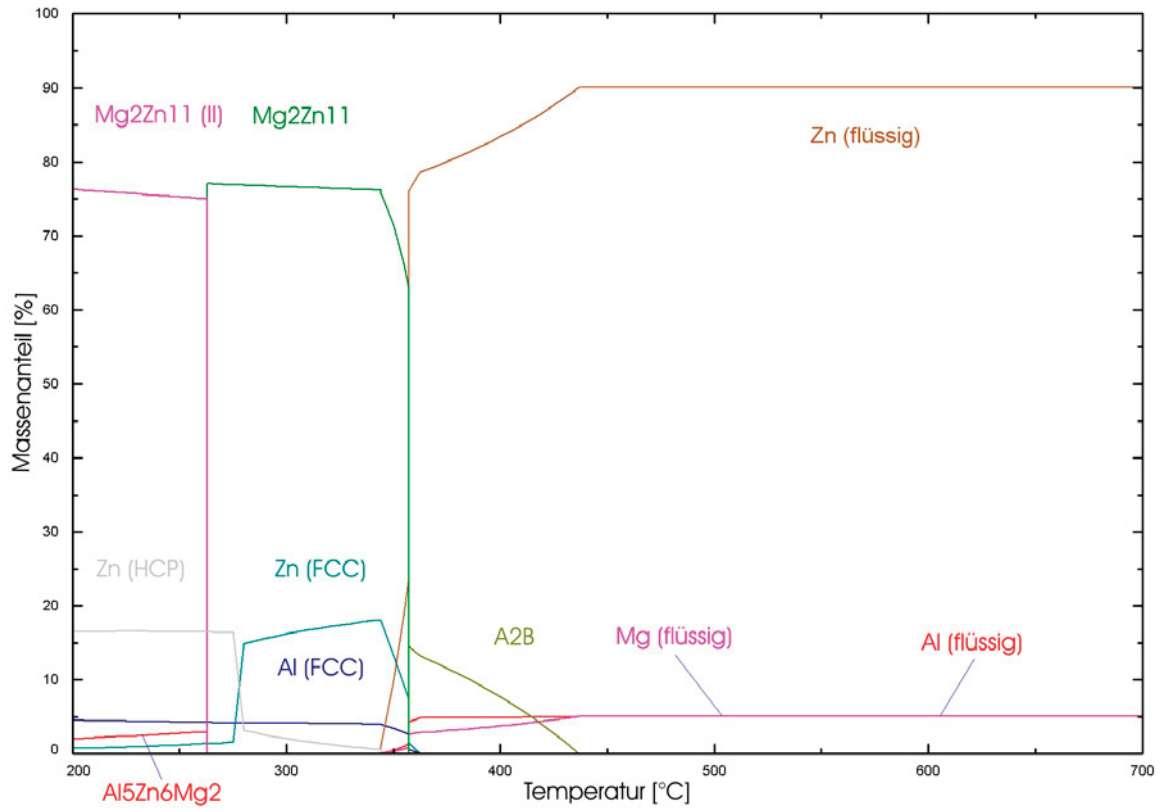


Abbildung 33: Theoretische Phasenverhältnisse in ZM10

9. Praktische Messungen

Die im vorigen Kapitel gewonnenen Erkenntnisse über diverse Legierungen sind auf den Gleichgewichtszustand der Phasen begründet. In der Realität ist jedoch selten dieser Zustand anzutreffen, weshalb die theoretischen Erkenntnisse mit praktischen in Form von DSC-Messungen verifiziert werden. Hierbei stehen die Umwandlung der Phasen sowie das Schmelzintervall besonders im Vordergrund. Außerdem ist der Dichteverlauf im schmelzflüssigen Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur von Interesse. Weiters erfolgt eine Kontrolle dieser Werte durch Messungen der Dichte an Luft und in Wasser. Überdies ist auch die Form der Erstarrung während des Schmelzintervalls von Interesse. Nachfolgend erfolgt die genaue Erläuterung dieser vorher genannten Bereiche.

9.1 Messung des Schmelzpunkts und der Dichte

Die Aufgabenstellung in diesem Versuch umfasste die Messung der Dichte von Zn-Mg-Al-Legierungen im schmelzflüssigen Zustand. Zur Kontrolle dieser ermittelten Werte erfolgten ebenfalls Dichtemessungen in Wasser sowie Berechnungen durch Gewichtsmessung bei bekanntem Volumen. Darüber hinaus sollten die Schmelzintervalle dieser Proben bestimmt werden.

9.1.1 Versuchsaufbau

Der in Abbildung 34 dargestellte Versuchsaufbau für die Bestimmung der Dichte im flüssigen Zustand setzt sich aus den Hauptbestandteilen Ofen, Thermoelement und Waage inklusive Haken zusammen. Mithilfe dieser Konstruktion lässt sich die Dichte der Schmelze mittels Auftriebsprinzips messen.

Der elektrisch beheizte Kipptiegelofen der Firma Nabertherm, Modell K1 4, wird durch Heizspiralen gleichmäßig um den Tiegel beheizt. Dies ergibt eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Ofenraum. Nachfolgend sind die technischen Daten aufgeführt.

Technische Daten [41]:	Maximale Temperatur:	1300 °C
	Volumen Tiegel:	1 l
	Außenabmessung Breite:	520 mm
	Außenabmessung Tiefe:	680 mm
	Außenabmessung Höhe:	660 mm
	Anschlusswert:	3,0 kW
	Elektrischer Anschluss:	einphasig
	Gewicht:	120 kg

Das Thermoelement der Firma RS Modell 206-3738 dient der Temperaturmessung in der Schmelze. Anschließend sind die technischen Daten enthalten.

Technische Daten [42]:	Messbereich:	-50 °C – 1300 °C
	Auflösung:	Hoch: 0,1 °C; Niedrig: 1 °C
	Basis-Genauigkeit:	±0,4 % + 2 °C bei 200 °C bis 1000 °C
	Messrate:	2,5-mal pro Sekunde

Die Gewichtsbestimmung des Tauchkörpers erfolgte mit der Waage der Firma Sartorius, Modell GP3202, welche die Möglichkeit bot, das Gewicht auch unter der Wägeinrichtung mittels einschraubbaren Haken zu messen. Weiterführend sind die technischen Daten beinhaltet.

Technische Daten [43]:	Ablesbarkeit:	0,01 g
	Wägebereich:	3200 g
	Messzeit:	2 s
	Waagschalengröße:	190x204 mm
	Gehäuseabmaße:	213x342x90 mm

Weiters wurde ein zylindrischer Tauchkörper an einem Draht befestigt, welcher in den Haken der Waage eingehängt wurde. Das Einschmelzen der Proben erfolgte im Tiegel.

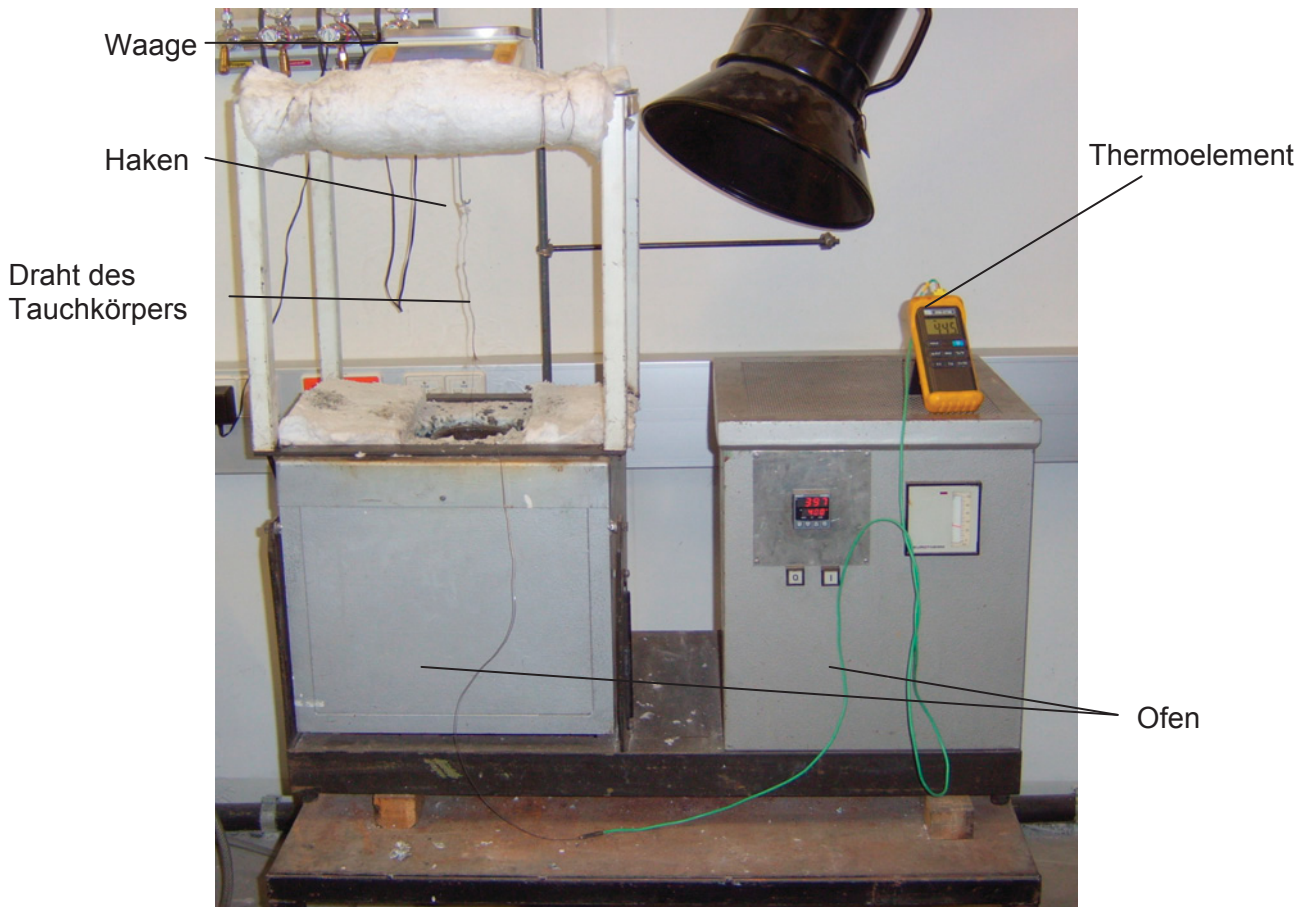


Abbildung 34: Überblick über den Versuchsaufbau für die Dichtemessung der flüssigen Legierungen

9.1.2 Durchführung des Schmelzversuches

Um die Dichte einer Flüssigkeit bestimmen zu können, wird das so genannte Archimedische Prinzip ausgenutzt. Hierbei wird ein Körper mit bekanntem Volumen in eine zu prüfende Flüssigkeit getaucht. Daraus ergibt sich ein Auftrieb, welcher so groß ist, wie die Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeit. Die Dichte ρ kann mit folgender Formel bestimmt werden [44]:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (9.1)$$

Hierbei ist die Masse m die Differenz zwischen dem Gewicht des Tauchkörpers an Luft und in der Flüssigkeit und V dessen Volumen.

Der rechnerisch ermittelte Wert für das Volumen des Tauchgegenstands betrug $24027,13 \text{ mm}^3$, welcher näherungsweise als temperaturunabhängig angenommen wurde.

Das Gewicht des Tauchkörpers betrug $189,66 \text{ g}$. Nach dem Befüllen des Tiegels und dessen Einbringung in den Ofenraum erfolgte eine Erwärmung auf etwa $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Danach fand erstmals die archimedische Messung mittels Tauchkörpers statt, wobei der Tauchgegenstand nach jeder Dichtemessung aus der Schmelze entfernt wurde. Die Senkung der Ofentemperatur, welche das Thermoelement anzeigte, erfolgte kontinuierlich bis nahe dem Schmelzpunkt der jeweiligen Legierung, wo die Schmelze schon dickflüssiger war. Weiters kam es zur Ermittlung des Schmelzintervalls, wobei die Notierung des oberen Wertes bei den ersten sichtbaren Anzeichen der Erstarrung stattfand. Der untere Wert wurde bei vollständiger Erstarrung der Schmelze bestimmt. Weiters fand eine Beobachtung der Art der Erstarrung statt. Die Ergebnisse der Dichtemessungen und der Schmelzintervalle sind in Abschnitt 9.1.5 dargestellt.

9.1.3 Kontrolle der ermittelten Dichten

Die Kontrolle der Dichten umfasste sowohl Messungen in Wasser bei unbekanntem Volumen als auch durch Abwägen bei bekanntem Volumen des Probenkörpers. In Abbildung 35 ist der Versuchsaufbau für die Dichtemessung von Probenkörpern in Wasser zu erkennen. Die Änderungen in Wasser, im Vergleich zu den Schmelzversuchen, (Abbildung 34) bestehen erstens darin, dass das Gestell nicht über dem Ofen, sondern über einem Glasgefäß platziert wurde und zweitens dienten die Legierungen als Tauchkörper.

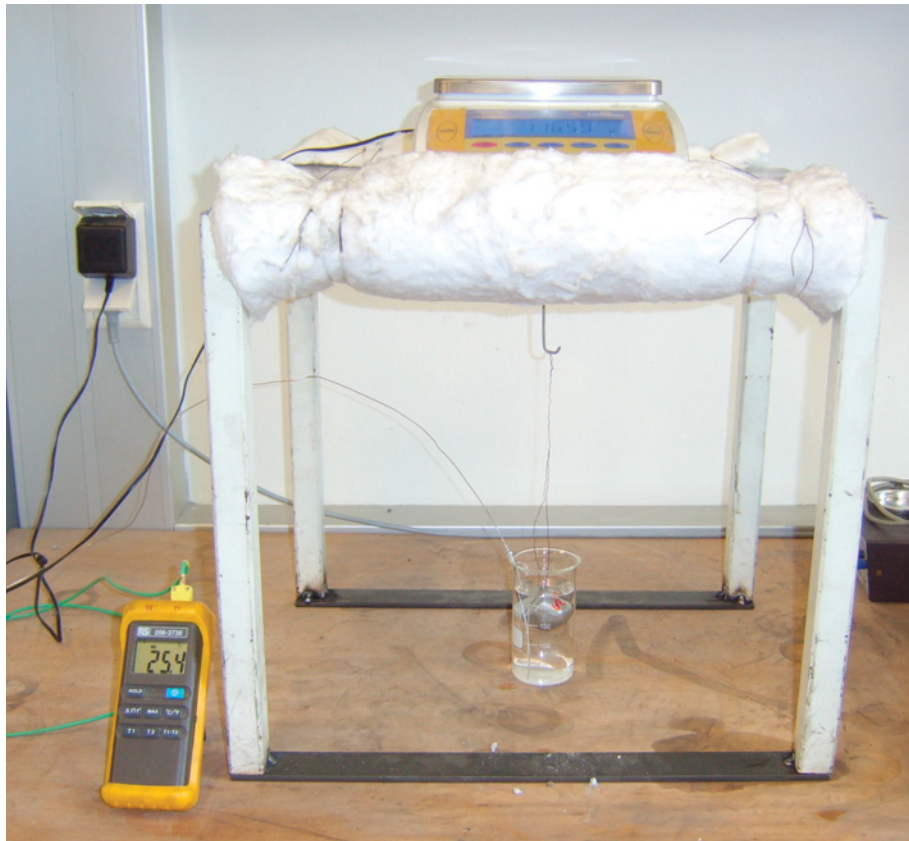


Abbildung 35: Änderung des Schmelzversuchaufbaus zur Dichtemessung in Wasser

9.1.3.1 Durchführung der Messungen

Um die Dichte eines Körpers, dessen Volumen unbekannt ist, zu ermitteln, wird das Archimedische Prinzip der verdrängten Flüssigkeit angewandt. Hierbei erfolgt die Gewichtsmessung zuerst an Luft, danach im Wasser. Die Differenz der beiden Wägungen, der scheinbare Massenverlust, ist die Masse der verdrängten Flüssigkeit. Die Dichte des Probenkörpers kann mit folgender Formel berechnet werden [45]:

$$\rho = \frac{m_L \cdot \rho_W}{m_L - m_W} \quad (9.2)$$

Hier ist m_L die Masse an Luft, m_W das Gewicht in Wasser und ρ_W die Dichte in Wasser.

Zu Beginn des Versuches wurden 200 ml Wasser in das Glasgefäß eingebracht, die Ablesung der Temperatur geschah bei jeder Gewichtsmessung. Nach jeder Wägung in Wasser erfolgte eine Kontrolle des Wasserstands und, wenn nötig, auch ein Nachfüllen. Danach fand bei jeder Probe zuerst eine Wägung an Luft und dann im Wasser statt. Pro Legierung wurden drei Proben untersucht.

Die Dichtebestimmung eines definierten Körpers erfolgt nach folgender Formel [46]:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (9.3)$$

Das Versuchsobjekt wurde gewogen und vermessen, sodass man das Volumen errechnen konnte. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Messungen ist in Absatz 9.1.8 ersichtlich.

9.1.4 Auswertung der Dichteversuche

Für alle Dichtemessungen wurden die Legierungen ZA, ZM1, ZM2, ZM3, ZM4, ZM5, ZM6 und ZM8 herangezogen. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Menge an ZM10 konnten hier nur Messungen in Wasser und bei bekanntem Volumen erfolgen. Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen sind in den folgenden Kapiteln ausgeführt.

9.1.5 Dichtemessung in der Schmelze

Nachfolgend sind beispielhaft für die Legierungen ZM3 und ZM8 die Ergebnisse des Schmelzversuchs (Temperatur, Massendifferenz und die daraus sich ergebende Dichte) sowie Darstellung des Verlaufs der Dichte gegen Temperatur inklusive Trendlinie angeführt. Die Legierungen ZA, ZM1, ZM2, ZM4, ZM5 und ZM6 sind im Anhang in Kapitel 18.1 dargestellt.

9.1.5.1 ZM3

Eine Zusammenfassung der Resultate der Legierung ZM3 ist in Tabelle 2 zu sehen.

Tabelle 2: Ergebnisse der Dichtemessung bei der Legierung ZM3

Temperatur [°C]	Massedifferenz [g]	Dichte [g/cm ³]
513	158,2	6,584
506	158,3	6,588
503	158,4	6,593
493	158,5	6,597
483	158,6	6,601
466	158,8	6,609
462	158,9	6,613
453	159,2	6,626
448	159,3	6,630
443	159,4	6,634
440	159,5	6,638
437	159,6	6,642
435	159,7	6,647
429	159,8	6,651
420	159,9	6,655
415	160	6,659
413	160	6,659

In Abbildung 36 ist die Abnahme der Dichte mit steigender Temperatur dargestellt.

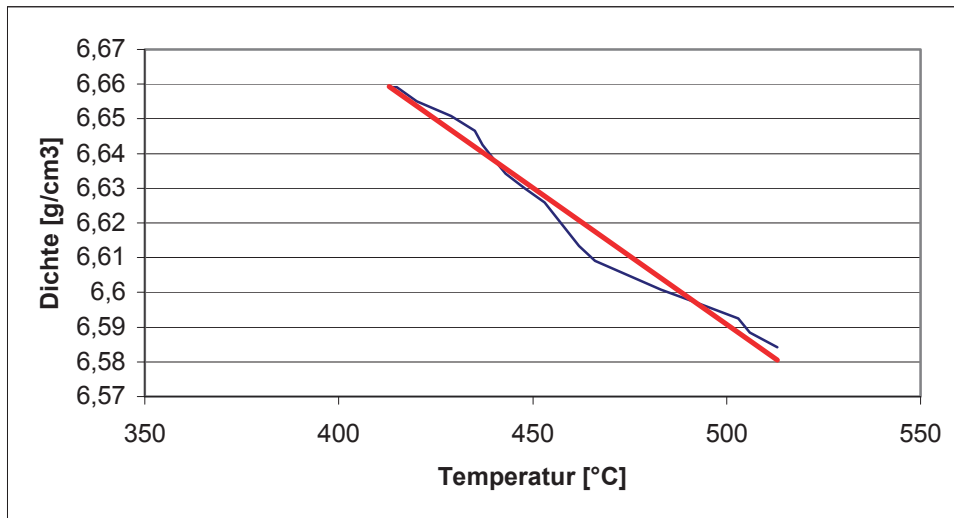


Abbildung 36: Dichteverlauf bei der Legierung ZM3

9.1.5.2 ZM8

In Tabelle 3 ist eine Aufstellung der Ergebnisse der Legierung ZM8 sichtbar.

Tabelle 3: Ergebnisse der Dichtemessung bei der Legierung ZM8

Temperatur [°C]	Massedifferenz [g]	Dichte [g/cm ³]
501	144,9	6,077
492	144,9	6,077
486	145	6,081
466	145,2	6,089
461	145,4	6,098
455	145,4	6,098
447	145,5	6,102
444	145,6	6,106
438	145,7	6,110
435	145,8	6,115
427	145,8	6,115
421	146	6,123
414	146	6,123
406	146,8	6,157
397	147	6,165
392	147,1	6,169
387	147,5	6,186
380	147,7	6,194
376	147,8	6,199
371	147,8	6,199
365	147,9	6,203
360	147,9	6,203

In Abbildung 37 ist die Abnahme der Dichte mit steigender Temperatur präsentiert.

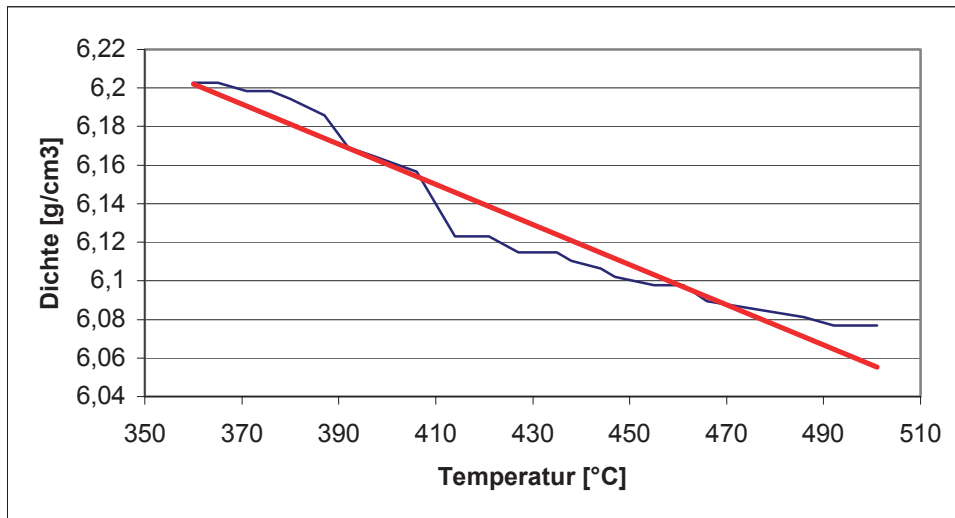


Abbildung 37: Dichteverlauf der Legierung ZM8

9.1.6 Ergebnisse der Kontrollmessungen

Nachstehend ist eine Auflistung der Ergebnisse der Dichtemessung mit Wasser und bei bekanntem Volumen angegeben (Tabelle 4). Hierbei wird unter der Rubrik Wasserversuch das Gewicht des Probenkörpers an Luft, in Wasser und die daraus ermittelte Dichte dargestellt. Es sind die Messwerte von drei Versuchskörpern pro Legierung enthalten. Bei allen Messungen herrschte eine Wassertemperatur von 26 °C, was einer Dichte von 0,99678 g/cm³ entspricht [47]. Unter „Konventionelle Messung“ sind die Resultate der Dichtemessung durch Abwägen eines Körpers mit definierter Dichte angegeben. Es ist das ermittelte Gewicht und Volumen der Proben, sowie die daraus erhaltene Dichte angeführt.

Tabelle 4: Resultate der Dichtemessungen in Wasser und bei bekanntem Volumen

	Wasserversuch			Dichte bei bekanntem Volumen		
	Gewicht [g]	Gewicht im Wasser [g]	Dichte [g/cm^3]	Gewicht [g]	Volumen [mm^3]	Dichte [g/cm^3]
ZA	137,3	115,9	6,395	68,9	10438,252	6,601
	132,4	112,4	6,599			
	119,5	101,4	6,581			
ZM1	154,1	128,7	6,047	70,28	11593,469	6,062
	127,3	106,4	6,071			
	119,9	100,3	6,098			
ZM2	150,3	128,2	6,779	83,65	12337,606	6,780
	139,5	119	6,783			
	125,9	107,4	6,783			
ZM3	147,4	126,2	6,930	69,08	9930,114	6,957
	138,3	118,5	6,962			
	115,2	98,6	6,917			
ZM4	144,4	122,6	6,603	75,52	11533,238	6,548
	150,7	127,8	6,560			
	129,7	110	6,563			
ZM5	135,2	115	6,672	75,23	11355,416	6,625
	141,7	120,5	6,662			
	136,7	116,2	6,647			
ZM6	123,2	104,1	6,429	53,08	8356,459	6,352
	134,8	113,6	6,338			
	140	118,5	6,491			
ZM8	122,5	103,4	6,393	80,03	12507,598	6,399
	123,3	104,5	6,537			
	160	135	6,379			
ZM10	145,9	118,9	5,386	9,77	1764,553	5,537
	143	118,2	5,748			
	144,1	118,9	5,700			

Aus den Daten ist erkennbar, dass die Dichtewerte teilweise recht deutlich schwanken. Trotzdem lässt sich ein genauer Trend gut ermitteln.

9.1.7 Auswertung der Schmelzintervalle

In Tabelle 5 sind die Temperaturwerte des Erstarrungsintervalls sowie die Art der Erstarrung angegeben. Hierbei bedeutet „Wenig breiartig“, dass die Schmelze in Richtung glattwandig und „Sehr breiartig“, dass sie wie ein zähflüssiger „Brei“ erstarrt, wobei es sich hier um eine subjektive Beurteilung handelt.

Tabelle 5: Überblick über die Erstarrungsintervalle

	Oberer Wert [°C]	Unterer Wert [°C]	Art der Erstarrung
ZA	381	380	Wenig breiartig
ZM1	346	342	Sehr breiartig
ZM2	383	346	Breiartig
ZM3	404	368	Breiartig
ZM4	365	338	Breiartig
ZM5	378	337	Breiartig
ZM6	365	359	Sehr breiartig
ZM8	351	341	Wenig breiartig
ZM10	359	357	Wenig breiartig

Im folgenden Kapitel sind die in den vorigen Absätzen enthaltenen Ergebnisse zur besseren Illustration grafisch dargestellt.

9.1.8 Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels

Zur besseren Darstellung sind abschließend die in den vorhergehenden Kapiteln angegebenen Werte in Abbildung 38 für jede Legierung anschaulich angeführt wiedergegeben. Hierbei sind die Dichtewerte an Luft in grau, die in Wasser in blau und bei 450 °C, was in etwa der Verzinkungstemperatur entspricht, in rot gehalten. Weiters liegen die entsprechenden Schmelzintervalle in grün vor. Ein Vergleich der verschiedenen Berechnungen und Messungen ist in Kapitel 11 angeführt.

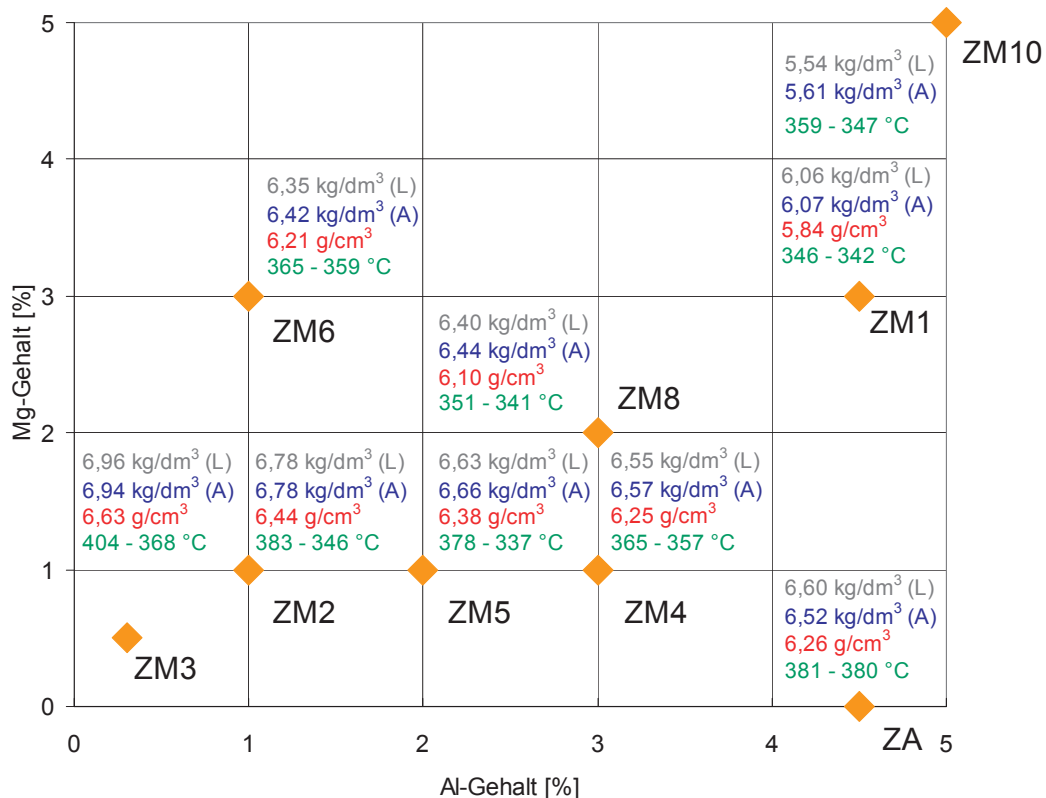


Abbildung 38: Übersicht über die Dichtewerte und Erstarrungsintervalle der einzelnen Legierungen

9.2 DSC-Messung

Die Aufnahme der DSC-Kurven erfolgte mit einem Gerät der Firma Netzsch, Modell STA 409 PC, welches in Abbildung 39 dargestellt ist. Die technischen Daten sind nachfolgend angeführt.

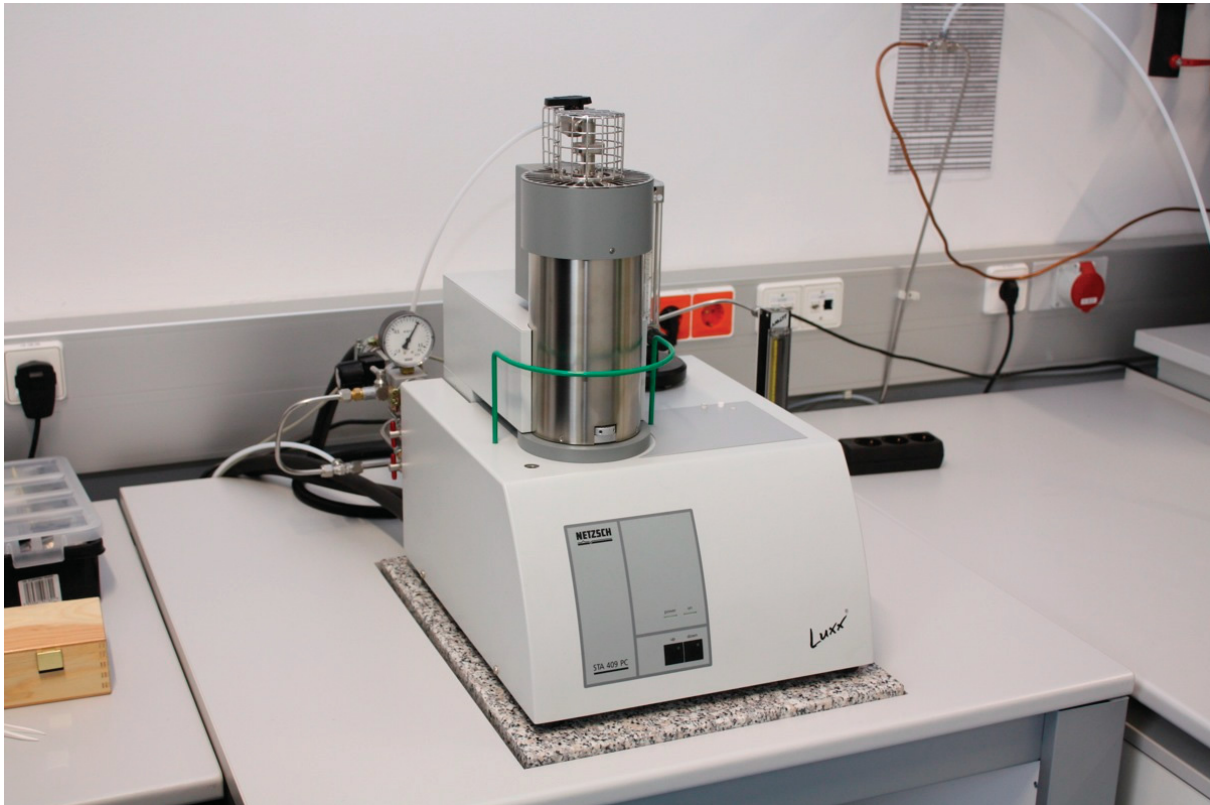


Abbildung 39: DSC-Gerät der Netzsch STA 409 PC

Technische Daten [48]:	Temperaturbereich:	-120 °C bis 1650 °C
	Heiz- und Kühlraten:	0,01 K/min bis 50 K/min
	Wägebereich:	18000 mg
	DSC Auflösung:	< 1 µW
	Atmosphären:	inert, oxidierend, reduzierend

Ziel dieser Messungen war es, die Schmelz-, Erstarrungs- und Umwandlungstemperaturen der 10 untersuchten Legierungen zu ermitteln. Als Analysekammergegas diente Argon, welches eine Durchflussrate von 5 ml/min hatte. Das Tiegelmaterial bestand aus Aluminium, wobei der Referenztiegel leer gelassen wurde. Pro Legierung fanden Messungen von zwei oder drei verschiedenen Aufheiz- und Abkühlkurven mit 5, 10 und 20 K/min Aufheiz- und Abkühlrate statt. Das durchgeführte Intervall bewegte sich zwischen 200 °C und 450 °C.

9.2.1 Ergebnisse der DSC-Messungen

Aus den Aufheiz- und Abkühl-schaubildern der folgenden Legierungen lässt sich grundsätzlich herauslesen, dass die Erstarrungstemperaturen unter den Werten der FactSage-Berechnung liegen. Die Gründe hierfür sind in der Keimbildungsarbeit begründet, die eine Unterkühlung erfordert. Weiters ist die Ausbildung von spitzen und flachen Peaks zu erkennen. Die flachen Ausschläge beim Aufheizen bei einer Temperatur von ungefähr 280 °C sind auf eine Phasenumwandlung von der Hcp- in die Fcc-Phase zurückzuführen. Solche Erhebungen sind in den Legierungen ZM7, ZM8 und ZM10 bzw. im Anhang bei ZA, ZM1, ZM4, und ZM5 enthalten. Diese liegen jedoch in den Abkühl-schaubildern nicht mehr vor. Mögliche Gründe dafür können eine zu hohe Abkühlgeschwindigkeit oder ein zu geringer Peak sein. Spitze Erhebungen bedeuten eine eutektische Umwandlung, während breitere das Durchfahren eines Intervalls anzeigen. Die Temperaturen wurden durch Onset-Messungen an den spitzen Ausschlägen ermittelt. Bei der Beschreibung der Diagramme werden diese beim Aufheizen von links nach rechts gelesen und beim Abkühlen umgekehrt. Nachfolgend werden beispielhaft die Aufheiz- und Abkühlkurven der Legierungen ZM3, ZM7, ZM8 und ZM10 kurz beschrieben. Die Legierungen ZA, ZM1, ZM2, ZM4, ZM5 und ZM6 sind im Anhang im Kapitel 18.2 enthalten. Hierbei bedeuten bei den Aufheizkurven die Farben blau, braun und grün eine Aufheizrate von 5, 10 und 20 K/min. Die Phasenumwandlung ist bei diesen drei Kurven in den folgenden Abbildungen zuerst bei 5, 10 und schließlich bei 20 K/min zu erkennen. Analog gilt bei den Abkühlkurven für die Farben violett, schwarz und rot eine entsprechende Abkühlrate von 5, 10, 20 K/min, wobei hier bei der Reihenfolge der Phasentransformation die Peaks mit 20, 10 und 5 K/min zu erkennen ist. Weiters liegen die Temperaturen der Ausschläge bei der Abkühlung niedriger als jene beim Erschmelzen. Die genannten Phasenumwandlungen stammen aus den vorher mittels FactSage gewonnenen Erkenntnissen. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den mittels FactSage berechneten Werten erfolgt in Kapitel 10.

9.2.1.1 ZM3

Die Aufheizkurve der ZM3-Legierung ist in Abbildung 40 dargestellt. Hierbei stellt der erste Peak die eutektische Umwandlung von der Hcp- und $Mg_2Zn_{11}/MgZn_2$ -Phase zur Schmelze dar. Der zweite Ausschlag bedeutet das Durchfahren des Schmelzintervalls, in welchem das Hcp-Zink bis zur vollständigen Erschmelzung in den flüssigen Zustand übergeht. Weiters ist erkennbar, dass die Kurve mit 20 K/min nicht vollständig abgebildet ist.

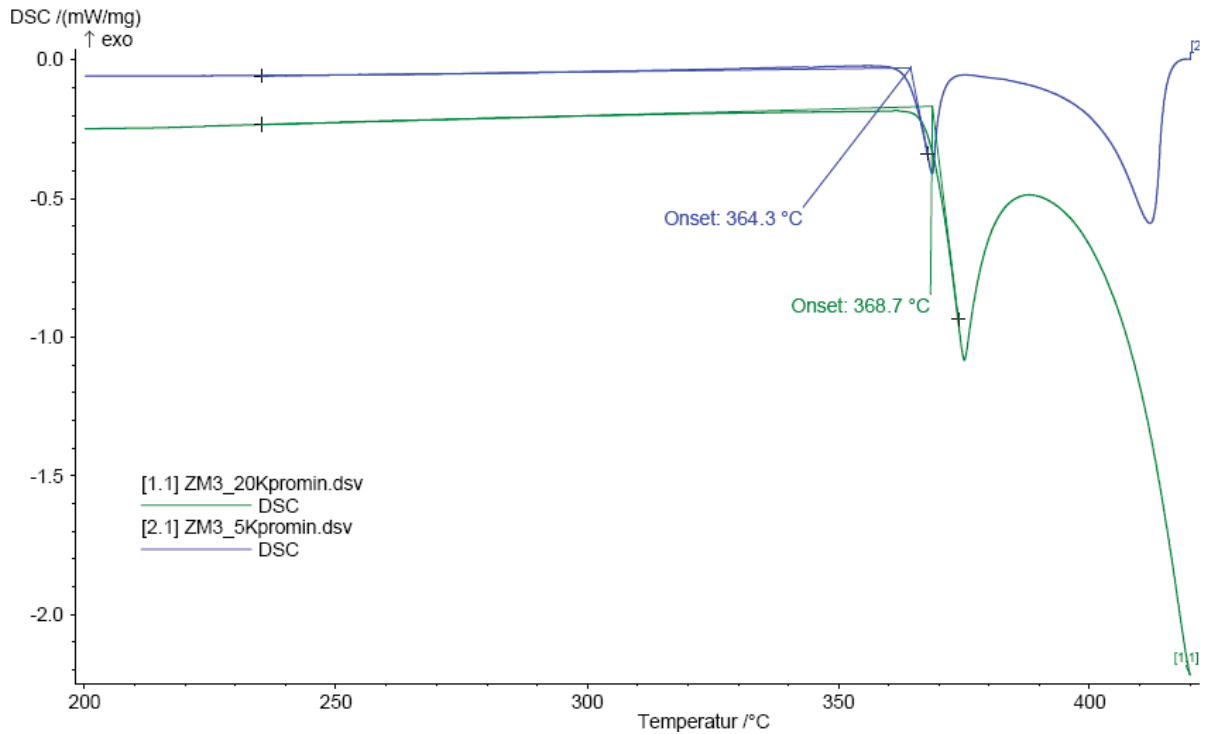


Abbildung 40: Aufheizkurve der Legierung ZM3

In Abbildung 41 ist die Abkühlkurve der ZM3-Legierung abgebildet. Am Anfang ist das Durchfahren eines Schmelzintervalls mit der Ausscheidung von Hcp-Zink zu beobachten, worauf am Ende eine eutektische Umwandlung der Flüssigkeit in die Hcp- und $Mg_2Zn_{11}/MgZn_2$ -Phase folgt.

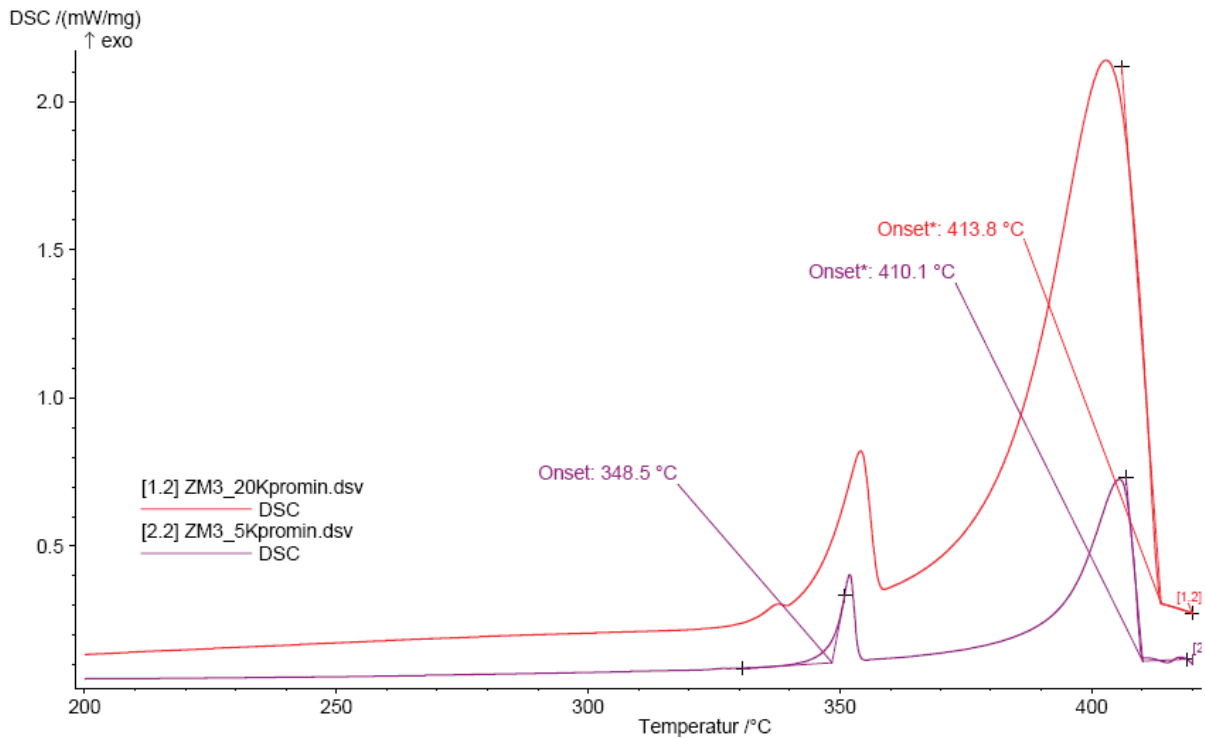


Abbildung 41: Abkühlkurve der Legierung ZM3

9.2.1.2 ZM7

Abbildung 42 zeigt das Aufheizschaubild von ZM7. Bei ungefähr 280 °C ist eine Umwandlung der Hcp- in die Fcc-Phase feststellbar. Als zweiter Ausschlag ist die eutektische Umwandlung der Hcp-, Fcc- und $Mg_2Zn_{11}/MgZn_2$ -Phase in den flüssigen Zustand erkennbar.

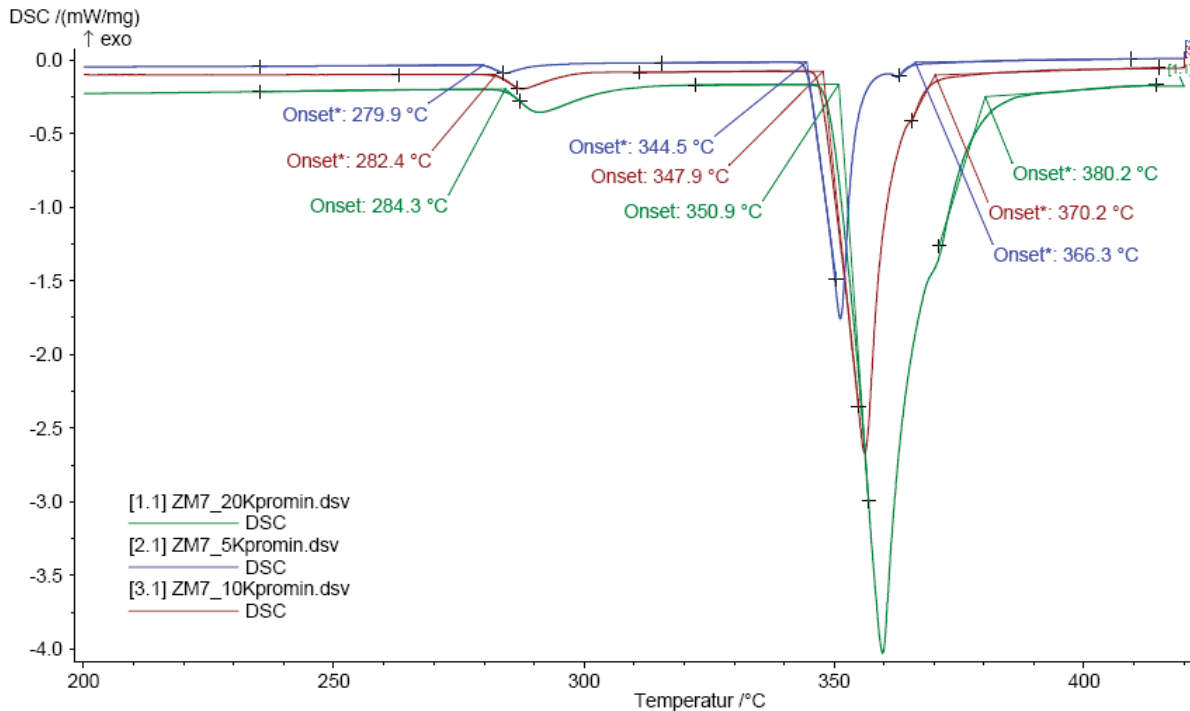


Abbildung 42: Aufheizkurve der Legierung ZM7

Eine Darstellung der Kurve bei Abkühlung der Legierung ZM7 zeigt Abbildung 43. Hierbei ist die Ausscheidung der $MgZn_2/Mg_2Zn_{11}$ -Phase durch den flachen Peak bei einer Temperatur von ca. 285 °C dargestellt. Weiters kann die eutektische Umwandlung der Schmelze in die Hcp-, Fcc- und $Mg_2Zn_{11}/MgZn_2$ -Phase beobachtet werden.

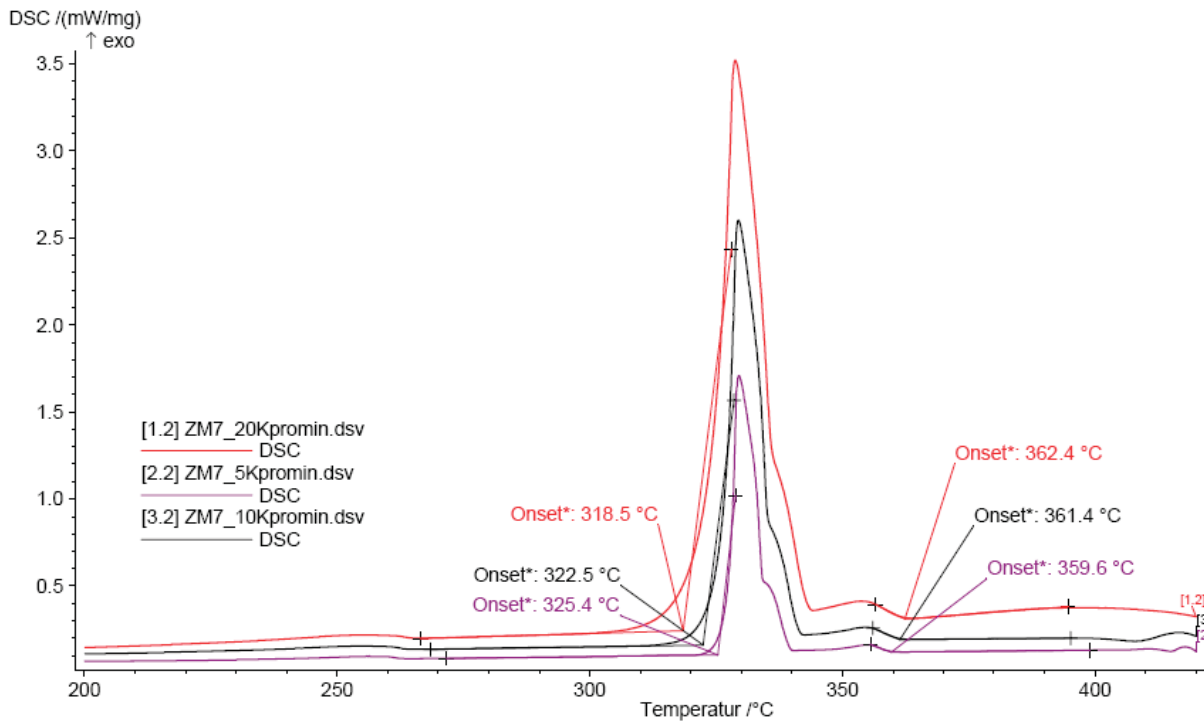


Abbildung 43: Abkühlkurve der Legierung ZM7

9.2.1.3 ZM8

Bei Abbildung 44 handelt es sich um eine Aufheizkurve der Zusammensetzung ZM8. Hier ist zuerst die Phasenumwandlung von Hcp in Fcc bei rund 280 °C dargestellt. Danach tritt wiederum die eutektische Transformation der Hcp-, Fcc- und $Mg_2Zn_{11}/MgZn_2$ -Phase zur Schmelze auf.

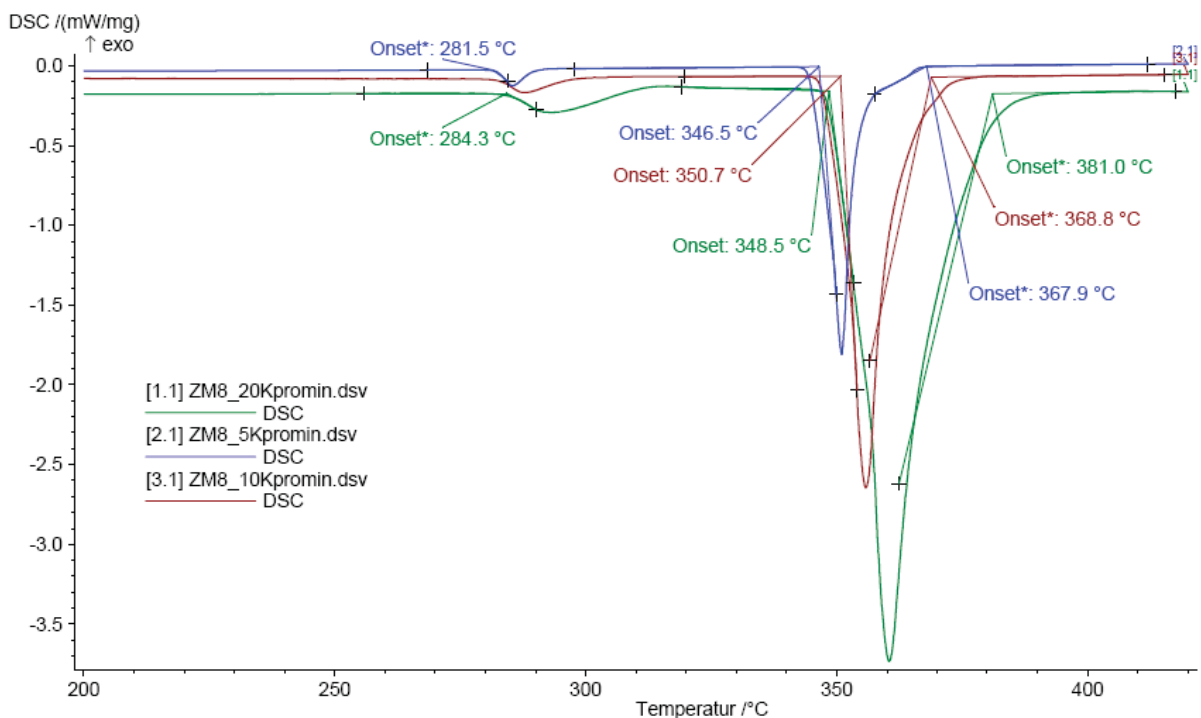


Abbildung 44: Aufheizkurve der Legierung ZM8

Abbildung 45 stellt den Verlauf der DSC-Kurve von ZM8 beim Abkühlen dar. Dabei findet zunächst eine Phasenausscheidung von Hcp-Zink statt, welcher anschließend die eutektische Umwandlung der Schmelze in die Hcp-, Fcc- und $Mg_2Zn_{11}/MgZn_2$ -Phase folgt.

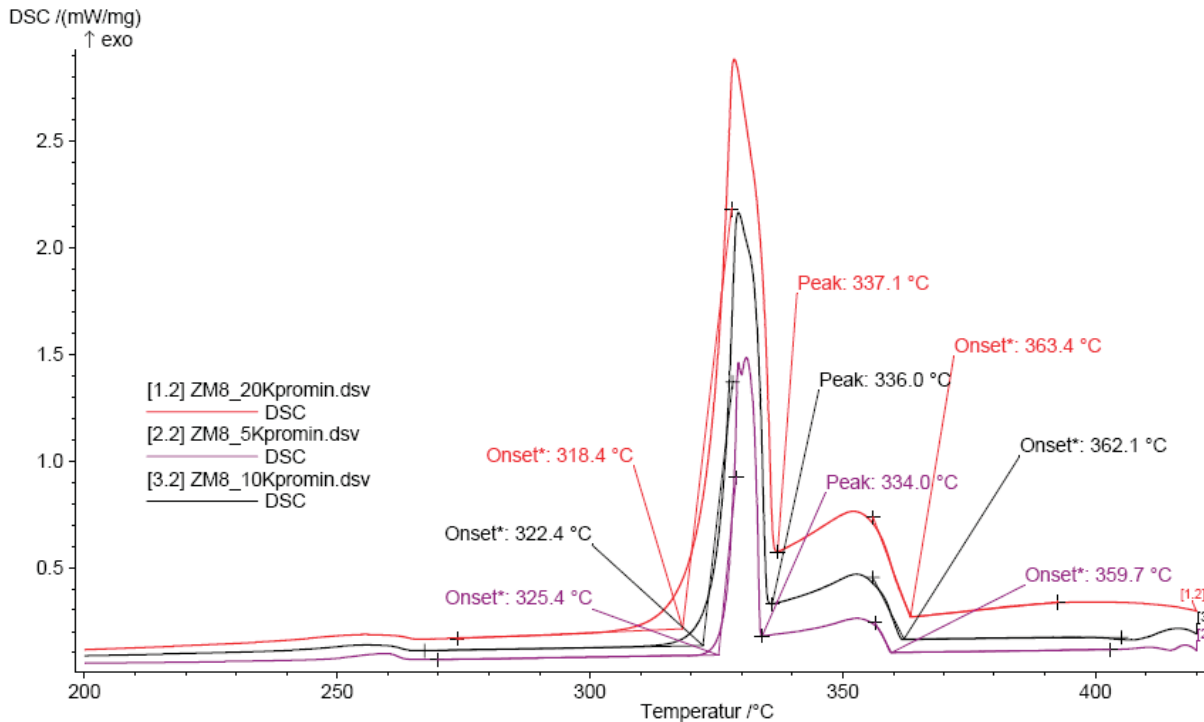


Abbildung 45: Abkühlkurve der Legierung ZM8

9.2.1.4 ZM10

In Abbildung 46 ist der Aufheizverlauf der Zusammensetzung ZM10 abgebildet. Bei etwa 280 °C ist die Phasentransformation von Hcp in Fcc sichtbar, welcher sich ab ca. 345 °C eine weitere Umwandlung eines Teils der Fcc- und $Mg_2Zn_{11}/MgZn_2$ -Phase in den flüssigen Zustand anschließt. Abgeschlossen wird dies durch eine eutektische Transformation des verbleibenden Anteils der vorher genannten Bestandteile.

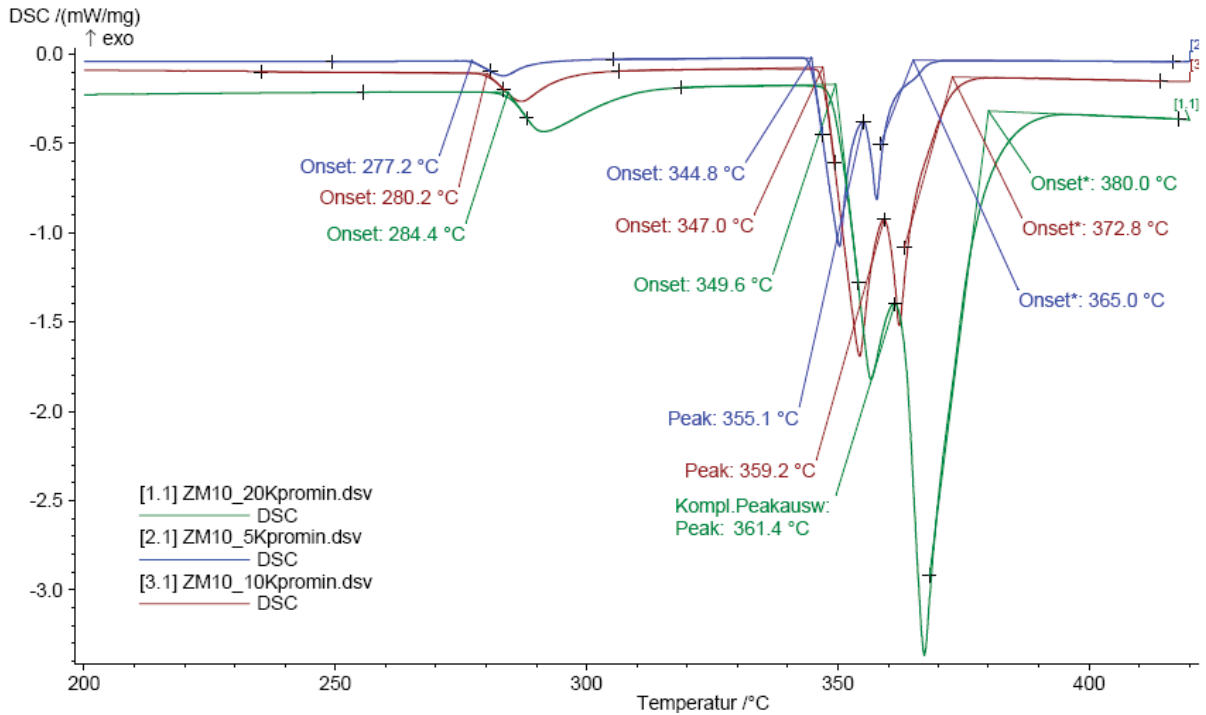


Abbildung 46: Aufheizkurve der Legierung ZM10

In Abbildung 47 sind die Umwandlungen der Legierung ZM10 dargestellt. Zunächst ist die Ausscheidung von Zink und Aluminium in der Form Fcc aus der Schmelze zu erkennen, welche den Abschluss in einer eutektischen Umwandlung der Restschmelze in die Fcc- und $Mg_2Zn_{11}/MgZn_2$ -Phase findet.

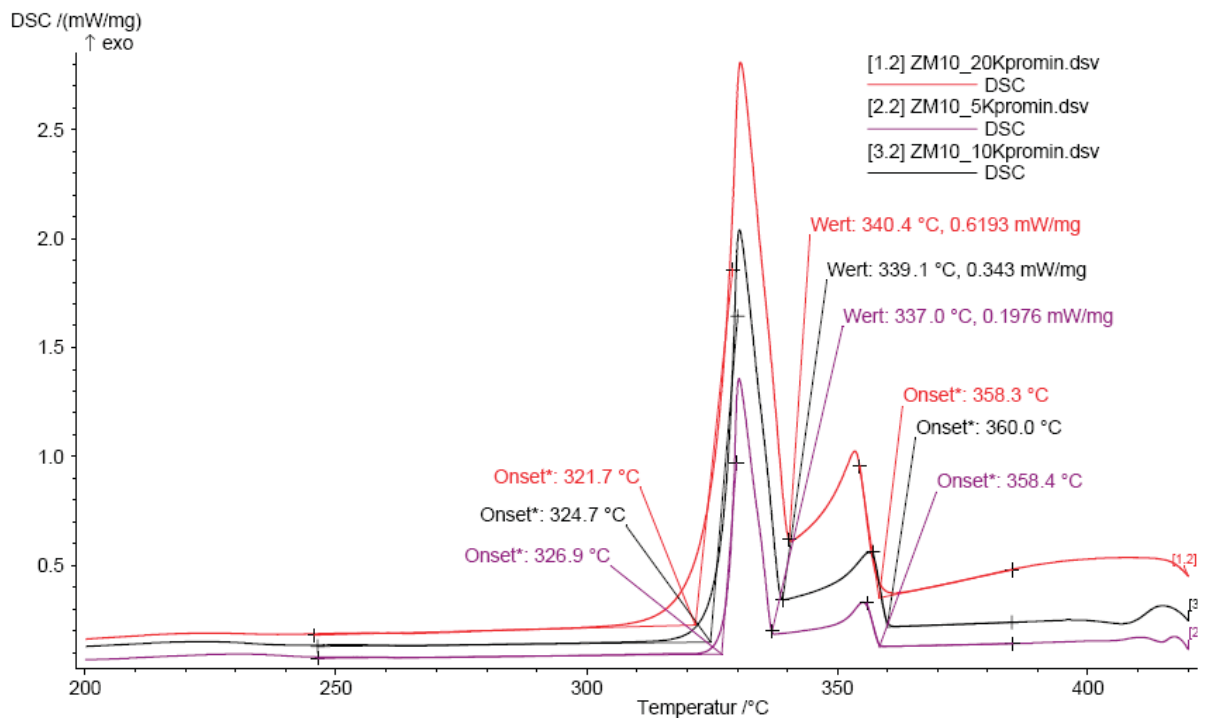


Abbildung 47: Abkühlkurve der Legierung ZM10

10. Vergleich theoretischer Berechnungen mit praktischen Messungen

Das Ziel dieses Kapitels war, den Umfang der theoretischen Berechnungen mittels FactSage in Bezug auf Phasendiagramme, -ausscheidungen, endgültigen Phasenzusammensetzungen und Schmelzpunkten mit den praktischen Werten (DSC und Schmelzversuche) zu beschreiben.

Die Umwandlungstemperaturen aus den DSC-Kurven wurden analysiert und mit den aus den Schmelzversuchen ermittelten sowie mit den thermodynamisch mittels FactSage berechneten verglichen. Tabelle 6 zeigt den Vergleich der berechneten und experimentell erhaltenen Temperaturen. Dabei bedeutet ein „*“, dass die Werte geschätzt wurden, sowie ein „+“, dass keine Temperaturen verfügbar waren. Hierbei sind bei den DSC-Messungen sowohl das Schmelz- als auch das Erstarrungsintervall angeführt, wobei die beim Aufheizen und Abkühlen ermittelten Anfangs- und Endwerte eingetragen sind. Die in Zeile eins angegebenen Werte sind dabei der Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 5 K/min zuzuordnen. In Zeile zwei und drei sind die Raten 10 und 20 K/min wiedergegeben. Bei den praktischen Versuchen ist das gemessene Erstarrungsintervall angeführt. Diese Werte werden durch die mittels FactSage berechneten Temperaturen der Phasendiagramme sowie der Phasenbeständigkeiten komplettiert. Hierbei beziehen sich Zeile eins und zwei auf die Werte der Phasendiagramme, und Reihe drei auf das Phasenbeständigkeitsschaubild. Daraus ist erkennbar, dass die berechneten Temperaturen im Einklang mit dem niedrigeren Wert der 5 K/min Aufheizkurve sind, sowie mit dem höheren Wert der 5 K/min Abkühlkurve übereinstimmen. Bei den anderen DSC-Kurven kann man Abweichungen erkennen. Ebenfalls sind die im praktischen Versuch bestimmten Intervalle durch eine allgemein niedrigere Temperatur gekennzeichnet, welche aber konstant unter den berechneten Werten liegen. Die kalkulierte Erstarrungstemperatur der Legierung ZM10 konnten im praktischen Versuch nicht bestätigt werden. Als Grund hierfür ist das Nichtvorhandensein der A₂B-Phase anzunehmen, da alle anderen Umwandlungstemperaturen durch die DSC-Messungen bestätigt werden konnten.

Tabelle 6: Vergleich der Schmelzintervalle

	DSC-Schmelzintervall [°C]		Prakt. Versuch	Berechnet
	Aufheizen	Abkühlen	Schmelzintervall [°C]	Schmelzintervall [°C]
ZA	384 - 398*	365 - 385	380 - 381	383 - 386
	390 - 401*	367 - 385		383 - 386
	393 - 408*	369 - 382		379 - 384
ZM1	345 - 359	318 - 352	342 - 346	352 - 356
	355 - 377	325 - 347		354 - 358
				343 - 355
ZM2	344 - 399	327 - 398	346 - 383	357 - 397
	349 - 410*	331 - 393		358 - 396
				345 - 394
ZM3	364 - 418*	341* - 414	368 - 404	378 - 411
	369 - +	349 - 410		375 - 410
				360 - 409
ZM4	345 - 384	328 - 381	338 - 365	344 - 381
	349 - 396	331 - 378		345 - 380
				343 - 378
ZM5	345 - 391	324 - 388	337 - 378	345 - 389
	350 - 403	329 - 384		345 - 388
				343 - 385
ZM6	345 - 380	327 - 380	359 - 365	362 - 373
	349 - 391	331 - 377		361 - 370
				346 - 378
ZM7	345 - 366	319 - 362	+	344 - 360
	348 - 370	323 - 361		345 - 361
	351 - 380	325 - 360		343 - 360
ZM8	347 - 368	318 - 363	341 - 351	344 - 360
	351 - 369	322 - 362		345 - 361
	349 - 381	322 - 362		343 - 358
ZM10	345 - 365	322 - 358	357 - 359	358 - 437
	347 - 373	325 - 360		359 - 437
	350 - 380	327 - 358		343 - 435

In Tabelle 7 ist ein Vergleich zwischen den Temperaturen der DSC-Messungen und den berechneten Werten gegeben. Die Ermittlung der Starttemperaturen der Phasenumwandlungen bei den DSC-Messungen erfolgte durch Onset-Messungen. Als einzige Ausnahme erfolgte die Charakterisierung der Fcc-Umwandlung in die Hcp-Phase am Höhepunkt des Ausschlags. Die bei den Punkten Aufheizen und Abkühlen angegebenen Temperaturen sind chronologisch nach den Kurven in 5, 10 und 20 K/min Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit angeordnet. Ein „+“ bedeutet hierbei bei einigen Legierungen einen Verzicht auf die 10 K Messkurve oder es konnte kein Messsignal der jeweiligen Phase zugeordnet werden.

Die Ermittlung der Umwandlungstemperaturen sowie die bei jeder Temperatur beständigen Phasen erfolgten mit den in Kapitel 8.2 berechneten Werten und Phasen. Es zeigen die

ermittelten sowie berechneten Temperaturen eine gute Korrespondenz. Kleine Differenzen können in der Abweichung von der theoretischen Zusammensetzung resultieren. Weiters sind teilweise Beständigkeiten von kleinen Phasengebieten in der Realität nicht nachzuweisen. Außerdem konnte das Vorhandensein der A_2B -Phase bei der ZM10-Legierung nicht bestimmt werden.

Tabelle 7: Vergleich der Phasen

	DSC-Messung [°C]		Berechnet	
	Aufheizen	Abkühlen	Umwandlungstemp. [°C]	Beständige Phase
ZA	+,+,+	+,384,+	384	L + Hcp
	385;391;393	382;374;385	379	L → Hcp + Fcc
	290;294;297	258;258;258	278	Fcc → Hcp
ZM1	+,+,+	+,+,+	355	L + Mg ₂ Zn ₁₁
	+,+,+	347,+,352	351	L + Mg ₂ Zn ₁₁ + Fcc
	345,+,355	337,+,339	343	L → Hcp + Fcc + Mg ₂ Zn ₁₁
	285,+,292	255,+,255	278	Fcc → Hcp
ZM2	360,+,375	393,+,398	394	L + Hcp
	349,+,357	344,+,347	355	L + Mg ₂ Zn ₁₁ + Hcp
	344,+,348	336,+,338	345	Hcp + Fcc + Mg ₂ Zn ₁₁
ZM3	374,+,385	410,+,414	409	L + Hcp
	+,+,+	+,+,+	362	L + Mg ₂ Zn ₁₁ + Hcp
	364,+,368	353,+,358	360	L → Hcp + Mg ₂ Zn ₁₁
ZM4	365,+,375	378,+,381	378	L + Hcp
	353,+,363	356,+,359	356	L + Hcp + Fcc
	345,+,349	335,+,338	343	L → Hcp + Fcc + Mg ₂ Zn ₁₁
	284,+,288	257,+,257	278	Fcc → Hcp
ZM5	354,+,368	384,+,388	385	L + Hcp
	+,+,+	339,+,344	345	L + Mg ₂ Zn ₁₁ + Hcp
	345,+,350	335,+,338	343	L → Hcp + Fcc + Mg ₂ Zn ₁₁
	382,+,385	258,+,258	278	Fcc → Hcp
ZM6	375,+,381	377,+,380	378	L + Mg ₂ Zn ₁₁
	350,+,357	356,+,360	360	L + Mg ₂ Zn ₁₁ + Hcp
	345,+,349	335,+,337	346	Hcp + Fcc + Mg ₂ Zn ₁₁
ZM7	358,+,368	360;361;362	360	L + Mg ₂ Zn ₁₁
	+,+,+	340;342;344	346	L + Mg ₂ Zn ₁₁ + Hcp
	345;348;351	334;335;336	343	L → Hcp + Fcc + Mg ₂ Zn ₁₁
	284;287;291	256;256;256	278	Fcc → Hcp
ZM8	+,+,+	360;362;363	358	L + Hcp
	+,+,+	334,+,+	346	L + Mg ₂ Zn ₁₁ + Hcp
	347;351;349	330;336;337	343	L → Hcp + Fcc + Mg ₂ Zn ₁₁
	284;288;292	258;258;258	278	Fcc → Hcp
ZM10	+,+,+	+,+,+	435	L + A ₂ B
	+,+,+	+,+,+	362	L + A ₂ B + Fcc
	355;359;361	358;360;358	356	L + A ₂ B + Fcc + Mg ₂ Zn ₁₁
	345;347;350	337;339;340	343	Hcp + Fcc + Mg ₂ Zn ₁₁
	283;288;292	232;225;225	278	Fcc → Hcp

Abschließend ist aufgrund der im Theorieteil angeführten Unbeständigkeit der $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ -Phase anzumerken, dass die in Kapitel 8.2 berechneten Anteile zugunsten der MgZn_2 -Phase verschoben sind. Es ergibt sich daraus ein verändertes Verhältnis der jeweiligen Fcc- und Hcp-Bestandteile des Zinks.

11. Analyse der Zinkschicht

In diesem Versuch sollte festgestellt werden, inwiefern die Analyse des Schmelzbades mit der Zusammensetzung der Schicht des fertigen Bandes übereinstimmt. Differenzen in den Gehalten der einzelnen Legierungselemente kann bedeuten, dass diese zu unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen führen können. Im Gegensatz dazu bleibt die eutektischen Transformationen ohne Beeinflussung.

11.1 Analyse der Zinkschichten durch Ablöseverfahren

Im Rahmen der Untersuchungen war es das Ziel, die Entfernung der Zn-Mg-Al-Schicht von einem verzinkten Stahlband sowie die anschließende Analyse. Die Gehalte an Zink, Magnesium und Aluminium gaben Auskunft darüber, wie die Analysenwerte des Schmelzbades gegenüber den Prozentsätzen auf der Schicht übereinstimmten. Nachfolgend ist eine theoretische Betrachtung der Auflösung der Zinkschicht in Salzsäure gegeben.

11.1.1 Theoretische Auflösung der Zinkschicht in Salzsäure

Wenn sich in der Zinkschicht kein Eisen befindet, und eine Auswertung über die prozentuelle Zusammensetzung der Legierungsschicht erfolgen soll, ist Salzsäure mit anschließender Analyse der abgetrennten Elemente mittels Flammen-AAS ein einfaches und geeignetes Mittel dafür. Diese Methode bietet eine schnelle Möglichkeit, die Elemente der Zinkschicht in ihrem Gehalt zu analysieren. Abbildung 48 zeigt die physiko-chemische Wechselwirkung zwischen einem Metall und seiner Umgebung. Alle unedlen Metalle sind bestrebt, sich unter Energieabgabe in eine energieärmere Verbindung umzuwandeln. Beispiele sind aus dem metallischen Zustand in den Ionenzustand überzugehen und chemische Verbindungen, wie Oxide oder Carbonate, zu bilden.

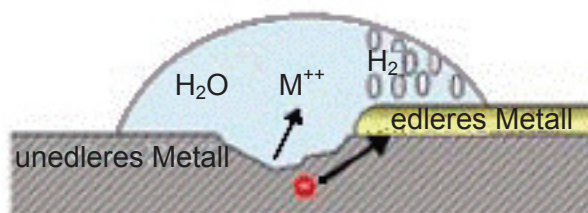


Abbildung 48: Säureangriff auf das unedlere Metall [49]

Nachfolgend sind Reaktionen mit Salzsäure angeführt [49], [50].

Anfangs ist die Reaktion zwischen Wasserstoff mit Wasser dargestellt [50]:



Für die Elemente Zink, Magnesium und Aluminium gelten folgende Auflösungsreaktionen [50], [51]:



In Kombination mit H_3O^+ sehen diese Reaktionen folgendermaßen aus [50], [51]:



11.1.2 Praktische Vorgehensweise und Auswertung

Aufgrund der Annahme, dass sich aus der Stahlmatrix keine für die Untersuchung relevanten Elemente wie Aluminium, Magnesium und Zink lösen, konnte die Entfernung der Schicht mithilfe von Salzsäure erfolgen.

Es wurden die Legierungen ZM2, ZM4, ZM6, ZM10 und ZM22 untersucht. Als Probenkörper diente ein Blechstreifen, (9,7 cm x 4,3 cm). Die Vorbehandlung umfasste die Reinigung mit Alkohol, Trocknen und ein Wiegen der Probe. Es wurden 150 ml der 37-prozentigen Salzsäure in den Messbecher eingebracht. Der pH-Wert der Säure, mittels pH-Papier festgestellt, betrug 1.

Die Versuchsreihe umfasste das Einbringen der Probe, wobei sofort eine heftige Reaktion zwischen Blechstreifen und Säure unter starker Bläschenbildung zu bemerken war. Nach etwa 10 Sekunden setzte eine deutliche Verminderung der Bläschen ein. Zur Sicherstellung, dass sich auch die gesamte Zinkschicht auflöst, wurde die Probe für zwei Minuten in der Lösung gelassen und anschließend entfernt, worauf eine gelbliche Flüssigkeit zu erkennen war. Nach dem Entfernen der Probe aus der Salzsäure fanden ein erneutes Wiegen, sowie ein Abmessen der abgelösten Flächen der Proben statt.

Eine Aufstellung der abgelösten mittleren Länge, Breite und Fläche, sowie die praktische Gewichts-differenz der Proben ist in Tabelle 8 ersichtlich.

Tabelle 8: Flächen und Gewichts­differenz der Probenkörper

	Breite [cm]	Höhe [cm]	Fläche [cm ²]	Gewichts­differenz [g]
ZM2	4,35	7,6	8,5	0,62
ZM4	4,2	8	7,1	0,57
ZM6	4,3	7,5	8,6	0,62
ZM10	4,25	7,2	8	0,71
ZM22	4,3	7,8	8,5	0,75

Die Lösungen wurden am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie mittels Flammen-AAS analysiert. Ein Vergleich der Schichtanalyse mit dem Sollwert der Legierung und den Werten des Schmelzbades, ermittelt mit Funkenspektrometer und ICP, ist in Tabelle 9 aufgelistet. Die zwei Werte in der Spalte „Funkenspektrometer“ sind auf verschiedene Messreihen mit der Zusammensetzung ZM2 zurückzuführen. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass die Gehalte an Aluminium und Magnesium in der Schicht, bis auf eine Ausnahme, höher sind als im Schmelzbad, bezogen auf die Werte des Spektrometers.

Tabelle 9: Gegenüberstellung Schmelzanalyse zu Schichtanalyse

	Elemente	Analyse Schicht [%]	Sollwert [cm]	Funkenspektrometer [%]	ICP-Kontr. [%]
ZM2	Mg	1,392	1	0,96/0,86	-
	Zn	97,463	98	97,91/98,03	-
	Al	1,145	1	1,13/1,11	-
ZM4	Mg	0,982	1	0,93	1,03
	Zn	95,713	96	95,91	95,73
	Al	3,305	3	3,16	3,24
ZM6	Mg	3,398	3	2,61	3,49
	Zn	95,469	96	96,3	95,38
	Al	1,133	1	1,09	1,13
ZM10	Mg	5,347	5	4,36	5,32
	Zn	89,664	90	89,77	89,39
	Al	4,989	5	5,87	5,29
ZM22	Mg	2,534	2	2	-
	Zn	94,692	96	96,05	-
	Al	2,774	2	1,95	-

Zur besseren Veranschaulichung sind abschließend die in Tabelle 9 angegebenen Werte in Abbildung 49 bildlich dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist, liegen die Ergebnisse der Schmelzanalyse und der Schichtanalyse, bis auf die Ausnahme ZM22, sehr eng beieinander.

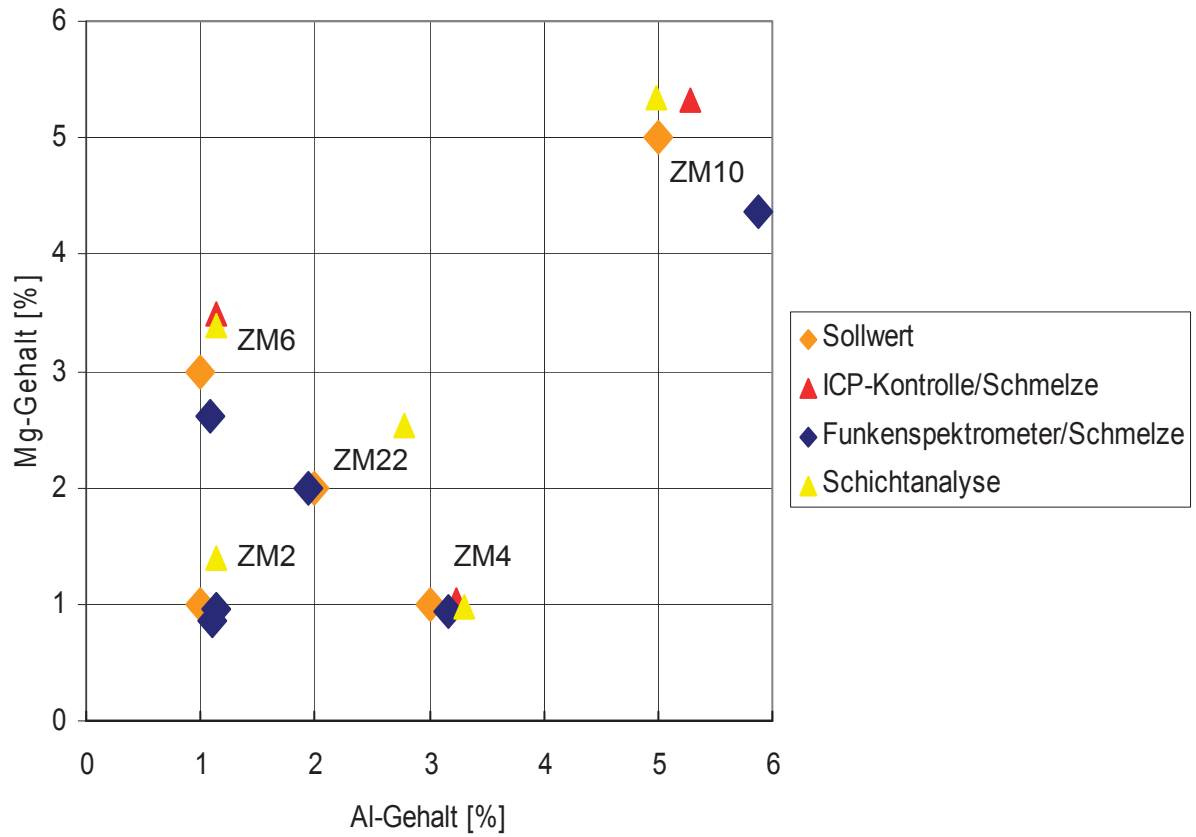


Abbildung 49: Übersicht von den Schicht- und Schmelzanalysen

12. Zusammenfassung und Ausblick

Eine grundlegende Kenntnis der Zinkecke des Zink-Aluminium-Magnesium-Systems ist wegen der produktionstechnischen Anwendung von großer Bedeutung. Besonders interessant bei den einzelnen Legierungen sind die chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Im Rahmen der Literaturrecherche wurde im Speziellen auf die Schutzwirkung des Zinks und deren Mechanismen eingegangen. Hier zeigte die Zugabe von Magnesium positive Auswirkungen auf die Korrosionsbeständigkeit und Härte sowie negative auf die Umformbarkeit. Darüber hinaus erfolgte die Betrachtung der Konzepte zur kontinuierlichen Feuerverzinkung sowie der Legierungen, die dort zur Anwendung kommen können. Abschließend widmet sich das Kapitel „Morphologie“ den Grundlagen der DSC-Messung, der Thermodynamik-Software FactSage sowie dem Zn-Al-Mg-Dreistoffsystem. Dieses wird zuerst allgemein und dann in der Zinkecke genauer beschrieben.

Eine Einteilung der praktischen Versuche dieser Arbeit kann in drei großen Gebieten erfolgen.

Die theoretischen Berechnungen umfassten sowohl die Erstellung eines Phasendiagramms, als auch die Beständigkeit der Phasen in Abhängigkeit der Temperatur. Die Erstellung der Daten erfolgte mittels der Thermodynamik-Software FactSage. Diese Erkenntnisse bildeten die Grundlagen zum Vergleich mit den DSC-Messungen sowie den praktisch ermittelten Schmelzintervallen.

Diese Schmelzexperimente, welche Teil des Kapitels „Praktische Messungen“ sind, fanden im Labormaßstab statt. Hierbei erfolgte eine Untersuchung der Dichte in Abhängigkeit der Temperatur, wobei ein annähernd linearer Verlauf ermittelt werden konnte. Ebenso kam es im Zuge dieser Messungen zur Erfassung des Schmelzintervalls sowie der Erstarrungsart. Zur Kontrolle der bestimmten Dichten erfolgten ebenfalls noch Wasser- und konventionelle Gewichtsmessungen bei definiertem Volumen, welche eine gute Übereinstimmung der Werte mit den ermittelten Schmelzdichten zeigte.

Der zweite Teil des vorher genannten Kapitels bestand aus der genaueren Betrachtung der einzelnen Legierungen mittels DSC-Messungen. Hierbei wurden bei verschiedenen Aufheiz- bzw. Abkühlraten die jeweiligen Aufheiz- und Abkühlsignale aufgezeichnet.

Weiters erfolgte durch die Analyse der Zinkschicht ein Vergleich der auf der Schutzschicht vorhandenen Legierungselemente mit den Gehalten aus dem Schmelzbad, wobei die Resultate bis auf die Legierung ZM22 übereinstimmten.

Abschließend kam es zum Vergleich der berechneten Schmelz- bzw. Phasenbeständigkeitsintervalle mit den aus den DSC-Messungen und Schmelzversuchen ermittelten Daten. Dabei können die Temperaturen mit DSC-Messungen der jeweiligen

Phasenumwandlungen relativ genau bestimmt werden. Die mit dem Programm FactSage ermittelten Liquidus- und Transformationstemperaturen entsprechen in großem Maße den in den praktischen Versuchen ermittelten Werten. Jedoch ist eine gewisse Unterkühlung aufgrund der Kristallisation nachzuweisen. Lediglich die Liquidustemperaturen der ZM10-Legierung stimmten nicht mit den berechneten Werten überein. Weiters lag die Umwandlungstemperatur des ternären Eutektikums etwas unter der realen. Darüberhinaus konnte die theoretisch vorhergesagte Umklappung des Fcc- in das Hcp-Gitter nachgewiesen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Zn-Al-Mg-Überzugslegierungen in Bezug auf Korrosionsverhalten und Härte starke Verbesserungen zu herkömmlichen Zinkschichten aufweisen. Durch weitere Forschungsarbeit und Optimierung dieser Überzüge besteht ein großes Potential, dass in der Zukunft weitere Anwendungsgebiete zu den bereits bestehenden hinzukommen können.

13. Literaturverzeichnis

- [1] Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farben-Chemiker: Wider besseres Wissen, Online im Internet: <<http://www.svlfc.ch/wider.pdf>> (Abruf: 04.09.2009)
- [2] European General Galvanizers Association: Was ist Feuerverzinken, Online im Internet: <<http://www.egga.com/fact/german/02/industry.htm>> (Abruf: 04.09.2009)
- [3] Legoupil, J.-L.: Galvanizing lines: between the past and the future, Galvanized Steel Sheet Forum – Automotive. (2007), 139 - 142.
- [4] Schwarz, W., et.al.: Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von schmelztauchveredeltem Band und Blech. Stahl und Eisen 113 (1993), 5, 57 - 65.
- [5] Salzgitter Flachstahl, Online im Internet: <<http://www.salzgitter-flachstahl.de>> (Abruf: 22.10.2009)
- [6] Expedition voestalpine: Elektrolytische Verzinkung, Online im Internet: <www.expeditionvoestalpine.com/elektrolytische-verzinkung/50/> (Abruf: 04.09.2009)
- [7] Khobaib, M., et.al.: Real time mapping of corrosion activity under coatings. Progress in Organic Coatings, 41 (2001), 266 - 272.
- [8] Barrett, R.: Continuous electrogalvanizing: down but not out. Metal Bulletin Monthly (UK), Vol. 5 Zinc & Galvanizing Supplement (2000), 22 - 27.
- [9] Bleck, W. und D. Beste: Schmelztauchüberzüge. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2005, ISBN: 3-527-30977-2.
- [10] Baumgartl, S., R. Brisberger und U. Etzold: Anwendung von REM und ESMA für die Produktionsbeschreibung und Qualitätsverbesserung von oberflächenveredelten Stahlblechen für die Automobilindustrie. 15. Vortragsveranstaltung des Arbeitskreises Rastermikroskopie in der Materialprüfung (1992).
- [11] Ramadeva Shastry, C.: Corrosion of Metallic Coated Steels. ASM Handbook, Corrosion: Materials, 13B (2005), 35 - 39.
- [12] Hackl, A., et.al.: Entwicklung von Zn-Al-Mg-Legierungen zum Verzinken von Warmband mittels CVGL[®]-Technologie. BHM, 9 (2009), 398 - 402.
- [13] Brisberger, R.: Forschung und Entwicklung im Bereich der Schmelztauchveredelung bei der Firma Wuppermann. Heft 109 der Schriftreihe der GDMB (2007), 135 - 140.
- [14] Brisberger, R. and H. Behrens: The CVGL technology: main results of the first galvanising tests. Steel Grips 5 (2003), 340 - 346.
- [15] Brisberger, R., W. Bechem und L. Leyhe: Einflussgrößen in der Produktion auf die Qualität von Galvannealed- Feinblech. Stahl und Eisen 6 (2001), 49 - 56.

-
- [16] Scribd: Tata Steel Annual Report 2007-2008, Online im Internet: <<http://www.scribd.com/Tata-Steel-Annual-Report-20072008/d/13609007>> (Abruf: 10.09.2009)
- [17] Schuerz, S., M. Fleischanderl, G. H. Luckeneder, K. Preis, T. Haunschmied, G. Mori and A. C. Kneissl: Corrosion behaviour of Zn–Al–Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment. *Corrosion Science* 51 (2009), 2355 - 2363.
- [18] Dekker, M.: Alloy Coatings: Zn Handbook: Properties. Processing and Use in Design (USA), (1991), 174 - 200.
- [19] Tano, K. and S. Higuchi: Development and Properties of Zinc- Aluminium Alloy Coated Sheet with High Corrosion Resistance (Super Zinc). *Nippon Steel Technical Report* 25 (1985), 29 - 37.
- [20] Shindo, H., et.al: Developments and properties of Zn-Mg galvanized steel sheet "DYMAZINC" having excellent corrosion resistance. *Nippon Steel Technical Report* 79 (1999), 63 - 67.
- [21] Nishimura, K., H. Shindo and K. Kato: Highly Corrosion-resistant Zn-Al-Mg Alloy Galvanized Steel Sheet for Building Construction Materials. *Nippon Steel Technical Report* 81 (2000), 85 - 88.
- [22] Champland: Super Dyma, Online im Internet: <http://www.champland.com/en/product_detail_Super-Dyma.htm> (Abruf: 14.09.2009)
- [23] Nisshin Steel: Technical Information ZAM, Online im Internet: <<http://www.nisshin-steel.jp.co/-nisshin-steel/english/product/emarket/01zam/01zam01.htm>> (Abruf: 15.09.2009)
- [24] Yoshizaki, F., et.al.: Atmospheric Corrosion Resistance of Hot-dip Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coated Steel Sheet. *Galvatech' 04* (2004), 1025 - 1034.
- [25] Hausbrand, R.: Elektrochemische Untersuchungen zur Korrosionsstabilität von polymerbeschichteten Zink-Magnesiumüberzug auf Stahlband. Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2003.
- [26] Hausbrand, R., M. Rohwerder and M. Stratmann: Model Study on the corrosion of magnesium-containing zinc coatings on steel sheet. *Galvatech' 2001*, 161 - 167.
- [27] De Bruycker, E.: Zn-Al-Mg Alloy Coatings: Thermodynamic Analysis and Microstructure-Related Properties. Dissertation, Universität Gent, 2006.
- [28] Tsujimura, T., A. Komatso and A. Andoh: Influence of Mg content in coating layer and coating structure on corrosion resistance of hot-dip Zn- Al- Mg alloy coated steel sheet. *Galvatech' 2001*, 145 - 152.
- [29] De Bruycker, E., Z. Zermout; and B.C. De Cooman: Zn-Al-Mg Coatings: Thermodynamic Analysis and Microstructure Related Properties. *Materials Science Forum* 539-543 (2007), 1276 - 1281.
- [30] Zunko, H., et.al.: Analyse des Umformverhaltens von Zn-Al-Mg-Beschichtungen. *BHM*, 7 (2009), 334 - 341.

-
- [31] FH Köln: DSC, Online im Internet: <<http://www.gm.fh-koeln.de/~werkst/grundlagen/DSC-DIL.-pdf>> (Abruf: 07.09.2009)
- [32] Thermophysik und Thermokinetik: DSC, Online im Internet: <http://www.phox.at/upload/Dynamische_Differenzenkalorimetrie.pdf> (Abruf: 07.09.2009)
- [33] Ruhr-Uni Bochum: DSC und DTA, Online im Internet: <<http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/-netahtml/HSS/Diss/MasbergStefan/diss.pdf>> (Abruf: 07.09.2009)
- [34] Universität Jena: Thermische Analyse, Online im Internet: <http://www.ipc.unijena.de/downloads/IPC/Lehre/PCII_10_DSC.pdf> (Abruf: 07.09.2009)
- [35] Ehrenstein, W., G. Riedel und P. Trawiel: Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen. Hanser Fachbuch, 1998, ISBN: 3-446-22340-1.
- [36] Differential Scanning Calorimetry, Online im Internet: <http://www.ibsiebert.de/files/351_dsc_-infoanhang.pdf> (Abruf 06.09.2009)
- [37] RWTH Aachen: Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal Bedingungen, Online im Internet: <http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2008/2526/pdf/Weber_Christian.pdf> (Abruf: 05.09.2009)
- [38] RWTH Aachen: FactSage, Online im Internet: <<http://gttserv.lth.rwth-aachen.de/~sp/tt/factsage/pdf/FactSage-CALPHAD.pdf>> (Abruf: 05.09.2009)
- [39] Petrov, D., A. Watson, J. Gröbner, P. Rogl, J.-C. Tedenac, M. Bulanova, V. Turkevich and H. L. Lukas: Aluminium – Magnesium – Zinc. Landolt-Börnstein, New Series IV/11A3 (2005), 249 - 254.
- [40] Liang, H., S.-L. Chen and Y. A. Chang: A Thermodynamic Description of the Al-Mg-Zn System. Metallurgical and Materials Transactions A, VOLUME 28A (1997), 1725 - 1734.
- [41] Nabertherm: Schmelzöfen, Online im Internet: <http://www.nabertherm.de/produkte/details/de-/labordental_schmelzoefen> (Abruf: 24.08.2009)
- [42] RS: Thermoelemente, Online im Internet: <http://de.rs-online.com/web/search/searchBrowseAction.html?method=getProduct&R=6492152&cm_vc=cal_de> (Abruf: 24.08.2009)
- [43] Sartorius: Die neuen Karat- und Goldwaagen von Sartorius, Online im Internet: <http://www.-sartorius-mechatronics.com/fileadmin/sartorius_pdf/Prospekt/deutsch/Gem.pdf> (Abruf: 24.08.2009)
- [44] Berufsschulen-Landkreis-Rosenheim: Dichte, Dichtebestimmung, Online im Internet: <http://bsws.berufsschulen-landkreis-rosenheim.de/unterricht/kunststoff/formelsammlung/formeln-dichtepruefung.pdf/at_download/file> (Abruf: 24.08.2009)
- [45] Tomchemie: Mathematik, Online im Internet: <<http://www.tomchemie.de/Mathe/3.1.3/3.1.3.htm>> (Abruf: 24.08.2009)
- [46] Gigers: Dichte, Online im Internet: <http://www.gigers.com/matthias/schule/physik_mechanik-_dichte.pdf> (Abruf: 24.08.2009)
-

- [47] Wissenschaft Technik Ethik: Wasserdichte, Online im Internet: <http://www.wissenschaft-technik-ethik.de/wasser_dichte.html> (Abruf: 24.08.2009)
- [48] Netzsch: Thermowaagen, Online im Internet: <<http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte/detail/pid,11,t,2.html>> (Abruf: 25.08.2009)
- [49] Eugen G. Lenze Verlag: Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von Mehrfachnickelschichten, Online im Internet: <<http://www.leiterplatten.com/gt/heft/aufsatz/-200806%5CGT-1366-1372.pdf>> (Abruf: 08.09.2009)
- [50] CHF: Magnesium, Online im Internet: <<http://www.chf.de/eduthek/magnesium.html>> (Abruf: 08.09.2009)
- [51] Universität Siegen: Reaktionen von Metallen mit Salzsäure, Online im Internet: <<http://www2.uni-siegen.de/~pci/versuche/v44-24-1.html>> (Abruf: 08.09.2009)

14. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Überblick von der elektrolytischen Verzinkung [5]
Abbildung 2: Detailansicht der elektrolytischen Verzinkung [5]
Abbildung 3: Überblick über eine kontinuierliche Feuerverzinkung [5]
Abbildung 4: Prinzipskizze eines konventionellen Zinkpots [12]
Abbildung 5: Überblick über die Feuerverzinkung beim CVGL[®]-Verfahren [14]
Abbildung 6: Entwicklung der Legierungen zur Feuerverzinkung [17]
Abbildung 7: Kathodische Schutzwirkung [1]
Abbildung 8: Korrosionsschutzmechanismus von Zink in chloridhaltiger Lösung [25]
Abbildung 9: Verlauf der Korrosionsbeständigkeit in Abhängigkeit des Gehaltes an Magnesium [20]
Abbildung 10: Oberflächenhärte unterschiedlicher Schichten ausgehend von Zink + 0,2 % Magnesium [27]
Abbildung 11: Oberflächenhärte unterschiedlicher Schichten ausgehend von Galfan [27]
Abbildung 12: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve [35]
Abbildung 13: Prinzipieller Aufbau einer DSC-Analyse [36]
Abbildung 14: Entstehung eines Peaks [34]
Abbildung 15: Darstellung eines Schmelzpeaks [34]
Abbildung 16: Verschiedene Probenpräparationen [34]
Abbildung 17: Verlauf der Schmelzpunkte im Zn-Al-Mg-Dreistoffsystem [40]
Abbildung 18: Isothermer Schnitt durch das Zn-Al-Mg-Schaubild bei 335 °C [40]
Abbildung 19: Isothermer Schnitt durch das Zn-Al-Mg-Schaubild bei 25 °C [40]
Abbildung 20: Flüssiger (a) und fester (b) Zustand der Zinkecke des Zn-Al-Mg Dreistoffsystems [27]
Abbildung 21: Darstellung der Zinkecke des Zn-Al-Mg Diagramms bei 300 °C (a) und 200 °C (b) [27]
Abbildung 22: Hergestellte Zn-Al-Mg-Legierungen
Abbildung 23: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Aluminium-Gehalt von 0,3 %
Abbildung 24: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Magnesium-Gehalt von 0,5 %
Abbildung 25: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Magnesium-Gehalt von 3 %
Abbildung 26: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Aluminium-Gehalt von 3 %
Abbildung 27: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Magnesium-Gehalt von 2 %
Abbildung 28: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Aluminium-Gehalt von 5 %
Abbildung 29: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Magnesium-Gehalt von 5 %
Abbildung 30: Theoretische Phasenverhältnisse bei ZM3
Abbildung 31: Theoretische Phasenverhältnisse bei ZM7
Abbildung 32: Theoretische Phasenverhältnisse in ZM8
Abbildung 33: Theoretische Phasenverhältnisse in ZM10
Abbildung 34: Überblick über den Versuchsaufbau für die Dichtemessung der flüssigen Legierungen
Abbildung 35: Änderung des Schmelzversuchaufbaus zur Dichtemessung in Wasser
Abbildung 36: Dichteverlauf bei der Legierung ZM3

Abbildung 37: Dichteverlauf bei der Legierung ZM8

Abbildung 38: Übersicht über die Dichtewerte und Erstarrungsintervalle der einzelnen Legierungen

Abbildung 39: DSC-Gerät der Netzsch STA 409 PC

Abbildung 40: Aufheizkurve der Legierung ZM3

Abbildung 41: Abkühlkurve der Legierung ZM3

Abbildung 42: Aufheizkurve der Legierung ZM7

Abbildung 43: Abkühlkurve der Legierung ZM7

Abbildung 44: Aufheizkurve der Legierung ZM8

Abbildung 45: Abkühlkurve der Legierung ZM8

Abbildung 46: Aufheizkurve der Legierung ZM10

Abbildung 47: Abkühlkurve der Legierung ZM10

Abbildung 48: Säureangriff auf das unedlere Metall [49]

Abbildung 49: Übersicht von den Schicht- und Schmelzanalysen

15. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Phasennomenklatur im Zn-Al-Mg-System [40]:

Tabelle 2: Ergebnisse der Dichtemessung bei der Legierung ZM3

Tabelle 3: Ergebnisse der Dichtemessung bei der Legierung ZM8

Tabelle 4: Resultate Dichtemessungen in Wasser und bei bekannten Volumen

Tabelle 5: Überblick über die Erstarrungsintervalle

Tabelle 6: Vergleich der Schmelzintervalle

Tabelle 7: Vergleich der Phasen

Tabelle 8: Flächen und Gewichts Differenz der Probenkörper

Tabelle 9: Gegenüberstellung Schmelzanalyse zu Schichtanalyse

16. Abkürzungsverzeichnis von A – Z

Al	Aluminium
A	Fläche
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
atm	Druck in Atmosphären
bar	Druck in bar
Cal	Kalorien
cm	Zentimeter
cm ²	Quadratcentimeter
cm ³	Kubikcentimeter
c _p	Wärmekapazität
CVGL [®]	Continuous Vertical Galvanizing Lines
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
DTA	Differenzialthermoanalyse
F	Fahrenheit
Fcc	Face Centered Cubic
Fe	Eisen
G	Freie Enthalpie
g	Gramm
Gew.%	Gewichtsprozent
H	Enthalpie
Hcp	Hexagonal Close Packed
ICP	Inductively Coupled Plasma
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kW	Kilowatt
kWh	Kilowattstunde
L	Liter
m	Masse
Mg	Magnesium
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mm ³	Kubikmillimeter

O	Sauerstoff
P	Druck
Psi	Pound-force per square inch
Q	Wärmestrom
S	Entropie
s	Sekunde
Si	Silizium
T	Temperatur
Ti	Titan
V	Volt
v	Heizrate
Zn	Zink
ΔH	Enthalpieänderung
μm	Mikrometer
μW	Mikrowatt
ρ	Dichte

17. Anhang: Theoretische Berechnungen

17.1 Phasendiagramme

ZA

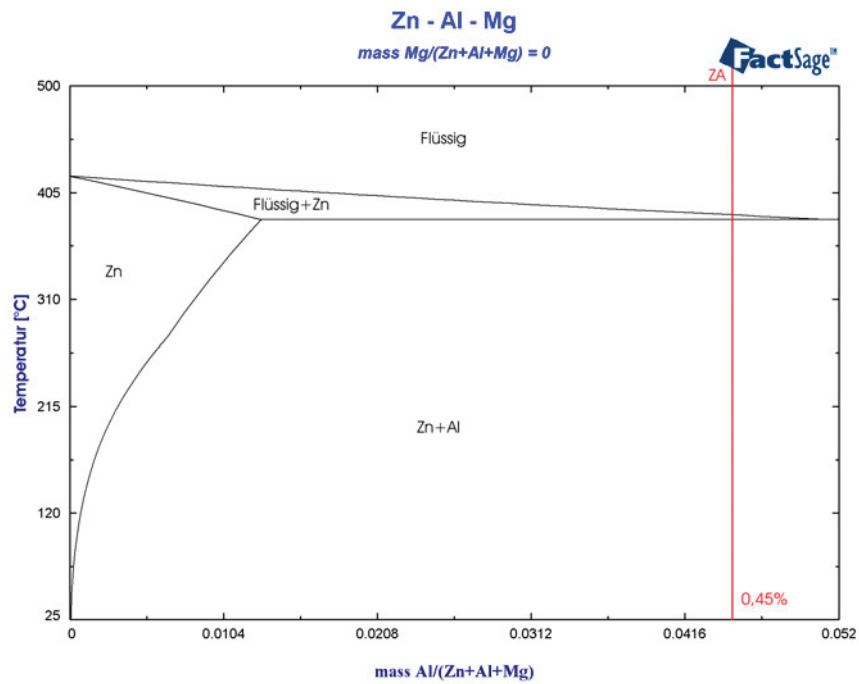


Abbildung 50: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Magnesium-Gehalt von 0 %

ZM1

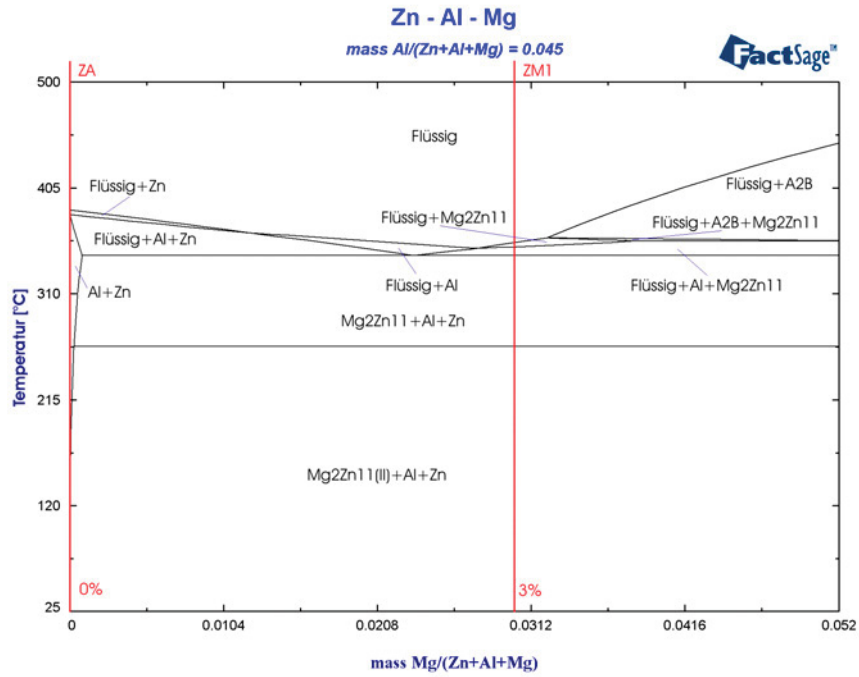


Abbildung 51: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Aluminium-Gehalt von 4,5 %

ZM2

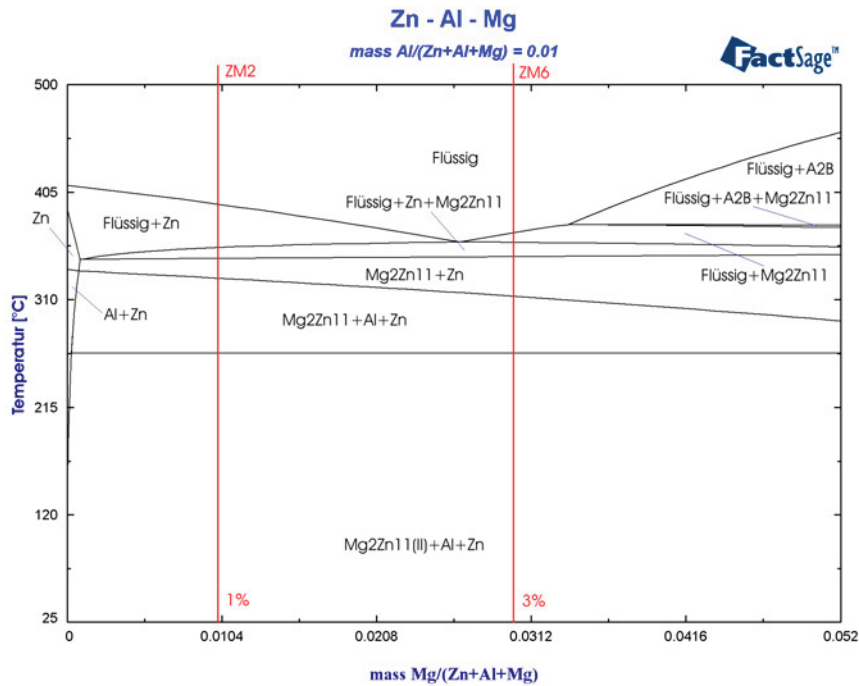


Abbildung 52: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Aluminium-Gehalt von 1 %

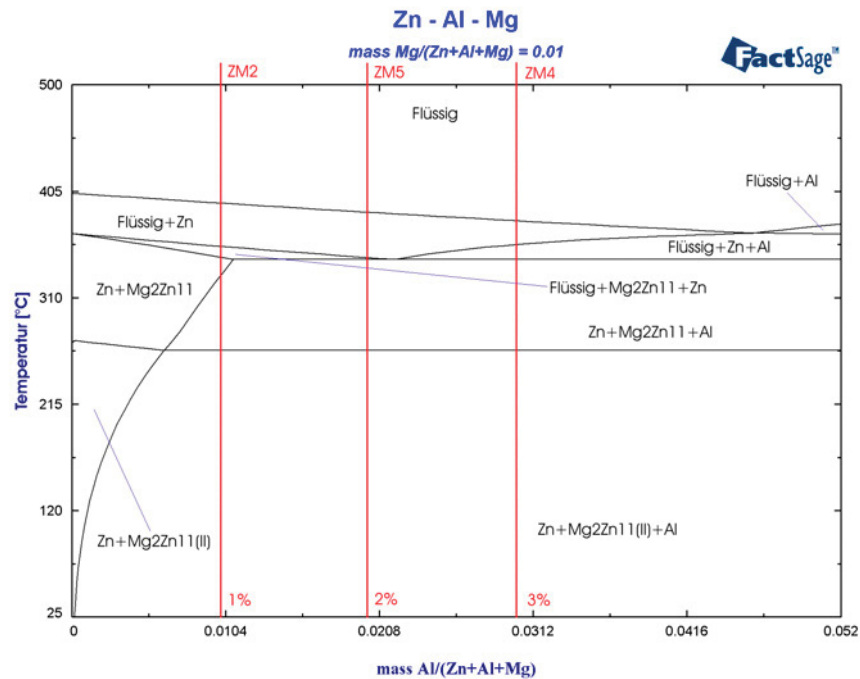
ZM4

Abbildung 53: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Magnesium-Gehalt von 1 %

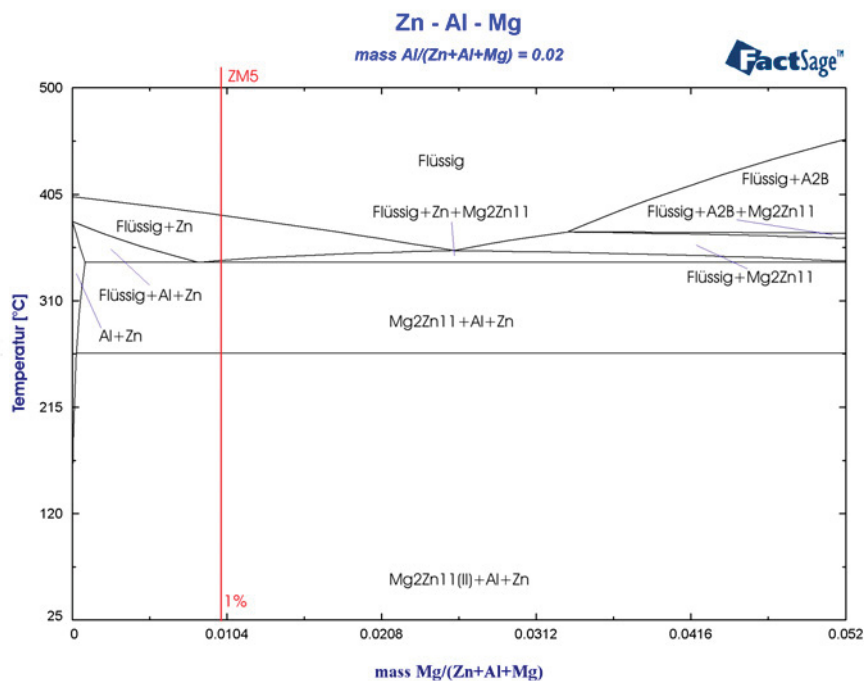
ZM5

Abbildung 54: Binärer Schnitt des Dreistoffsystems mit einem konstanten Aluminium-Gehalt von 2 %

ZM6

Diese Legierung ist in Abbildung 25 und 52 enthalten.

17.2 Berechnung der Phasenanteile

ZA

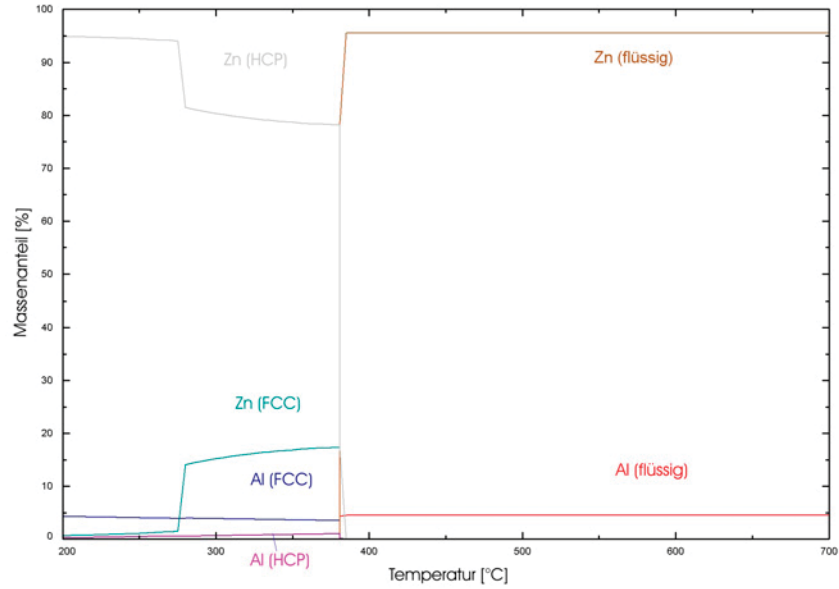


Abbildung 55: Theoretische Phasenverhältnisse bei ZA

ZM1

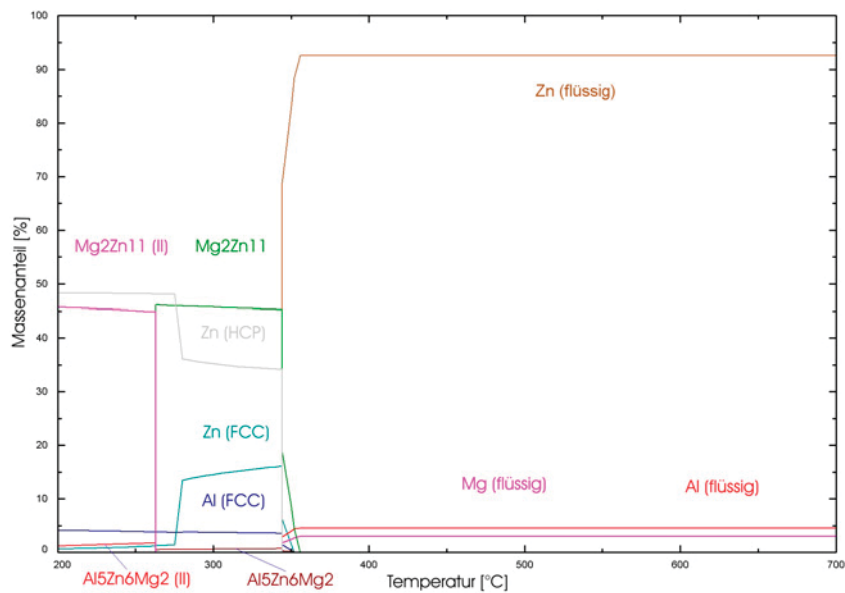


Abbildung 56: Theoretische Phasenverhältnisse in ZM1

ZM2

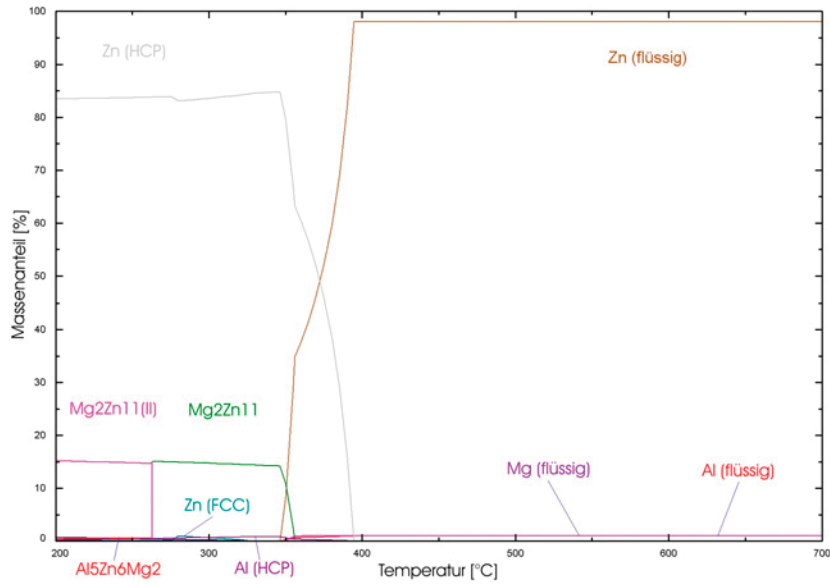


Abbildung 57: Theoretische Phasenverhältnisse bei ZM2

ZM4

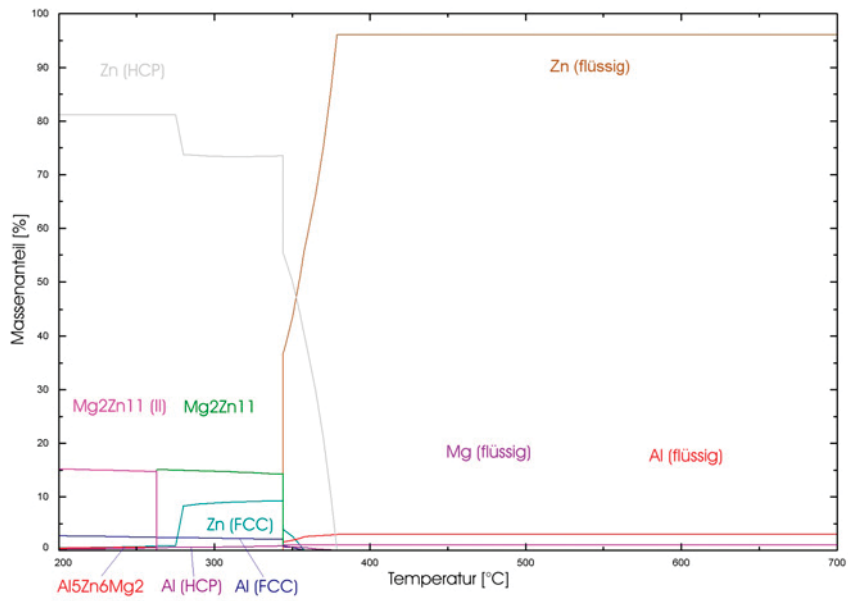


Abbildung 58: Theoretische Phasenverhältnisse in ZM4

ZM5

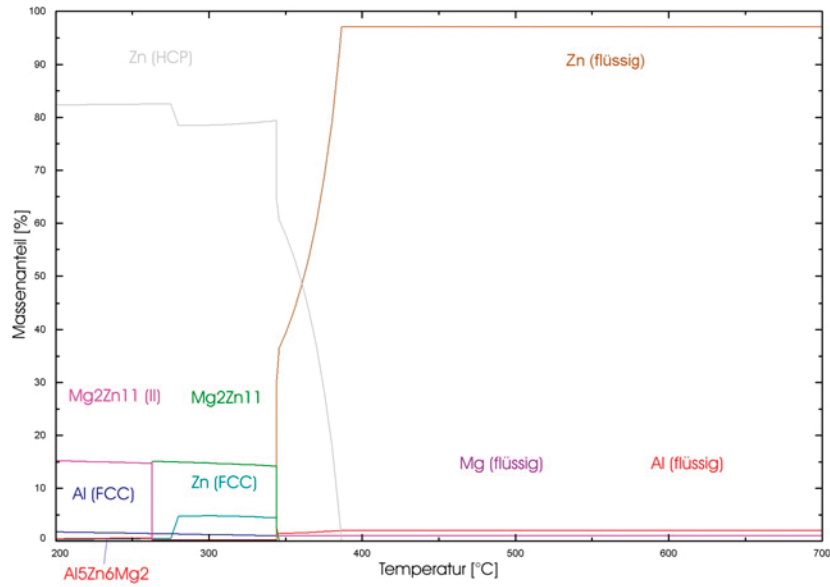


Abbildung 59: Theoretische Phasenverhältnisse bei ZM5

ZM6

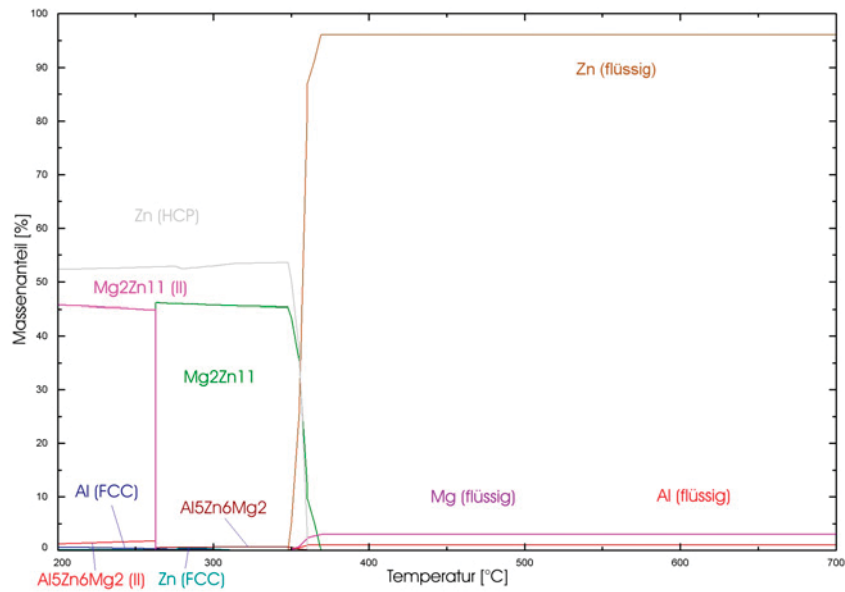


Abbildung 60: Theoretische Phasenverhältnisse in ZM6

18. Anhang: Praktische Messungen

18.1 Dichtemessung in der Schmelze

ZA

Tabelle 10: Ergebnisse der Dichtemessung bei der Legierung ZA

Temperatur [°C]	Massedifferenz [g]	Dichte [g/cm ³]
504	149,9	6,239
493	149,9	6,239
486	149,9	6,239
480	150	6,243
475	150	6,243
467	150,2	6,251
457	150,3	6,255
455	150,3	6,255
450	150,4	6,260
446	150,4	6,260
443	150,6	6,268
437	150,7	6,272
433	150,7	6,272
428	150,8	6,276
423	150,9	6,280
419	150,9	6,280
413	150,9	6,280
404	151,1	6,289
398	151,1	6,289
391	151,2	6,293
386	151,3	6,297
383	151,3	6,297

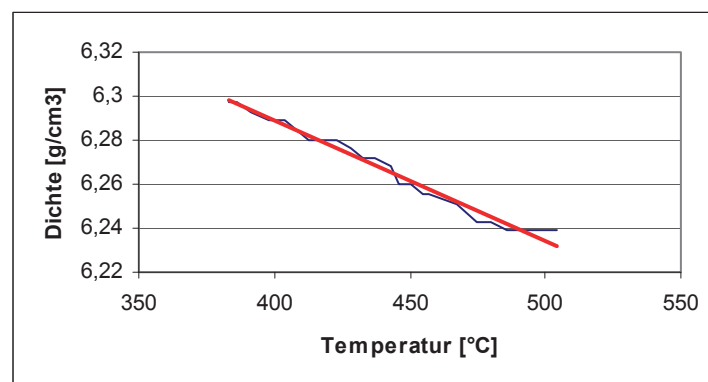


Abbildung 61: Dichteverlauf bei der Legierung ZA

ZM1

Tabelle 11: Ergebnisse der Dichtemessung bei der Legierung ZM1

Temperatur [°C]	Massedifferenz [g]	Dichte [g/cm ³]
517	139,5	5,806
512	139,5	5,806
511	139,6	5,810
504	139,6	5,810
496	139,8	5,818
488	140	5,827
482	140,2	5,835
475	140,2	5,835
470	140,3	5,839
467	140,3	5,839
460	140,4	5,843
458	140,4	5,843
452	140,4	5,843
443	140,5	5,848
439	140,5	5,848
430	140,6	5,852
429	140,6	5,852
422	140,7	5,856
418	140,8	5,860
413	140,8	5,860
408	140,8	5,860
401	140,9	5,864
396	140,9	5,864
387	141	5,868
381	141,1	5,873
377	141,1	5,873
371	141,2	5,877
366	141,2	5,877
360	141,3	5,881
356	141,4	5,885
354	141,5	5,889
350	141,6	5,893

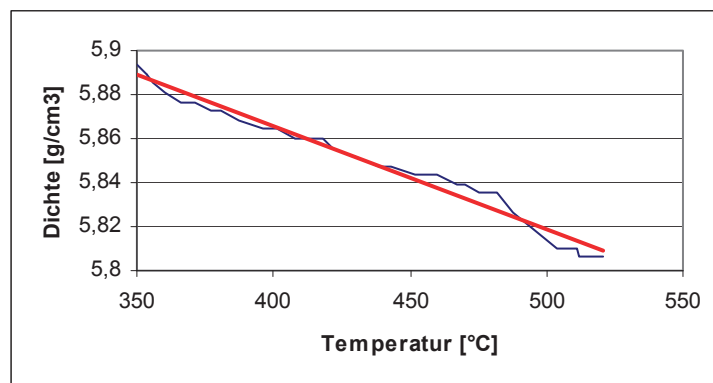


Abbildung 62: Dichteverlauf bei der Legierung ZM1

ZM2

Tabelle 12: Ergebnisse der Dichtemessung der Legierung ZM2

Temperatur [°C]	Massedifferenz [g]	Dichte [g/cm ³]
495	153,8	6,401
487	153,9	6,405
480	153,9	6,405
467	154,6	6,434
465	154,7	6,439
449	154,8	6,443
445	154,9	6,447
427	155,3	6,464
426	155,4	6,468
423	155,4	6,468
415	155,4	6,468
412	155,5	6,472
409	155,6	6,476
402	155,9	6,488
399	156	6,493
395	156,1	6,497
392	156,3	6,505
391	156,3	6,505

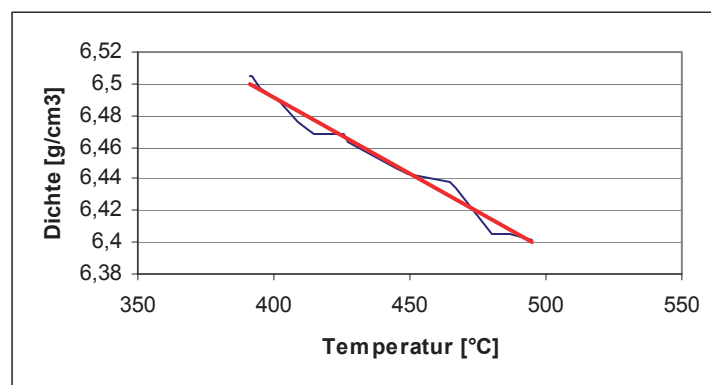


Abbildung 63: Dichteverlauf bei der Legierung ZM2

ZM4

Tabelle 13: Ergebnisse der Dichtemessung bei der Legierung ZM4

Temperatur [°C]	Massedifferenz [g]	Dichte [g/cm ³]
519	149	6,201
510	149,1	6,205
503	149,2	6,210
493	149,3	6,214
484	149,6	6,226
477	149,6	6,226
468	149,7	6,230
463	149,8	6,235
460	149,8	6,235
455	149,8	6,235
453	150	6,243
451	150,1	6,247
445	150,2	6,251
438	150,2	6,251
433	150,4	6,260
429	150,5	6,264
425	150,6	6,268
423	150,6	6,268
416	150,7	6,272
410	150,7	6,272
406	150,8	6,276
400	150,9	6,280
394	151	6,285
389	150,9	6,280
386	151	6,285
384	151	6,285
378	151	6,285

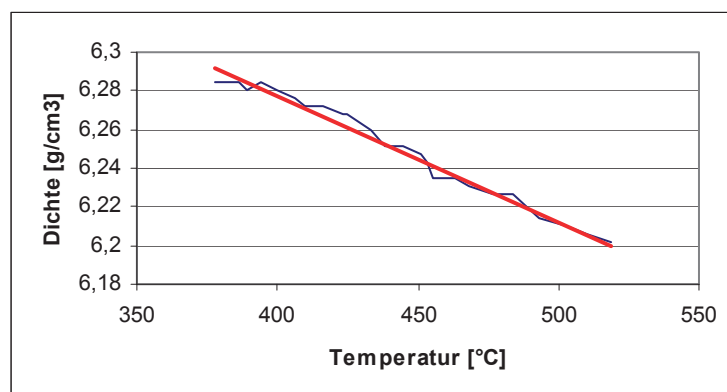


Abbildung 64: Dichteverlauf bei der Legierung ZM4

ZM5

Tabelle 14: Ergebnisse der Dichtemessung bei der Legierung ZM5

Temperatur [°C]	Massedifferenz [g]	Dichte [g/cm ³]
494	152,6	6,351
490	152,7	6,355
487	152,8	6,359
474	153	6,368
470	153	6,368
457	153	6,368
452	153,3	6,380
447	153,3	6,380
441	153,4	6,384
434	153,5	6,389
430	153,5	6,389
425	153,9	6,405
418	154	6,409
412	154,1	6,414
404	154,3	6,422
399	154,5	6,430
394	154,6	6,434
388	154,7	6,439
384	154,9	6,447
382	154,9	6,447
381	155	6,451

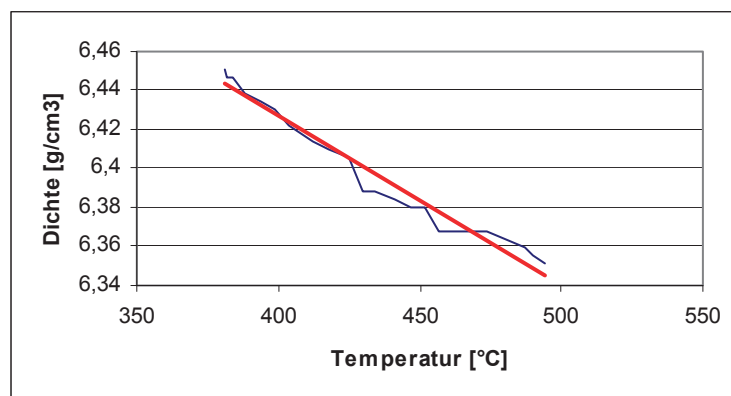


Abbildung 65: Dichteverlauf bei der Legierung ZM5

ZM6

Tabelle 15: Ergebnisse der Dichtemessung bei der Legierung ZM6

Temperatur [°C]	Massedifferenz [g]	Dichte [g/cm ³]
501	147,1	6,122
495	147,1	6,122
487	147,1	6,122
480	147,3	6,131
470	147,7	6,147
458	148,9	6,197
449	149,3	6,214
441	149,3	6,214
435	149,6	6,226
426	149,7	6,230
418	149,7	6,230
409	149,8	6,235
403	149,9	6,239
396	150,1	6,247
392	150,2	6,251
384	150,2	6,251
379	150,4	6,260
374	150,6	6,268
372	150,8	6,276
370	151	6,285

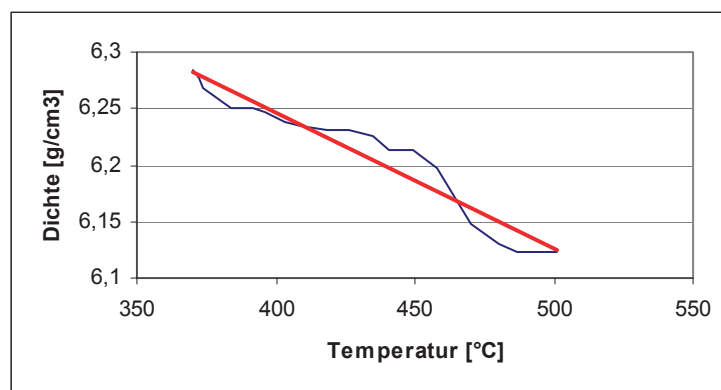


Abbildung 66: Dichteverlauf bei der Legierung ZM6

18.2 DSC-Messungen

ZA

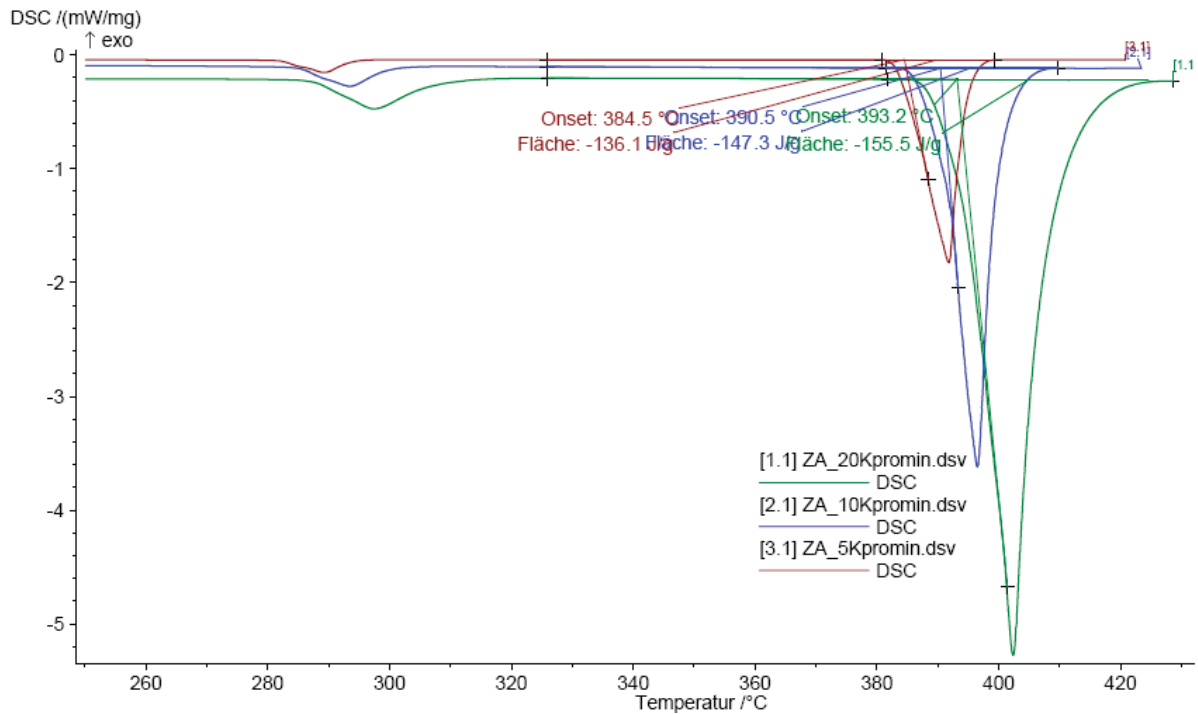


Abbildung 67: Aufheizkurve der Legierung ZA

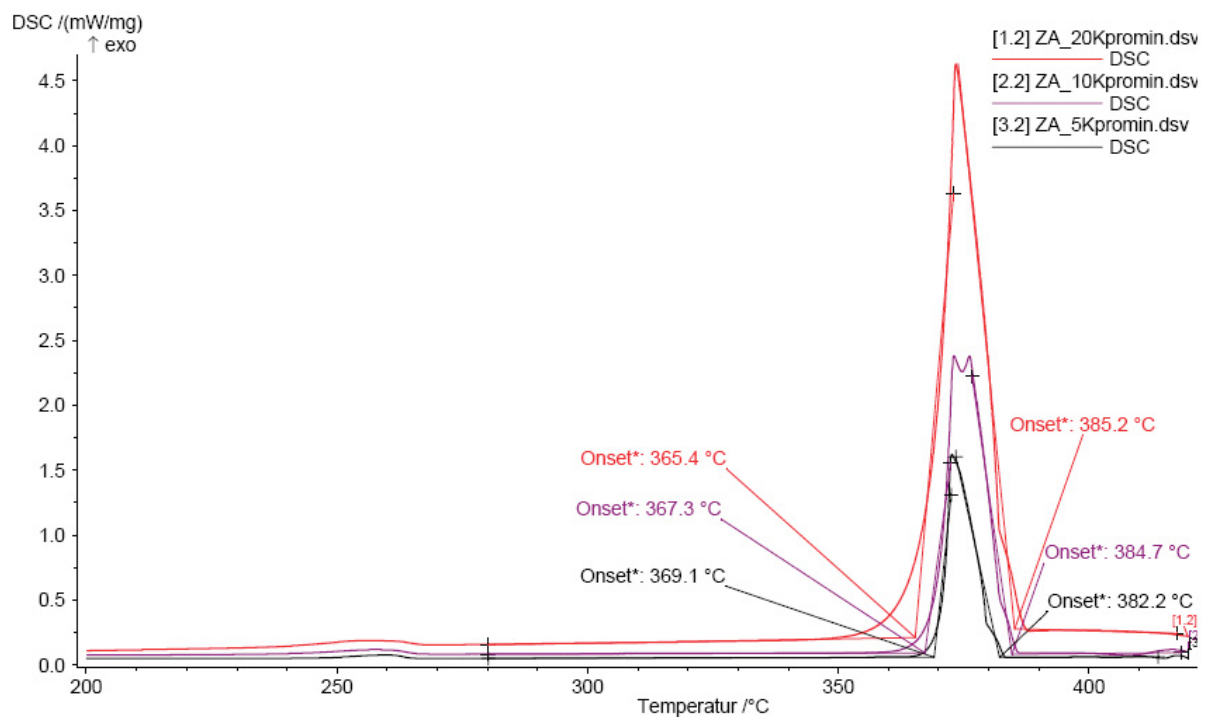


Abbildung 68: Abkühlkurve der Legierung ZA

ZM1

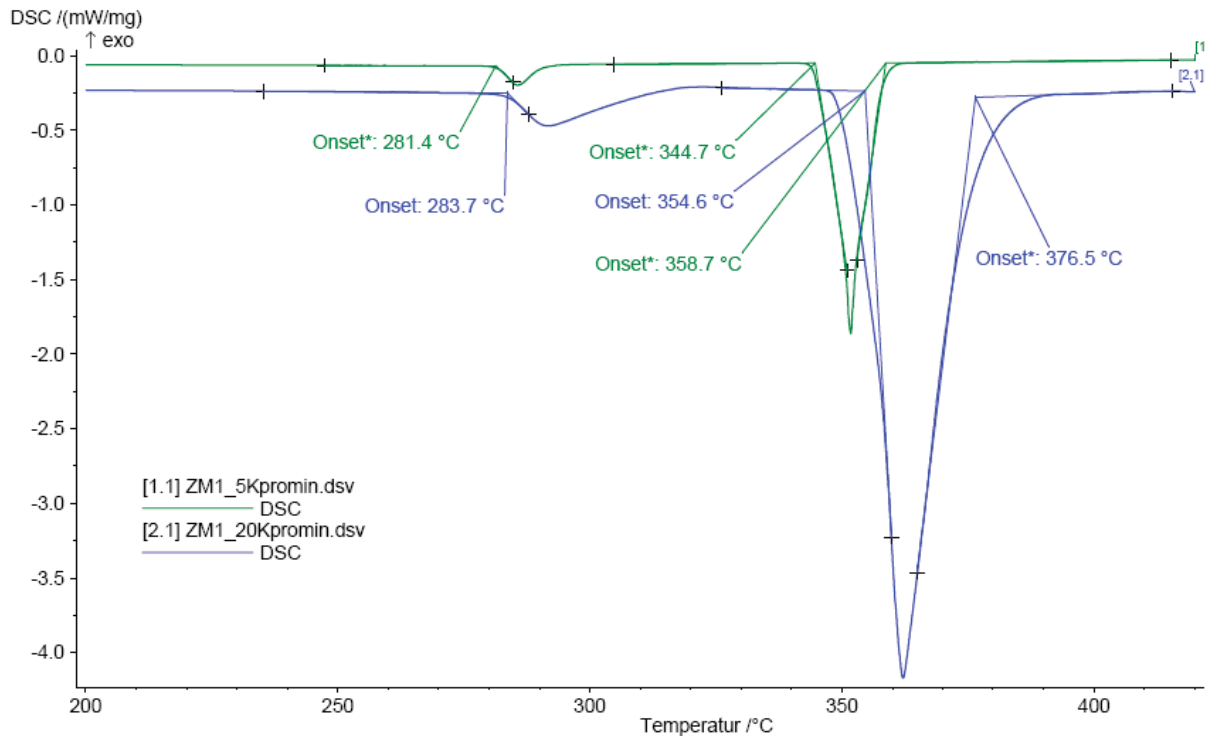


Abbildung 69: Aufheizkurve der Legierung ZM1

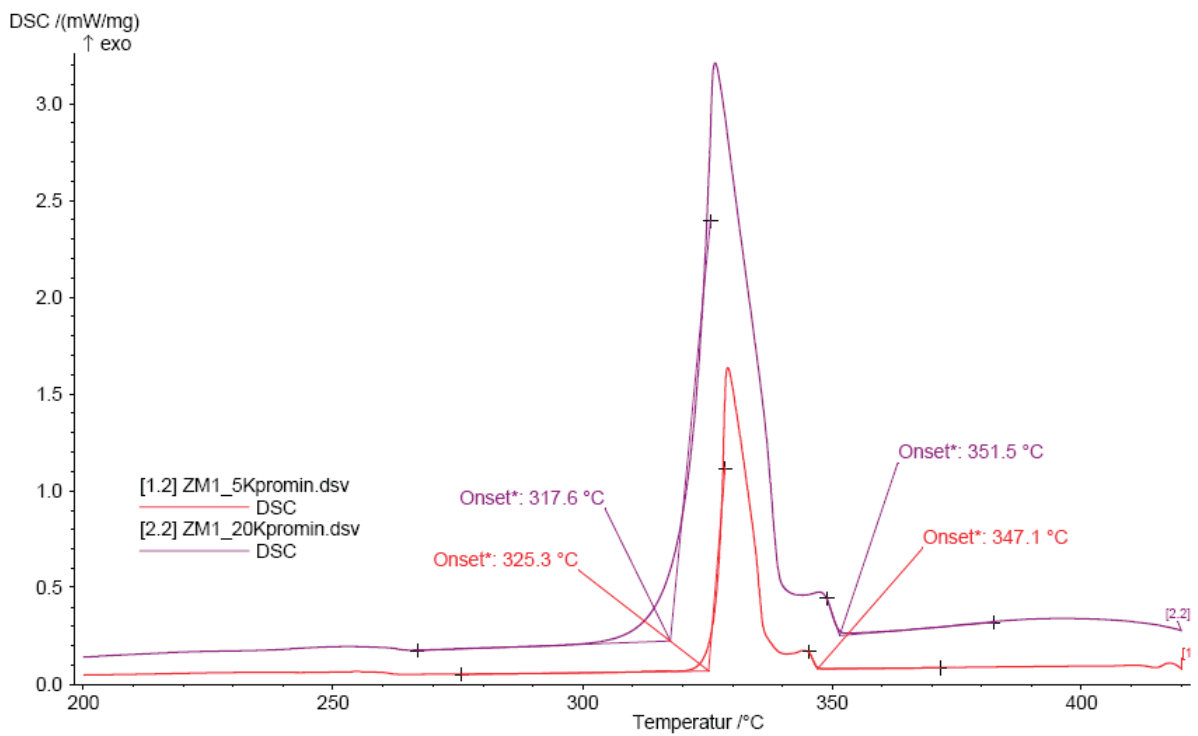


Abbildung 70: Abkühlkurve der Legierung ZM1

ZM2

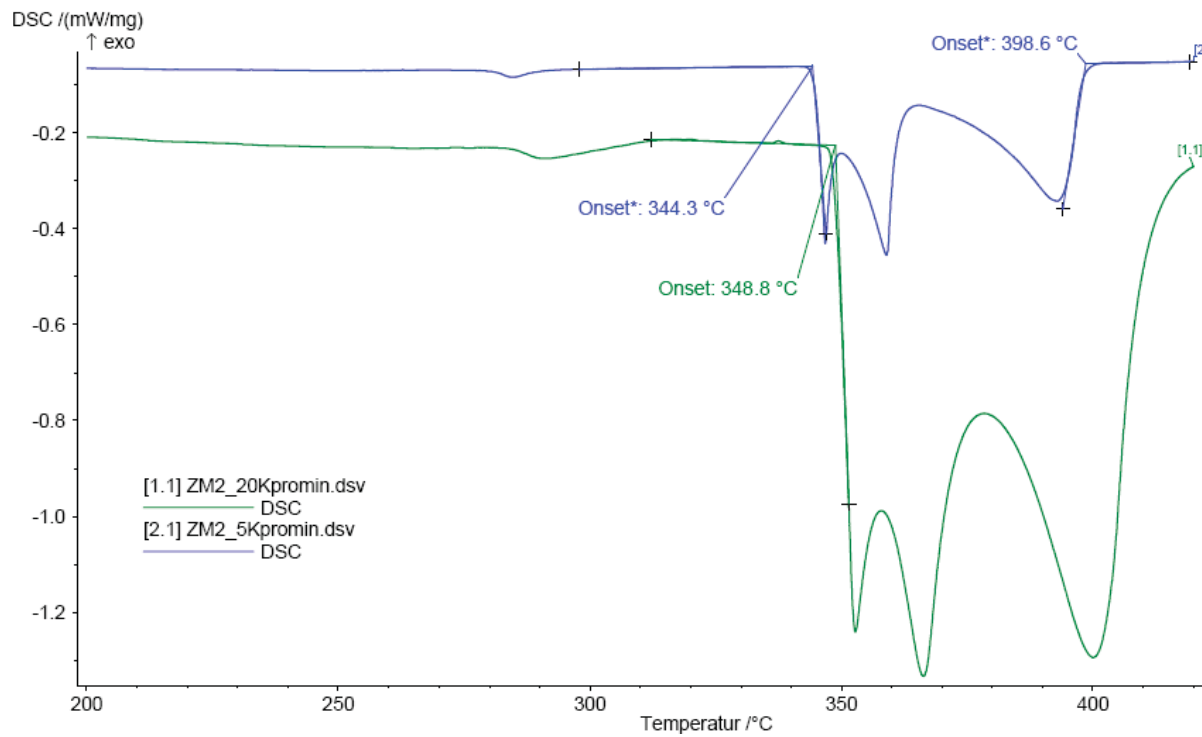


Abbildung 71: Aufheizkurve der Legierung ZM2

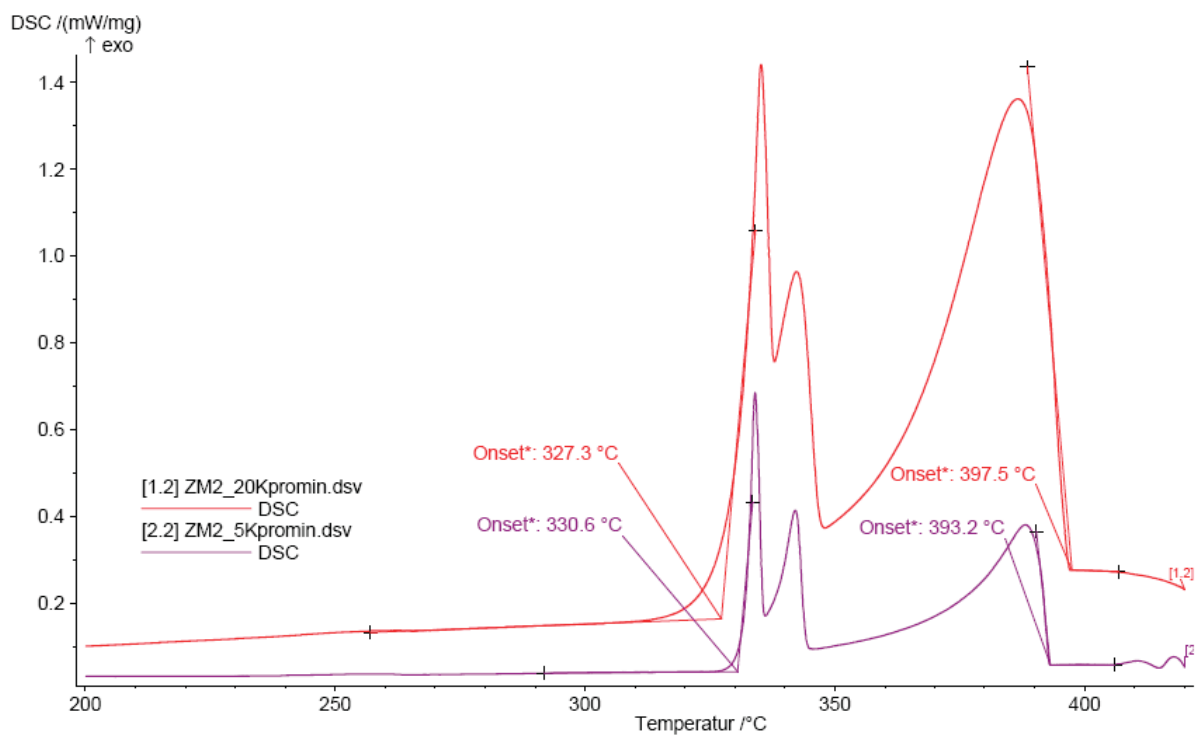


Abbildung 72: Abkühlkurve der Legierung ZM2

ZM4

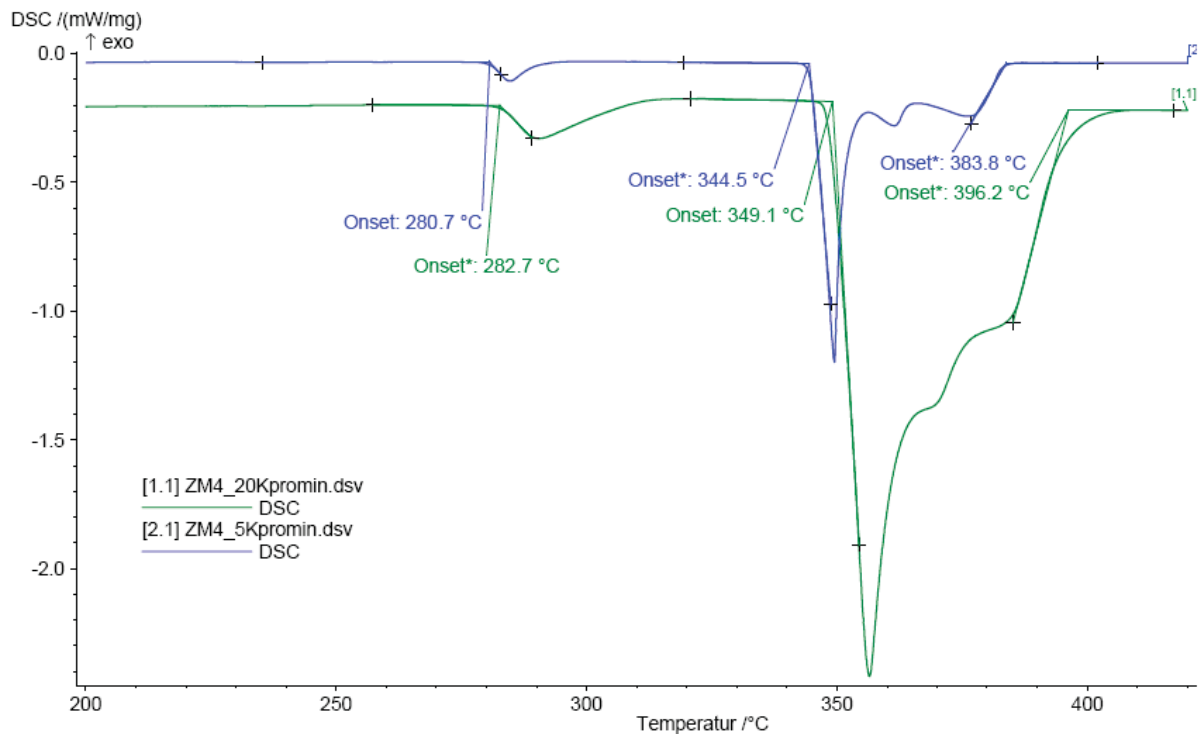


Abbildung 73: Aufheizkurve der Legierung ZM4

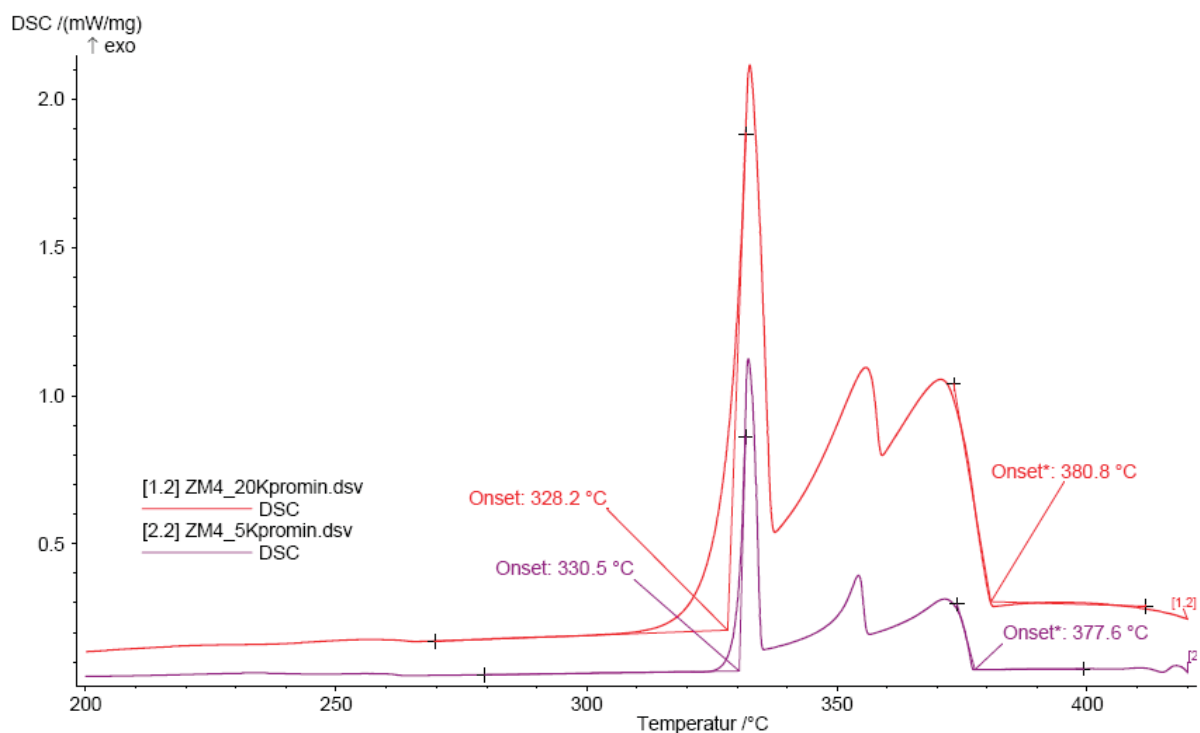


Abbildung 74: Abkühlkurve der Legierung ZM4

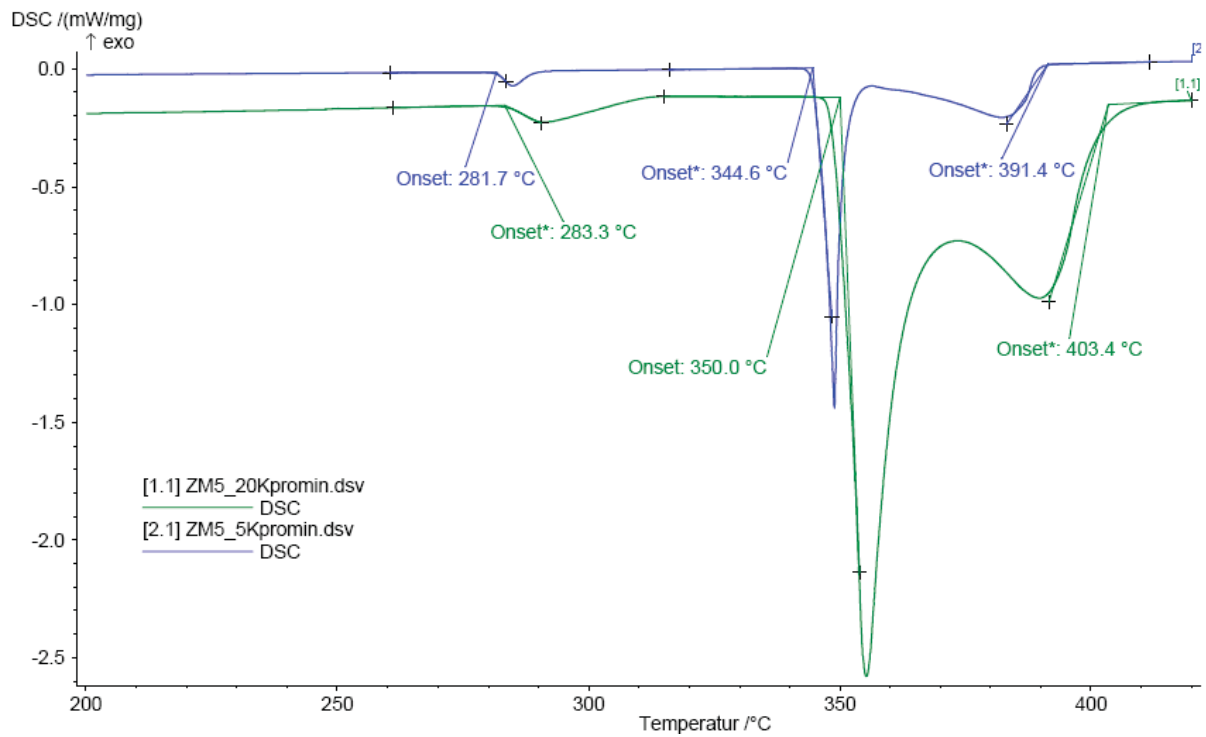
ZM5

Abbildung 75: Aufheizkurve der Legierung ZM5

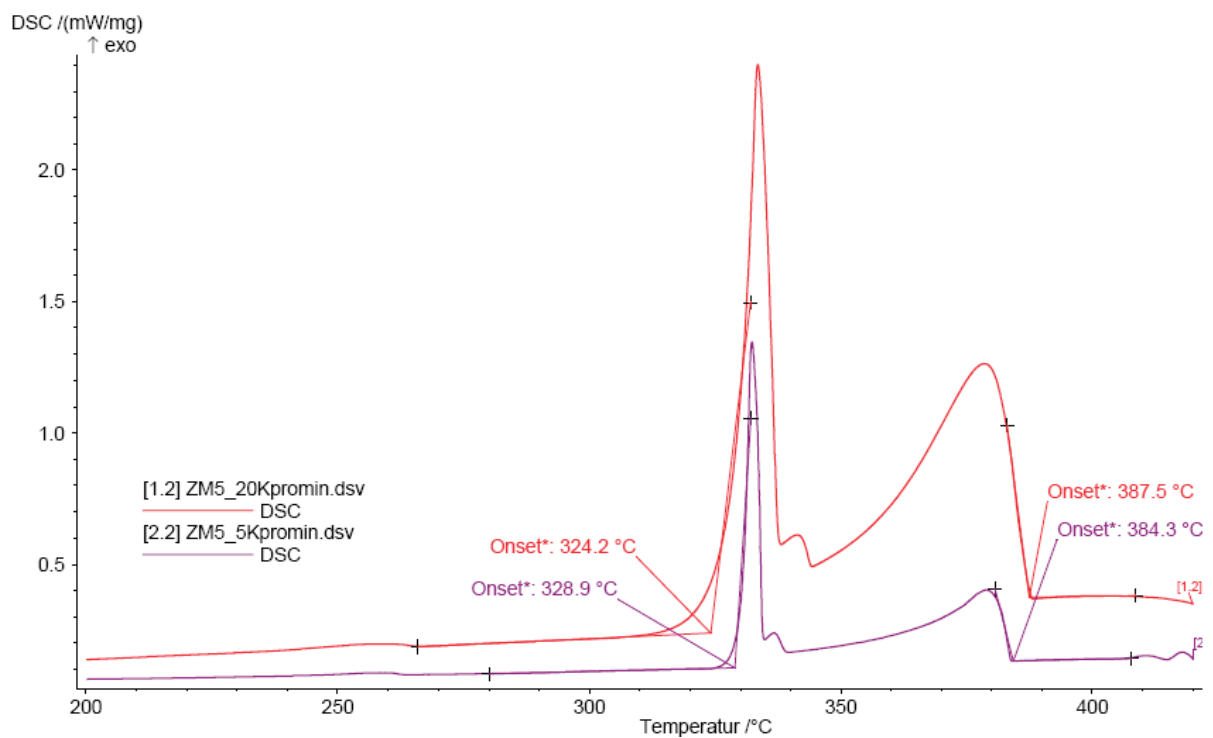


Abbildung 76: Abkühlkurve der Legierung ZM5

ZM6

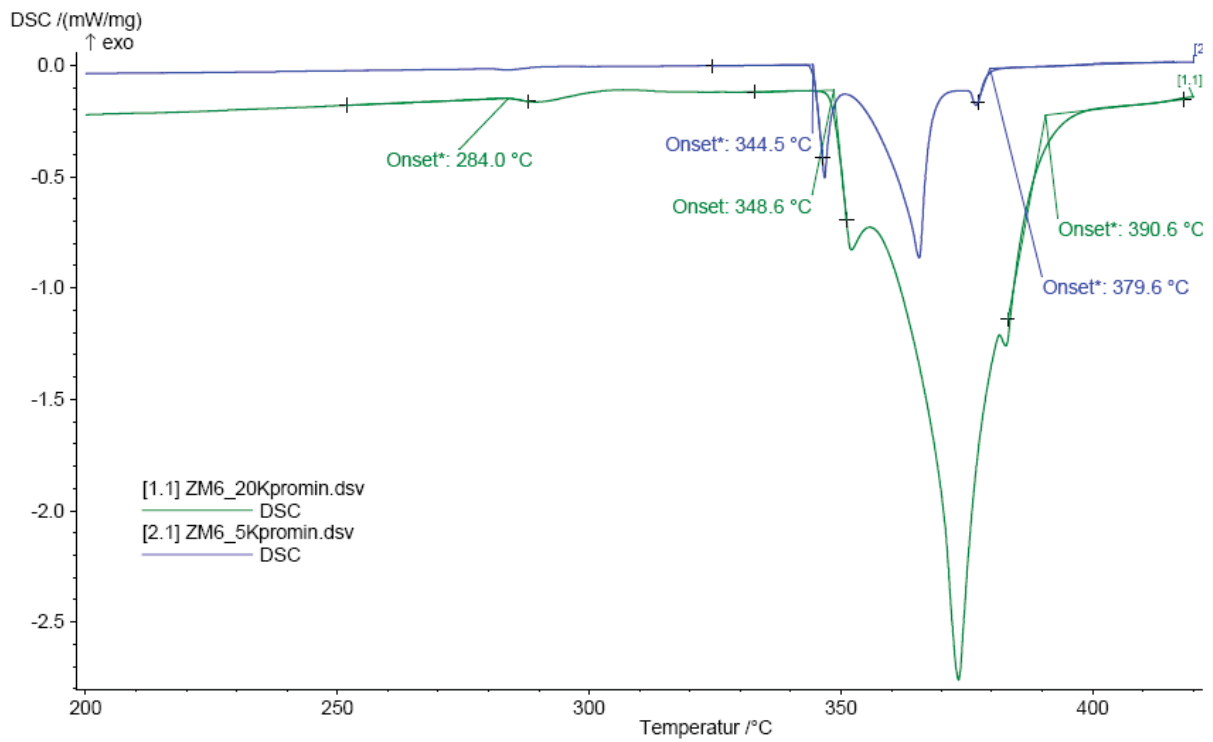


Abbildung 77: Aufheizkurve der Legierung ZM6

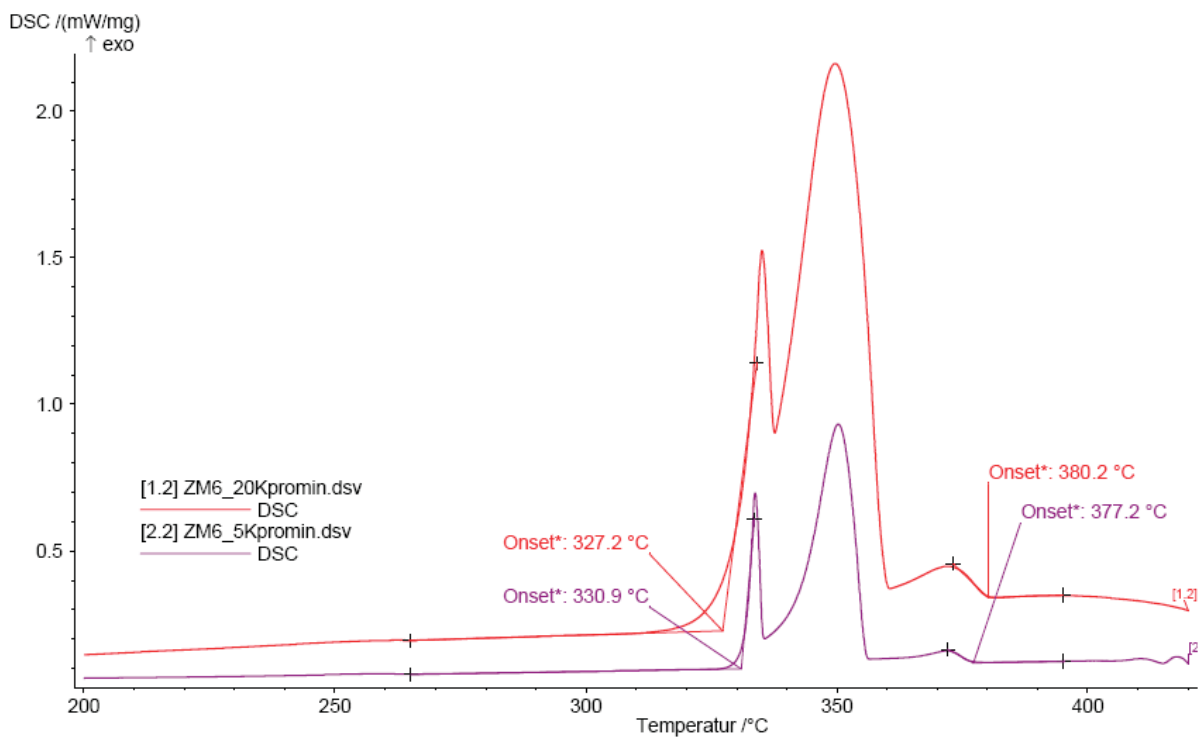


Abbildung 78: Abkühlkurve der Legierung ZM6