Analyse von Zink-Magnesium-Aluminium Überzügen auf Stahlfeinblech

Ergebnisse eines Ringversuchs des Stahlinstituts VDEh

18.05.2017 I T. Brixius, M. Gosens, W. Hupe, J. Müller, E. Sabunow, M. Stang, N. Weiher
thyssenkrupp Steel Europe AG

engineering. tomorrow. together.

thyssenkrupp

Agenda

- Stahlinstitut VDEh
- Schmelztauchveredeltes ZM-Stahlfeinblech
- Herstellung der Probenbleche für den Ringversuch
- Arbeitsvorschrift für den Ringversuch
- Ergebnisse des Ringversuches
- Ausblick

Stahlinstitut VDEh - Steckbrief

Stahl | Stahlinstitut VDEh

Verein **D**eutscher **E**isen**h**üttenleute
Düsseldorf

Forum für technisch-wissenschaftliche und technisch-wirtschaftliche Themen der Stahlindustrie

160 Mitgliedsunternehmen aus den Bereichen Stahlherstellung, Anlagenbau und Zulieferindustrie

Hauptausschüsse			
Anlagentechnik	Betriebswirtschaft	Chemie	Energietechnik
Flachprodukte	Forschung	Hochofen	Langprodukte
Schmieden	Stahlwerk	Umwelt	Werkstoffe

Chemie	
Fachausschuss II.47	Chemische Charakterisierung technischer Oberflächen
...	...

Internet: www.stahl-online.de

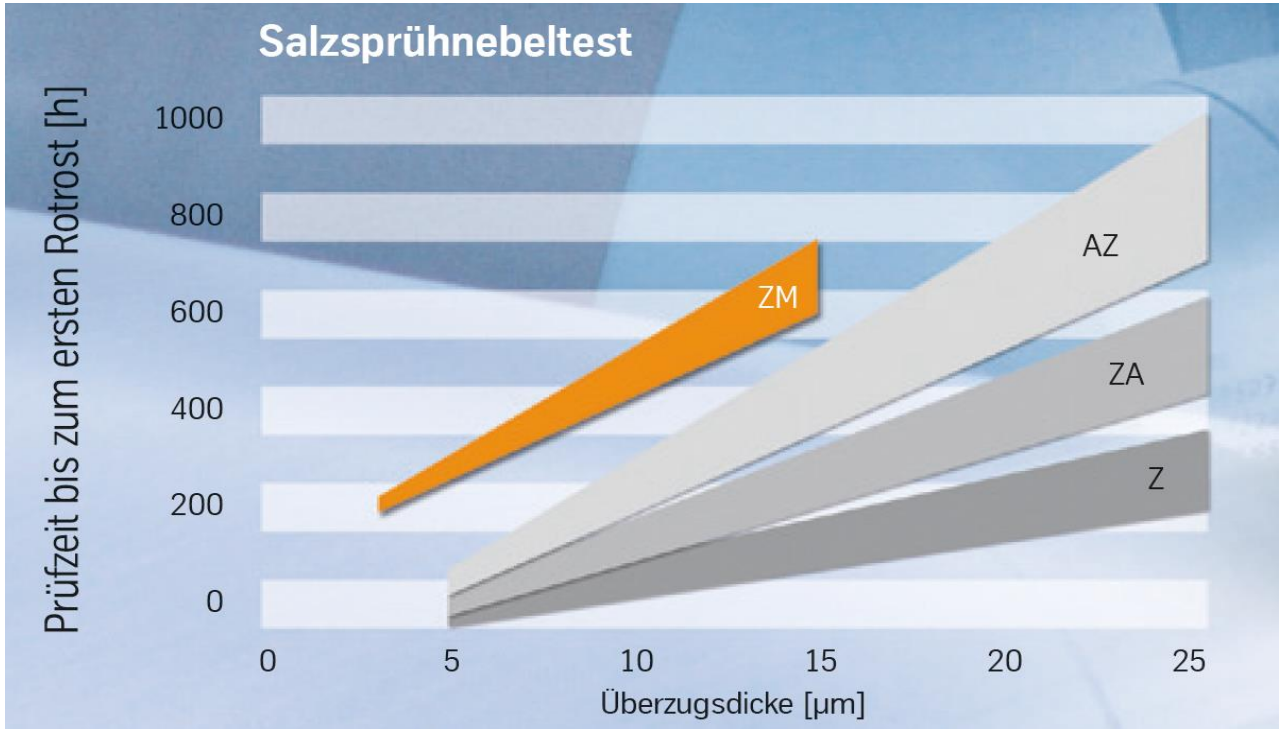
Schmelztauchveredeltes Zink-Magnesium Stahlfeinblech (ZM)

Zusammensetzung des Überzuges

Al + Mg <= 8 %, Rest Zink

Vorteile

- gute Umformeigenschaften
- gute Eignung für Lackierung
- hervorragender Korrosionsschutz



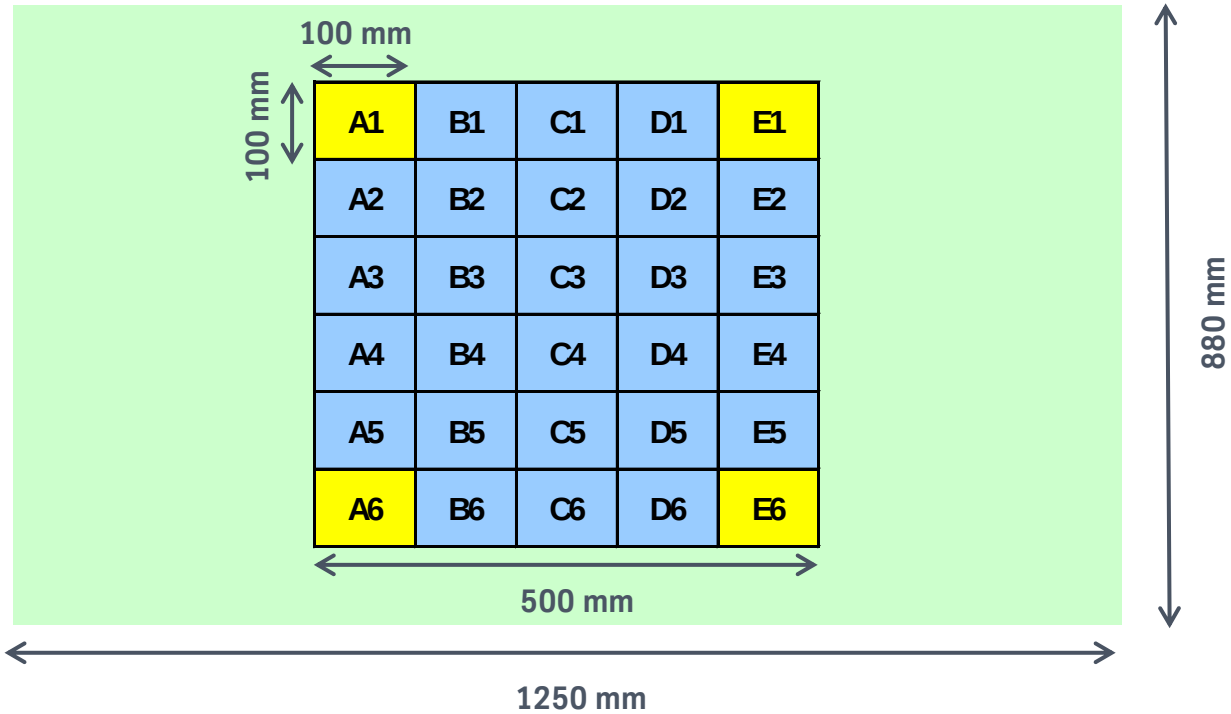
Herstellung der Probenbleche

1. Bereitstellung von Stahlfeinblechtafeln mit Zink-Magnesium Beschichtung durch die Firma voestalpine AG, Linz

2. Aufbereitung, Analytik und Versand der Blechtafel durch thyssenkrupp Steel Europe AG, Duisburg

Herstellung der Probenbleche

Schnittplan



= nasschemische Auflagenanalyse

= GD-OES Ringversuch

Materialbereitstellung voestalpine AG

Herstellung der Probenbleche

Homogenitätsprüfung mittels mobiler RFA - Auflage unkorrigiert [g/m²]

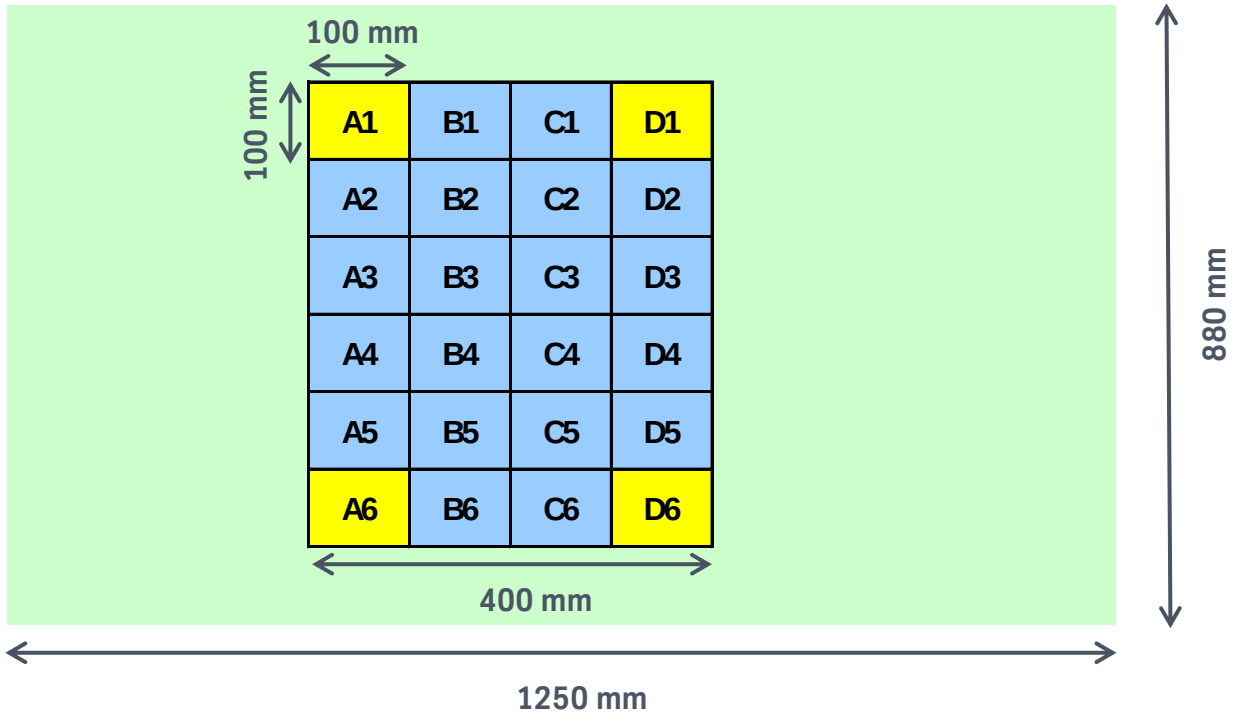
54	55	52	53	57
54	54	51	53	59
53	53	50	53	57
53	49	50	51	55
50	49	50	55	50
50	51	52	53	51

Ausreißer nach Grubbs Ausreißertest

Materialbereitstellung voestalpine AG

Herstellung der Probenbleche

Schnittplan nach Ausreißertest



= nasschemische Auflagenanalyse

= GD-OES Ringversuch

Materialbereitstellung voestalpine AG

Arbeitsvorschrift – ZM Beschichtung

- einheitliche Kalibrierung mit den zertifizierten Referenzproben
  NIST 1761 bis NIST 1767
  CZ 2009 bis CZ 2014
  BAM-309

  und ergänzend
  SUS ZnMg3Al1

- Konzentrationsangaben, Sputterraten und Sputterfaktoren aus Tabelle 'Referenzproben' entnehmen
- angegebene Sputterfaktoren (qFe/q) basieren auf der Sputterrate 0,32 für Fe
- keine Wichtung der berechneten Kalibrierfunktionen
- Rekalibrierung vor der Messung durchführen
- Entladungsparameter für 4 mm Anode sind 700 V und 20 mA

Arbeitsvorschrift – ZM Beschichtung

Probenvorbereitung

- Proben zur Entfettung 15 s in n-Heptan tauchen
- anschließend im Heißluftstrom zu trocknen

Messung

- 5 Messungen auf Probenoberseite durchführen
- Messzeit 300 Sekunden bei einer Messrate von 20 Werten pro Sekunde (20 Hz)
- nach Möglichkeit Probenkühlung verwenden

Ergebnisse der nasschemischen Auflagenanalyse

Probenlage	Gesamtauflage g/m²	Zink g/m²	Al g/m²	Mg g/m²
A1	52,7	50,4	1,21	1,13
A6	50,0	47,8	1,13	1,06
D1	51,3	49,0	1,18	1,10
D6	52,1	49,8	1,17	1,10
Mittelwert	**51,5**	**49,3**	**1,17**	**1,10**
Standard-abweichung abs.	**1,17**	**1,11**	**0,03**	**0,03**
Standard-abweichung %	**2,27**	**2,25**	**2,72**	**2,94**

Teilnehmer
(Stand : 2013)

Firma	Probentafel	Status
FQZ Brandenburg GmbH	A2	✓
Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH	A3	⊗
thyssenkrupp Steel Europe AG Labor Duisburg	A4	✓
Henkel KGaA	A5	✓
IFW	B1	⊗
Audi AG	B2	⊗
BMW AG	B3	⊗
LECO Instrumente GmbH	B4	✓
MPI für Eisenforschung GmbH	B5	⊗
Spectruma Analytik GmbH	B6	⊗
voestalpine AG	C1	✓
Daimler AG Werk Sindelfingen	C2	✓
Hydro Aluminium Rolled Products GmbH	C3	✓
thyssenkrupp Steel Europe AG Labor Dortmund	C4	✓
RWTH Aachen	C5	⊗

Ergebnis	✓
kein Ergebnis	⊗

Auswertung mittels z-Score

Die Bewertung der Ergebnisse dieser Eignungsprüfung erfolgt mittels eines z-Scores der aus der Gleichung

$$z_i = \frac{x_i - X}{s_R}$$

z_i: z Wert eines Labors i
x_i: Ergebnis des Labors
X: anerkannter Bezugswert
s_R: Standardabweichung des Ringversuchs

Nach DIN EN ISO/IEC1 7043[2] gelten folgende Bewertungsstufen:

$|z| < 2$ erfolgreich teilgenommen
$|z| > 3$ nicht erfolgreich teilgenommen
$2 < |z| < 3$ fragwürdiges Ergebnis

Ergebnisse der GD-OES Tiefenprofilanalyse *
Massenbelegung in g/m² (alle Teilnehmer)

Labor	Zink				Aluminium				Magnesium				Auflage			
	Mittelwert	Stdabw.		z-score	Mittelwert	Stdabw.		z-score	Mittelwert	Stdabw.		z-score	Mittelwert	Stdabw.		z-score
		abs.	%			abs.	%			abs.	%			abs.	%	
1	46,08	1,78	3,87	0,46	0,95	0,03	3,41	0,39	1,06	0,05	4,27	0,49	48,09	1,86	3,87	0,46
2																
3																
4	39,96	2,21	5,54	0,43	0,84	0,04	5,24	2,12	0,79	0,04	4,50	1,69	41,59	2,26	5,44	0,48
5	45,79	3,35	7,31	0,41	1,08	0,07	6,87	1,57	0,85	0,04	4,75	1,24	47,71	3,35	7,02	0,41
6																
7	44,20	1,02	2,30	0,18	0,97	0,04	3,63	0,11	0,91	0,02	1,99	0,73	46,08	0,99	2,14	0,17
8	47,98	1,17	2,44	0,73	0,99	0,01	1,35	0,20	1,14	0,03	2,73	1,21	50,11	1,22	2,42	0,75
9	25,81	0,84	3,27	2,48	1,04	0,03	2,56	0,91	1,11	0,02	2,08	0,94	27,96	0,87	3,10	2,46
10																
11	45,52	1,91	4,20	0,37	0,97	0,07	6,88	0,11	1,06	0,05	5,07	0,49	47,54	1,96	4,12	0,38
12	48,15	2,18	4,53	0,76	0,98	0,05	4,93	0,05	1,06	0,05	4,56	0,52	50,19	2,24	4,47	0,77
Mittelwert	42,94	1,81	4,18		0,98	0,04	4,36		1,00	0,04	3,74		44,91	1,84	4,07	
Stdabw. abs.	6,90				0,06				0,12				6,89			
Stdabw. %	16,1				6,6				12,2				15,3			

* = nach Offline-Auswertung der Tiefenprofildaten

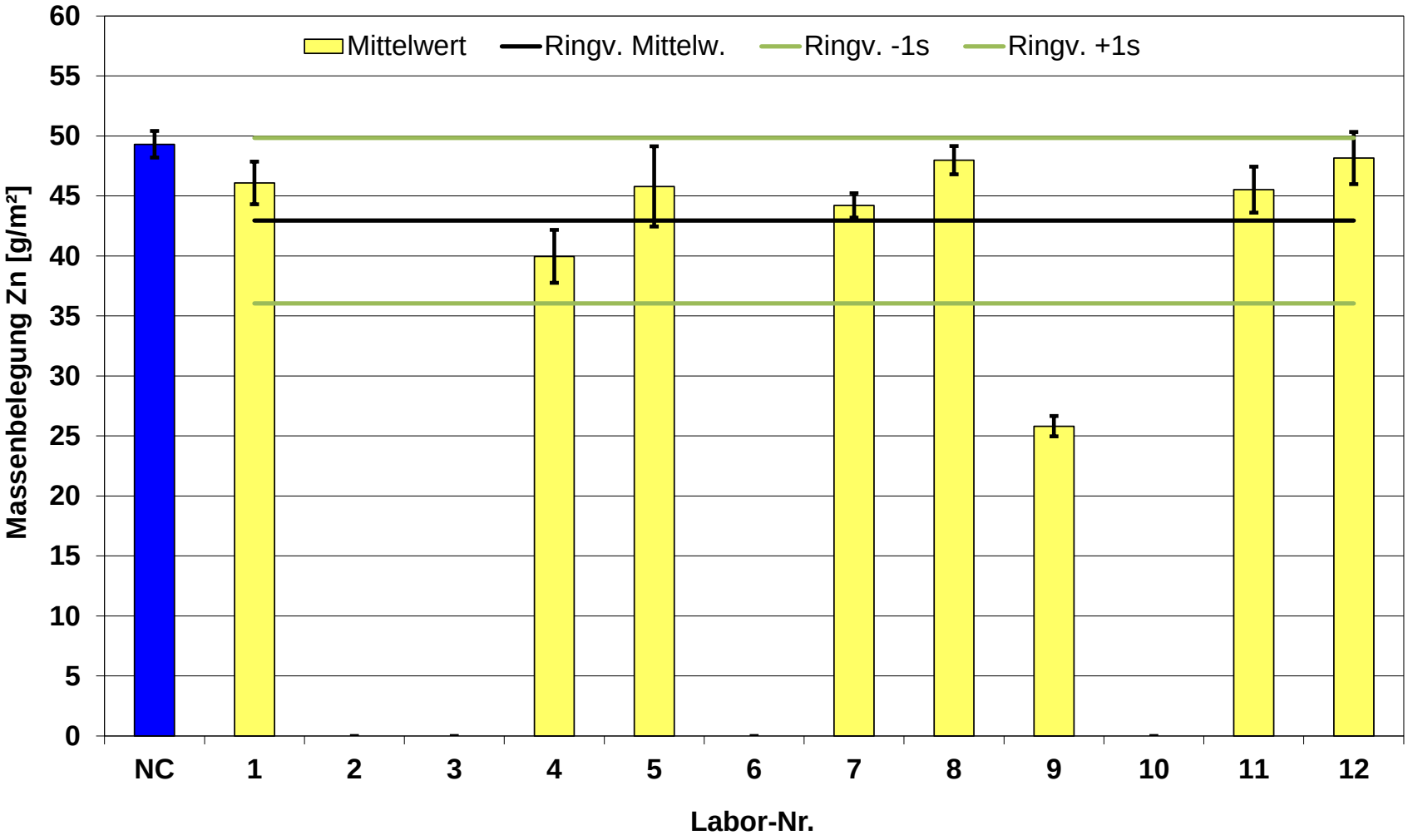
Ergebnisse der GD-OES Tiefenprofilanalyse *
Massenbelegung in g/m² (nach Grubbs Ausreißertest)

Labor	Zink			Aluminium			Magnesium			Auflage		
	Mittelwert	Stdabw.		Mittelwert	Stdabw.		Mittelwert	Stdabw.		Mittelwert	Stdabw.	
		abs.	%		abs.	%		abs.	%		abs.	%
1	46,08	1,78	3,87	0,95	0,03	3,41	1,06	0,05	4,27	48,09	1,86	3,87
2												
3												
4	39,96	2,21	5,54	0,84	0,04	5,24	0,79	0,04	4,50	41,59	2,26	5,44
5	45,79	3,35	7,31	1,08	0,07	6,87	0,85	0,04	4,75	47,71	3,35	7,02
6												
7	44,20	1,02	2,30	0,97	0,04	3,63	0,91	0,02	1,99	46,08	0,99	2,14
8	47,98	1,17	2,44	0,99	0,01	1,35	1,14	0,03	2,73	50,11	1,22	2,42
9				1,04	0,03	2,56	1,11	0,02	2,08			
10												
11	45,52	1,91	4,20	0,97	0,07	6,88	1,06	0,05	5,07	47,54	1,96	4,12
12	48,15	2,18	4,53	0,98	0,05	4,93	1,06	0,05	4,56	49,62	2,24	4,52
Mittelwert	**45,38**	1,95	4,31	**0,98**	0,04	4,36	**1,00**	0,04	3,74	**47,25**	1,98	4,22
Stdabw. abs.	2,56			0,06			0,12			2,62		
Stdabw. %	5,64			6,6			12,2			5,6		

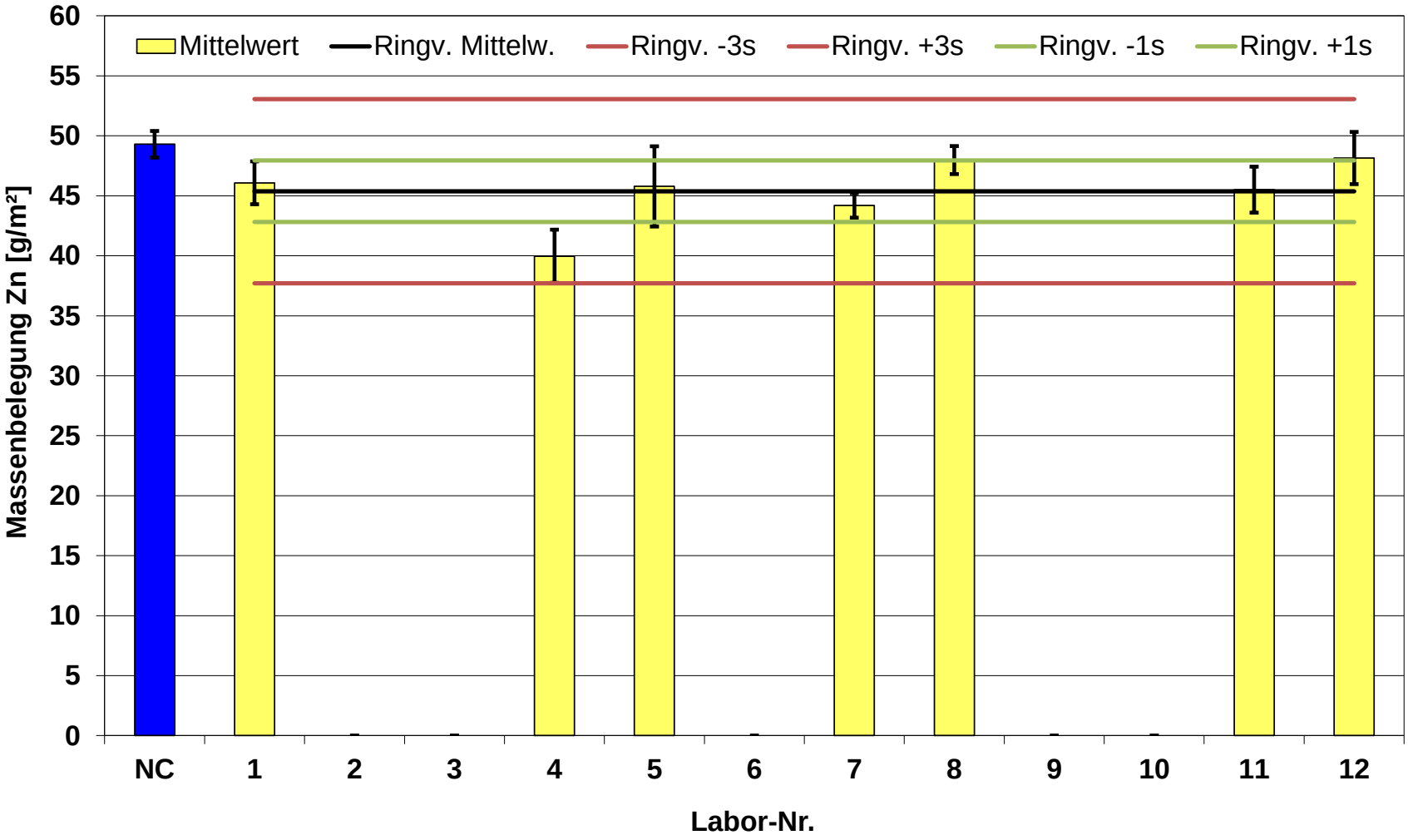
Labor 9: Ausreißer bei Zink und Auflage

* = nach Offline-Auswertung der Tiefenprofildaten

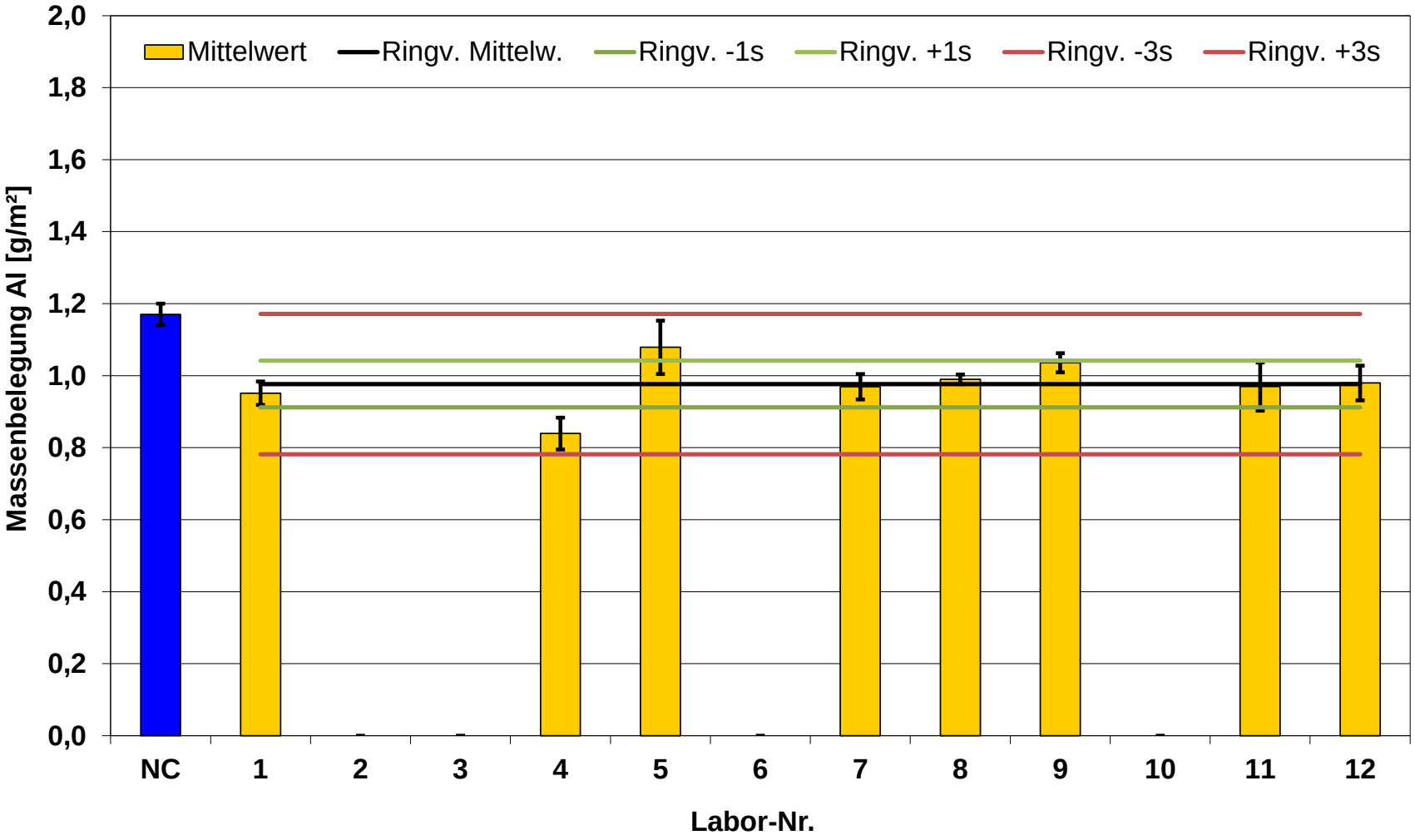
Ergebnisse der GD-OES Tiefenprofilanalyse
Massenbelegung Zn (alle Teilnehmer)



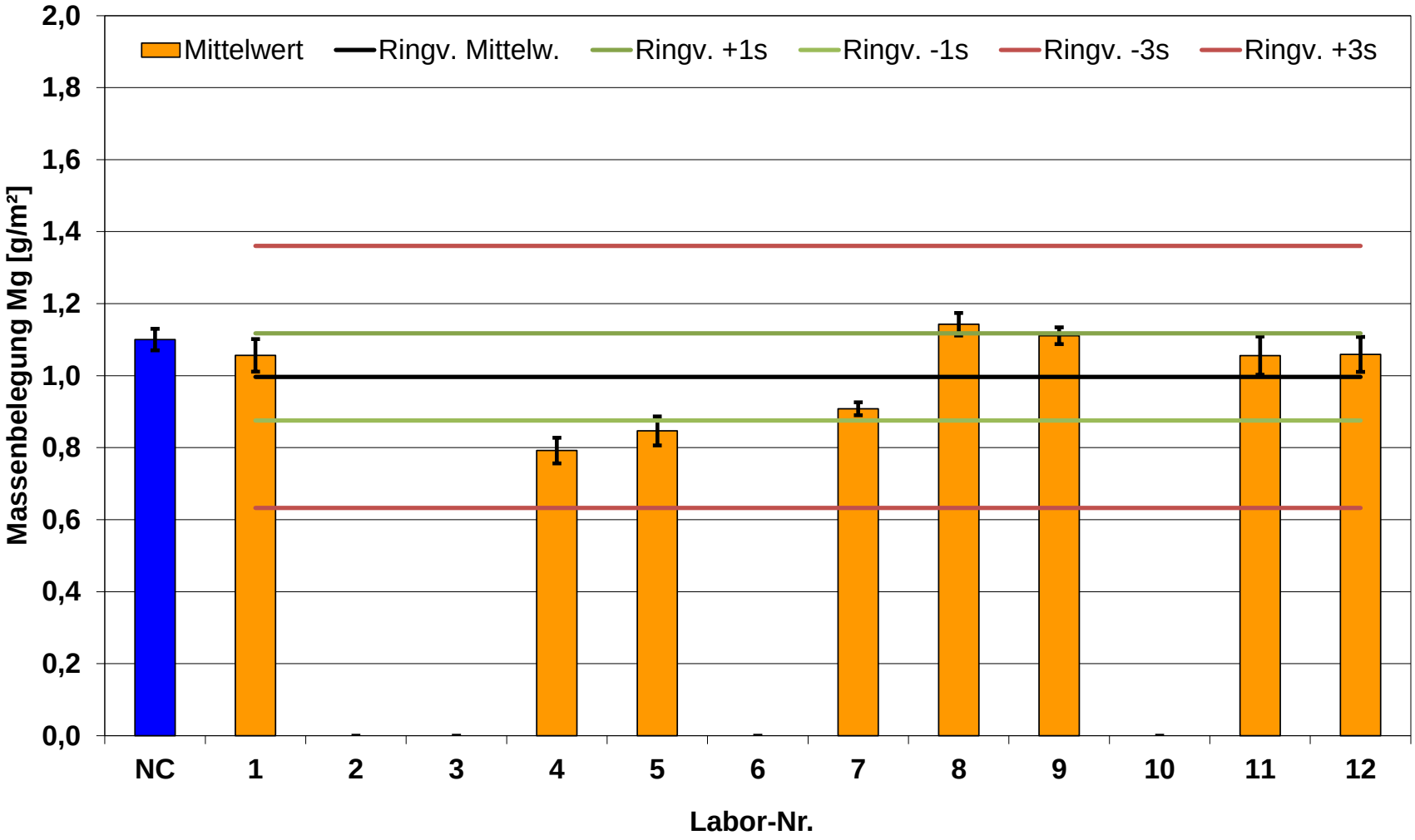
Ergebnisse der GD-OES Tiefenprofilanalyse
Massenbelegung Zn (nach Grubbs Ausreißertest)



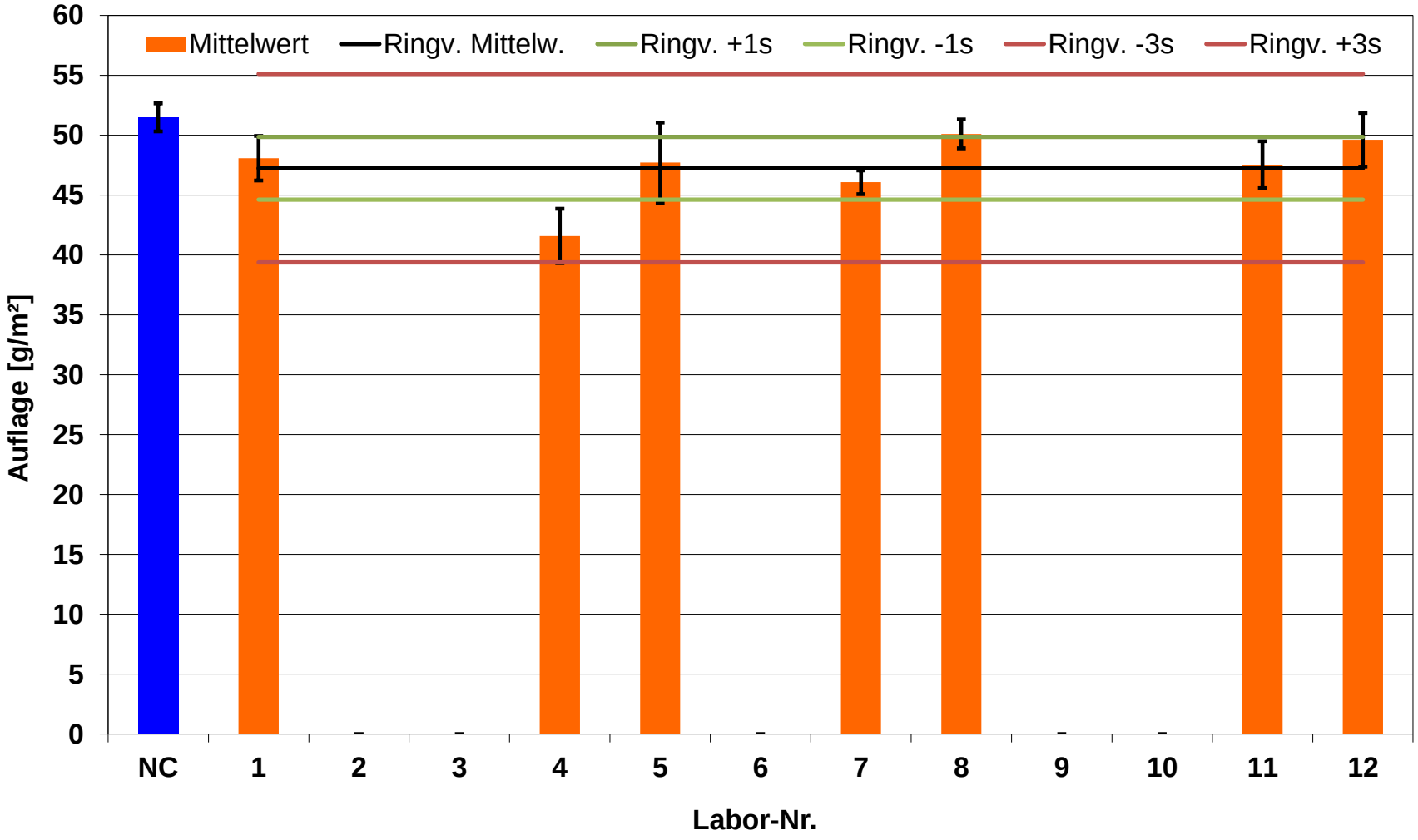
Ergebnisse der GD-OES Tiefenprofilanalyse
Massenbelegung Al (nach Grubbs Ausreißertest)



Ergebnisse der GD-OES Tiefenprofilanalyse
Massenbelegung Mg (nach Grubbs Ausreißertest)

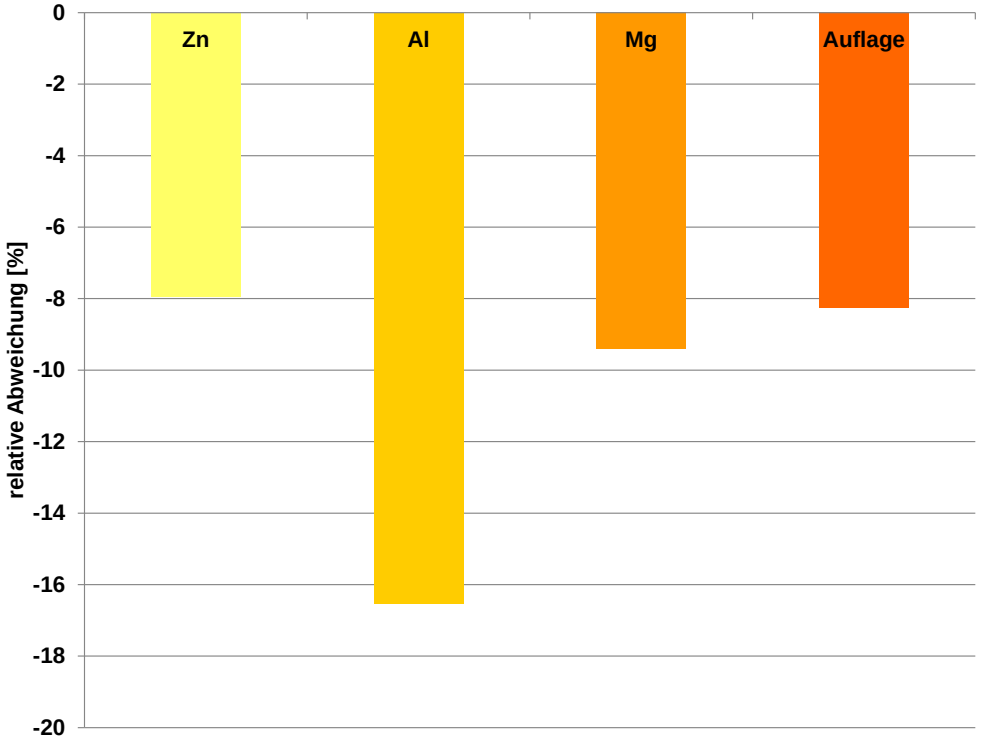


Ergebnisse der GD-OES Tiefenprofilanalyse
Massenbelegung Auflage (nach Grubbs Ausreißertest)



Vergleich der Massenbelegungen
Nasschemische Auflagenanalyse – Ringversuch GD-OES

	Zn g/m²	Al g/m²	Mg g/m²	Auflage g/m²
nasschemische Auflagenanalyse	49,30	1,17	1,10	51,50
Mittelwert Ringversuch GD-OES	45,38	0,98	1,00	47,25
Differenz	-3,92	-0,19	-0,10	-4,25
Differenz % rel.	-7,95	-16,53	-9,42	-8,26



Ausblick

- Ersatz der zertifizierten CZ-Referenzproben ➔ Herstellung eines neuen Probensatzes ✓
- Ringversuch zu neuen Referenzproben
- Optimierung der Kalibrierung mit den neuen Referenzproben

Danksagung

Teilnehmer

FQZ Brandenburg GmbH
Henkel KGaA
Leco Instrumente GmbH
voestalpine AG
Daimler AG
Hydro Aluminium Rolled Products GmbH

Referenzmaterial, ZM-Stahlfeinblech

SUS, Ulrich Nell
voestalpine AG

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit