

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 495 ZN

Thema

Entwicklung von innovativen nanopartikelbasierten Korrosionsschutzschichten für die Herstellung hochfester Stahlbauteile mittels Formhärten (Presshärten)

Berichtszeitraum

01.08.2013 - 30.11.2016

Forschungsvereinigung

DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.

Forschungsstelle(n)

1. Lehrstuhl und Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen University
2. DECHEMA-Forschungsinstitut

Aachen, 17.9.2017

Ort, Datum

Frankfurt, 27.02.2017

W. Hecht für J. Grün

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Zusammenfassung:

Das Leichtbau-Konzept in der Automobilindustrie dient der Ressourcenschonung und der Reduktion von CO₂-Emissionen. Um ein Fahrzeug mit niedrigerem Gewicht ohne Sicherheitsverlust zu konstruieren, werden in zunehmendem Maße normale Stahlbauteile durch Bauteile aus unlegierten hochfesten Stählen ersetzt. Besonders groß ist dabei die Rolle der pressgehärteten Stähle, die beschichtet werden müssen, damit die Korrosion bei hohen Temperaturen vermieden werden kann. Ziel dieses Vorhabens war die Entwicklung eines alternativen Beschichtungssystems auf Basis von oxidischen Nanopartikeln.

Es konnte gezeigt werden, dass die in diesem Vorhaben entwickelte „multilayer ceramic coating“ (MLCC) ein großes Potential aufweist und das Projektziel somit als erreicht einzustufen ist. Die Beschichtung schützt das Stahlsubstrat beim Presshärten vor Verzunderung und lässt sich umformen. Weiterhin zeigt die Beschichtung ein großes Potential eine neue Generation von Beschichtungen zu etablieren, die innovative Technologien im Presshärten ermöglicht. So kann z.B. durch Schnellerwärmung und die damit verbundenen kurzen Wärmebehandlungsdauern Energie eingespart und eine Verkürzung der Prozesskette erzielt werden. Bei der Entwicklung wurde auch auf die Möglichkeit einer industriellen Umsetzung Wert gelegt. Die neuartige Beschichtung könnte z.B. effektiv mittels Coil-Coating aufgetragen und so ohne weitere Anlageninvestitionen in bestehende Prozessketten integriert werden. Die Prozessketten können sogar noch um Dispersionshersteller erweitert werden, wovon KMUs der chemischen Industrie profitieren können.

Auf Basis des „proof of concept“ wurde eine Erfindungsmeldung getätigt und ein Patent angemeldet. Eine Möglichkeit, diese vielversprechende Technologie weiter zu entwickeln, ist im Ergebnistransfer in die Wirtschaft dargestellt.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages

Ziele:

Das Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines innovativen Zunderschutzsystems, das die Formplatinen während des Presshärteprozesses effektiv vor Verzunderung schützt. Das Zunderschutzsystem sollte auf oxidischen Nanopartikeln basieren und optimalerweise keinen Nachteil für die in der Automobilindustrie notwendigen Weiterverarbeitungsschritte wie z.B. Schweißen und Lackieren aufweisen.

Ergebnisse:

Im Rahmen des Projektes wurden zunächst zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze untersucht. Während der erste Ansatz darauf ausgelegt war, die Porosität der Beschichtungen durch den Einsatz unterschiedlich großer SiO_2 -Nanopartikel zu reduzieren, bestand der zweite Ansatz darin, ein mehrschichtiges Schutzsystem zu entwickeln, bei dem die einzelnen Schichten unterschiedliche Eigenschaften aufwiesen und das Gesamtsystem somit an die beim Presshärten gegebenen Anforderungen angepasst war.

Durch die starke Schrumpfung der reinen SiO_2 -Beschichtungen während des Trocknens des ersten Ansatzes, kam es zur Bildung eines Rissnetzwerkes, das bis auf das Substrat reichte. Eine Konsolidierung zwischen 500 – 700 °C unter Stickstoff für 2 Stunden führte jedoch nicht zu einem Verschließen der Risse durch Sinterprozesse, sondern viel mehr zu einem Aufwachsen von $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ -Verbindungen, die einen effektiven Zunderschutz beim anschließenden Austenitisieren verhinderten.

Der zweite, mehrschichtige Ansatz versprach mehrere Vorteile. Durch die Verwendung der Solution combustion Synthese konnte z.B. auf eine zusätzliche Konsolidierungsbehandlung verzichtet werden, da diese nun während des Austenitisierens stattfinden konnte. Dadurch fällt die Diffusion von Eisen in die Beschichtung deutlich geringer aus, was für die Oxidationsbeständigkeit einen deutlichen Vorteil bedeutet. Die Oxidationsbeständigkeit wird weiterhin durch die gezielt angepassten Eigenschaften der einzelnen Schichten gesteigert: Die untere Schicht weist einen niedrigen Schmelzpunkt auf und beginnt bei ca. 400 °C zu schmelzen. Dadurch wird sich bildender Zunder in dieser Phase aufgelöst und

verhindert ein Aufwachsen an der Oberfläche. Die obere Schicht weist einen hohen Schmelzpunkt auf, dient damit als weitere Barriere für den Sauerstoff und verhindert ein Anbacken an Ofenrollen. Auf diese Weise konnte nach mehrfachem Anpassen der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Dispersionen eine ausreichende Oxidationsbeständigkeit bei 950 °C für die benötigte Prozessdauer des Presshärtens erreicht werden, weshalb mit diesen Presshärteversuche durchgeführt wurden.

Im pressgehärteten Zustand wiesen die beschichteten Proben eine größtenteils intakte Beschichtung mit einer guten Haftfestigkeit auf. REM-Aufnahmen bestätigten dies, indem zwar eine leichte Delamination, jedoch keine Risse oder Ausbrüche in den zuvor homogen beschichteten Bereichen auftraten. Die gute Haftung und die geringe Rissanfälligkeit sind durch die untere Schicht zu erklären. Diese wird während des Austenitisierens flüssig und behält diesen Zustand bis zum Beginn der Umformung. Findet diese nun schnell genug statt, d.h. ohne dass das Blech vorher zu sehr abgekühlt ist, begünstigt die flüssige/viskose Phase der unteren Beschichtung die Umformbarkeit und könnte sogar eventuell auftretende Risse der oberen Schicht „ausheilen“. ESMA-Untersuchungen und GDOES-Analysen haben jedoch auch eine Diffusion von Eisen in diese Schicht gezeigt, was zur Erhöhung des Schmelzpunktes führt und somit diesen Effekt limitiert.

Die Untersuchung der Weiterverarbeitungseigenschaften zeigte, dass die Beschichtungen zwar mittels Widerstandspunktschweißen und Laserschweißen gefügt werden können, die Qualität, insbesondere beim Fügen mittels Widerstandspunktschweißen, jedoch noch verbesserungsfähig ist. Die aufgetragenen keramischen Dünnschichten führten zu großen Schwankungen im Durchgangswiderstand der beschichteten und pressgehärteten Bleche. Dies kann sowohl auf die isolierende Wirkung der Beschichtung, als auch auf eine inhomogene Beschichtungsqualität zurückzuführen sein. Dies wirkte sich dann qualitativ durch oberflächliche Materialspritzer bzw. Anbackungen der Bleche an den Schweißkappen aus. Die Fügestellen selbst zeigten ein vollständig martensitisches Gefüge, was auch mittels Härtemessungen bestätigt wurde. Schichtrückstände oder Fremdphasen konnten nicht festgestellt werden.

Die beschichteten und pressgehärteten Profile wurden anschließend Phosphatiert und einer Kathodischen Tauchlackierung (KTL) unterzogen. Anhand der Ergebnisse

des VDA-Wechselfests kann davon ausgegangen werden, dass die Ausbildung einer gleichmäßigen Phosphatschicht durch die Nanopartikelbeschichtung deutlich behindert wird. Die Beschichtbarkeit mittels KTL und anschließend mit Pulverlack ist als gut zu bezeichnen. Lediglich an bereits vorher schon inhomogenen Bereichen wie die KTL-Beschichtung später kleine Blasen auf, die einen deutlichen Korrosionsangriff erfuhren. Die Lackunterwanderung wurde an angeritzten Proben untersucht und zeigte sich deutlich weniger stark ausgeprägt, als bei reinen 22MnB5-Proben.

Das mehrschichtige, nanopartikelbasierte Zunderschutzsystem zeigt ein deutliches Potenzial für den Einsatz in der Warmblechumformung. Während der Oxidationsschutz bereits als zufriedenstellend zu bezeichnen ist, ist eine weitere Verbesserung der Weiterverarbeitungseigenschaften notwendig. Ein Aufbringen von homogeneren Schichten sollte sowohl die Schweißbarkeit, als auch die Nasskorrosionsbeständigkeit erhöhen. Weiterhin könnte durch ein Anpassen der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsdispersionen eine Verminderung des Durchgangswiderstandes erzielt und somit ein Schweißfenster geschaffen werden, das sich an industriell gängige Parameter annähert. Da die Rauheit ebenfalls eine Rolle bei der Lackierbarkeit und somit bei der Korrosionsbeständigkeit spielt, sollte dies auch Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

Eine Umsetzung im industriellen Maßstab wäre nur mittels Coil-Coating wirtschaftlich von Interesse, weswegen eine Anpassung des Applizierungsverfahrens geprüft werden sollte. Es ist davon auszugehen, dass mittels Coil-Coating homogenere Beschichtungen hergestellt werden können, als durch Tauchbeschichtung und Auftragung mit Pinseln.

Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

In diesem Vorhaben wurde ein innovatives anorganisches Zunderschutzkonzept entwickelt, das dazu beiträgt, kostengünstige formgehärtete Bauteile herstellen zu können. Eine Auftragung mittels Coil-Coating wäre denkbar, so dass keine teuren Anlageninvestitionen getätigt werden müssen. Auf Grund der hauptsächlich anorganischen Komponenten kommt es nur zu einem geringen organischen Abbrand während des Trocknungsprozesses, so dass weniger gasförmige, umwelt- und

gesundheitsschädliche Stoffe freigesetzt werden. Weiterhin müssen die Beschichtungen nicht nach dem Presshärten entfernt werden, da sie jetzt schon mittels Schweißen gefügt und KTL-beschichtet werden können. Weitere Anpassungen zur Optimierung der Schweißeigenschaften sind jedoch notwendig. Die Beschichtungen sind auf Substraten mit den gängigen Mangan- und Siliziumgehalten einsetzbar und selbst bei hohen Aufheizraten stabil, so dass sie auch für zukünftige Trends in der Warmblechumformung gewappnet sind.

Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Alle durchgeführten Untersuchungen und die dafür eingesetzten Mittel für die Personalkosten waren notwendig und angemessen, um das angestrebte Ziel zu erreichen. Es wurden keine Mittel für Geräte aufgewendet.

Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)

Aus der Automobilzuliefererindustrie besteht schon länger ein Interesse an innovativen Zunderschutzsystemen, da die aktuell eingesetzten Systeme teilweise wirtschaftliche oder technische Probleme aufweisen. Aber auch andere Wirtschaftszweige, wie der Maschinen- und Anlagenbau, könnten zukünftig auf Grund der hervorragenden Eigenschaften ein Interesse an pressgehärteten Werkstoffen zeigen. Insbesondere für Spezialanwendungen werden oft kleine Firmen beauftragt, die von den aktuellen Forschungsergebnissen profitieren können. Die bisher eingesetzten Systeme sind auf Grund von Lizenzen bzw. notwendiger Nachbearbeitung teilweise kostenintensiv, was sich insbesondere bei kleinere Stückzahlen, wie sie bei KMUs auftreten, negativ auswirkt. Die in diesem Vorhaben entwickelten Dispersionen für die Schutzsysteme könnten sogar von KMUs hergestellt und verkauft werden, so dass neben der metallverarbeitenden auch die chemische Industrie davon profitieren kann.

Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Das Interesse an einem alternativen Oxidationsschutzkonzept für die Warmumformung seitens der Industrie ist nach wie vor groß. Aus hauptsächlich kleinen und mittelständischen Unternehmen konnte ein projektbegleitender Ausschuss gebildet werden, der in regelmäßigen Abständen über den Fortgang der Arbeiten informiert wurde und relevante Informationen zu industriellen Abläufen und Anforderungen geben konnte. Weiterhin brachten sich die Firmen durch vAW-Leistungen aktiv mit ein und kamen so teilweise zum ersten Kontakt mit den entwickelten Beschichtungen. Das Interesse von größeren Firmen zeigte sich nach Konferenzbeiträgen/Arbeitskreistreffen durch aktive Kontaktaufnahme der Unternehmen.

Eine detaillierte Auflistung einer möglichen Transfermaßnahme ist in Kapitel 6 gegeben. Die Realisierbarkeit des Transferkonzeptes wird dabei als hoch eingestuft. Zusätzlich sind die während des Berichtszeitraumes erfolgten sowie die nach dem Berichtszeitraum geplanten Transfermaßnahmen nachfolgender Tabelle zu entnehmen:

a) Spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel/Bemerkung	Zeitraum
Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	16.01.2014, 08.07.2014, 08.07.2015, 30.11.2016
Berichte im Arbeitskreis der GfKORR e.V.	Fortschrittsbericht, Diskussion	11.12.2013, 14.06.2016
Vortrag beim Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstitutes	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	11.12.2013, 10.12.2014, 09.12.2015, 07.12.2016
Diverse Beiträge zu nationalen und internationalen Tagungen und Workshops (s. Aufstellung unten)	Präsentation der Ergebnisse	2013 - 2016
Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung	Präsentation der Ergebnisse	2013 - 2016
Studien-, Diplom, Bachelor- und Masterarbeiten zur Problematik des	Kennenlernen und Vermitteln von praxisnahen wissenschaftlichen Erkenntnissen und Methoden. RWTH	2013-2016

Forschungsvorhabens (s. Aufstellung unten)	Aachen	
Einbindung in DECHEMA-Weiterbildungskurs „Korrosionsschutz – Grundlagen und Anwendungen“	Wissensvermittlung unter Einbeziehung neuester Forschungsergebnisse	2016

b) Spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Schlussbericht im Arbeitskreis der GfKORR e.V.	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	AK-Sitzung in Unternehmen oder Forschungseinrichtung	Juni 2017
Zusammenfassende Darstellung im Internet auf den Internetseiten der Antragsteller	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller	März 2017
Publikation als Kurzmitteilung der Mitgliedsvereinigung	Hinweise auf wesentliche Resultate und Schlussbericht	Chemie-Ingenieur-Technik oder Material and Corrosion	2017
Verteilung des Abschlussberichtes an PA	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand an PA-Mitglieder durch FSt. 1 nach Erstellung	März 2017
Dissertation	Umfassende wissenschaftliche Darstellung der Ergebnisse	Veröffentlichung der Dissertation im Shaker Verlag	Winter 2017
Angebot zur Anforderung des Abschlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand auf Anforderung bei den Forschungsstellen	Ab März 2017
Konferenzbeitrag	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	SCT2017 Konferenz	18. – 22.06.2017
Publikationen in Fachzeitschriften	Bekanntmachung der Ergebnisse	Steel Research International, Journal of Sol-Gel Science	2017

Bezug zum Verwendungsnachweis

Im Berichtszeitraum wurden an der Forschungsstelle 1 ein wissenschaftlicher Mitarbeiter mit 29 Personenmonaten und an Forschungsstelle 2 ein wissenschaftlicher Mitarbeiter mit 30 Personenmonaten planmäßig eingesetzt. Die geplanten Leistungen Dritter (Fst. 1) wurden wie folgt durchgeführt:

Gefügecharakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie in Höhe von insgesamt 8.978 €

Veröffentlichungen

- [1] Tigges, B.; Benfer, S.; Tenié, A.; Yekethaz, M.; Bleck, W.; Fürbeth, W.: „Nanoparticle coatings: Oxidation protection during press hardening“, Proceedings, CHS² Conference 2015, Toronto/CAN (2015)

Tagungsbeiträge

- [1] Tigges, B.; Benfer, S.; Tenié, A.; Yekethaz, M.; Bleck, W.; Fürbeth, W.: „Nanoparticle coatings: Oxidation protection during press hardening“, CHS² Conference 2015, Toronto/CAN, 03.06.2015, Vortrag
- [2] Kuznetsov, V.; Tigges, B.; Benfer, S.; Tenié, A.; Bleck, W.; Fürbeth, W.: “Development of nanoparticulate coatings for high-strength steel alloys during the press hardening process”, EUROCORR 2016, Montpellier/F, 14.09.2016, Vortrag
- [3] Tenié, A.; Kuznetsov, V.; Bleck, W.; Fürbeth, W.: “Development of nanoparticle based coatings on high-strength steel alloys for hot stamping”, MSE Conference 2016, Darmstadt/GER, 27.09.2016, Vortrag

Studien und Diplomarbeiten

- Diplomarbeit:

Christoph Debabant, 26. Juni bis 29. Dezember 2014: „Untersuchung der Oxidationseigenschaften von nanopartikelbasierten keramischen Zunderschutzschichten für den Presshärteprozess“

- Bachelorarbeit:

Julia Komoll, 14. November 2015 bis 03. Februar 2016: „Einfluss von Applikationsbedingungen auf die Schichtmorphologie und Oxidationseigenschaften nanopartikelbasierter Schutzschichten für den Presshärteprozess“

- Masterarbeit:

Niloofer Jafarian Suraki, 21. November 2016 bis 10. April 2017: „Mehrschichtige keramische Zunderschutzsysteme für das Presshärten“

Schutzrechte

Patent DE 102016115746.5 „Mehrschichtiges Zunderschutzsystem für presshärtbare Stähle“ Benfer, S., Bleck, W., Fürbeth, W., Kuznetsov, V., Tenié, A. (angemeldet am 24.08.2016, positive Recherchebericht von 13.10.2016)

Förderhinweis

Das Projekt wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die **Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF)** aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter der Nr. 495 ZN gefördert.

Inhalt

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	3
2.	Stand der Technik.....	6
2.1.	Grundlagen der Warmumformung	6
2.2.	Zunderschutzkonzepte für den Presshärteprozess.....	7
2.3.	Überblick über Sol-Gel Schichtsysteme.....	11
3.	Modellaufbau des Beschichtungssystems für pressgehärtete Stahlbauteile..	13
3.1.	Beschichtungssystem (Ansatz A): Kein Gradient von Eigenschaften	13
3.2.	Beschichtungssystem (Ansatz B): Mit einem Gradienten von Eigenschaften	19
4.	Experimentelles	22
4.1.	Substrateigenschaften und Substratvorbehandlung	22
4.2.	Dispersionsherstellung und Schichtapplikation.....	24
4.3.	Angewandte Charakterisierungsmethoden.....	27
4.4.	Presshärteversuche: Abschreck- und Umformverhalten.....	32
4.5.	Geschweißte Prüfkörper: Herstellung und Untersuchung.....	33
4.6.	Lackierbarkeit der umgeformten Proben.....	34
4.7.	VDA-Wechseltest: Prüfung der Nasskorrosionsbeständigkeit	35
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	37
5.1.	Stahlsubstrat (Stahl 22MnB5): Eigenschaften und Oberflächenvorbehandlung.....	37
5.2.	Beschichtungssystem (Ansatz A): Kein Gradient von Eigenschaften	39
5.3.	Beschichtungssystem (Ansatz B): Mit einem Gradienten von Eigenschaften	46
5.4.	Optimierungsstrategie für „Multilayer Ceramic Coatings“	63
5.5.	Herstellung von pressgehärteten Profilen.....	64
5.6.	Elektrochemische Eigenschaften der pressgehärteten Stahlbauteile	78
6.	Schritte zur industriellen Umsetzung.....	83

7. Zusammenfassung und Ausblick	85
8. Literaturverzeichnis.....	86
9. Anhang	90

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Bei der Reduktion von CO₂-Emissionen suchen die Fahrzeughersteller eine Balance zwischen Kosten und Gewichtsreduzierung, um ihre Wettbewerbsfähigkeit zu bewahren und gleichzeitig die Kraftstoffeffizienz und Sicherheit zu gewährleisten. (1–3) Daher werden im Leichtbau Mischlösungen aus unterschiedlichen Materialien eingesetzt, was Multi-Material-Design genannt wird. (1) Gerade bei sicherheitsrelevanten Bauteilen spielen auch klassische Werkstoffkonzepte wie Stahl, jedoch in gezieltem Materialdesign, eine wesentliche Rolle. In den heutigen Automobilen werden zunehmend hochfeste Stähle eingesetzt, da sie durch ihre höheren Festigkeiten eine dünnwandigere Bauweise erlauben und so bei gleichbleibender oder sogar erhöhter Fahrgastsicherheit eine Gewichtsersparnis ermöglichen. Studien wie ULSAB, ULSAC und New Steel Body haben gezeigt, dass durch den Einsatz hochfester Stähle eine Reduzierung des Fahrzeuggewichtes (24 % weniger Gewicht in der Rohkarosserie) bei erhöhter Sicherheit möglich ist. Zum Beispiel hat der Honda Acura MDX Modelljahr 2014 dank der Nutzung von hochfesten pressgehärteten Bauteilen einen neuen internationalen Standard für Sicherheit gesetzt. (4) Heute finden neben den Dual-Phasen- und TRIP-Stählen auch formgehärtete (pressgehärtete) Bleche für steife und zugleich hochfeste Bauteile im Automobil ihre Anwendung. Volkswagen verbaut in bestimmten Fahrzeugen heute bereits mehrere formgehärtete Bauteile, wie z.B. die B-Säule, Seitenaufprallträger, Unterbodentunnel usw. aus dem Stahl 22MnB5. Auch bei Audi und Seat sind mittlerweile Warmumformlinien in Betrieb gegangen. Im InCar-Projekt der ThyssenKrupp AG wurde u.a. eine warmumgeformte B-Säule aus MnB-Stahl entwickelt, die bei gleicher Crash-Sicherheit 22 % leichter ist, 9 % weniger kostet und den Ausstoß an CO₂-Äquivalent um 122 kg pro Fahrzeug über die gesamte Lebensdauer verringert. (5) Die Abbildung 1 zeigt am Beispiel der Volvo-Fahrzeuge XC60 (Gewichtsreduktion 11 %) und V40 (Gewichtsreduktion 20 %), welche Konstruktionsteile aus formgehärteten Blechen bestehen. Außerdem ist die zunehmende Dynamik der Nutzung von pressgehärteten Stahlbauteilen dargestellt. Daraus lässt sich ableiten, dass eine weitere Entwicklung der Technologie in den nächsten Jahren stattfinden wird.

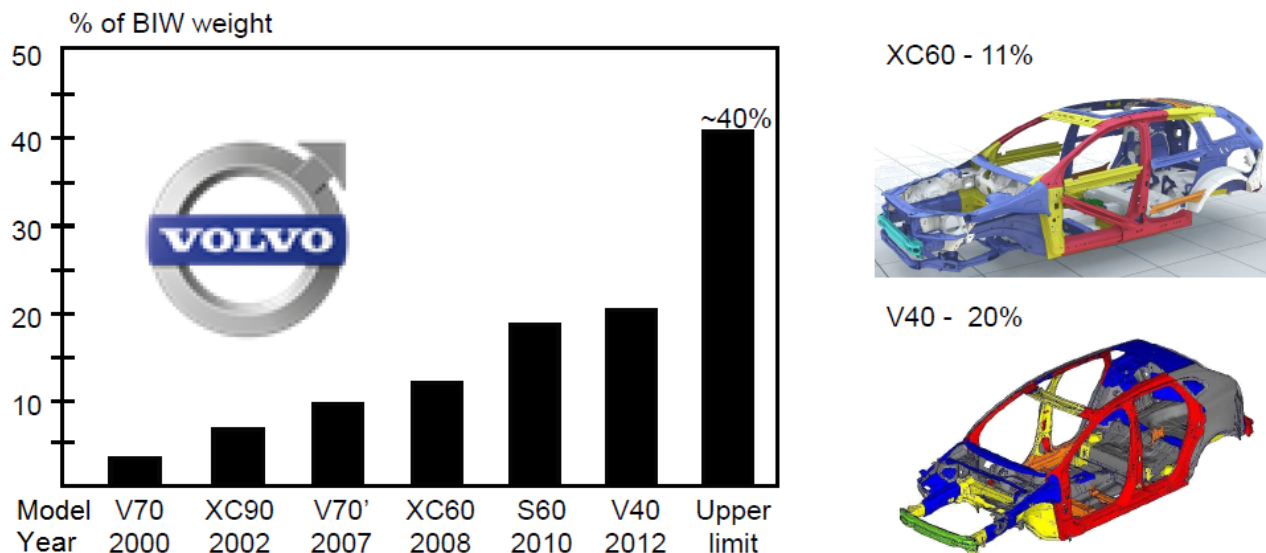


Abbildung 1: Gewichtsanteil von „Advanced High Strength Steel“(AHSS) in einem Auto. Pressgehärtete Stahlbauteile (rot markiert) werden immer häufiger in modernen Fahrzeugen verwendet (bis zu 12 % AHSS). Nach den Berechnungen des Unternehmens „Automation Press Tooling“ besteht ein enormes Potential für die Gewichtsreduktion des „Body-in-White“(BIW), „Automation Press Tooling“ 2014.

Wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt wurde, wird beim Formhärten (Presshärten) das Stahlblech geschnitten (Prozess 1), dann auf 900 °C bis 950 °C erwärmt (Prozess 2), im Werkzeug umgeformt und simultan abgeschreckt (Prozess 3), wodurch sich ein hochfestes martensitisches Gefüge bildet. Durch den Formhärtprozess werden mit über 1800 MPa deutlich höhere Bauteilfestigkeiten erzeugt, als mit der herkömmlichen Kaltumformung, die lediglich Festigkeiten von maximal 1100 MPa erreicht. Allerdings bringt der innovative Herstellprozess auch neue Anforderungen an den Korrosionsschutz mit sich, die bis heute nicht zufriedenstellend gelöst sind.

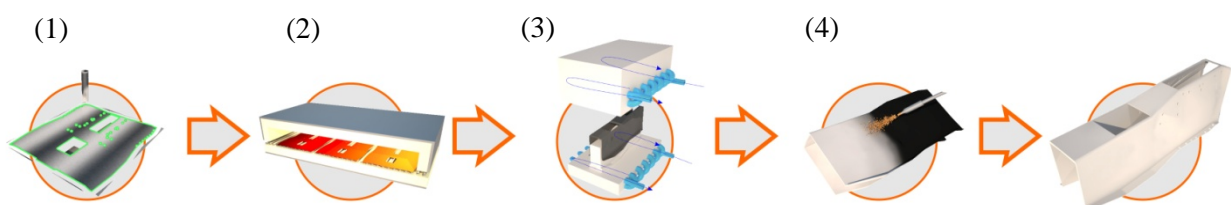


Abbildung 2: Typischer Prozessablauf für die Herstellung von pressgehärteten Stahlbauteilen bei OEM-Produzenten. Ein Stahlblech wird (1) geschnitten, (2) erhitzt, dann (3) umgeformt und simultan abgekühlt, und schließlich (4) mittels Kugelstrahlen gesäubert.

Bei den hohen Auslagerungstemperaturen entsteht auf der Stahlplatte eine Zunderschicht, die nach dem Formhärtprozess durch Strahlen mit Glasperlen oder

Sand wieder entfernt werden muss (Prozess 4). Des Weiteren führt die harte Zunderschicht zu Verschleiß am Presswerkzeug, die auf Grund der komplexen Bauweise mit ihren Kühlkanälen sehr teuer sind. Daher werden heute verschiedene Schutzschichtkonzepte eingesetzt, die die Oxidationsprozesse während des Formhärtens mindern sollen. Da diese jedoch teilweise technische oder wirtschaftliche Nachteile aufweisen, soll in diesem Vorhaben ein neuartiges Oxidationsschutzsystem auf Basis von oxidischen Nanopartikeln entwickelt werden.

2. Stand der Technik

2.1. Grundlagen der Warmumformung

Das Presshärten wurde von der schwedischen Firma Plannja AB erstmals Ende der 1970er Jahre industriell eingesetzt und diente dort zur Herstellung von Mäh- und Sägezahnblättern. (6) Die erste Anwendung von presshärtbaren Stählen (PHS) in der Automobilindustrie erfolgte durch die Firma Saab, die für ihr Modell Saab 9000 (1984-1998) erstmals vereinzelt Strukturbauteile produzierte. (7) Durch den Wettbewerb angeregte Innovationen in der Warmumformung konnten die Herstellungskosten deutlich reduziert werden, so dass dieser Prozess in der Automobilindustrie immer mehr an Bedeutung gewann. (3) Die grundlegenden Prozessschritte sind dabei jedoch geblieben: das Austenitisieren und die Umformung mit gleichzeitiger Abkühlung. Durch die Umformung im austenitisierten Zustand lassen sich, im Vergleich zu konventionell umgeformten Bauteilen, deutlich höhere Umformgrade rückfederungsfrei realisieren. Das Verfahren lässt sich unterteilen in das „direkte Presshärten“ und in das „indirekte Presshärten“, bei dem zunächst eine formgebende Kaltverformung stattfindet, anschließend austenitisiert, in die finale Geometrie umgeformt und gleichzeitig abgeschreckt wird. Beiden Verfahren ist gemein, dass die Substrate während des Austenitisierens einen Oxidationsschutz benötigen, um eine Zunderbildung zu unterdrücken. In Abbildung 3 wurde der Prozessablauf des direkten Presshärtens mit allen industriell üblichen Verfahrensschritten dargestellt. Das Beschichten des Stahles findet typischerweise bei den Stahlherstellern oder Automobilzulieferern statt. Eine Stückbeschichtung ist eher untypisch, könnte jedoch beim Zulieferer bzw. Automobilhersteller unmittelbar vor dem Presshärten stattfinden. Im Prozessablauf wurde zwischen der Blecherwärmung und der Umformung eine Zwischenkühlung skizziert. Diese stellt einen üblichen Schritt bei der Behandlung von PH-Stählen mit Zn-basierten Beschichtungen im direkten Presshärteprozess dar. Der Hauptgrund dafür ist die Minimierung des thermischen Schocks, um eine massive Rissbildung in der Beschichtung zu vermeiden. Jedoch verursacht eine solche Kühlung neben diesem positiven Effekt auch eine unvollständige Umwandlung von austenitischer Phase in die hochfeste martensitische Phase. Nach der Umformung findet bei unbeschichteten Stählen eine Säuberung der Oberfläche mittels Kugelstrahlen statt.

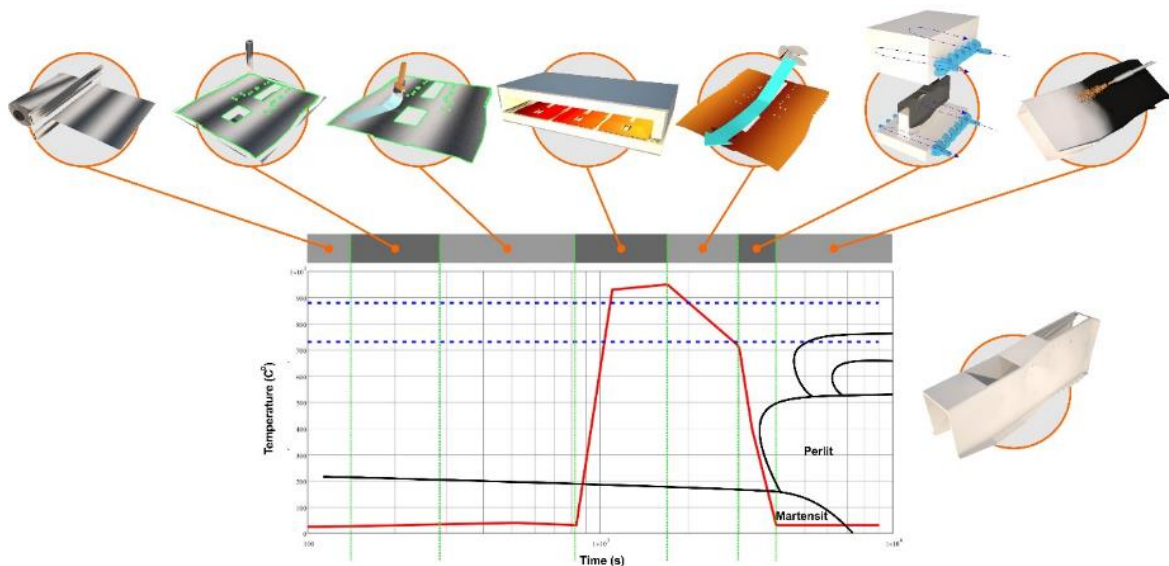


Abbildung 3: Schematischer Prozessablauf beim direkten Presshärten mit Vor- und Nachbehandlungen. Die Prozessschritte sind einem vereinfachten ZTU-Diagramm zugeordnet.

2.2. Zunderschutzkonzepte für den Presshärteprozess

Zurzeit werden verschiedene Schutzschichtkonzepte eingesetzt, die die Oxidationsprozesse während des Formhärtens mindern sollen. (2) Die zurzeit industriell eingesetzten Schutzschichten sind metallische Überzüge auf Zink- oder Aluminiumbasis. Die Wahl der Beschichtung ist dabei abhängig, ob der direkte oder indirekte Presshärteprozess durchgeführt werden soll. Ein weiteres Sichtsystem, das sich jedoch nicht auf dem Markt behaupten konnte, ist ein anorganisch-organisches System der Firma nano-x. Während der Oxidationsschutz bei allen Systemen gewährleistet wird, weisen sie jedoch auch diverse technologische oder wirtschaftliche Nachteile auf, so dass sie mehr als Kompromiss denn als zufriedenstellende Lösung betrachtet werden können:

Anorganisch-organische-Schichtsysteme: Das Schichtsystem besteht aus einer organischen Matrix, in die anorganische Partikel eingelagert sind. Es wird entweder bereits im Kaltwalzwerk direkt auf das Coil appliziert oder nach der Kaltumformung durch Sprühen (Lackierprozess) auf das Substrat aufgetragen und ist somit sowohl für den direkten, als auch den indirekten Prozess geeignet. Bei Raumtemperatur härtet die Schicht aus. Aufgrund des hohen Organikanteils des „Lacksystems“ kommt es bei Temperaturen zwischen ca. 300 °C und 500 °C zum Abbrand der organischen Bestandteile. Dadurch werden poröse Schichten erzeugt sowie umwelt- und

gesundheitsgefährdende Stoffe freigesetzt. Nach dem Formhärtprozess muss die Schicht durch Kugelstrahlen entfernt werden, da ein Schweißen und Lackieren des Bauteils sonst kaum möglich ist.

AlSi-Schichtsysteme (8–10): Die durch Feualuminierung aus der Metallschmelze erzeugten Schichten sind ab ca. 450 °C zähflüssig und müssen daher mit langsamen Aufheizraten erwärmt werden, um die Eindiffusion von Fe in die AlSi-Schicht zu ermöglichen. Durch die Bildung von $Fe_xSi_yAl_z$ -Mischkristallen steigt der Schmelzpunkt allmählich an, sodass erst nach ca. 3-4 Minuten die Prozesstemperatur von 900-950 °C eingestellt werden kann. Da der Überzug während der gesamten Erwärmung zähflüssig ist, kommt es zu Anhaftungen an den Ofenrollen, die letztlich wiederum zu Rollenschäden führen. Des Weiteren führen die partiellen Anhaftungen an den Rollen zur Desorientierung der Bauteile sowie zu Oberflächenbeschädigungen, die zum Bauteilausschuss führen. Ein weiterer Nachteil dieses Schichtkonzeptes ist die mäßige Schweißbarkeit, da viele spröde Fremdphasen in der Schweißnaht eingeschlossen werden und diese Schwachstellen im Werkstoffverbund darstellen. Beim Schweißen muss die Schicht typischerweise lokal entfernt werden. Die Al-Si-Beschichtungen stellen zurzeit den Industriestandard dar und werden nur für den direkten Presshärteprozess eingesetzt, da die Beschichtung eine schlechte Kaltumformbarkeit aufweist.

Zn-Systeme (6, 11): Auch die Zn-Überzüge werden aus der Metallschmelze aufgebracht. Analog zu den AlSi-Schichten können auch hier, bedingt durch den vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt von Zn, nur ziemlich langsame Aufheizraten realisiert werden. Diese Schichtsysteme zeigen an Schnittkanten einen aktiven Korrosionsschutz und keine Risse bei der Kaltumformung (indirektes Presshärten). Dennoch bilden sie während der Austenitisierung intermetallische Phasen, die durch ihre hohe Härte eine Rissbildung begünstigen und sogar bis in das Substratmaterial durchdringen können. Ein ähnliches Risiko besteht immer beim thermischen Schock während des Abschreckens. Beim direkten Presshärten ist eine komplexe Wärmebehandlung mit einer vorgeschalteten, definierten Kühlung vor der Umformung notwendig. Dadurch wird die Robustheit des Prozesses stark eingeschränkt und es sind gegebenenfalls Anlageinvestitionen notwendig.


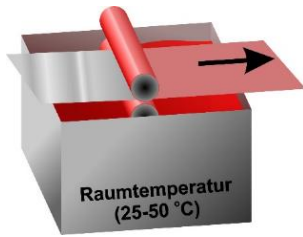
Während die Qualität der metallischen Überzüge stark von der chemischen Zusammensetzung der Substrate abhängig ist, können organische-anorganische bzw. rein anorganische Schutzschichten bei Raumtemperatur durch Coil-Coating oder Sprühapplikation aufgetragen werden.

Alle bisher zur Anwendung kommenden Oxidationsschutzsysteme weisen somit wesentliche Nachteile entweder während des Umformprozesses oder der Nachbearbeitung (Schweißbarkeit etc.) auf, was zusätzliche kostenaufwändige Maßnahmen, wie z.B. Kugelstrahlen, häufige Ofenrollenwechsel oder Verschleiß der Presswerkzeuge verursacht.

Die in Tabelle 1 aufgelisteten Systeme lassen sich nach ihrem Applikationsprozess unterscheiden. Die beiden Applikationsprozesse sind zum einen das Tauchbeschichten aus der Metallschmelze (=Feuerbeschichtung) und zum anderen die Anwendung einer Dispersion unter Raumtemperatur. Während die Feuerbeschichtung kontinuierlich im Anschluss an das Rekristallisationsglühen erfolgt, ist für das Coil-Coating bzw. die elektrolytische Beschichtung ein weiterer Prozessschritt erforderlich.

Tabelle 1: Eigenschaften heutiger Oxidationsschutzsysteme für den Formhärteprozess

Eigenschaften/System	Feuraluminierung	Feuerverzinkung ZnAl, ZnMg, FeZn	Anorganisch-organische Beschichtung, x-tec 3. Gen. (NanoX GmbH)
HT Beständigkeit	Guter Schutz vor und nach der Umformung, nur Barrierewirkung	Guter Schutz vor der Umformung, kathodische Schutzwirkung an Schnittkanten	Mäßiger Schutz vor der Umformung, Barrierewirkung durch Al, AlSi-Partikel, Polysiloxanen, kathodischer Schutz durch Zn-Partikel
Abscheidungsprozess	Tauchbeschichtung aus der Metallschmelze	Tauchbeschichtung aus der Metallschmelze oder Elektrolytisch	Lackierung, Coil-Coating

	 <p>Tauchbeschichtung im geschmolzenen Metall</p>		 <p>Coil-Coating (Rollenbeschichtung)</p>
Schichtsystem	AlSi-Legierung	Zn mit Zusätzen von Mg, Al, Fe	Organische Matrix, anorganische Zunderblocker, metallische Mikropartikel
Haftungsmechanismus	Diffusionsschicht	Diffusionsschicht	Van-der-Waals-Kräfte
Schichtdicke	25-60 µm	6-25 µm	20-40 µm
Konsolidierungsprozess	Während der Temperierung (400-600 °C) legiert sich die Schicht mit Fe-Atomen auf. Schmelzpunkt steigt langsam an.	Während der Temperierung (400-500 °C) legiert sich die Schicht mit Fe-Atomen auf. Schmelzpunkt steigt langsam an.	Lack härtet bei bis zu 270 °C aus
Oberflächeneigenschaften	Mäßige Rissbildung nach der Umformung	Starke Rissbildung nach der Umformung, Risiko von Flüssigmetallversprödung	Ziemlich starke Zunderbildung, hohe Rauigkeit der Oberfläche
Schweißbarkeit	Ja, aber viele Fremdphasen, spröde Phasen	Ja, Risiko von Flüssigmetallversprödung	Ja, aber viele Fremdphasen
Lackierbarkeit	Ja	je nach Legierung zum Teil schlecht	

2.3. Überblick über Sol-Gel Schichtsysteme

Sol-Gel Beschichtungen finden oft Anwendung bei der Modifizierung der Grenzflächeneigenschaften von Glas, Keramiken oder Metallen. Ein großer Vorteil dieser Beschichtungen besteht in der Möglichkeit, durch Modifizieren der chemischen Zusammensetzung der anorganischen Partikel als Precursor, die Eigenschaften der Beschichtungen an die nötigen Anforderungen gezielt anzupassen. Als Applikationsmethoden eignen sich Tauchbeschichtung, Sprühen oder auch elektrophoretische Abscheidung. (12) Auf metallischen Substraten finden Sol-Gel-Beschichtungen auch als sogenannter „Primer“ im Bereich des Oxidationsschutzes Anwendung. Durch die aufgebraute Schicht wird die Haftung für die folgenden Schichten verbessert sowie eine Barrierewirkung erzielt, die die Korrosion hemmt. (13–15) Durch den Einsatz von Cer-Salzen als „Inhibitor-Container“ konnten Beschichtungen erzeugt werden, die bei einer Beschädigung die korrosionshemmenden Inhibitoren freisetzen und somit die Korrosionsrate senken. (16–18) Eine weitere Einsatzmöglichkeit stellt die Email-Reparatur dar. Dabei werden Nanoschichten auf beschädigte Bereiche von Email aufgetragen und ausgehärtet, so dass die Bauteile wieder eingesetzt werden können, ohne eine neue Emaillierung aufgetragen zu bekommen. (19, 20)

Beschichtungen für den Oxidationsschutz sind meistens auf SiO_2 -, ZrO_2 -, TiO_2 - oder Al_2O_3 -Basis und weisen weiterhin eine gute Nasskorrosionsbeständigkeit auf. (21–23) Erste Arbeiten im Bereich des Oxidationsschutzes für die Warmblechumformung zeigten, dass Systeme auf SiO_2 -Basis mit Al_2O_3 -, K_2O - und Li_2O -Zusätzen Schutzschichten erzeugt werden konnten, die bis ca. 800 °C einen zufriedenstellenden Oxidationsschutz sowie gute Nasskorrosionseigenschaften gewährleisten konnten. (24, 25, 23) Durch nur gering applizierbare Schichtdicken, hohe Porosität und lange Konsolidierungszeiten erweisen sich diese Beschichtungen jedoch als eine teure Alternative und finden deswegen im Bereich des Oxidationsschutzes eine begrenzte industrielle Anwendung. Unabhängig von der Herstellungsmethode des Sols, entweder auf Basis von Siloxanen, Salzlösungen, Nanopartikeldispersionen oder Mischungen davon, sind die theoretischen Grundlagen der Methode jedoch weitestgehend erforscht. (12) Um die Anwendungsgrenzen der Technologie zu erweitern, wird zurzeit ein neuer Ansatz entwickelt. Die sog. Solution Combustion Synthese erlaubt es, die Schichten sehr

schnell zu konsolidieren, wobei die Methoden und Mechanismen von „Self-Propagating High-Temperature Synthesis“ (SHS) mit denen der Sol-Gel Technologie kombiniert werden. (26) Grundsätzlich werden zwei Komponenten bei der Solution Combustion Synthese verbraucht: ein Oxidationsmittel und ein „Treibstoff“. Diese reagieren sehr schnell, sobald das Lösungsmittel bei der Erhitzung verdampft ist und die lokale kritische Temperatur überstiegen wird. Der Reaktionsprozess generiert noch mehr Hitze, was die Ausbreitung der Reaktion weiter fördert. Dadurch werden anorganische Strukturen erzeugt, die unter anderem als Haftvermittler für andere Beschichtungsstoffe wirken können. Um eine Schichtkonsolidierung zu beschleunigen, muss das Verhältnis der obengenannten Komponenten angepasst werden. Auch die Reaktionsfähigkeit der Komponenten muss bei der Optimierung der chemischen Zusammensetzung des ursprünglichen Sols beachtet werden. (26)

In der vorliegenden Arbeit wurde die chemische Zusammensetzung der Schicht so angepasst, dass die Wechselwirkung mit dem Stahlsubstrat bei hohen Temperaturen sowie die Reaktionsfähigkeit des Sols und die Eigenschaften des glas-keramischen Festkörpers beachtet worden sind.

3. Modellaufbau des Beschichtungssystems für pressgehärtete Stahlbauteile

Die in diesem Vorhaben verwendeten Lösungsansätze lassen sich in zwei verschiedene Modelle der Beschichtungssysteme unterteilen:

- Ansatz (A): Ohne einen Gradienten von Eigenschaften
- Ansatz (B): Mit einem Gradienten von Eigenschaften

Im Folgenden werden beide Ansätze erläutert.

3.1. Beschichtungssystem (Ansatz A): Kein Gradient von Eigenschaften

Bei Betrachtung der Prozessparameter des Presshärtens können mehrere Anforderungen an ein Schichtsystem formuliert werden, die sich teilweise gegenseitig ausschließen. Diese Anforderungen sind in Tabelle 2 in administrative und technische Anforderungen unterteilt und gegenübergestellt.

Tabelle 2: Anforderungen an eine Beschichtung für PHS

Administrative Anforderungen	Technische Anforderungen
<ul style="list-style-type: none">▪ Korrosionsschutz während der Austenitisierung (1-10 min, keine Zunderbildung, keine Randentkohlung) bis zu 950 °C▪ Umformbarkeit bei niedriger und hoher Temperatur sowie gute Thermoschockeigenschaften▪ Schweißbarkeit (Widerstands-, Laser-)▪ Lackierbarkeit (z.B. KTL)	<ul style="list-style-type: none">▪ Schnelle Konsolidierung nach der Applikation bei hohen Temperaturen▪ Geringe Porosität für eine Barrierewirkung▪ Mechanische Flexibilität oder niedriges elastisches Modul bei niedriger und hoher Temperatur▪ Thermoschockresistenz▪ Gute Haftung zum Substrat▪ Geringe Anhaftungen an anderen Objekten▪ Geringe Schichtdicke▪ Hohe Wärmeleitfähigkeit und angemessener Ausdehnungskoeffizient

Bei dem Modellaufbau des Beschichtungssystems für presshärtbare Stähle (PHS) auf der Basis der Sol-Gel Technologie, bei dem eine glas-keramische Schicht sowohl während der Austenitisierung als auch nach dem Presshärten den Stahl schützen soll, wurden verschiedene naturwissenschaftliche Phänomene miteinander kombiniert. Die folgende Auflistung umfasst die Schlüssel-Phänomene und -Eigenschaften aus Kolloid-Chemie, Werkstoffwissenschaft, Metallhüttenkunde, Email- und Lackiertechnik, durch welche das Schichtsystem die Anforderungen aus Tabelle 2 erfüllen soll:

- Thermodynamik des Zunderwachstums auf Stählen (Pourbaix Diagramm)
- Niedriger Dampfdruck der anorganischen Beschichtungskomponenten bei der Austenitisierungstemperatur
- Kinetik des Zunderwachstums und dessen Steuerung in der Emailliertechnik
- Haftungsmechanismen in der Emailliertechnik und in Wärmedämmschichten (eng. "Thermal Barrier Coatings")
- Wechselwirkung verschiedener Komponenten in Emails auf die Oxidationsbeständigkeit von Stahlsubstraten
- „Shear-thinning effect“ von hochviskosen Gläsern
- Das Kriechen in keramischen Körpern vor/nach der Glasübergangstemperatur T_g
- Phasendiagramme für Niedertemperatur-Eutektika in technischen Emails
- Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten von Emails und Stahlsubstrat
- Multimodale Verteilung von Nanopartikelmischungen in Solen
- Organische Filmbildner (Lackharze), um schnelle Konsolidierung der "Grünschicht" zu erreichen
- Betrachtung aller organischen Edukte als „Treibstoff“ für die Solution Combustion Synthese
- Organische Additive, um Verarbeitungseigenschaften des Sols zu verbessern und um zufriedenstellende Eigenschaften der "Grünschicht" (Haftung, Schleiffestigkeit, Homogenität, Rissfreiheit) zu erzeugen.

Die Auslagerung der niedriglegierten Stähle in Luftatmosphäre trägt dazu bei, dass die Stähle oxidiert werden. Dadurch bilden sich verschiedene oxydische Phasen, und zwar Eisenoxide. Die thermodynamischen Grenzen von diversen Eisenoxiden für Eisen in Sauerstoff sind in Abbildung 4 dargestellt. Während die Alfa-Phase, die eine hohe Dichte ($11.5-15.2 \text{ g cm}^{-3}$) aufweist, das Substrat vor weiterer Oxidation schützt, ist das sog. Wüstit (Fe_{1-x}O) als undichtes Korrosionsprodukt bekannt. Wüstit bildet sich ab 540°C unter normalem Atmosphärendruck und kann durch ein schnelles Wachstum die Schutzschicht beschädigen. Daher sollte dessen Bildung unterdrückt oder durch eine schnelle Schichtkonsolidierung vermieden werden. Zusätzlich lässt sich die Korrosion auch durch eine Reaktion mit Wasserdampf beseitigen. Bei niedrigen Temperaturen kann dies mit organischen und anorganischen Inhibitoren erreicht werden, bei einer Erwärmung zum Austenitisieren sollte jedoch

schnellstmöglich eine Barrierewirkung der Schicht erzielt werden. Für jedes Niveau des O_2 -Partialdrucks, das in industriellem Maßstab beim Presshärten erreicht werden kann, entsprechen die Oxide dem thermodynamisch stabilen Zustand des Eisens. Für eine effiziente Barrierewirkung muss die vorhandene Porosität, die nach dem Abbrand von organischen Additiven besteht, minimal gehalten werden. Dafür soll einerseits eine viskose, schichtheilende Phase eingesetzt werden, die aber andererseits keine Oxide beinhalten soll, die langfristig eine Dampfphase bilden. Letztere können die Schicht sowie die vorhandene Struktur während der Austenitisierung zerstören. Als Beispiel für solche Oxide können MoO_3 und SnO_2 genannt werden.

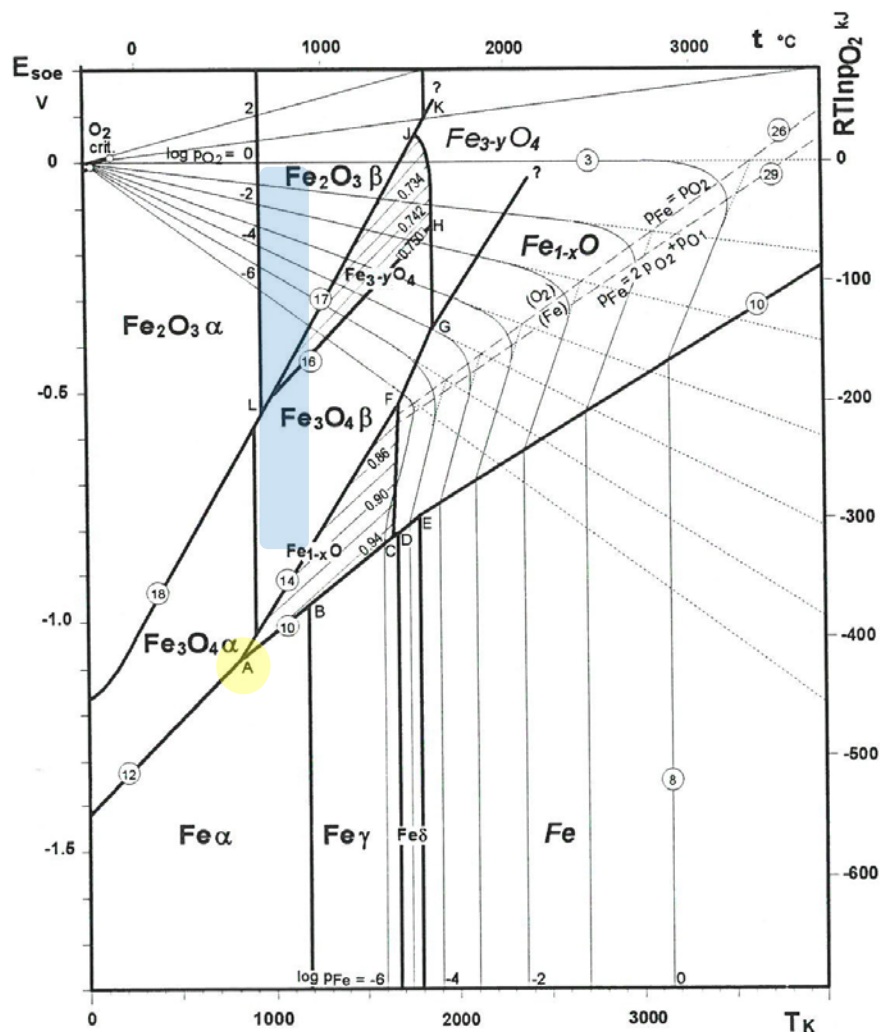


Abbildung 4: Pourbaix Diagram für das System Fe- O_2 bei Temperaturen zwischen -273°C und 3727°C . (27) Die Temperatur des Beginns der Wüstitbildung (ca. 540°C) ist mit dem Punkt A gekennzeichnet. Bei der Bildung von Wüstit wird eine poröse Oxidschicht gebildet, die dem Stahlsubstrat keinen Oxidationsschutz bietet. Daher muss die Wüstitbildung vermieden werden. Typische Austenitisierungsbedingungen sind durch das blaue Feld gekennzeichnet.

Aus der Emailiertechnik ist bekannt, dass eine Zunderbildung und die Konsolidierung des Emails simultan stattfinden. Wie in Abbildung 5 gezeigt wurde, nimmt die Viskosität η des Emails (grüne Kurve) ab, indem die Temperatur erhöht wird (rote Kurve). Nach der Erweichung des Emails und der Bildung eines viskosen Eutektikums werden die offenen Poren in der Schicht geschlossen und die Zunderbildung nimmt ab, bis sie bei $\eta \sim 10^4$ Pa*s schließlich stoppt (braune Kurve). Deswegen ist es sehr wichtig, die Konsolidierung von einer dünnen Schicht sehr schnell durchzuführen, um die Zunderbildung kontrollieren zu können.

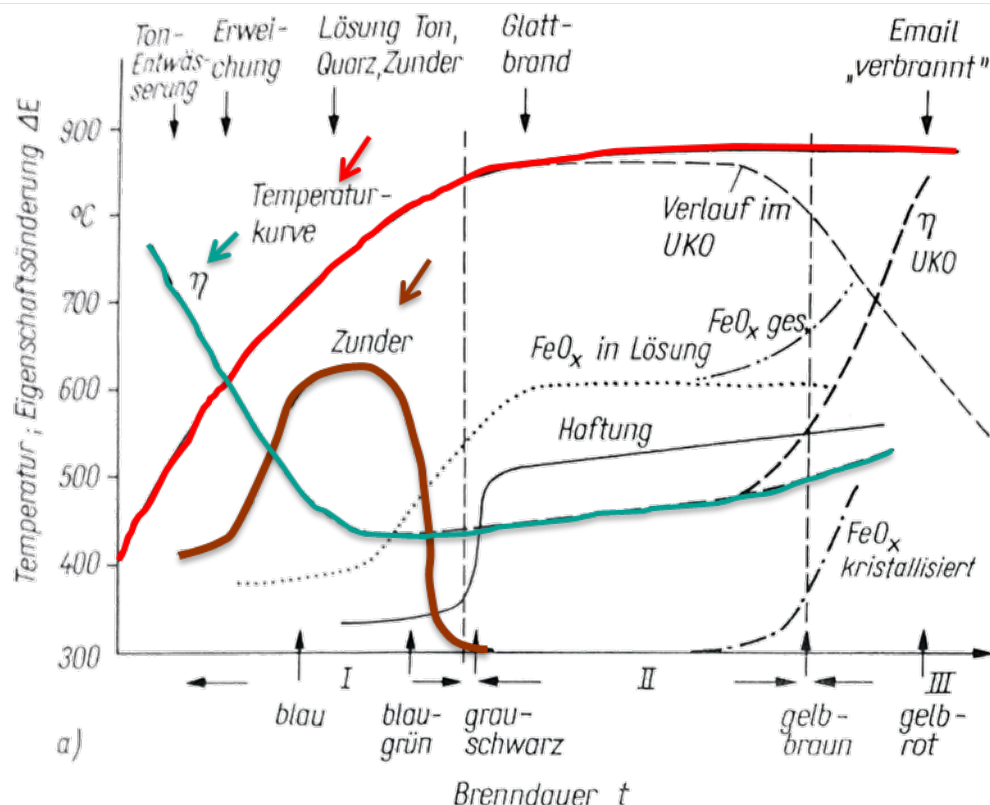


Abbildung 5: Vorgänge beim Einbrennen von 2C1F-Email (stark schematisiert; willkürlicher Maßstab) (28)

Durch die Erweichung der glas-keramischen Schicht wie bei Email, werden die Sauerstoffzufuhr sowie die Zunderbildung unterbrochen. Dennoch ist bei allen Substraten (niedrig und hochlegierter Stahl, Aluminium, Titan) eine gewisse Zunderbildung ein erwünschtes Phänomen. Dieses Paradoxon erklärt sich durch die Haftungsmechanismen, die die Schicht mit dem Metall verbinden. Während einer Korrosion des Substrates erhöhen sich die Rauigkeit der Metalloberfläche und die Interdiffusion zwischen Metall und Beschichtung, was zu mechanischer und kovalenter Bindung führt. Das bedeutet, dass je höher der Legierungsmittelanteil des

Stahls und je dicker eine Email ist, desto länger sollte die Brenntemperatur und -dauer gewählt werden.

Die Korrosionskinetik von niedrig- und hochlegierten Stählen wird in Abbildung 6A veranschaulicht. Es wird deutlich, dass die Massenzunahme durch Oxidation des Eisens mit steigender Dicke des Emails abnimmt. Außerdem verstärkt die Legierung des Eisens den Korrosionsschutz zusätzlich. Eine passende Glasphase in der Schicht verbessert die Korrosionsbeständigkeit in ähnlicher Weise (s. Abbildung 6B). Daher ist es zu erwarten, dass die Modifizierung der chemischen Zusammensetzungen des Stahls (durch Oberflächenlegierung) und der Schicht, die Bildung und die Diffusion von Eisenoxiden kontrollierbar macht.

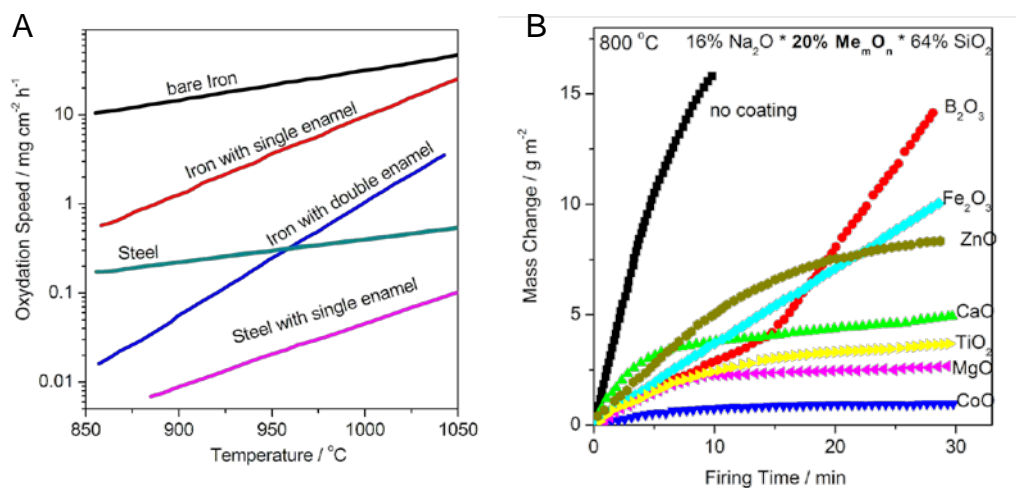


Abbildung 6: Oxidationsverhalten von Stahl mit verschiedenen Emails. Die Kurve für das unbeschichtete Material ist immer als Referenz hinzugefügt. (A) Oxidationsgeschwindigkeit für einzel- und doppelt-beschichtetes Eisen sowie für einzelbeschichteten Stahl zwischen 850°C und 1050°C . (B) Massenzunahme als Funktion von der Brenndauer für Glasbeschichteten Stahl bei 800°C , wobei die chemische Zusammensetzung des Glases variiert wird.

Flexible Gläser sind mit Schichtdicken ab $30\mu\text{m}$ kommerziell erhältlich. Bei Gläsern für sog. flexible Elektronik reichen die Schichtdicken auch bis $50\mu\text{m}$. (29) Die Schichtdicken von Emaillierungen für Haushaltsgeräte betragen ca. $50\text{-}200\mu\text{m}$ und sind somit vergleichsweise dick. Dennoch besitzen alle diese Glaskörper eine gewisse Flexibilität. Für die geringen Biegeradien, wie sie bei den Automobilkomponenten auftreten, sind diese Schichtdicken jedoch inakzeptabel, da sie sich nicht schadensfrei umformen lassen. Nach den bisherigen Einschätzungen sollte eine Schicht dünner als $10\mu\text{m}$ sein, um die notwendige Flexibilität unterhalb T_g erreichen zu können. Überdies hinaus sollte eine glas-keramische Schicht als viskos

betrachtet werden, solange sich das Eutektikum mit der niedrigsten T_g in einem viskosen Zustand befindet. Wegen der inhomogenen Verfestigung des Glases beim thermischen Schock, wird die flüssige Phase immer zwischen festen Keimen vorhanden sein. Ein anderer Effekt, der bei der Architektur der Beschichtung Anwendung findet, ist der sog. „shear-thinning“-Effekt. Er äußert sich in der Verminderung der Viskosität des Eutektikums bei einer mechanischen Belastung. (30) Auf dieser Tatsache basierend soll eine sehr dünne Email (Nanoemail) mit angepasster chemischer Zusammensetzung der Eutektika eine ausreichende Umformbarkeit und Flexibilität erreichen.

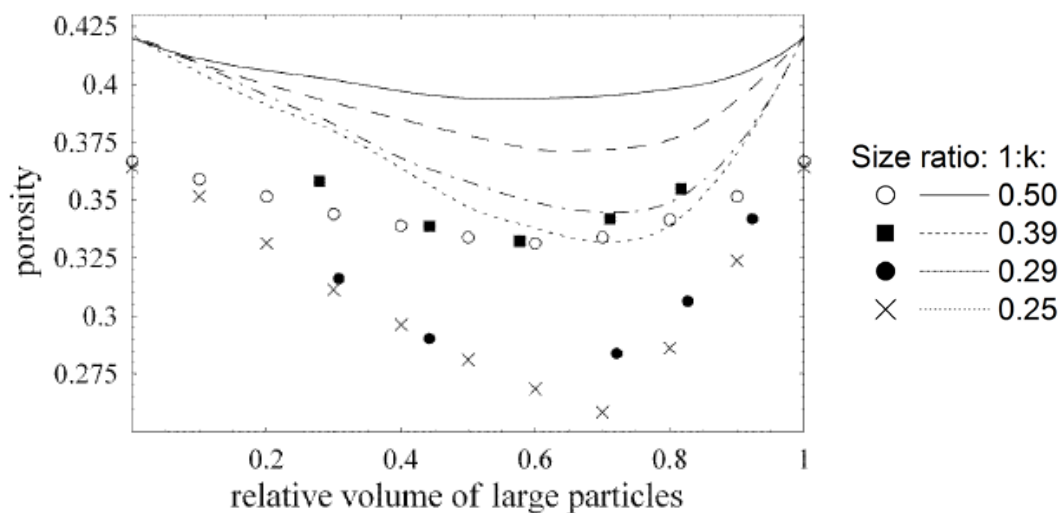


Abbildung 7: Porosität über relatives Volumen von größeren Partikeln. Die Kurven zeigen eine theoretische Berechnung und die Punkte entsprechen experimentellen Daten (Sohn und Moreland, 1968). Das Größenverhältnis der Partikel ist in der Legende angegeben. (31)

Für niedrigschmelzende Eutektika werden am häufigsten die Systeme auf Basis von Alkali-Boraten ($R_2O \cdot B_2O_3$) und Alkali-Phosphaten ($R_2O \cdot P_2O_5$) eingesetzt. Die beiden Systeme weisen eine Glasübergangstemperatur von $T_g < 540^\circ C$ und eine hohe Leitfähigkeit auf. Ersteres soll für die frühzeitige Bildung der viskosen Phase sorgen, während letzteres für die gute Schweißbarkeit des pressgehärteten Stahlbauteils garantieren soll. Weitere Komponenten der Schutzschicht sollen für die Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten sowie der Diffusionsgeschwindigkeit der Sauerstoff- und Eisen-Ionen dienen. Zudem kann die Schichtdicke durch die Verwendung von hochschmelzenden oxydischen Nanopartikeln (auf der Basis von SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) deutlich erhöht werden, indem eine multimodale Verteilung von Partikeldurchmessern angewandt wird. (31) Die demensprechenden Grundlagen sind

ausreichend erforscht, wie ein Beispiel in Abbildung 7 zeigt. Dort findet man das optimale Volumenverhältnis bei einer bimodalen Verteilung der Partikel. Das soll für die Minderung der Porosität der Schicht sorgen. Außerdem führt der maximale Unterschied zwischen großen und kleinen Partikeln zur minimalen Porosität.

In der Lackiertechnik können die vier Hauptbestandteile von Lacken in 1. Pigmente und Füllstoffe; 2. Lösemittel; 3. Hilfsstoffe und 4. Filmbildner bzw. Lackharze unterteilt werden. (32) In der hier formulierten Beschichtung gehören anorganische Salze und Nanopartikel zur ersten Gruppe, das Wasser zur zweiten und die organischen Stoffe zur dritten und vierten. Obwohl die anorganischen Füllstoffe für die Effizienz dieser Hochtemperaturbeschichtung die entscheidende Rolle spielen, sind organische Stoffe für temporäre Eigenschaften der Schicht zuständig. Die letzteren werden für den temporären Korrosionsschutz, für die Haftung / Flexibilität / Schleiffestigkeit der temporären Hybridschicht sowie für die Initiierung und Förderung der Solution Combustion Synthese benötigt. (26)

3.2. Beschichtungssystem (Ansatz B): Mit einem Gradienten von Eigenschaften

Nach ersten experimentellen Ergebnissen war es ersichtlich, dass ein einschichtiges System aus unstrukturierten anorganischen Beschichtungsstoffen mehrere Herausforderungen zu bewältigen hat. Zu diesen Herausforderungen gehören (a) problematische Abscheidung einer Schichtdicke über 5µm; (b) Überfluss von viskosen Eutektika auf der Oberfläche der Schicht; (c) Kristallisation der zunderhaltigen Gläser aus viskosen Eutektika auf der Oberfläche der Schicht. Als Konsequenzen zeigten die Schichten starke Rissbildung schon während der Austenitisierung oder mangelnde Haftung nach dem Presshärten. Infolgedessen wurde entschieden, ein System mit einem Gradienten von Eigenschaften aufzubauen, bei dem zusätzliche Eigenschaften verwendet wurden:

- Struktur eines modernen Email-Systems: Zwei Grünsichten und ein Brenngang (2 coatings + 1 firing, 2C1F)
- Optimierte Viskosität der geschmolzenen Gläser
- Optimierte Oberflächenspannung der viskosen Gläser

Eine mehrschichtige Architektur des Schutzsystems, wie bei 2C1F-Email, soll es erlauben, die verschiedenen Funktionen auf die Schichten zu verteilen. Zu den Funktionen gehören: (a) Legierung des Substrats; (b) Sicherung der Haftung auf dem Substrat; (c) Oxidationsschutz des Substrats; (d) Auflösung des bestehenden Zunders; (e) Absorption der überflüssigen Schmelzphase; (f) Vermeidung von Anhaftung an einem Halter oder Rollen im Ofen. Für dieses System wird der Begriff „Multilayer Ceramic-System“ (MLCC) eingeführt.

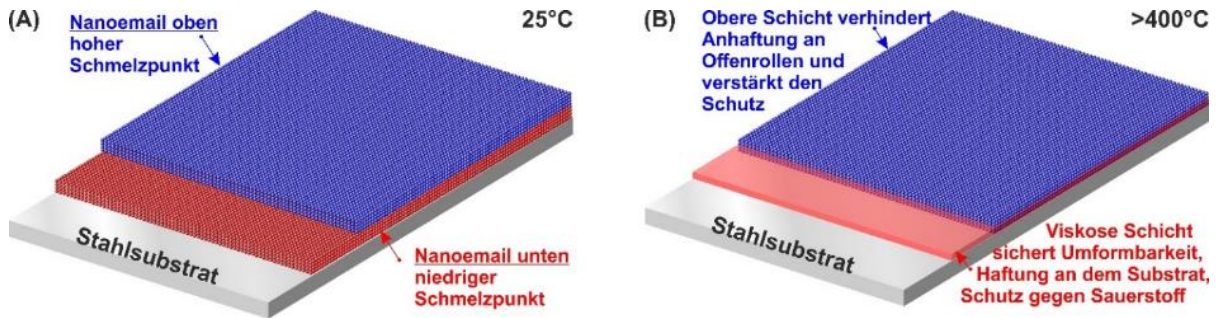


Abbildung 8: Prinzip des „multilayer ceramic coating“-Schutzsystems (MLCC). Es besteht aus zwei Schichten (Nanoemails). (A) Ausgangszustand nach der Beschichtung; (B) Zustand nach der Erwärmung der beschichteten Stahlplatte (850-950 °C), bevor die Umformung zum Stahlbauteil erfolgt.

In Abbildung 8 wurde das Funktionsprinzip des MLCC-Schutzsystems dargestellt. Es besteht aus zwei keramischen Schichten. Da deren chemische Zusammensetzungen sehr ähnlich zu Email sind und die Nanopartikel die prinzipiellen Bausteine darstellen, können die Schichten auch als Nanoemail bezeichnet werden. Wesentlich ist nun, dass das auf dem Substrat aufliegende Nanoemail bereits bei moderaten Temperaturen in eine Schmelzphase übergeht, was den Stahl vor Sauerstoffzufuhr schützt und Zunder in der Schmelze auflöst sowie für die Flexibilität bei der Presshärteumformung (500-700 °C) sorgt. Die äußere Schicht spielt hingegen die Rolle einer Antihalt-Schicht, welche die innere Schmelzphase abdeckt und Anhaftungen an der Anlage vermeidet (Abbildung 8B). Im Vergleich zu kommerziellen Systemen, die in Tabelle 1 aufgelistet sind, soll das MLCC-Schutzsystem neben den Hybridbeschichtungen positioniert werden.

Durch die optimierte Viskosität und Menge der viskosen Phase bei der Austenitisierungstemperatur, können die vorhandenen Eisenverbindungen (Zunder) aufgelöst und dadurch die Porosität reduziert werden. Infolgedessen sollen lange Diffusionswege für den gelösten Sauerstoff bestehen. Zum Beispiel wurde als untere Grenze $\eta \sim 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ festgelegt. Außerdem wurde die Oberflächenspannung der

viskosen Phase betrachtet. Dadurch wird die Benetzung des Nanoemails auf dem Stahlsubstrat kontrolliert. In diesem Vorhaben wurden z.B. für das verwendete Standardsubstrat (22MnB5-Stahl) Werte zwischen $150\text{-}300 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (540°C) ausgewählt.

4. Experimentelles

Zur Optimierung des „Proof of Concept“ wurde das allgemeine Schema der Probenvorbereitung verfolgt, wie es in Abbildung 9 dargestellt ist.

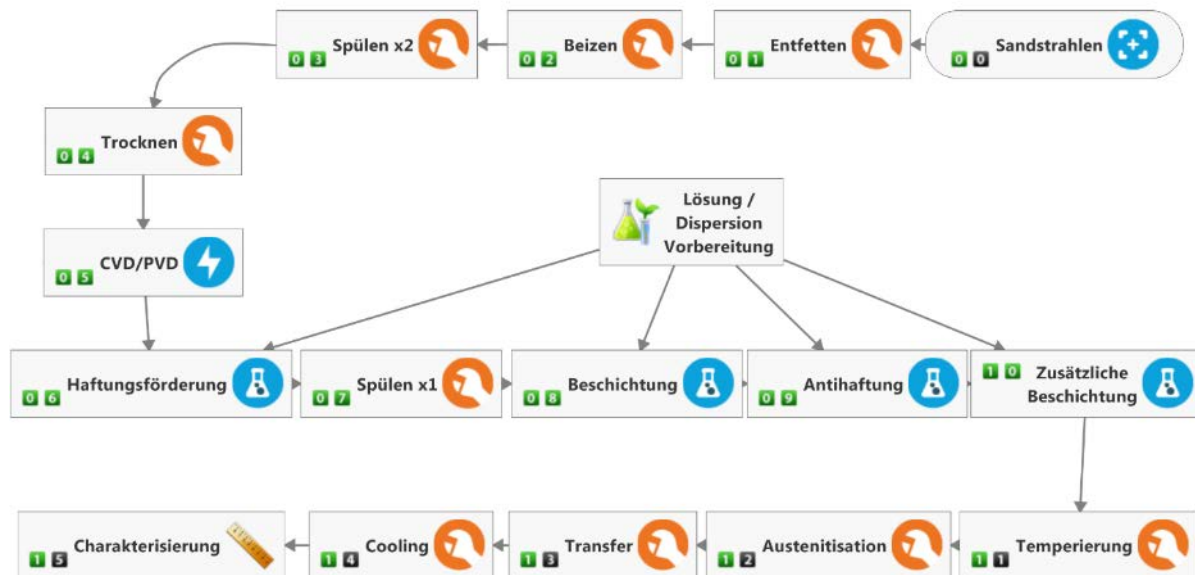


Abbildung 9: Allgemeine Übersicht über die möglichen Prozessschritte (0-15) bei der Probenerstellung von der Probenvorbereitung bis zur Charakterisierung

Die dort aufgelisteten 15 Schritte lassen sich in drei Bereiche/Kapitel unterteilen: 4.1. Substrateigenschaften und Substratvorbehandlung (Schritte 0-6), 4.2. Dispersionsherstellung und Schichtapplikation (Schritte 7-14) sowie 4.3. Angewandte Charakterisierungsmethoden (Schritt 15).

4.1. Substrateigenschaften und Substratvorbehandlung

Der niedriglegierte Stahl 22MnB5 wurde als Substratmaterial für die in diesem Vorhaben verwendeten Untersuchungen ausgewählt, da er der zurzeit am häufigsten eingesetzten Güte in der automobilen Warmblechumformung entspricht. Als Referenzmaterial wurde BTR 165 + AlSi der Firma Benteler verwendet, ein 22MnB5 Stahl mit einer AlSi-Beschichtung (Al ca. 84 Gew.-%, Si ca. 16 Gew.-%), das äquivalent zum Produkt Usibor1500[®] des Marktführers ArcelorMittal ist. Alle verwendeten Chemikalien waren p.A.-Grade, falls nicht anders angegeben.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung des Stahls 22MnB5, Angaben in Gew.-%

22MnB5	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	Cr	B
Max. wt%	0.22	1.15	0.26	0.01	0.001	0.037	0.037	0.138	0.0027

Die chemische Zusammensetzung der verwendeten 22MnB5-Stahlbleche wurde mittels Funkenspektralanalyse analysiert und ist in Tabelle 3 angegeben. Die physikalischen Eigenschaften bei Raumtemperatur sind in Tabelle 4 und die für thermomechanische Berechnung verwendeten Daten in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften des Stahls 22MnB5 bei Raumtemperatur (33)

ρ , density [kg/m ³]	7830.
C_p , heat capacity [J/kgK]	650.
k , thermal conductivity [W/mK]	32.
α , linear expansion, [1/C]	1.3e-05
E , Young's modulus, [GPa]	100.
ν , Poisson's ratio	0.30

Tabelle 5: Thermomechanische Eigenschaften des Stahls 22MnB5 bei verschiedenen Temperaturen (33)

Temp [C]	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
E [MPa]	212	207	199	193	166	158	150	142	134	126	118
ν	0.284	0.286	0.289	0.293	0.298	0.303	0.310	0.317	0.325	0.334	0.343
p	4.28	4.21	4.10	3.97	3.83	3.69	3.53	3.37	3.21	3.04	2.87
c	6.2e9	8.4e5	1.5e4	1.4e3	258.	78.4	35.4	23.3	22.2	30.3	55.2
k [W/mC]	30.7	31.1	30.0	27.5	21.7		23.6		25.6		27.6
C_p [J/kg]	444.	487.	520.	544.	561.	573.	581.	586.	590.	596.	603.

Verunreinigungen wie Schmutz, alte Korrosionsprodukte sowie Fettrückstände wurden von geschnittenen Stahlproben durch Sandstrahlen (Partikelgröße ~70-110 μ m) entfernt. Nach der groben Oberflächenvorbehandlung wurden die Proben in Ethanol in einem Ultraschalbad (Leistung 100W) für 3 min entfettet, um schwach adsorbierte Partikel sowie Fettrückstände zu entfernen. Anschließend erfolgte eine Spülung mit Ethanol, das Beizen in Nital 2% (10 Sekunden in 2 Vol.-% HNO₃ in Ethanol-Lösung) und sofort danach eine Spülung mit Ethanol. Die anschließende Trocknung erfolgte mit einem Heißluftfön (bis 100°C). Während der Vorbereitung kann Kontakt mit den säurehaltigen wässrigen Lösungen (pH < 7) einen schnellen Korrosionsangriff verursachen, indem lokal orangefarbene Flecken erscheinen. Sofort nach der Probenvorbehandlung erfolgte die Oberflächenaktivierung, damit ein Haftgrund für die Schichtapplikation geschaffen wird. Als Haftungsvermittler wurden

die flammenpyrolitische Silikatbeschichtung Pyrosil[®] (Combustion Chemical Vapor Deposition, CCVD) und gespritzte wässrige Lösungen von Haftvermittlerkomponenten ausprobiert.

4.2. Dispersionsherstellung und Schichtapplikation

Im Folgenden sind die allgemeinen Herstellungsprozesse der Dispersionen sowie die Schritte zur Herstellung der Schutzschichten beschrieben. Die Ausgangskomponenten der Dispersionen und Haftvermittlerlösungen sind im Anhang in Tabelle A 1 angegeben. Die entsprechenden Erklärungen der Abkürzungen der verwendeten Chemikalien sind Tabelle A 2 zu entnehmen. In Tabelle A 3 sind gemessene und berechnete Eigenschaften der verwendeten Beschichtungskomponenten dargestellt. Die chemischen Zusammensetzungen der Beschichtungskomponenten nach der thermischen Behandlung (> 900°C) sowie weitere Eigenschaften der glas-keramischen Körper sind in Tabelle A 4 aufgelistet.

Bei der Herstellung der Beschichtungskomponenten sowie der Haftvermittlerlösungen wurden erst klare Salzlösungen vorbereitet und danach mit kommerziell zugänglichen Dispersionen anorganischer Nanopartikel zusammengemischt. In Abbildung 10 sind exemplarisch einige zusammengemischte Lösungen dargestellt. Während der Mischung wurden die Lösungen mit einer magnetischen Rührplatte mit Rührgeschwindigkeiten von ca. 100-800 rpm gerührt, lediglich bei Dispersionen mit Al-Partikeln wurde die Rührgeschwindigkeit aus Sicherheitsgründen auf maximal 200 rpm begrenzt. Das intensive Rühren von Nanopartikeln vor der homogenen Verteilung von gelösten Edukten ist eine Voraussetzung für eine gewisse Stabilität der vorbereiteten Beschichtungskomponenten. Die Dispersionen von Nanopartikeln sind thermodynamisch nicht stabil. Kinetische Stabilität kann zum Beispiel durch die Rührung oder die Modifizierung von Oberflächeneigenschaften der Nanopartikel erfolgen. In unserem Fall findet die Adsorption von ionischen Spezies und kurzen organischen Molekülen (wie Urea und MBTAH) auf den Nanopartikeln statt. Um die vollständige Auflösung der Edukte zu erreichen sowie ein kontrollierbares Wachstum der Nanopartikelhüllen zu gewährleisten, wurden Temperaturen bis zu 60°C verwendet. Die Mengen an Edukten, die in Tabelle A 1 aufgelistet sind, sind für die

Herstellung eines Volumens von ca. 100 ml der Beschichtungskomponenten ausgelegt.

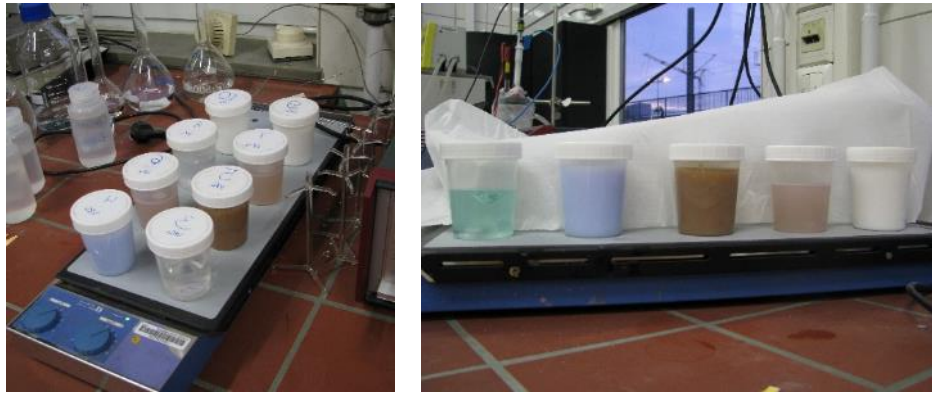


Abbildung 10: Beispiele für die verwendeten Beschichtungskomponenten. Bei der Herstellung wurden klare Salzlösungen vorbereitet und anschließend mit kommerziell-zugänglichen Dispersionen anorganischer Nanopartikel zusammengemischt

Die Applikation der Beschichtungskomponenten erfolgte je nach Probengröße durch Tauchbeschichtung, Spritzen (Air-Brush) und bepinseln. Die applizierten Schichtdicken variieren von 0,5 bis 15 μ m, abhängig von der Dispersionsviskosität (1-20 cP). Die Tauchbeschichtung wurde am häufigsten verwendet, da durch sie eine einfache Kontrolle der Schichtdicke sowie eine gute Homogenität der Beschichtung im Labormaßstab ermöglicht wird (s. Abbildung 11). Zur Beschichtung wurde der Dip-Coater der Firma KSV Layer Builder Biolin Scientific AB verwendet. Nach dem Auftragen der ersten Schicht wurde die Probe sofort mit heißer Luft (bis 350°C) bis zu 1 min getrocknet, bevor die Applikation der nächsten Schicht erfolgte. Der Trocknungsgrad der dünnen Schichten wurde dabei visuell überprüft. Durch die Trocknung wird eine erste Schichtkonsolidierung erreicht, um eine gewisse Haftfestigkeit und Abrasionsbeständigkeit zu gewährleisten.

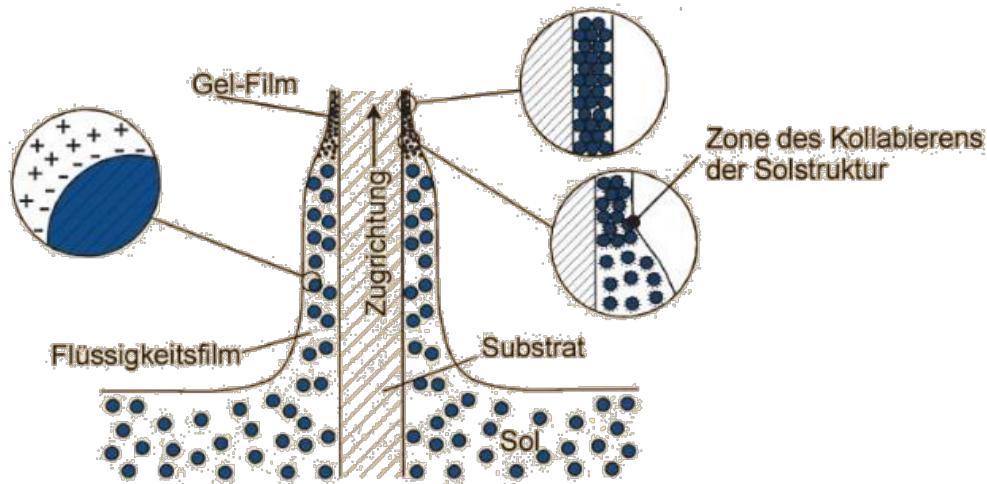


Abbildung 11: Schema für Sol-Gel Verfahren mittels Tauchlackierung (12).

Nach der Trocknung mit dem Heißluftfön (s. Abbildung 12A) wurden die Proben mit der sog. „Grünschicht“ entweder bei Luftatmosphäre gelagert oder in einem Trockenschrank ($T = 90\text{-}200\text{ °C}$) für eine bestimmte Dauer vor der Austenitisierung behandelt, oder direkt in einem vorgeheizten Muffelofen ($T = 900\text{-}950\text{ °C}$) austenitisiert. Bei der Lagerung in Luftatmosphäre ist es wichtig, einen direkten Kontakt mit Sonnenstrahlen wegen des schädlichen Korrosionseffekts zu vermeiden. UV-Strahlung ist schädlich, weil das Stahlsubstrat sehr korrosionsempfindlich ist. Durch die UV-Strahlen werden voraussichtlich Reaktionen mit Sauerstoff und Wasserdampf aktiviert, sodass kein Inhibitor in der dünnen Beschichtung eine Zunderbildung vermeiden kann.

Die Austenitisierung von kleinen Laborproben ($35 \times 15 \times 1,5\text{ mm}$) erfolgte in einem vorgeheizten Kammerofen Carbolite CMP 1100 bei $T = 900\text{-}950\text{ °C}$ entweder unter Stickstoffatmosphäre (Gasstrom von 10 bis 80 l/h) oder unter synthetischer Luftatmosphäre (V:V = 80:20, Stickstoff:Sauerstoff, Gasstrom von 10 bis 20 l/h). Dabei wurden unterschiedliche Gasströme des Inertgases ausprobiert, um den Partialdruck des Sauerstoffs zu variieren. Die Dauer der Austenitisierung wurde zwischen zwei und zehn Minuten variiert, wurde jedoch für die meisten Proben auf drei Minuten beschränkt. Mittels einer Abschreckstation wurden industrieähnliche PH-Prozess-Bedingungen erreicht. Die Abschreckplatten konnten mit Wasser gekühlt werden und hatten der Probengeometrie entsprechende Aussparungen, um eine effiziente Abkühlung der austenitisierten Proben zu gewährleisten.

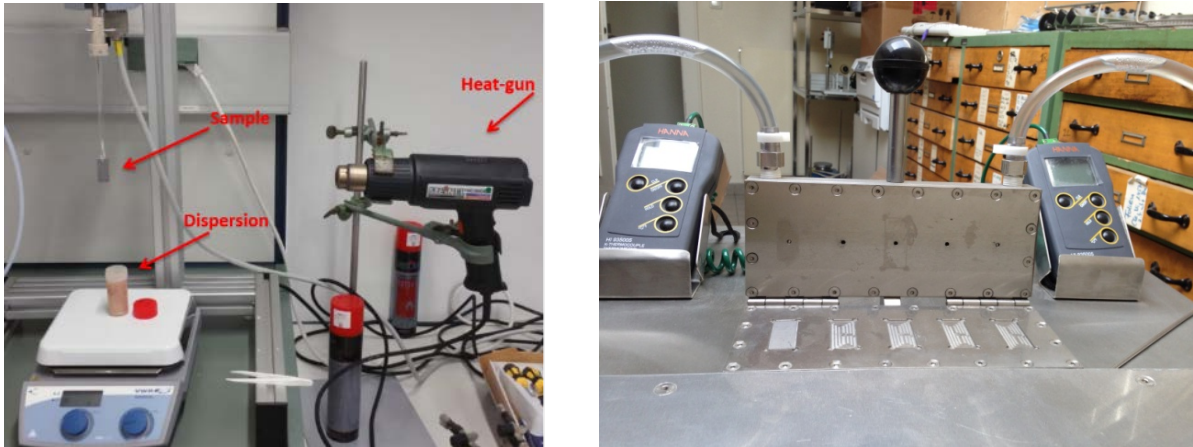


Abbildung 12: A) Realisierung des Sol-Gel Verfahrens im Labor bzw. in der Werkstatt. Industrie-relevante Beschichtungsparameter und -bedingungen wurden bestmöglich eingehalten. B) Abschreckstation für Laborproben nach der Austenitisierung.

4.3. Angewandte Charakterisierungsmethoden

Sowohl die Beschichtungsdispersionen, als auch daraus getrocknete Proben sowie beschichtete Stahlproben wurden charakterisiert. Dafür wurden folgende Methoden verwendet: Rheometrie, um rheologische Eigenschaften (einschl. dynamische Viskosität) zu messen, dynamische Lichtstreuung zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, XRD zur Bestimmung der Kristallstruktur, TG/DTA zur Validierung der Oxidationsbeständigkeit sowie metallographische Untersuchungen wie REM/EDX, ESMA und Konfokalmikroskopie. Zur Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit wurden elektrochemische Methoden (Ecorr, LP, EIS) angewandt.

Rheometrie

Zur Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften wurde das Anton Paar Rheometer MCR 102 mit Scherraten von 0,1 bis 1000 s⁻¹ eingesetzt. Dabei wurden jeweils die Aufwärts- und die Abwärtskurve für ausgewählte Dispersionen aufgenommen. Bei Bedarf wurde dieser Vorgang wiederholt, um die Rheopexie der Dispersionen zu charakterisieren. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Größenverteilung der Nanopartikel in den Dispersionen wurde durch dynamische Lichtstreuung mit einem Malvern Zetasizer Nano ZS bei Raumtemperatur bestimmt. Die Dateianalyse erfolgte anschließend durch die Software Malvern Zetasizer v. 7.02. Die Dispersionen wurden typischerweise 1.000x verdünnt; es wurden jedoch auch Verdünnungen im Bereich von 100x-10.000x ausprobiert.

Röntgenographische Untersuchungen (XRD)

Mit Hilfe der Röntgenbeugung wurde die Evolution von kristallinen Phasen in situ bestimmt, die zwischen Raumtemperatur und 900°C kristallisieren. Für die Analyse der beschichteten Bleche im „grünen“ bzw. pressgehärtetem Zustand wurde das Diffraktometer D8 Advance mit DAVINCI design der Firma Bruker eingesetzt. Für die Messung wurde eine CuK α -Strahlungsquelle (1,5406 Å) eingesetzt und die Schrittweite betrug 0,01° im Messbereich von 10° bis 90° (2 θ). Die Proben wurden vor der Messung bei den verschiedenen untersuchten Temperaturen für 2 Stunden bei Maximaltemperatur unter Schutzgas (N₂, 2 l/min) ausgelagert. Es kann davon ausgegangen werden, dass alle Abspaltungs-, Kristallisations- und Umwandlungsprozesse nach der Auslagerungszeit abgeschlossen sind. Die Software Match 3 mit der dazugehörigen Datenbank der Firma Crystal Impact Inc. wurde zur Dateianalyse verwendet.

Thermogravimetrie / Differenz-Thermoanalyse (TG / DTA)

Das Thermoanalyse-System NETZSCH Jupiter F3 wurde zur Aufnahme von exo- und endothermen Phasenreaktionen sowie der Massenänderungen genutzt, die bei den verschiedenen Temperaturen auftreten. Damit alle Reaktionen, die während der Temperaturbehandlung ablaufen, abgebildet werden konnten, wurden die Gelkörper nach der Trocknung bei 90°C keiner nachfolgenden Wärmebehandlung unterzogen. Für die Messungen wurden 25 mg bis 100 mg Pulver aus den getrockneten Gelkörpern in einen Al₂O₃-Tiegel gefüllt. Die Proben wurden unter Stickstoff-Atmosphäre mit einer Aufheizrate von 3 K/min von Raumtemperatur bis 1000°C ohne Haltestufen erwärmt und danach mit einer Abkühlrate von 10 K/min bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM+EDX)

Die Schichtmorphologie wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Dazu wurden die zu untersuchenden Proben, meist nach dem Beschichten und Trocknen bzw. Konsolidieren, zunächst mit Ethanol gesäubert und mit einem Heißluftfön getrocknet. Anschließend wurde die Oberfläche in der Draufsicht im REM betrachtet. Mittels EDX wurden die auf der Oberfläche vorhandenen Oxide hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung analysiert. Dabei wurden sowohl Punktanalysen, als auch Linescans und Elementmappings aufgenommen.

Weiterhin wurden Querschliffe untersucht. Diese wurden in leitender Einbettmasse eingebettet und mit Kohlenstoff (20 nm) bedampft, um auch die an der Einbettmasse grenzenden Bereiche hochauflösend darstellen zu können. Bei diesen Untersuchungen wurden besonders die Delamination und Risse in den Schichten, aber auch die Porosität betrachtet. Auch hier wurden wieder EDX Punkt- und Linienanalysen angewandt, um die chemische Zusammensetzung der Oxide zu bestimmen. Besonders die Diffusion des Eisens und die damit einhergehende Eisenoxidbildung sollten so nachvollzogen werden können. Mit dem BSE-Detektor können Strukturen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung kontrastiert dargestellt werden, womit sich eisenreichere Phasen schnell erkennen lassen.

Durchgeführt wurden die Untersuchungen an dem Mikroskop SigmaTM der Firma Zeiss. Der verwendete EDX-Detektor war der Detektor Oxford X-Max^N 50 SDD.

Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA), GDOES

Mittels Elektronenstrahlmikrosondenanalyse können Elementverteilungsbilder von Querschliffen aufgenommen werden. Auf diese Weise lassen sich der zweischichtige Aufbau des MLCC-Systems und die durch die Austenitisierung hervorgerufene Diffusion der einzelnen Elemente grafisch darstellen. ESMA-Elementverteilungsbilder sowie Linienprofile wurden mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde SX50 der Firma Camebax (Auflösung 0,5 bis 1µm) erstellt. Die Proben wurden analog zu den Querschliff-Proben für die Untersuchungen im REM vorbereitet.

Mittels Glimmentladungsspektroskopie kann ein chemisches Tiefenprofil erstellt und somit der Fortschritt der durch die Austenitisierung hervorgerufenen Diffusion gemessen werden. Dafür wurde das GDOES-Analysegerät GDA 750 Analyzer der

Firma Spectruma Analytik GmbH verwendet. Bei dem Verfahren wird ausgehend von der Oberfläche mit einer definierten Schrittweite Material von der Oberfläche bis zum Stahlsubstrat abgefunkt und die chemische Zusammensetzung bestimmt. Von besonderem Interesse sind dabei die Elemente Fe, O, Mn und Si.

Elektrochemische Methoden (Ecorr, LP, EIS)

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde eine 3-Elektroden-Konfiguration an beschichteten Stahlproben im pressgehärteten Zustand genutzt. Die Messungen des Ruhepotentials, Polarisationskurven und die elektrochemische Impedanz wurden in einer wässrigen Lösung von NaAc (1M) in einer Zelle $V_{cell} = 2\text{ml}$ durchgeführt (s. Abbildung 13). Als Potentiostat/Galvanostat wurde ein Gamry Reference 1000 mit Impedanzmodul in einem vorprogrammierten Modus genutzt, um die Messungen durchzuführen. Die folgende Reihenfolge wurde für die Untersuchungen benutzt:

1. Ruhepotentialmessung E_{korr} (900 s)
2. Impedanzspektroskopie 1 ($f = 100.000\text{-}1\text{ Hz}$, 7 Punkte pro Dekade, $E_0 = E_{korr}$, $\Delta E = 10\text{ mV}$)
3. Polarisationskurven-Aufnahme $i(E)$ (von 200 mV kathodischer als E_{korr} bis 200 mV anodischer als E_{korr} , Scanrate = 2 mV/s)
4. Impedanzspektroskopie 2 ($f = 100.000\text{-}1\text{ Hz}$, 7 Punkte pro Dekade, $E_0 = E_{korr}$, $\Delta E = 10\text{ mV}$)

Diese Ausrüstung ist nur für kurzfristige Versuche mit einer maximalen Dauer von bis zu 60 min geeignet, weil die Menge des Elektrolytes in der Zelle (weniger als 2 ml) keine Verdünnung der Korrosionsprodukte bzw. des KCl der Referenzelektrode zulässt.

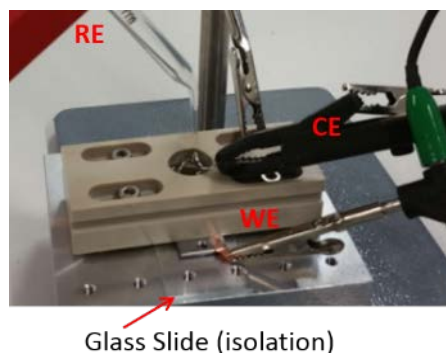


Abbildung 13: Versuchsaufbau für elektrochemische Messungen.

Lichtoptische Mikroskopie

Zur Begutachtung der Beschichtungsqualität wurden Querschliffe angefertigt. Da die Beschichtung auf Grund der schlechten Reflektion unter dem Lichtmikroskop dunkel braun bis schwarz erscheint und so nur schwer ein Unterschied zum Einbettmittel zu erkennen ist, wurden die Proben vor dem Einbetten elektrolytisch vernickelt, um einen Kontrast zwischen Beschichtung und Einbettmasse herzustellen. Da es beim Zurechtsägen der großen, umgeformten Proben zu Abplatzern der Beschichtung kommen kann, wurden diese zunächst komplett eingebettet und anschließend der zu untersuchende Teilbereich mit der Bandsäge herausgetrennt. Die so entstandene Probe wurde dann anschließend geschliffen, poliert und lichtoptisch untersucht. Hauptuntersuchungsziele waren dabei die Haftung bzw. Abplatzer an umgeformten Bereichen, die Schichtdicke sowie die Randentkohlung und das Gefüge des Substrates.

Bestimmung der Zunderkonstanten

Zur Charakterisierung der Oxidationsbeständigkeit wurde die Zunderkonstante bestimmt. Die Zunderkonstante entspricht der Steigung der quadrierten flächenbezogenen Massenzunahme über der Zeit bei einer konstanten Temperatur und Atmosphäre. Zunächst wird die gesamte der Atmosphäre ausgesetzten Oberfläche der Probe berechnet und die Masse bestimmt. Anschließend wird die Probe mit Ethanol gesäubert und an einem Platindraht an einer Waage mit Unterflurwiegeeinrichtung in den vorgeheizten Ofen gehängt. Da die Eignung der Beschichtung hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit während des Presshärteprozesses geprüft werden soll, wurden die Prüfparameter möglichst realistisch gewählt. Die Temperatur entspricht dabei den industriell üblich eingesetzten 950 °C unter normaler Atmosphäre. Die Verweil- und Prüfdauer im Ofen wurde auf 10 Minuten begrenzt, da sich die Mikrostruktur bei längerer Auslagerung derart nachteilig verändert, dass ein Bauteil im realen Prozess nicht mehr eingesetzt werden würde. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt. Die durch die Oxidation entstehende Massenzunahme wurde nun über die Zeit dokumentiert und ausgewertet. Diese Methode ermöglichte ein schnelles Prüfverfahren zur Validierung der verschiedenen Beschichtungskonzepte. Zur

Einordnung der Ergebnisse wurden Proben aus 22MnB5 + AISi-Beschichtung sowie unbeschichteter 22MnB5 als Referenz untersucht.

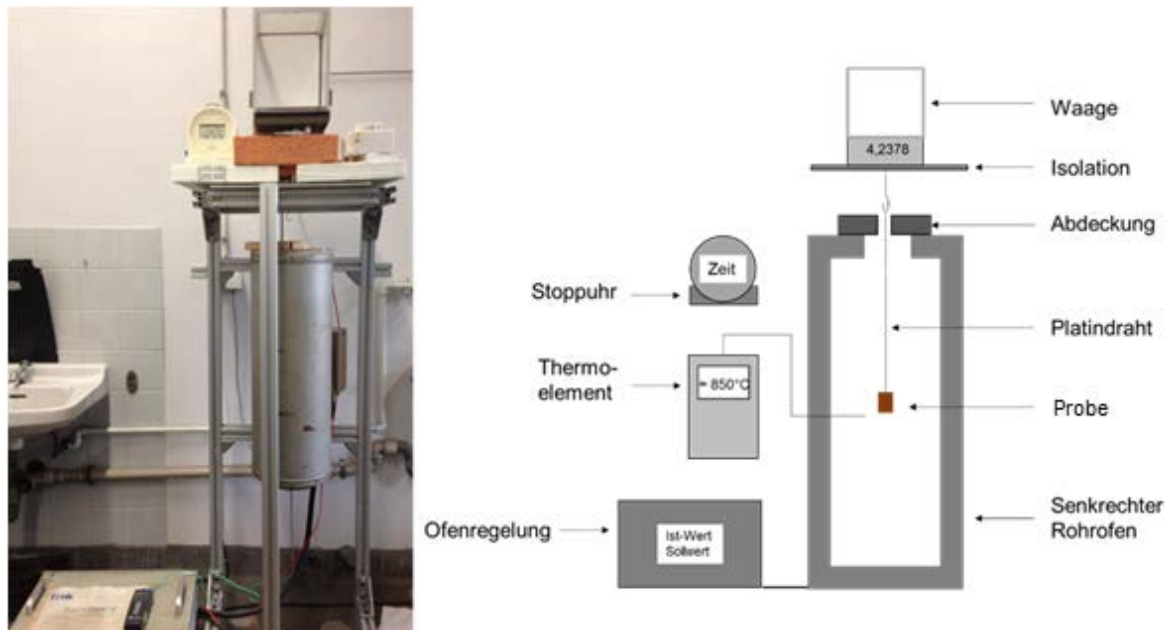


Abbildung 14: Verwendeter Versuchsaufbau zur Charakterisierung der Oxidationsbeständigkeit.

4.4. Presshärteversuche: Abschreck- und Umformverhalten

Die durch die vorangegangenen Untersuchungen am vielversprechendsten zu bewertenden Beschichtungskonzepte wurden anschließend auf ihre Umformbarkeit geprüft. Die Umformbarkeit stellt ein essentielles Kriterium für den Erfolg einer Beschichtung dar, da auf Grund der eingebrachten Spannungen Risse oder sogar Abplatzer auftreten können, die die Haftung derart verschlechtern, dass keine zufriedenstellende Lackierbarkeit respektive Korrosionsschutz mehr gegeben ist. Zur Charakterisierung der Umformbarkeit wurde das in Abbildung 15a dargestellte Werkzeug entworfen, welches sich an dem Mittelstück einer B-Säule orientiert. Die umgeformte Probengeometrie ist in Abbildung 15b schematisch dargestellt. Sowohl in dem Stempel, als auch in der Matrize sind Kühlkanäle integriert, so dass das Werkzeug mit Wasser oder flüssigem Stickstoff gekühlt werden kann. Auf Grund der im Vergleich zum industriellen Prozess sehr geringen Taktzeit und der damit verbundenen nur geringen Erwärmung der Oberfläche, wurde auf eine Kühlung während der Versuche verzichtet und das Werkzeug in den Stillstandzeiten auf ca. 20 °C runtergekühlt. Die Umformversuche wurden mit der 400 kN Presse der Firma Schenck durchgeführt. Während die Geschwindigkeit des Umformvorgangs maximal

gewählt wurde, wurde die maximale Kraft auf eine Flächenpressung von ca. 10 MPa für das umzuformende Blech angepasst.

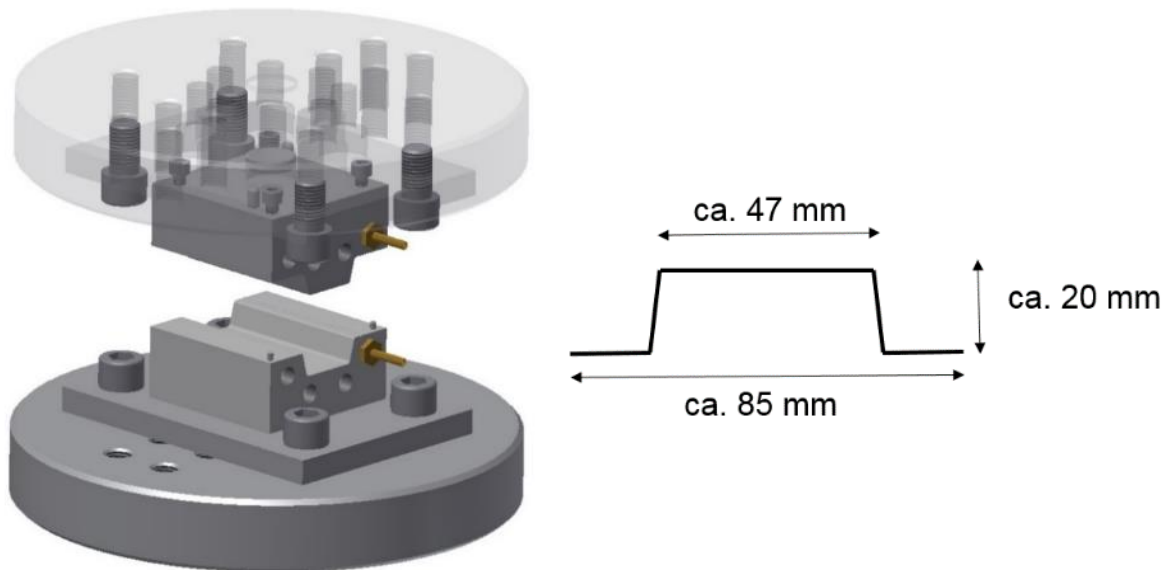


Abbildung 15: Schematische Darstellung des am IEHK entwickelten Presshärte-Werkzeuges und die erzeugte Geometrie der umgeformten Prüfkörper.

Die Bleche mit den Abmessungen $110 \times 110 \times 1,5 \text{ mm}^3$ wurden vor Ort mit dem Tauchbeschichter RDC21-K der Firma Bungard beschichtet und mit Heißluftföhen bei ca. $350 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Anschließend wurden sie in einem Muffelofen der Firma ThermConcept für drei Minuten bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ austenitisiert. Die Austenitisierung konnte dabei neben normaler Atmosphäre auch unter N_2 -Schutzgas durchgeführt werden. Nach der Austenitisierung wurden die Proben händisch entnommen und möglichst schnell in das Werkzeug überführt. Die Transferzeit bis zum Kontakt Werkzeug/Blech betrug zwischen 5 und 7 Sekunden. Die dabei auftretende Abkühlung des Bleches wurde mit der Wärmebildkamera VarioCAM HR der Firma Infratec dokumentiert, um Temperaturschwankungen der jeweiligen Versuche zu erkennen.

Die Proben wurden anschließend bewertet und die Hafffestigkeit mittels Scratch- und Tesa-Test geprüft. Basierend auf den Ergebnissen wurden die Beschichtungsarchitektur sowie die Ofenparameter für die folgenden Versuche angepasst und so lange optimiert, bis zufriedenstellende Proben reproduzierbar hergestellt werden konnten.

4.5. Geschweißte Prüfkörper: Herstellung und Untersuchung

Die Schweißbarkeit der beschichteten Proben wurde mit den in der Automobilindustrie gängigen Schweißverfahren Widerstandspunkt- und Laserstrahlschweißen geprüft. Das Widerstandspunktschweißen ist dabei der bedeutendere Prozess, da das Laserstrahlschweißen hauptsächlich nur vor dem Presshärten zur Herstellung von Tailor Welded Blanks eingesetzt wird. Da die keramischen Beschichtungen jedoch einen direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit und somit auf den Durchgangswiderstand der umgeformten Komponenten haben, wurde versucht, einen passenden Schweißbereich für den gehärteten, umgeformten Zustand zu finden. Anschließend wurden die Gefüge der Schweißpunkte untersucht und eine Mikrohärtemessung durchgeführt.

Da die Weiterverarbeitbarkeit so real wie möglich geprüft werden soll, werden die am besten zu bewertenden umgeformten Proben zu Doppelhutprofilen, wie in Abbildung 16 dargestellt, geschweißt und von den Fügestellen metallographische Schliffe entnommen. Weiterhin sollen Proben geschweißt werden, die anschließend mit in der Automobilindustrie gängigen Verfahren lackiert werden.

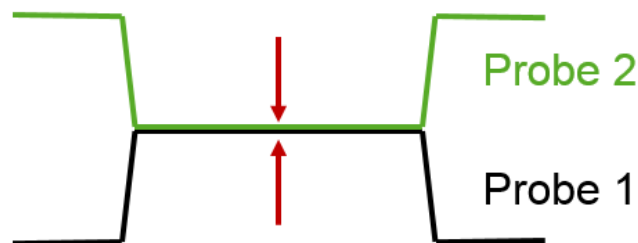


Abbildung 16: Schematische Darstellung der zu Doppelhutprofilen geschweißten Proben. Die roten Pfeile zeigen den Fügebereich.

4.6. Lackierbarkeit der umgeformten Proben

Die beschichteten und umgeformten Proben, deren Qualität als am besten bewertet wurde, wurden hinsichtlich ihrer Lackierbarkeit geprüft. Dabei wurden in der Automobilindustrie gängige Systeme aus Phosphatierung + Kathodischer Tauchlackierung (KTL) eingesetzt. Die Zink-Phosphatierung bietet einen guten vorübergehenden Nasskorrosionsschutz und dient gleichzeitig als Haftvermittler für die anschließende KTL. Zwei Proben wurden zusätzlich zur KTL noch mit Pulverlack beschichtet, um die Korrosionsbeständigkeit eines fertigen Bauteils mit einem automobiltypischen Lacksystem zu untersuchen.

Neben den umgeformten Proben wurden auch geschweißte Doppelhutprofile sowie Al-Si-beschichtete Referenzproben der KTL-Route unterzogen. Die Qualität der Beschichtung wurde anschließend begutachtet und dokumentiert.

4.7. VDA-Wechseltest: Prüfung der Nasskorrosionsbeständigkeit

Zur Charakterisierung der Nasskorrosionsbeständigkeit wurden die umgeformten, geschweißten und lackierten Prüfkörper einem VDA-Wechseltest nach VDA-233-102 unterzogen. Da durch die KTL eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit gegeben ist, wird die Beschichtung bis auf das Substrat angeritzt, um die Rostunterwanderung zu prüfen. Die Proben wurden für 10 Zyklen geprüft und der Korrosionsfortschritt sowie der Massenabtrag nach jedem Zyklus dokumentiert. Durchgeführt wurden die Versuche in der Klimakammer CC450iP der Firma Ascott, s. Abbildung 17. Eine Übersicht der untersuchten Proben ist Tabelle 6 zu entnehmen.



Abbildung 17: Ascott CC450iP Klimakammer.

Tabelle 6: Prüfmatrix zur Weiterverarbeitung der umgeformten Proben.

Probe	Schweißen	Lackieren	VDA-Wechseltest
Usibor1 Usibor2	-	x	x
258 259	-	x	x
260 264	-	x	x (anritzen)
269+270	x (Laser)	x	x
275+276	x (Widerstand)	x	x
277+278	x (Laser)	-	-

279+280			
281+282 283+284	x (Widerstand)	-	-

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Stahlsubstrat (Stahl 22MnB5): Eigenschaften und Oberflächenvorbehandlung

Der typischerweise in der Automobilindustrie eingesetzte Werkstoff für das Presshärten ist die Güte 22MnB5. Es handelt sich dabei um einen niedrig legierten Mangan-Bor-Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,22 Gew.-%. Durch die durch Bor herbeigeführte Umwandlungsverzögerung besitzt er eine kritische Abkühlgeschwindigkeit von ~ 27 K/s und erreicht so beim Presshärten ein vollständig martensitisches Gefüge. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3 angegeben. Da dieser Stahl das am häufigsten verwendete Material für pressgehärtete Bauteile darstellt, wurde es für die folgenden Untersuchungen als Substrat verwendet. Als Referenzwerkstoff dient ein 22MnB5 + AlSi-Beschichtung, wie er auch kommerziell in der Automobilindustrie Verwendung findet.

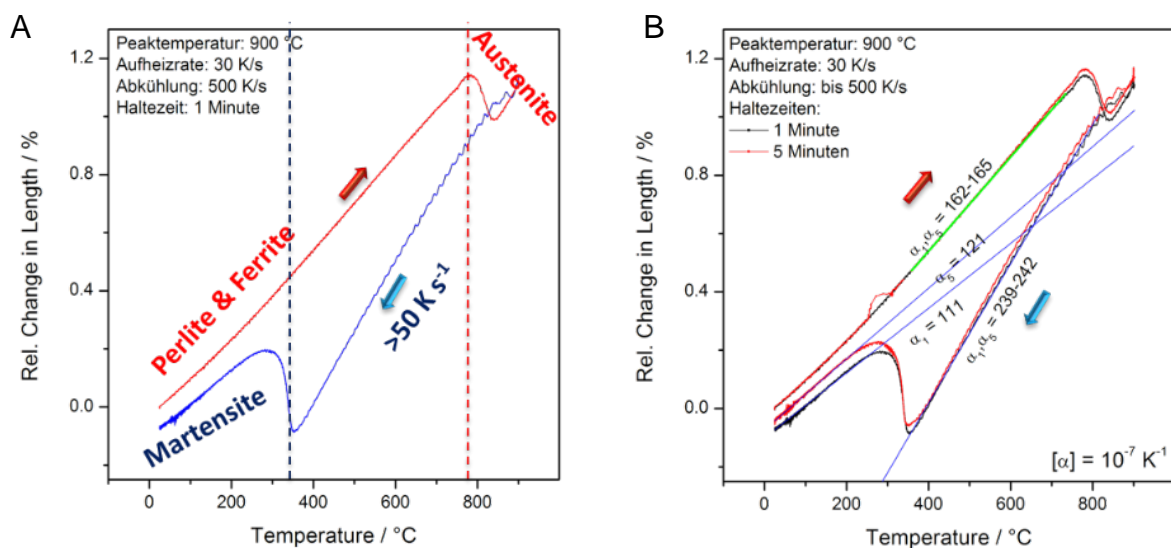


Abbildung 18: Thermische Ausdehnung des 22MnB5-Stahls (A) bei der Phasenumwandlung und (B) Darstellung mit ermittelten Ausdehnungskoeffizienten (Expansionskontraktionskurven für 22MnB5-Stahl, nach unterschiedlich langer Austenitisierung bei 900°C). Die Probenerwärmung erfolgte induktiv.

Im Ausgangszustand weist ein 22MnB5-Stahlblech ein ferritisch-perlitisches Gefüge auf. Bei Überschreiten einer Temperatur von 780°C findet eine Umwandlung in Austenit (Austenitisierung) statt. Diese Umwandlung führt zu einer Volumenkontraktion des Metallkörpers, wie in Abbildung 18A zu erkennen ist. Die Austenitisierung ist erforderlich, um durch anschließendes Abkühlen oberhalb der

kritischen Abkühlgeschwindigkeit ein vollständig martensitisches Gefüge im Bauteil zu erreichen. Bei dieser Umwandlung erfährt das Bauteil eine starke Expansion, die sich auch auf die Beschichtung auswirkt. Die Martensitstarttemperatur M_s liegt beim 22MnB5 unterhalb 400°C und somit auch unterhalb der T_g der Mehrheit der Eutektika, die in der Glasindustrie Verwendung finden. Das heißt, dass die daraus resultierende Spannungsentwicklung deutlich anders ist, als in klassischen Systemen Email-Stahl. Deswegen ist eine präzise Betrachtung der Spannungsentwicklung an der Schnittstelle zwischen Stahl und Beschichtung für ein erfolgreiches Design des Systems zwingend erforderlich.

In Abbildung 18B sind die Expansionskontraktionskurven für einen 22MnB5-Stahl, der für 1 und 5 min bei 900°C austenitisiert und danach abgeschreckt wurde, dargestellt. Während der Erwärmung findet die Expansion mit einem Ausdehnungskoeffizienten von 16.2-16.5 ppm/K statt. Während der Abkühlung erfolgt im Austenit eine Volumenkontraktion mit einem Ausdehnungskoeffizienten von 23.9-24.2 ppm/K. Bei der Phasenumwandlung von Austenit zu Martensit findet eine sprunghafte Expansion statt, die anschließende Volumenkontraktion bei zunehmender Abkühlung erfolgt dann mit einem Ausdehnungskoeffizienten von 11.1-12.1 ppm/K. Obwohl die Erwärmung der Proben induktiv durchgeführt wurde, gibt es einen Unterschied zwischen den beiden Kurven. Er liegt hauptsächlich im martensitischen Bereich und kann durch eine unvollständige Austenitisierung bei einer Haltezeit von 1 min erklärt werden. Vermutlich war die Umwandlung in Austenit bei dieser Haltedauer nicht vollständig, was in einer leichten Minderung des Ausdehnungskoeffizienten in diesem Bereich resultiert.

Aus der Emailiertechnik ist bekannt, dass Druckspannungen in Email nach der Abkühlung bestehen bleiben sollen, um eine langlebige Stabilität zu gewährleisten. Zugspannungen hingegen sollten komplett vermieden werden, da unterhalb T_g die Zugfestigkeit von glas-keramischen Schichten sehr gering sind (15-30 MPa). Die Druckfestigkeit liegt typischerweise über 100 MPa und für dünne Beschichtungen sogar über 200 MPa. Auf Basis der oben genannten Daten der Expansionskontraktionskurven wurde festgelegt, dass T_g (Schicht) und Ausdehnungskoeffizient (Schicht) den Bereich definieren, bei dem die Schicht während der Kontraktion und Phasenumwandlung des Stahls immer unter Druckspannung liegt.

Die Aktivierung der Oberfläche vor der Beschichtung kann durch Veränderung des vorhandenen Substratmaterials oder durch Applikation von Vermittlerschichten erfolgen. Eine Vorbehandlung mit einer flammenpyrolytischen Silikatbeschichtung (CCVD) hat sich im Labor als bekannte Methode etabliert, um eine Grundierung mit guter Haftfestigkeit für die Sol-Gel-Schichten zu erzeugen. Bei dieser Methode werden halogenhaltige Siloxan-Prekursoren direkt auf die modifizierte Oberfläche abgebrannt. Durch die Verwendung der kommerziell zugänglichen Gasmischung „Pyrosil“ findet eine einfache Aktivierung der Oberfläche statt. (34) Es wurde nachgewiesen, dass das CCVD zu einer homogeneren Verteilung der Schichtdicke und zu einer Minderung der Beschichtungsdefekte, einschließlich des Probenrandes, führt. Diese Art der Beschichtung ist jedoch ziemlich langsam, kostenintensiv und im industriellen Maßstab nicht etabliert. Außerdem verhindert die Silikatschicht den Kontakt mit Haftvermittlern aus der Beschichtung, was zur schlechteren Haftung der glas-keramischen Schichten nach dem Presshärten führt. Daher wurde nach der Betrachtung der Vor- und Nachteile einer flammenpyrolytischen Silikatbeschichtung entschieden, diese nicht für das hier untersuchte Beschichtungssystem zu verwenden.

In der Industrie existieren sowohl basische, als auch saure Reinigungsbäder für die Stahlbandvorbehandlung. Während in basischen Bädern lediglich Verunreinigungen entfernt werden, werden mit den Säurebädern auch Korrosionsprodukte und Zunderrückstände entfernt. Der Vorteil einer basischen Säuberung ist die schnelle Entfettung und die geringe Korrosivität. Niedriglegierte Stahlsorten hingegen sind empfindlich gegenüber Nasskorrosion in sauren Medien, werden dennoch für eine Aktivierung der Oberfläche einer solchen Behandlung unterzogen. In diesem Projekt wurde daher eine möglichst ähnliche Vorbehandlung gewählt: Grobe Verunreinigungen wurden mittels Sandstrahlen zunächst entfernt und das Substrat anschließend in 2% Nital Lösung gebeizt. Diese Vorbehandlung stellt sich als vorteilhaft für die Abscheidung von organisch-anorganischen Kompositschichten heraus.

5.2. Beschichtungssystem (Ansatz A): Kein Gradient von Eigenschaften

Bei diesem Ansatz wurden entweder 1) lediglich Mischungen aus Dispersionen verschiedener SiO₂-Partikelgrößen oder 2) Dispersionen mit Additiven verschiedener

Art verwendet. Die auf diese Weise beschichteten Proben wurden nach unterschiedlichen Konsolidierungsbehandlungen hinsichtlich ihrer Oxidationsbeständigkeit und Oberflächenmorphologie untersucht.

Schichtapplikation und Konsolidierung

Bei der Schichtapplikation auf kleinen Laborproben ($35 \times 15 \times 1,5 \text{ mm}^3$) wurde hauptsächlich die Tauchlackierung benutzt. Sie erlaubt eine schnelle Abscheidung der Beschichtung mit homogenen Schichtdicken, wenn die Probenoberfläche zuvor aktiviert und getrocknet wurde. Die optimale Schichtdicke weist keine Rissbildung nach der Trocknung auf und kann mittels Viskosität der Dispersion und Abzugsgeschwindigkeit der Tauchlackierung reguliert werden. Typische Abzugsgeschwindigkeiten betragen zwischen 150 und 250 mm/s.

Die 22MnB5-Stahlbleche sind empfindlich gegenüber Nasskorrosion in sauren sowie in basischen wässrigen Lösungen und Dispersionen. Deswegen haben sich bei den ersten Beschichtungsversuchen unterhalb der Nanopartikelbeschichtung Korrosionsprodukte gebildet, die sich in orangenen Flecken auf der Oberfläche äußerten. Abbildung 19 zeigt beispielhaft dieses Phänomen: Durch die Reaktion mit Wasser bilden sich Fe^{3+} -haltige Korrosionsprodukte, die die ganze Schichtstruktur zerstören. Sie bildeten sich bereits nach der Trocknung der Dispersion. Das Problem konnte durch die Zugabe einer Mischung von organischen und anorganischen Inhibitoren, wie z.B. 5-methyl-1H-benzotriazole und Kaliumnitrit gelöst werden.

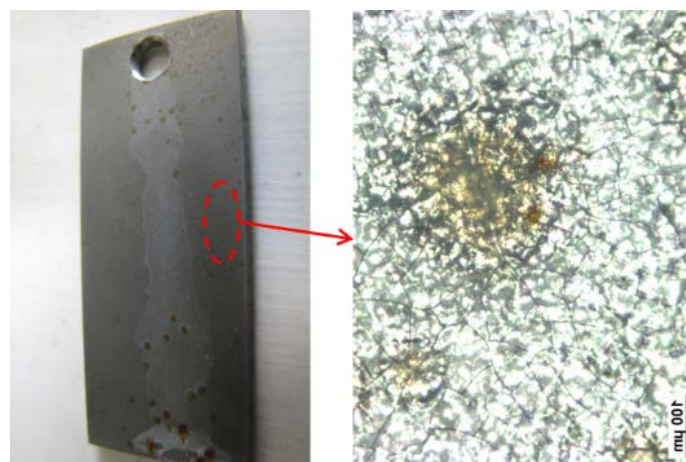


Abbildung 19: Korrosionsprodukte auf der Oberfläche nach dem Trocknen der Proben. pH-Wert der Dispersion zur Beschichtung beträgt ca. 10, keine Zugabe von Inhibitoren.

Erste Untersuchungen der Oberflächenmorphologie zeigten deutlich ein Rissnetzwerk mit teilweise großen, plattenartigen Ausbrüchen. Die Risse können auch durch eine Sinterbehandlung unter Schutzgas nicht geschlossen werden. Stattdessen wurde immer eine Ausbildung von Zunder registriert. Exemplarische REM-Aufnahmen sind in Abbildung 20 dargestellt.

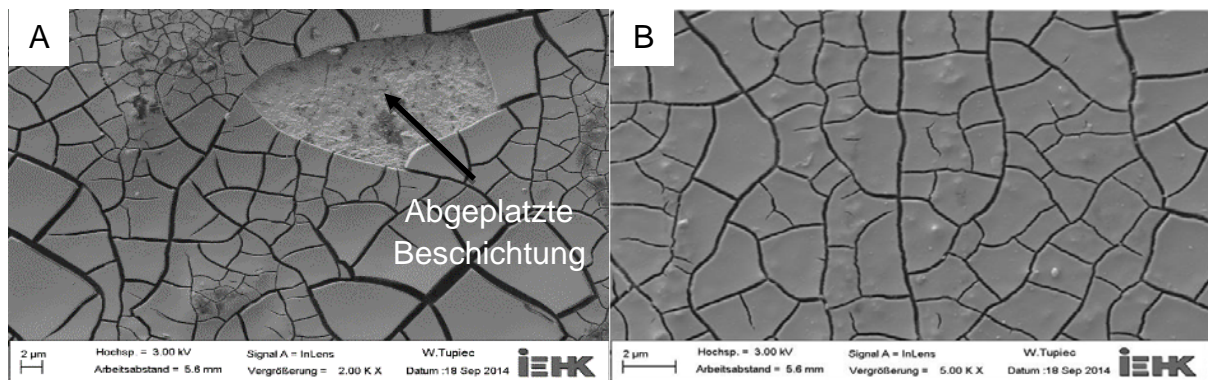


Abbildung 20: Rissbildung bei Konsolidierung der Dispersionen mit niedrigem Anteil der viskosen Eutektikum-Phasen: Beschichtungen auf der Basis von Levasil 500/15 (15 Gew.% SiO₂) mit Pyrosil®-vorbehandeltem Stahlsubstrat (A) nach Trocknung bei 90°C für 2h und (B) nach Konsolidierung bei 500°C für 2h.

Für die Trocknung der Beschichtung wurden verschiedene Verfahren eingesetzt: Heißluftfön ($T = 100\text{-}350^\circ\text{C}$) und Trockenschrank ($T = 90^\circ\text{C}$ oder 200°C) für mehrere Sekunden bis hin zu zwei Stunden. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit wurde jedoch in den meisten Fällen eine schnelle Trocknung mittels Heißluftfön angewandt. Wie erwartet führt die erhöhte Lufttemperatur zu einer Verkürzung der Trocknungsdauer je nach Schichtdicke bis auf 20s. Gleichzeitig verursachen Temperaturen über 350°C Korrosionsschäden, vermutlich durch Beschleunigung der Reaktion mit dem Sauerstoff aus der Luft. Die daraus resultierenden Schichten sind typischerweise homogen und rissfrei, wie beispielweise in Abbildung 21A dargestellt. Die vorhandenen Defekte lassen sich meistens auf Koagulation in den Dispersionen und auf Randeffekte der Probe zurückführen.

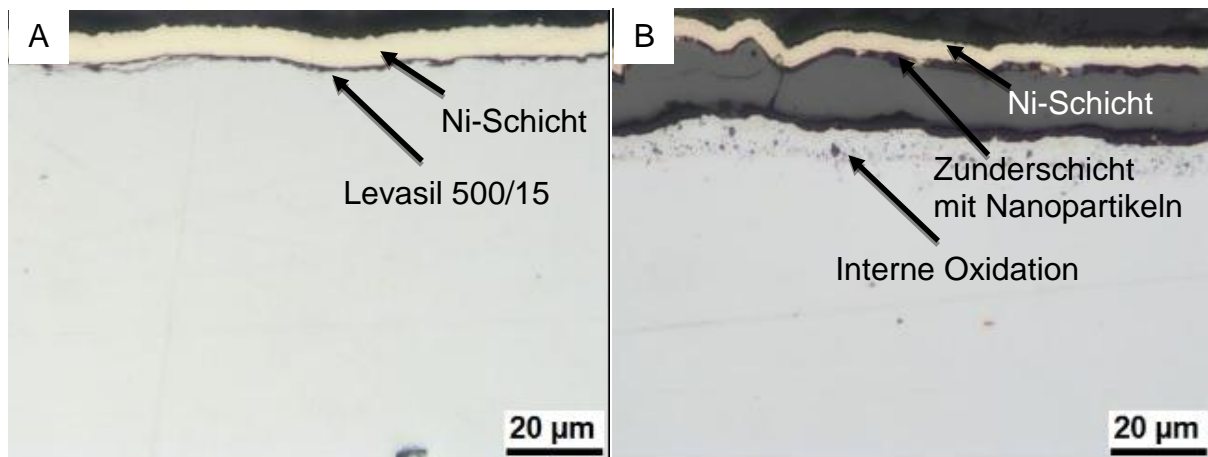


Abbildung 21: Metallografische Querschliffe von einer Beschichtung auf Basis von Levasil 500/15 (15 Gew.-% SiO₂) (A) „Grünschicht“ und (B) anschließendes Aufheizen auf 950 °C für 2 min.

Hochtemperaturkorrosion und deren Mechanismen

Am Anfang wurden die beschichteten und getrockneten Proben bei 950 °C für 2 Minuten unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ausgelagert, um die Korrosionsmechanismen zu untersuchen und die Schicht-Optimierungsstrategie zu entwickeln.

Theoretisch werden drei Mechanismen der Oxidation von Materialien mit Beschichtungen unter hohen Temperaturen unterschieden, wobei sich entweder gasförmige oder feste Korrosionsprodukte, oder sogar beide mit flüssigen Korrosionsprodukten zusammen bilden. Diese Mechanismen sind in Abbildung 22A, B, C dargestellt. Für die untersuchten Beschichtungen ist der Mechanismus mit gemischten Korrosionsprodukten aus Abbildung 22C erwünscht, weil die gasförmigen Korrosionsprodukte Platz lassen für die festen Korrosionsprodukte, die wiederum in der Beschichtung vorhandene Poren füllen, ohne die Schichtstruktur zu zerstören. Der am häufigsten bei der Austenitisierung auftretende Mechanismus ist jedoch der zweite Mechanismus (s. Abbildung 22B), wie das Beispiel in Abbildung 21B verdeutlicht. Dabei infiltrieren die Oxidationsmittel (Sauerstoff und Wasserdampf) durch die Poren und mittels Diffusion die Beschichtung und reagieren mit dem Stahlsubstrat.

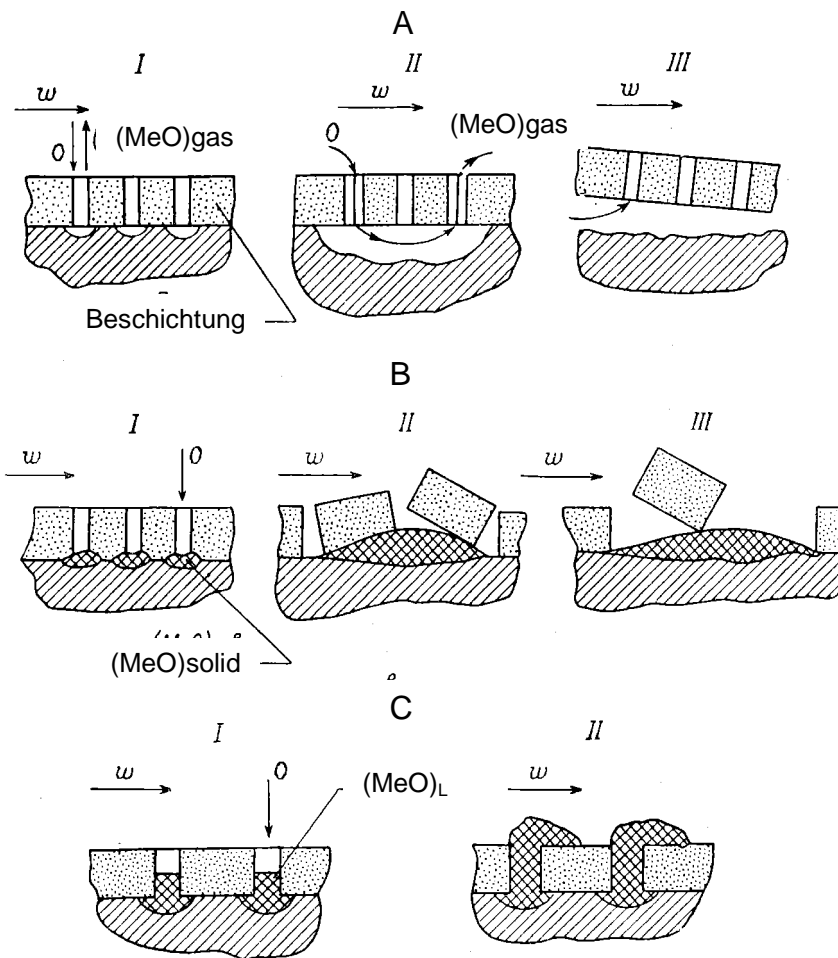


Abbildung 22: Typische Mechanismen der Oxidation von Materialien mit Beschichtungen bei hohen Temperaturen. Korrosionsprodukte: (A) gasförmig; (B) fest; (C) flüssig bzw. gasförmig und fest. I-III sind unterschiedliche Korrosionsphasen. w – Gasstrom, O – Oxidationsmittel.[Adapted von (35), pp.93]

Mittels ESMA Untersuchungen der Querschliffe von Proben, die nur kurz austenitisiert wurden, lassen sich die wesentlichen Merkmale der Wechselwirkung im System Stahl-Beschichtung erkennen. In Abbildung 23 sind die Elementverteilungsbilder von einem solchem Querschliff dargestellt. Das Verteilungsbild des Sauerstoffs weist darauf hin, dass die Schicht überwiegend aus Oxiden besteht. Aus dem Verteilungsbild des Eisens ist die inhomogene Verteilung von Eisenoxiden, die durch die Schicht wachsen, zu erkennen. Ein möglicher Grund dafür ist die Präsenz von viskosen Eutektika-Phasen in der Schicht, wodurch eine Sättigung mit Fe^{2+} -Ionen stattfindet. Eine andere mögliche Ursache ist das Wachstum von Wüstit ($Fe_{1-x}O$) in Poren, die inhomogen verteilt sind. Es wird auch schnell ersichtlich, dass keine Diffusion von Siliziumoxid aus der Schicht ins Substrat und von Chrom aus dem Substrat in die Schicht erfolgt. Bei anderen Elementen hingegen findet eine

Zwischendiffusion statt. Ein gutes Beispiel dafür ist Mangan, das aus dem Substrat in die Schicht diffundiert.

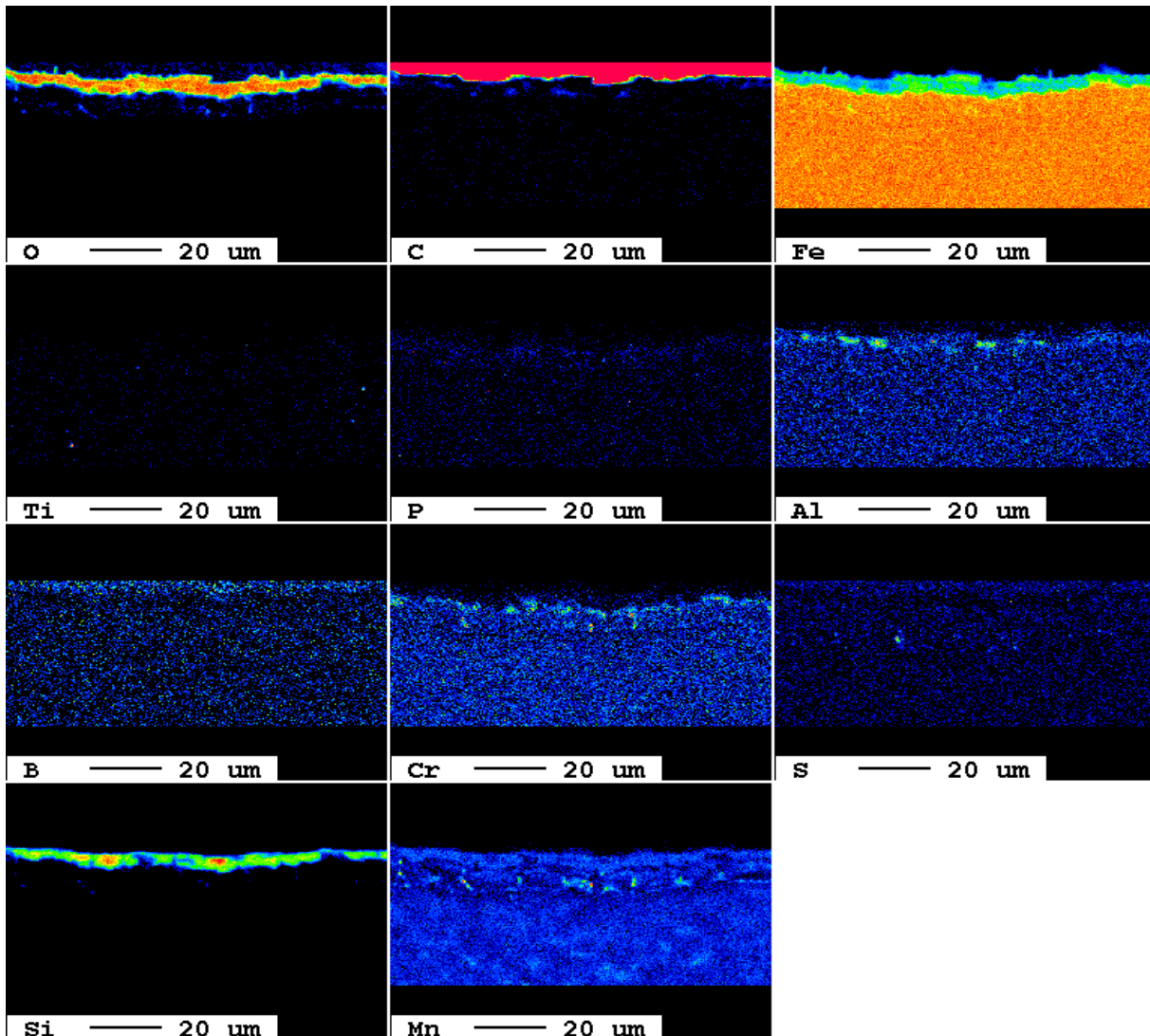


Abbildung 23: Bild 20: ESMA-Mapping einer 22MnB5-Probe mit einer Mischdispersions-Beschichtung (Basis: V:V=2:1 Levasil 500/15:Bindzil 50/80, unbehandelt) nach 2 min bei 950 °C.

Weitere Merkmale und Ergebnisse von Ansatz A (ohne Gradient der Eigenschaften) werden mit den Ergebnissen aus dem Ansatz B (mit Gradienten der Eigenschaften) im folgenden Kapitel verglichen und eingeordnet.

Zusammenfassend lässt sich feststellen:

- 1) Es besteht ein hoher Bedarf an viskosen Phasen, die die Porosität der Schicht minimieren.

- 2) Die viskosen Phasen transportieren den Zunder zu der Schicht, wo die Zunderkristallisation stattfindet. Das ist als Korrosionsmechanismus zwar erwünscht (s. Abbildung 22C), jedoch führt dies zu Problemen für die Weiterverarbeitungseigenschaften des Stahlbauteils, wie z.B. Schweißbarkeit und hohen Verschleiß der Umformwerkzeuge.
- 3) Die Diffusion von Elementen aus der Schicht ins Stahlsubstrat kann eine positive Rolle spielen, wie z.B. bei der Oberflächenlegierung.
- 4) Eine hohe Thermoschockresistenz lässt sich nicht durch die Schichtdicke erzielen, sondern durch die Erzeugung einer porösen Struktur, bei der die Bewegung von Versetzungen räumlich limitiert bzw. schnell eliminiert wird. Dadurch wäre ein plastisches Verhalten des keramischen Körpers durch günstige Kriechprozesse und mögliche Korngrenzengleitung theoretisch möglich.

Diese Erwägungen führten zu einer neuen Ansatzformulierung: Mehrschichtige Systeme mit einem Gradienten von Eigenschaften.

5.3. Beschichtungssystem (Ansatz B): Mit einem Gradienten von Eigenschaften

Dispersionseigenschaften

Rheologie der Dispersionen

Bei einer zunehmenden Geschwindigkeit (aufsteigender Ast der Fließkurve) können Aussagen über den Strukturaufbau und somit über die dementsprechenden Wechselwirkungen getroffen werden. Zu Beginn ist der Verlauf der Kurve noch linear (s. Abbildung 24A, blau), bis eine Abnahme der Steigung bei einer Scherrate von ca. 2 s^{-1} eintritt. Bis zu diesem Punkt verhält sich die Dispersion elastisch. Der Knick in der Kurve ist ein Indiz für den auftretenden Strukturbruch und kann als relative (statische) Fließgrenze bezeichnet werden. Dieser Verlauf ist bei allen verwendeten Dispersionen ähnlich und wird auch Cassonsches Fließen genannt (s. Abbildung 24C/D). Der erste aufsteigende Ast der erzeugten Fließkurve wurde mit der Ostwald Formel ausgewertet:

$$(\tau - \tau_0)^n = \eta_{disp} \cdot D \quad (1)$$

Dadurch erhält man die relative Viskosität η_{disp} und die relative Fließgrenze τ_0 . Für die ausgewerteten Dispersionen befindet sich die relative Viskosität im Intervall 20-120 mPa*s und die relative Fließgrenze (bzw. „Fließwiderstand“) liegt zwischen 7 und 22 mPa. Für die Deckschichtdispersionen, die sehr hohe Anteile an hochschmelzenden Nanopartikeln aufweisen, liegen die beiden Werte etwas höher, als für Dispersionen der unteren Beschichtung, die viele zusätzliche Edukte beinhalten, um notwendige Eutektika zu bilden. Dispersion 13 stellt ein Beispiel für die Dispersionen einer Deckschicht dar und Dispersion 16 repräsentiert eine Dispersion für die untere Beschichtung.

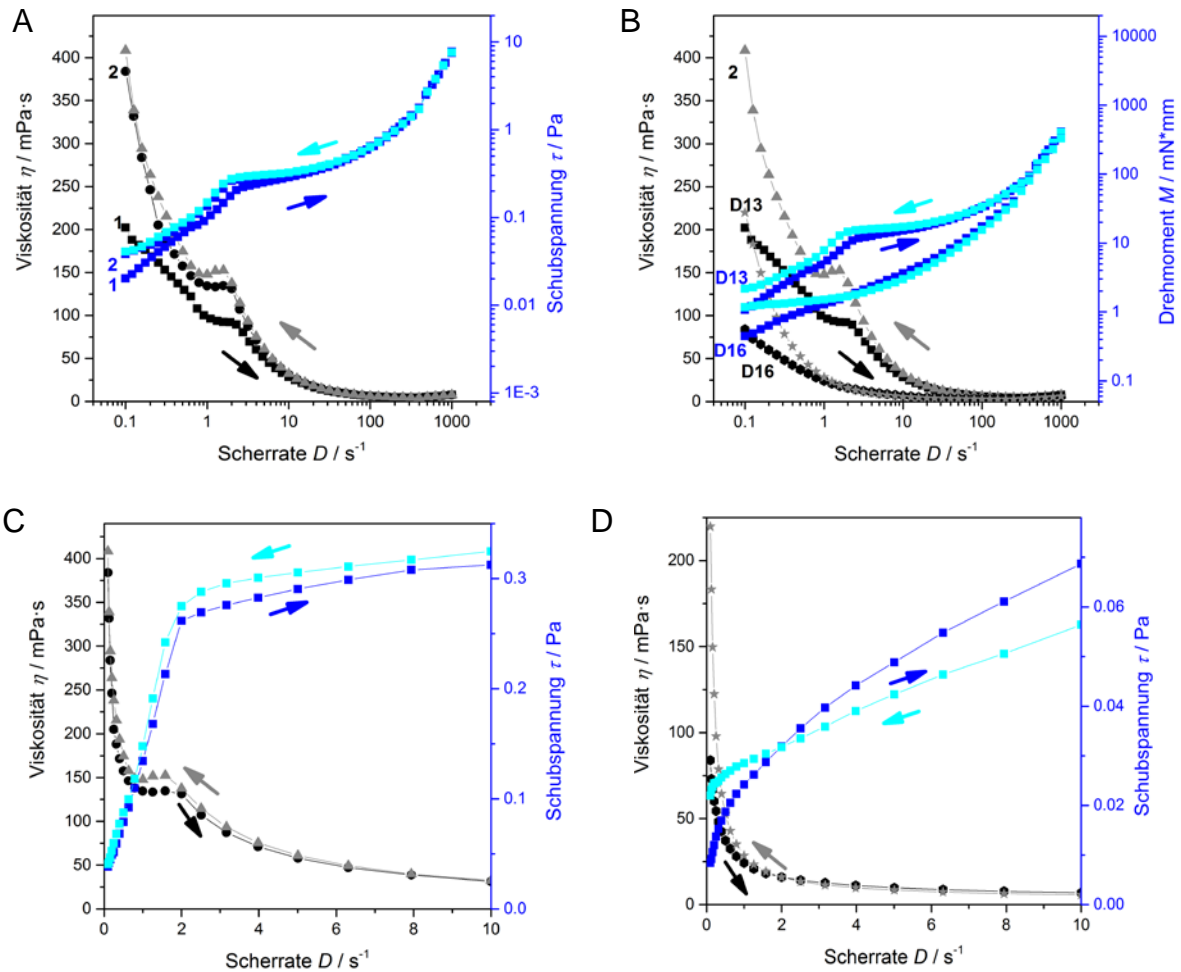


Abbildung 24: Überblick der Fließkurven (A) von Dispersion 13, die nacheinander aufgenommen wurden und (B) von Dispersion 13 im Vergleich mit Dispersion 16. Die Fließkurven von Dispersion 13 sind in (C) und von 16 in (D) im linearen Maßstab abgebildet. Aufwärts- und Abwärtskurve sind jeweils mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die Abnahme der Viskosität mit steigender Scherbeanspruchung ist bei Beschichtungssystemen eine erwünschte Eigenschaft. Es ist wichtig, dass die fließhemmende Wechselwirkung innerhalb des Sols (der Dispersion) mit steigender Scherbeanspruchung verringert wird. Dieses Fließverhalten ist typisch für strukturviskos eingestellte Lacke und kann durch Strecken der im Ruhezustand als Knäuel vorliegenden Makromoleküle erfolgen. Die innere Reibung kann aber auch durch andere Mechanismen herabgesetzt werden. Die Hysterese zwischen dem auf- und absteigenden Ast der Fließkurve sowie zwischen den folgenden Fließkurven lässt auf rheopexes Verhalten des Systems schließen. Dabei ist die Ruheviskosität niedriger als die, die sich nach der Scherung einstellt, wie in Abbildung 24B für zwei Systeme beispielhaft gezeigt wurde. In gewissen Scherrategrenzen treten jedoch auch thixotrope Effekte auf, wie in Abbildung 24D mit einer Scherrate ab $3 s^{-1}$ zu

sehen ist. Bei der Verarbeitung von Lacken stellt dies eine bevorzugte Eigenschaft dar. Thixotropie zeichnet sich durch den Bruch von Gelstrukturen zurück zum Sol aus und trägt dazu bei, dass die Lacke an senkrechten Flächen weniger zum Abfließen neigen.

Nanopartikelverteilung und Stabilität der Dispersionen

Dynamische Lichtstreuung („Dynamic Light Scattering“, DLS) wurde im Rahmen dieses Projekts dafür verwendet, die Nanopartikelverteilung in den wässrigen Dispersionen zu bestimmen. Es ist anzumerken, dass sehr verdünnte Lösungen für diese Methode notwendig sind. Eine 1.000-10.000-fache Verdünnung hat sich als optimal etabliert. In Abbildung 25A ist die Streuung der Partikelgrößen der drei kommerziellen Produkte von Akzo Nobel® dargestellt, die für die Schutzschichten ausprobiert wurden, um den Feststoffgehalt der Schicht zu erhöhen.

Für die Minderung der Porosität des Schutzsystems wurden Mischungen von Levasil 500/15®, Levasil 300/30® und Bindzil 50/80® mit verschiedenen Mischungsverhältnissen ausprobiert. Die Partikeldurchmesserverteilungen von zwei verschiedenen Mischsystemen sind exemplarisch in Abbildung 25B dargestellt. Beide Mischungen (Levasil 500/15® & Bindzil 50/80® und Levasil 300/30® & Bindzil 50/80®) wurden direkt nach der Herstellung untersucht. Die Daten für reines Bindzil 50/80® sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt. Die Streuung der Partikelgröße zeigt sich für die Mischungen viel breiter, als für eine einzelne Dispersion (s. Abbildung 25B). Daher sind dichtere Packungen der Nanopartikel in der Beschichtung möglich, wie die Simulations-Ergebnisse aus der Literatur zeigen. (31) Während einer bimodalen Verteilung (Abbildung 25C) die Porosität des gesinterten Körpers nur bei bestimmten Verhältnissen zwischen großen und kleinen Partikeln effektiv vermindert werden kann, führt eine breite lognormale Größenverteilung, wie in Abbildung 25D gezeigt, zu diesem Ziel. In letzterer Variante ist die Partikelgrößenverteilung in breiten Grenzen variierbar.

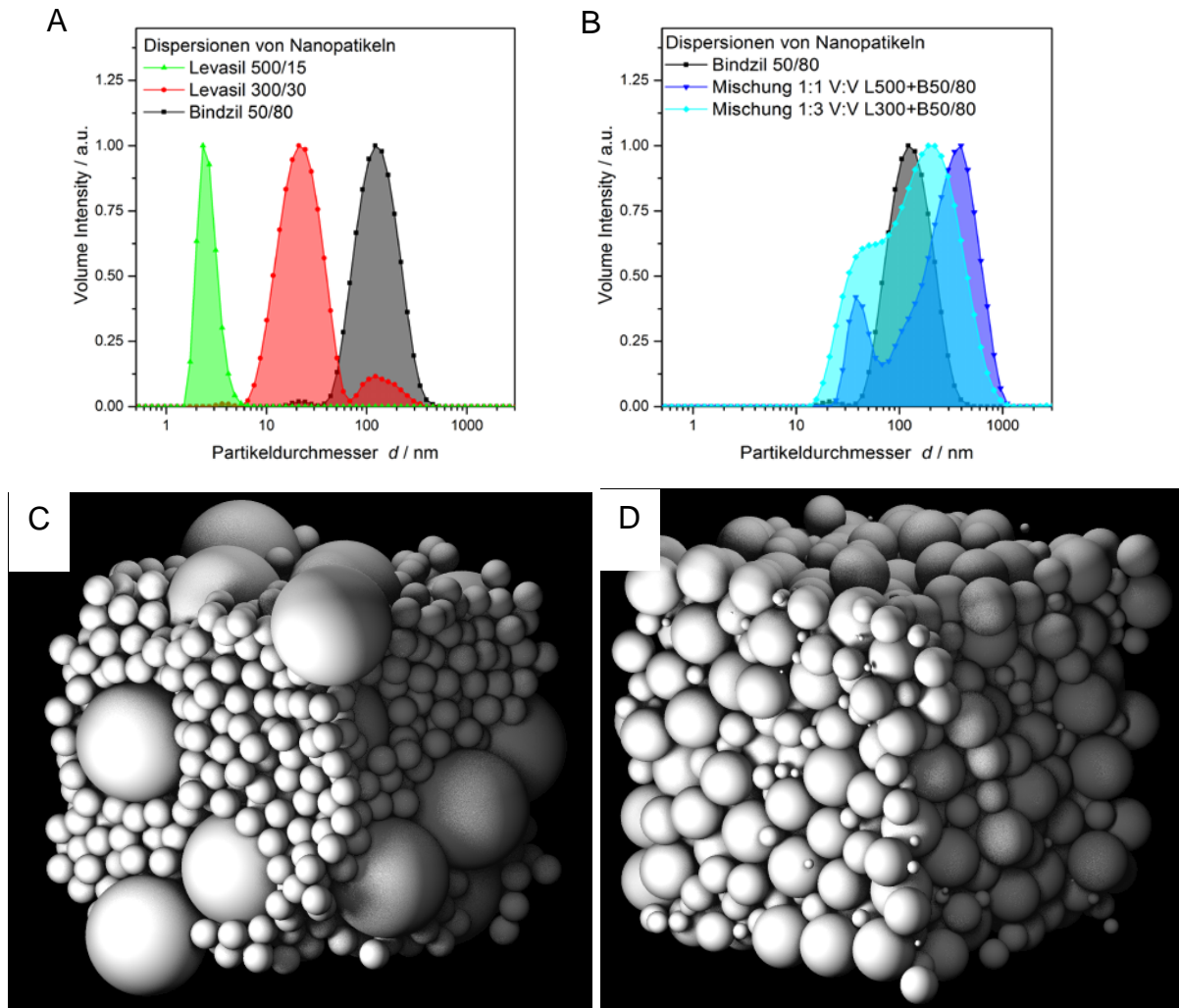


Abbildung 25: Partikelgrößenverteilung für (A) drei kommerzielle Dispersionen von SiO_2 -Nanopartikeln: Levasil 500/15[®], Levasil 300/30[®] und Bindzil 50/80[®]; und für (B) Mischungen daraus: Bindzil 50/80[®] mit Levasil 500/15[®] V/V=1:1 sowie Bindzil 50/80[®] mit Levasil 500/15[®] V/V=3:1. Simulierte Verpackung von sphärischen Partikeln mit (C) bimodaler und (D) lognormaler Größenverteilung (31).

Zu Abbildung 25B lässt sich noch ein weiteres Phänomen anmerken: die Agglomeration von Partikeln. Die Maxima der Partikelgrößenverteilungen der Mischungen (Levasil 500/15[®] & Bindzil 50/80[®] und Levasil 300/30[®] & Bindzil 50/80[®]) liegen im Vergleich zu dem reinen Bindzil 50/80[®] immer hin zu größeren Partikeldurchmessern verschoben. Weiterhin liegen die mittleren Durchmesser von Agglomeraten wesentlich höher als für Levasil 500/15[®] oder Levasil 300/30[®]. Daraus folgt, dass die Agglomeration durch die Zugabe von Levasil 500/15[®] viel stärker ist, als mit Levasil 300/30[®]. Aus diesem Grund wurden für die Mehrheit der Dispersionen Mischungen aus Levasil 300/30[®] & Bindzil 50/80[®] genutzt.

Die ablaufenden Reaktionen in der „Grünschicht“ wurden mittels Differential Thermoanalyse untersucht. Dabei waren sowohl die Erwärmungs- als auch die Abkühlungskurven von Interesse. In Abbildung 26 sind exemplarisch die TG/DTA-Erwärmungskurven der Dispersion 18 (untere Schicht) dargestellt. Daraus lassen sich folgende Erkenntnisse ableiten:

- Der schrittweise Massenverlust der Gel-Körper findet bei langsamer Erwärmung über 800°C statt.
- Über 405,4°C finden verschiedene endotherme Kristallisationsprozesse statt.
- Bei Temperaturen über 150°C erfolgt die Zersetzung von Salzen (wie Nitraten), Verdampfung von Wasser aus dem Gel aber auch aus „solvation shells“ (bei 1.000°C noch nicht abgeschlossen).
- Bei Temperaturen von ca. 300°C beginnt die Oxidation (einschl. Abbrand) der organischen Komponenten. Als Oxidanten dienen Sauerstoff, aber auch Nitrat-Salze im Gel. In der DTA-Kurve führt dies zu einem exothermen Peak bei 405,4°C.
- Bei Temperaturen von ca. 500°C-650°C erfolgt die Zersetzung von Carbonaten, die mit dem Peak bei 546,7 gekennzeichnet sind.
- Bei Temperaturen über 700°C (sobald die Gase CO₂ und H₂O die Schicht verlassen haben) erfolgt die Rekristallisation von Silikaten verschiedener Art sowie weitere Vernetzung von Agglomeraten (Keimen).

Die genaue Zuordnung von Phasen und Prozessen in den TG/DTA-Kurven ist wegen der großen Vielfalt der chemischen Stoffe im Gel sehr kompliziert. Weitere ergänzende Informationen werden daher aus DTA-Abkühlkurven gewonnen.

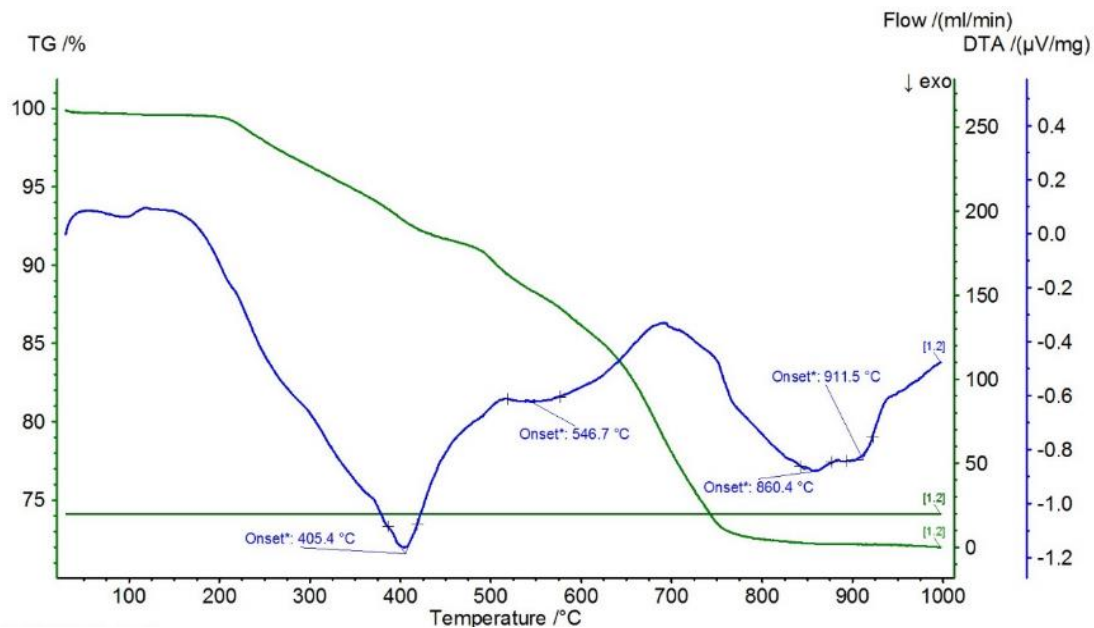


Abbildung 26: TG/DTA-Kurven bei der Erwärmung des Gels von Dispersion 18, die bei 90°C vorgetrocknet wurde. Entwicklung der Massenänderung (grün) und des thermischen Differentials (blau). Probenmasse ist ca. 25 mg, Erwärmungsrate 3 K min⁻¹.

In Abbildung 27 sind die DTA-Abkühlkurven für drei Gele dargestellt, die aus den Dispersionen 13 (Deckschicht), 18 und 19 (beide innere Schicht) hergestellt wurden. Die Wellen im Bereich über 800°C erwiesen sich als Artefakte. Die kleinen endothermen Peaks im Bereich 500-800°C entsprechen der Konsolidierungstemperatur der vorhandenen Eutektika-Phasen mit nachweisbarer Massenänderung. Die entsprechenden Bereiche sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Da diese Bereiche auf die Konsolidierungstemperatur der glas-keramischen Schicht zurückzuführen sind, können durch sie die Spannungen im System Stahl-Beschichtung berechnet werden. Durch eine Erhöhung der Probenmasse ist es möglich, auch die anderen Eutektika zu erkennen und zu charakterisieren.

Die horizontalen TG-Kurven in Abbildung 27 sollen das Massenverlustniveau der verschiedenen Gel-Systeme einordnen. Daraus wird ersichtlich, dass der Massenverlust von einem Gel aus der Deckschicht viel geringer ist, als von einer inneren Schicht. So beträgt der Massenverlust für D13 nur 7 Gew.-%, während er für D19 und D18 22 bzw. 28 Gew.-% beträgt. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da in der Deckschicht der Anteil an hochschmelzenden Nanopartikeln deutlich höher ist, als bei den inneren Schichten. Der Anteil der zersetzbaren Salze in den Gelen der inneren Schichten ist hingegen viel höher, als in den Deckschichten.

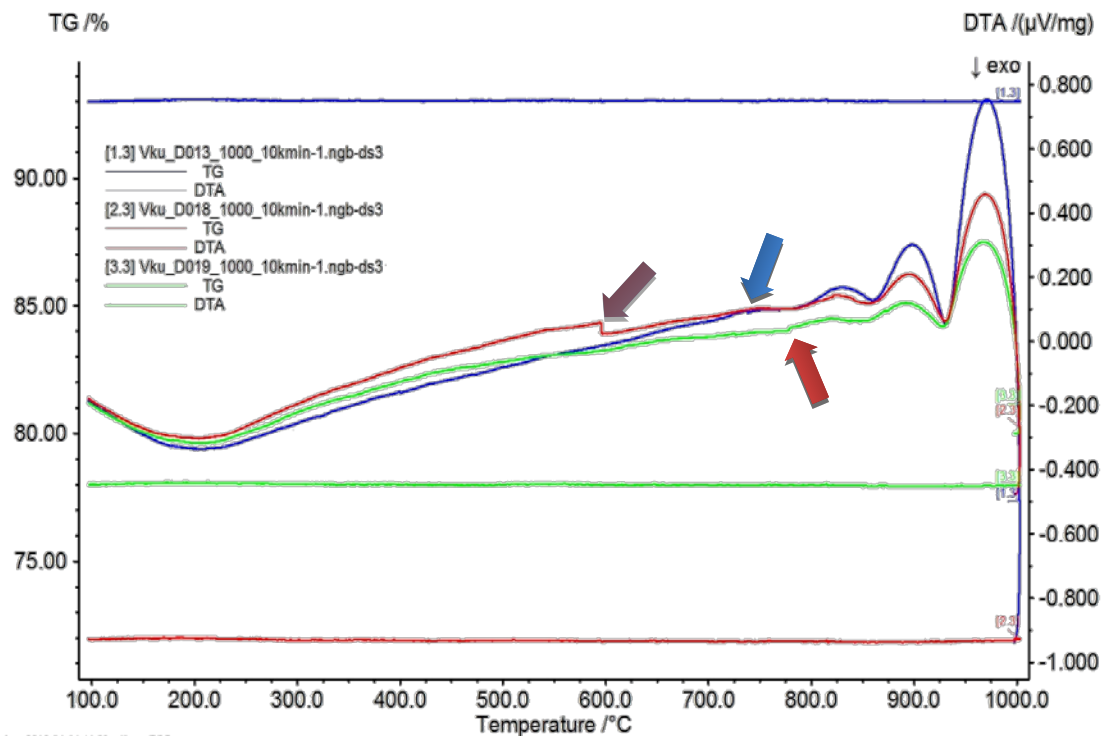


Abbildung 27: TG/TGA-Abkühlkurven für drei Gel-Systeme der Dispersionen 13, 18 und 19, die bei 90°C vorgetrocknet wurden. Die ursprüngliche Probemasse betrug ca. 25 mg, Abkühlrate 10 K min⁻¹.

Trotz der Bemühungen, die Gelkörper zu charakterisieren, bleibt eine Ungewissheit der Schichteigenschaften, weil sich die Zusammensetzung der Schichten durch die Aufnahme der im Stahl befindlichen Elemente durch Diffusion in Form von Oxiden während der Austenitisierung verändert.

Das vorrangige Ziel war es jedoch, einen gewissen Oxidationsschutz sowie eine intakte Beschichtung mit einer guten Haftung nach dem thermischen Schock vorliegen zu haben. Um die Haftung der Schicht qualitativ und schnell zu prüfen, wurde an den behandelten Proben ein Tesa-Test durchgeführt. In Abbildung 28 sind die Proben vor- und nach dem Austenitisieren+Abschrecken beispielhaft dargestellt. Nur die Proben, die nach dem Abschrecken den Tesa-Test erfolgreich bestanden haben, wurden anschließend für die Weiterverarbeitungsversuche verwendet und analysiert.

Eigenschaften von beschichtetem Stahl

In Abbildung 28A sind die Proben mit „grünen“ doppelschichtigen MLCC dargestellt. Obwohl die Homogenität der doppelten Beschichtung verbesserungsbedürftig ist,

lassen sich die erfolgsversprechendsten Proben bezüglich Haftung und Probenfarbe nach der PH-Simulation (-Wärmebehandlung) erkennen.

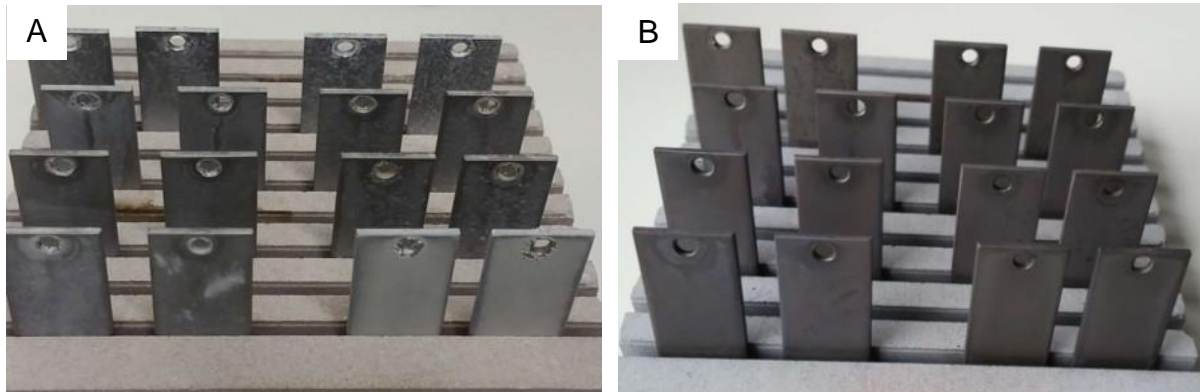


Abbildung 28: Proben (A) vor und (B) nach der Wärmebehandlung bei 950°C (2 min, 80l/h Stickstoff) und Abschreckung.

Wie auch schon vor der thermischen Behandlung unterscheiden sich die Proben nach der PH-Simulation deutlich voneinander (s. Abbildung 28B). Bei manchen Proben platzt die MLCC schon während der Austenitisierung ab. Alternativ kann die MLCC auch nach dem Abschrecken oder während der Tesa-Prüfung abplatzen. Die Farben der Oberflächen reichen von grau und schwarz bis hin zu einem Orangeton. Dennoch zeigte sich recht schnell nach der Umsetzung des MLCC-Konzepts das hohe Potential (=Proof of Concept). In Abbildung 29 ist ein Querschliff des mit MLCC-beschichteten Stahls 22MnB5 nach der PH-Simulation dargestellt. Die Austenitisierung erfolgte bei 950°C für 2 min unter Stickstoffatmosphäre (Stickstoffstrom 80 l/h). Es ließ sich keine Beschädigung der Schicht durch aufwachsenden Zunder bzw. Zunderwachstum an der Oberfläche erkennen. Weiterhin ist eine interne Oxidation zu erkennen, die wie eine Kirkendall-Porosität aussieht.

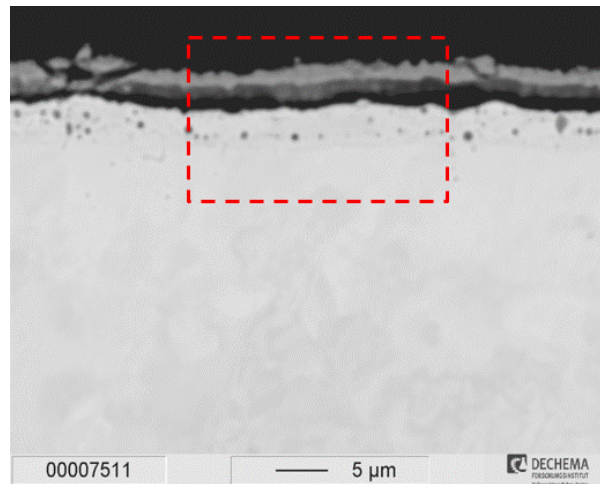


Abbildung 29: Querschliff einer mit MLCC-beschichteten Stahlprobe 22MnB5 nach dem Presshärten (Austenitisierung bei 950°C, 2min, 80 l/h Stickstoff). Beschichtungssystem D010+D003. Erster „Proof of Concept“.

Einen detaillierten qualitativen Überblick der Eigenschaften im System MLCC/Stahl ermöglicht eine ESMA-Analyse des Querschnitts (s. Abbildung 30). Dort sind die Element-Mappings für O, C, Fe, Na, K, Cr, Ti, Al, Si, Mn, P und Ca dargestellt. Das MLCC scheint dicht gegenüber einem Eindringen der Lösung des organischen Bindemittels zu sein, wie man anhand der Kohlenstoffverteilung erkennen kann. Weiterhin zeigt sich ein eindeutiger Gradient der chemischen Zusammensetzung bezüglich der Hauptkomponenten wie SiO_2 oder Fe-Oxiden. Wie aus den Fe-Elementverteilungsbildern zu erkennen ist, gibt es scheinbar keine lokale Kristallisation von Wüstit (Fe_{1-x}O) in Poren unter- und oberhalb des MLCC. Mn und Cr hingegen diffundieren sehr stark und schnell ins MLCC, verteilen sich homogen in der ganzen Schicht und weisen Konzentrationen auf, die wesentlich höher sind, als im Substrat selbst. Dieses Phänomen kann dementsprechend für die nötige Dotierung bzw. Legierung der Beschichtung genutzt werden. Gegensätzlich zur homogenen Verteilung von Mn und Cr diffundieren Ti und Al kaum ins MLCC. Alkali (Na und K) diffundieren eher in die oberste Schicht des MLCC, da ihre Konzentrationen ursprünglich in der unteren „Grünschicht“ viel höher als in der Deckschicht sind. Dieses Phänomenon kann durch die Verminderung der Oberflächenspannung erklärt werden. Außerdem wirken Alkali als netzwerkzerstörende Elemente, die einen Großteil an vielen niedrig- T_g Eutektika darstellen.

Ca und P weisen eine hohe Intensität in denselben lokalen Bereichen auf, obwohl die Salze von beiden Elementen ursprünglich sowohl in der inneren, als auch in der

äußeren Schicht vorhanden waren. Das spricht für die bevorzugte Bildung von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, welches ein niedrig- T_g Eutektikum bei 443°C bildet. Leider ist seine Verteilung in MLCC nicht homogen und kann somit nur eine begrenzte Wirkung in einfach-hergestellten Beschichtungskomponenten aufweisen.

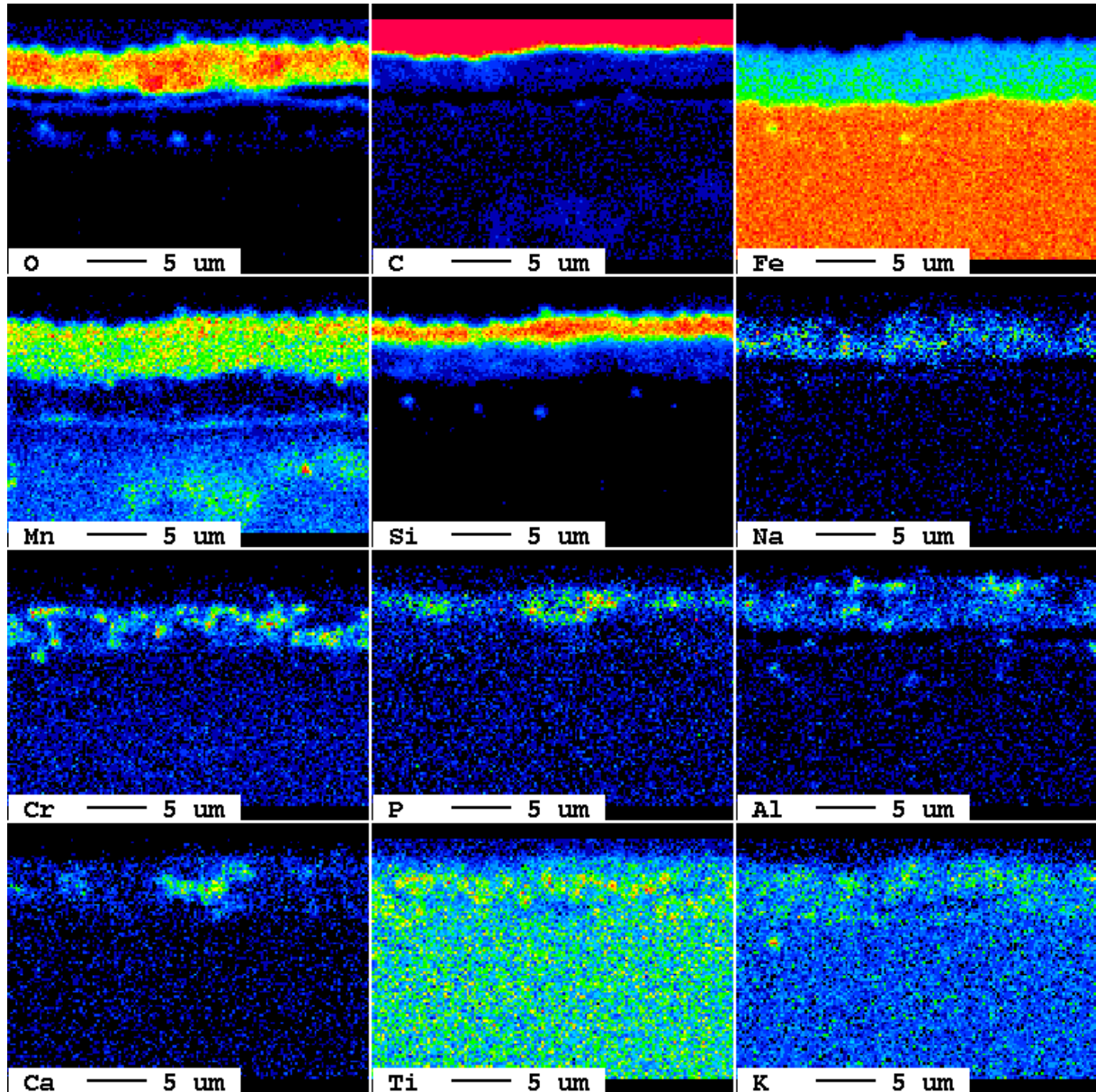


Abbildung 30: Elementverteilung des in Abbildung 29 rot markierten Bereiches. Darüber hinaus ist die nach innen gerichtete Oxidation des Substrates auf wenige Mikrometer begrenzt (s. Abbildung 30, O-Mapping).

Eine quantitative Analyse der durch Diffusionsvorgänge geänderten chemischen Zusammensetzung mittels ESMA-LineScan ist in Abbildung 31 dargestellt. Dort werden die Elementverteilungen (Konzentration in At.-%) für O, Fe, Si, Mn eines Linienprofils des Querschliffs ausgehend von der Beschichtung bis hin zum Substrat

von derselben Probe dargestellt. Während sich die Konzentration von Sauerstoff und Silizium in der Mitte der Beschichtung als maximal erweist, liegt die maximale Konzentration des Mangans (ca. 6,1 At.-%) unmittelbar an der Grenze MLCC/Stahl vor. Das entspricht dem fünffachen Wert der im Stahl vorliegenden Konzentration von 1,15 At.-%. Im weiteren Verlauf nimmt der Mn-Gehalt in Richtung Oberfläche allmählich ab, da die Diffusion in MLCC deutlich langsamer stattfindet. Der Fe-Gehalt vermindert sich drastisch in der inneren Schicht des MLCC und fällt von anfänglich 70 At.-% auf unter 5 At.-% innerhalb von 2µm. Infolgedessen ist die Kristallisation von Fe-Oxiden räumlich durch die MLCC limitiert, so dass man von einer effektiven Barrierewirkung für die Diffusion von Fe-Ionen und Sauerstoff der MLCC sprechen kann. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das MLCC das Stahlsubstrat vor Zunderbildung sowie teilweise vor Oxidierung schützen kann, obwohl die Schichtdicke sehr gering ist.

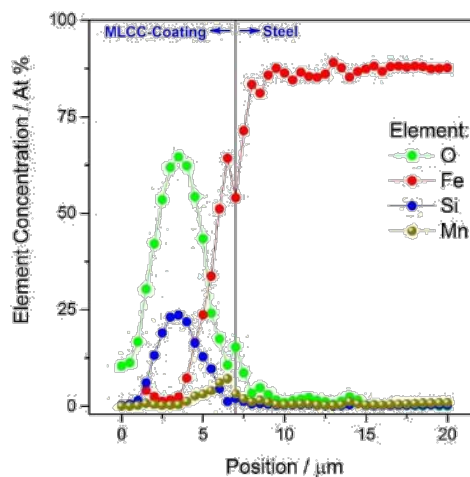


Abbildung 31: ESMA-Linescan: Elementverteilung über den Querschnitt an der Grenzfläche MLCC/Stahl nach einer PH-Wärmebehandlung (2min bei 950 °C, Abschrecken auf Raumtemperatur). 10%-Offset resultiert aus der Kohlenstoffbedampfung für verbesserte Leitfähigkeit.

Aus der Emailiertechnik ist bekannt, dass die Aufnahme von Eisenoxiden durch die Oxidation des Stahlsubstrats zu einer Minderung der Viskosität der Schmelzphase führt. Beim Einsatz eines Schutzsystems ohne Gradienten der Eigenschaften (Ansatz A) trägt dies dazu bei, dass eine viskose Schmelzphase als Transportmittel für Zunder wirkt. In Abbildung 32 ist die Oberflächenbeschaffenheit einer mit D04 einschichtig beschichteten Probe nach einer Austenitisierung für 2 min bei 950°C (80 l/h N₂) sowie das entsprechende Fe-EDX-Mapping dargestellt. Es zeigt sich, dass

eine Fe-haltige Schmelzphase auf der Oberfläche der Beschichtung fließen kann und dort „Seen“ bildet. Diese „Seen“ kann man anhand der glatten Oberflächenstruktur im REM-Bild erkennen. Die anderen enthaltenen metallischen Oxide hingegen, wie z.B. Mn- und Al-Oxide, bleiben in einer festen Phase mit hohem Si-Gehalt (s. Abbildung 33).

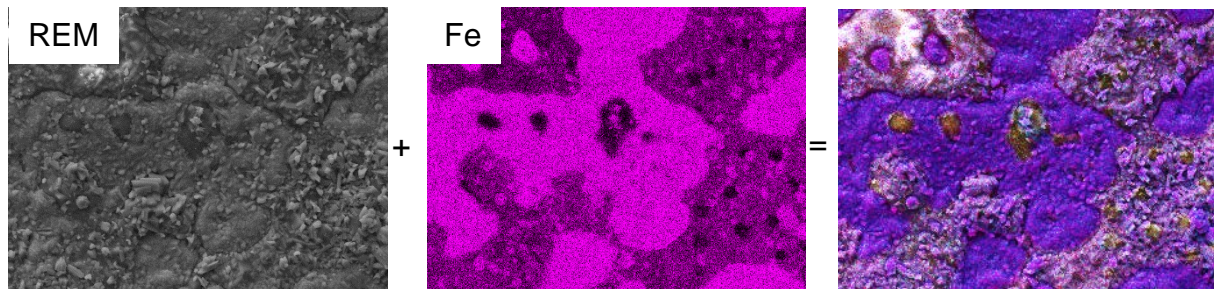


Abbildung 32: Kombination der Bilder: SE-REM und Fe-Elementverteilungsbild (EDX). Lilafarbener Bereich zeigt die Verbreitung der geschmolzenen Phase auf der Oberfläche der Probe. Durch diese Phase bietet sich Platz für die Konsolidierung der Schicht. Existiert jedoch ein Überschuss dieser Phase, diffundieren Fe^{2+} -Ionen durch diese Phase zur Oberfläche, wo sie anschließend oxidiert werden. Dadurch bilden sich Zunderkristalle auf der Beschichtung. Beschichtungssystem D004. Austenitisiert bei 950°C für 2 min (80 l/h N_2).

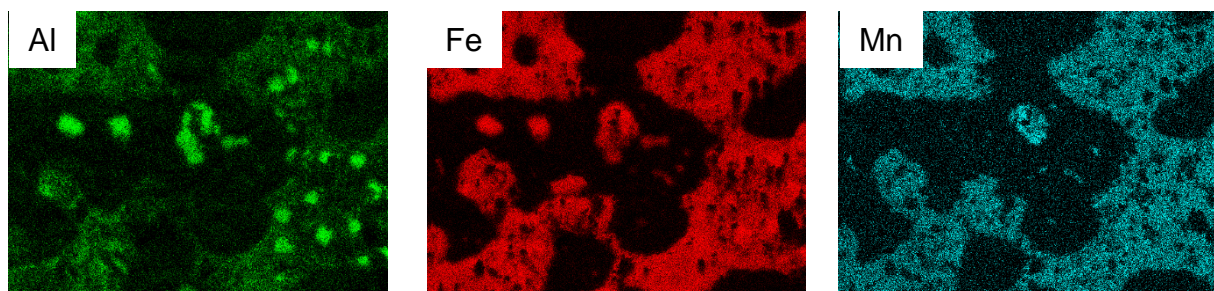


Abbildung 33: Elementverteilung (EDX) von Al, Si, Mn analog zu Abbildung 32. Al und Mn wirken als Modifizierer des $[\text{SiO}_4]$ -Netzwerks von MLCC. Al ist im Beschichtungssystem vorhanden, Mn diffundiert aus dem Stahlsubstrat in die Beschichtung.

Im Vergleich zu Beschichtungen ohne einen Gradienten der Eigenschaften, erlaubt das MLCC eine schnelle Konsolidierung bzw. Verdichtung der anorganischen Phase sowie eine graduelle Erhöhung der Viskosität der Eutektika vom Substrat bis zur Oberfläche. Infolgedessen reagiert das Fe-haltige Eutektikum von der inneren Schicht mit weiteren Komponenten solange, wie es in die poröse Deckschicht eindringt. Als Konsequenz können die Poren der Beschichtung geschlossen und „Seen“ sowie die daraus resultierende Zunderbildung auf der Probenoberfläche werden vermieden. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 34 dargestellt. Sie zeigt zwei REM-Aufnahmen von der Oberfläche der zwei unterschiedlich beschichteten Proben.

Obwohl die Beschichtungsdicke vergleichbar ist, bilden sich die „Seen“ aus der Schmelzphase auf der Beschichtungsfläche ohne Gradienten der Eigenschaften (Abbildung 34A). Bei der Beschichtung mit einem Gradienten der Eigenschaften hingegen gibt es relativ große Mikrokristalle und keine Schmelzphasen auf der Beschichtungsfläche (Abbildung 34B).

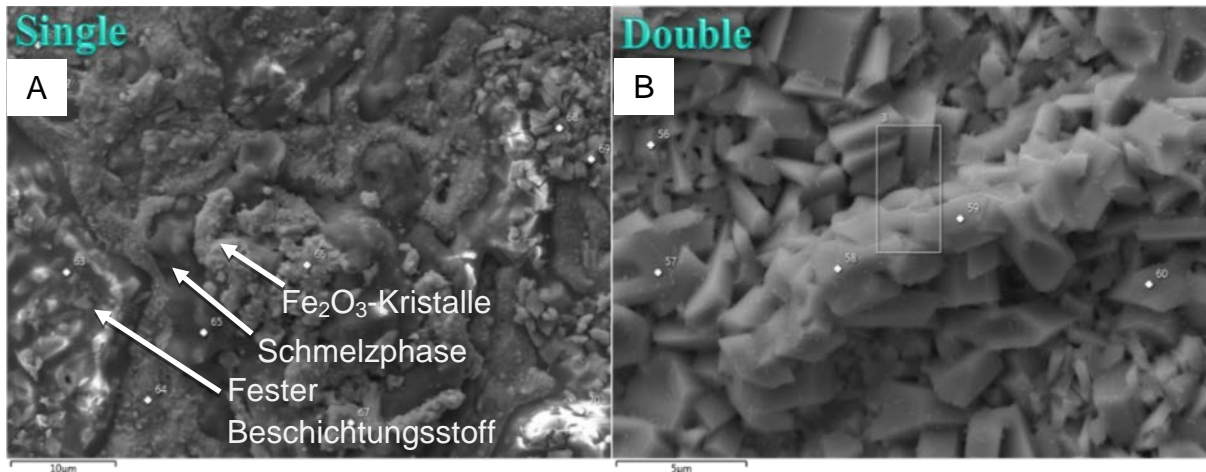


Abbildung 34: REM-Aufnahmen A) einschichtiges Schutzsystem, B) mehrschichtiges Schutzsystem

Obwohl die Beschichtungsfläche in Abbildung 34B keine Schmelzphasen aufweist, besitzen die Mikrokristalle einen relativ hohen Fe-Gehalt, wie Punkt-Analysen mittels EDX offenbaren (s. Abbildung 35).

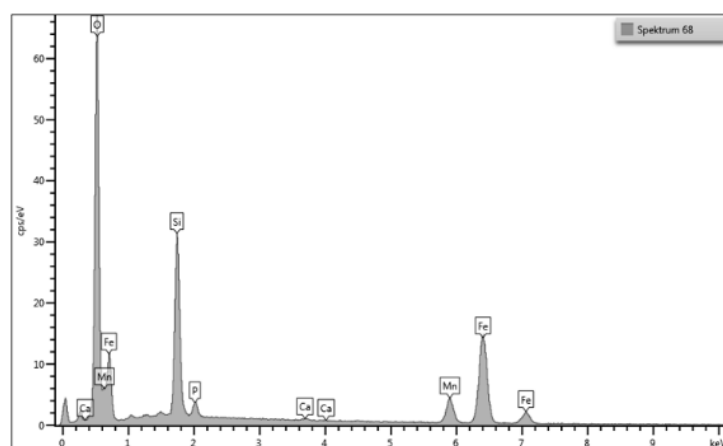


Abbildung 35: EDX eines typischen Systems mit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Niedrigtemperatur-Eutektika für die innen liegende Schicht (untere Dispersion D10, obere Dispersion D03).

Im EDX-Spektrum in Abbildung 35 sind die Hauptelemente der Beschichtung, wie Si und Fe, samt Haupteutektikum ($\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$) zu erkennen. Daneben lassen sich aber auch Mn-Oxide detektieren. Daher ist für das Auftreten der Fe-, Mn- und anderen

Oxiden wahrscheinlich die Festkörperdiffusion und nicht der Fluss der geschmolzenen Phase verantwortlich. Folglich gelingt es MLCC, die Diffusion und Kristallisation des Zunders zu unterdrücken.

Eine weitere detaillierte Betrachtung der Kristallstruktur und Zusammensetzung wurde mittels XRD-Spektren vorgenommen. In Abbildung 36 befinden sich zwei Spektren der „grünen“ und einer pressgehärteten Schicht. Da die Aufnahmen auf dem Stahlsubstrat erfolgten, sind die größten Peaks (ca. 46°, 67°, 83°) auf das Stahlsubstrat bzw. auf Eisen und Eisenoxide zurückzuführen. Diese Spitzen dominieren bei der „Grünschicht“ eindeutig. Nach einer typischen PH-Wärmebehandlung hingegen ist das Spektrum sehr komplex und die Peaks der Fe-haltigen Kristalle fallen nicht mehr so stark ins Gewicht. Obwohl die genaue Auswertung und Phasenidentifizierung problematisch ist, lassen sich für das System D18+D13 vermutlich folgende kristalline Strukturen erkennen: Cristobalit SiO_2 , Sanbornit BaSi_2O_5 , Fayalit Fe_2SiO_4 , Ferrosilit FeSiO_3 und Rhodonit MnSiO_3 . Sehr wahrscheinlich ist auch eine große Anzahl amorpher Glas-Phasen vorhanden.

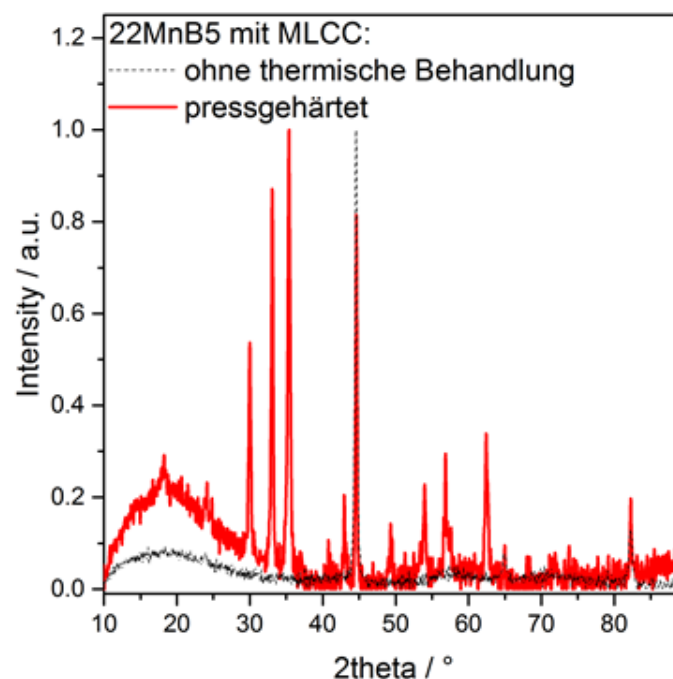


Abbildung 36: Evolution der Röntgenbeugungsspektren von frisch-beschichtetem Stahl 22MnB5. Beschichtungssystem D18+D13. Kristallphasen der Beschichtung werden nach 800°C gebildet. Hauptsächlich wandelt das amorphe SiO_2 in Cristobalit um.

Die kristallinen Phasen der pressgehärteten Probe, deren Struktur in Abbildung 36 dargestellt ist, bilden sich bei der Abkühlung aus. Dies lässt sich durch in-situ XRD-Analysen von Raumtemperatur bis 900°C belegen. In Abbildung 37 sind die XRD-Spektren dargestellt, die von der „Grünschlicht“ des Systems D18+D13 schrittweise aufgenommen wurden. Bei Temperaturen unterhalb 800°C weist die Beschichtung einen amorphen Zustand auf, da nur die Spitzen des Fe und der Fe-Oxide zu erkennen sind. Zwischen 800°C und 900°C findet eine Kristallisation des amorphen SiO₂ in Cristobalite statt, wie durch die Pfeile gekennzeichnet ist. Neben Cristobalite können vermutlich auch andere kristalline Phasen von Silikaten nachgewiesen werden, jedoch ist der Gehalt relativ gering.

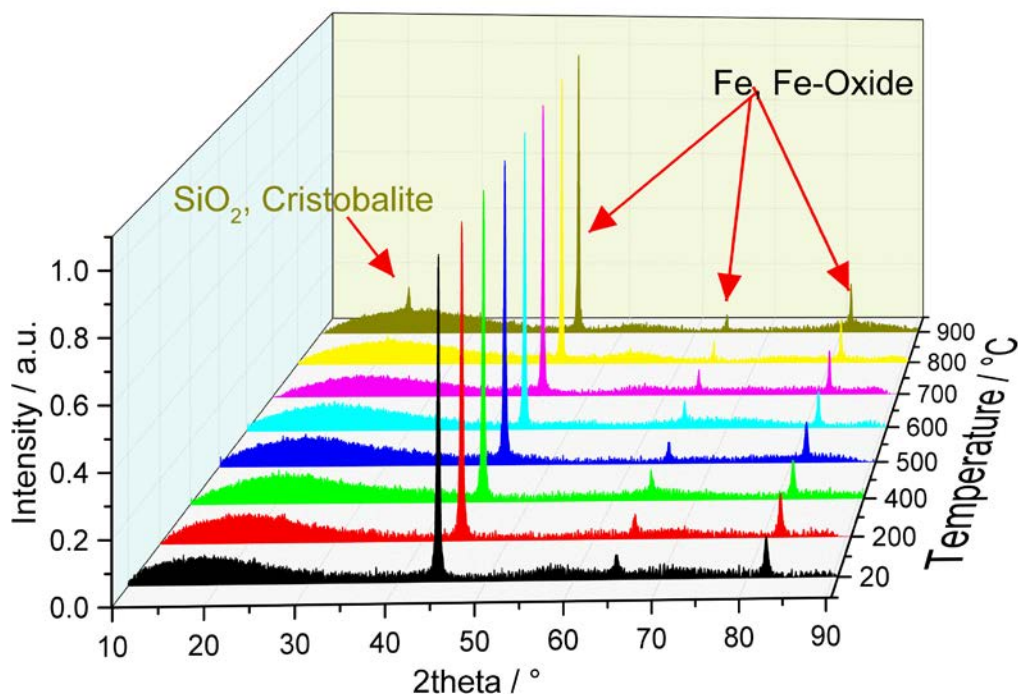


Abbildung 37: Evolution der Röntgenbeugungsspektren von frisch-beschichtetem Stahl 22MnB5. Beschichtungssystem D18+D13. Kristallphasen der Beschichtung werden nach 800°C gebildet. Hauptsächlich wandelt das amorphe SiO₂ in Cristobalite um.

Der gesamte Entwicklungsprozess ist in den Tabellen A1, A3 und A4 dargestellt, in denen die verwendeten Dispersionen in einer chronologischen Reihenfolge aufgelistet sind. Die Funktion der einzelnen Dispersionen kann anhand der Summe des SiO₂- und TiO₂-Gehalts (Γ) im Festkörper (Tabelle A4) unterschieden werden. Die für die Deckschichten verwendeten Dispersionen weisen eine Summe von $\Gamma > 75$ Gew.-%, die der Haftvermittlerschichten $\Gamma = 0$ Gew.-% auf, abweichende Gehalte entsprechen den Dispersionen der inneren Schichten.

Bei der Entwicklung des MLCC konnte eine allmähliche Steigerung der Schutzwirkung registriert werden. Eine Einschätzung des Oxidationswiderstandes konnte mittels thermogravimetrischer Analyse erfolgen. In Abbildung 38 ist die flächenbezogene Massenzunahme von bei 950°C in Luft ausgelagerten Proben mit unterschiedlichen Beschichtungssystemen über die Zeit dargestellt. Als Referenzproben wurden unbeschichteter 22MnB5-Stahl und Usibor 1500® (AISI-Beschichteter 22MnB5-Stahl) verwendet. Daraus folgt, dass alle verwendeten Beschichtungssysteme das Stahlsubstrat unterschiedlich gut vor Zunderbildung schützen. Darüber hinaus steigt die Schutzwirkung mit der Schichtdicke, wie man Anhand der Kurven der Systeme D004 und D004+D004 erkennen kann. Nur die angepassten MLCC (D009+D003 und D010+D003) führen noch zu besseren Ergebnissen und sind fast vergleichbar mit den Werten für die AISI-Beschichtung.

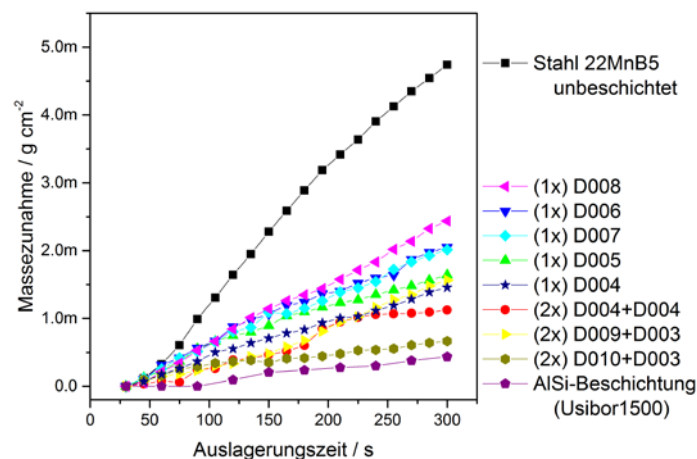


Abbildung 38: Flächenbezogene Massezunahme von beschichtetem Stahl 22MnB5 bei 950°C in Luftatmosphäre. Die Beschichtungsdicke sowie ein Gradient der Eigenschaften des Beschichtungssystems sorgen für einen Oxidationsschutz des Stahlsubstrats.

AISI-beschichteter Stahl besitzt zurzeit über 85% des Marktanteils der PH-Stähle in der Automobilindustrie, weswegen es auch als Referenzstandard benutzt wird. Betrachtet man jedoch die Schichtarchitektur dieser beiden Technologien, ist der Vergleich eher mangelhaft. Einerseits beträgt die Schichtdicke von AISI typischerweise zwischen 25-60µm (s. Abbildung 39) und ist somit gegenüber der typischen Schichtdicken der MLCC von typischerweise 2-4µm deutlich dicker (s. Abbildung 40). Durch den geringeren Materialeinsatz kann dies zu einer hohen Wirtschaftlichkeit der MLCC-Technologie führen, sofern die Kosten der

Beschichtungskomponenten und -verfahren vergleichbar sind. Die Applikationsverfahren unterscheiden sich ebenfalls deutlich voneinander: Während AISi mittels Feualuminierung aufgetragen wird und durch eine gute Haftung durch Interdiffusion besticht, könnten die MLCC-Schichten mittels Coil-Coating appliziert werden. Letztere weisen jedoch keine stärkere Verbindung zum Stahlsubstrat nach der Konsolidierung auf.

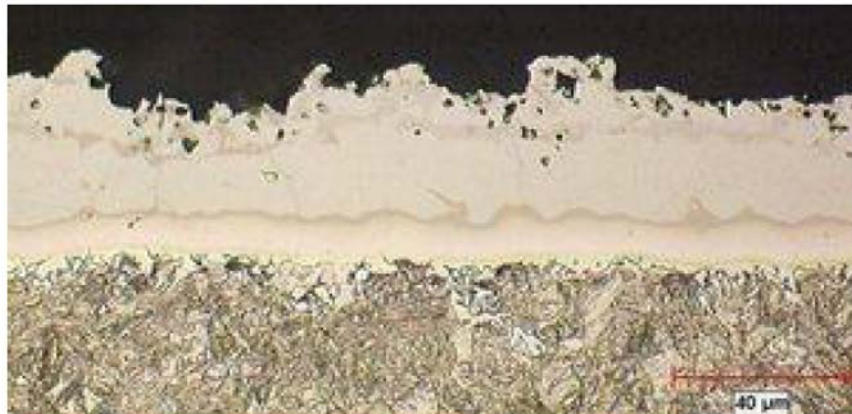
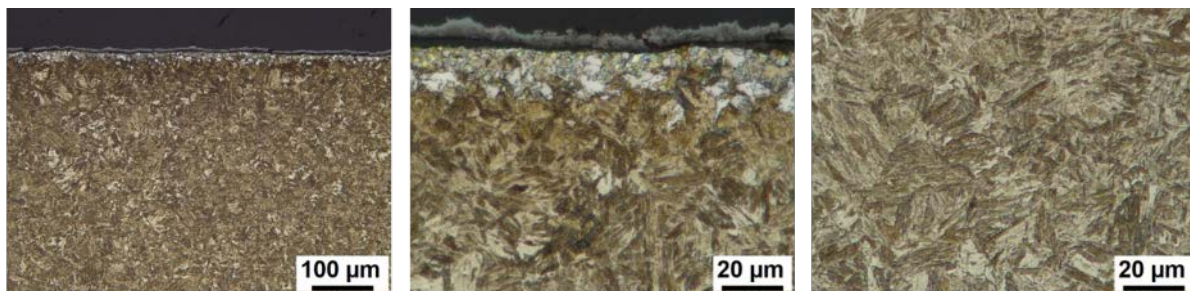


Abbildung 39: 22MnB5-Stahl mit martensitischem Gefüge mit AISi-Beschichtung Usibor1500® (ArcelorMittal). Austenitisierungsparameter: 900°C, 5 min, pressgehärteter Zustand. Urheberrecht <http://automotive.arcelormittal.com/europe/products/UHSS/Usibor/>



Overview of martensitic microstructure

Coating-substrate interface

Middle of the substrate

Abbildung 40: Martensitisches Gefüge mit MLCC. Austenitisierungsparameter: 950°C, 4 min, (80 l/h N₂), pressgehärteter Zustand.

Ein weiteres Merkmal beim Vergleich der verschiedenen Beschichtungssysteme wie MLCC, Zn und AISi ist die notwendige Austenitisierungsdauer bis zur vollständigen Umwandlung, um durch ein anschließendes Abschrecken auch ein vollständig martensitisches Gefüge im Stahlbauteil zu erzeugen. Durch eine Verkürzung der Austenitisierungsdauer kann viel Energie beim PH-Verfahren eingespart werden. Im

Fall der MLCC kann eine vollständige Austenitisierung bei 950°C schon innerhalb von 3 Minuten im Muffelofen erfolgen (s. Abbildung 41). Darüber hinaus sind schon nach 2 Minuten Austenitisierungsdauer mit anschließendem Abschrecken über 70% des Bauteilgefüges martensitisch umgewandelt. Diese Ergebnisse beziehen sich auf eine Stahldicke von 1,5 mm.

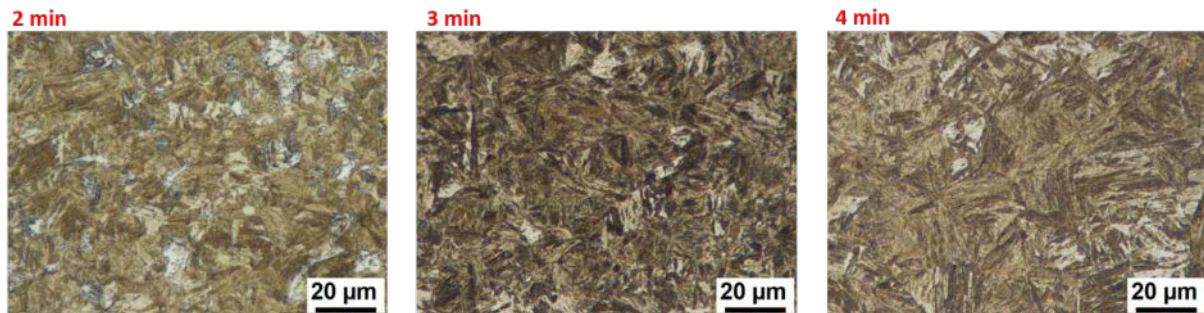


Abbildung 41: Martensitisches Gefüge in der Probenmitte. Probe: 22MnB5 (1.5mm) + MLCC. Austenitisierungsparameter: 950°C, 4 min, (80 l/h N₂) für angegebene Dauern, pressgehärteter Zustand. System D18+D13. 2 min – über 70% des Gefüges sind martensitisch, nach 3 min – 100% martensitisches Gefüge.

Im Gegensatz zu glas-keramischen MLCC brauchen die Beschichtungen auf Zn- und AlSi-Basis deutlich längere Austenitisierungsdauern, da auf Grund des niedrigen Schmelzpunktes der Basismetalle zunächst eine Erhöhung des Schmelzpunktes durch gezielte Eisendiffusion aus dem Substrat erfolgen muss. Dies führt zu längeren Prozesszeiten und Vermeidung von viskosen Phasen an der Oberfläche. Auf Grund des hohen Schmelzpunktes der Deckschicht der MLCC ist eine solche Temperaturführung nicht notwendig.

5.4. Optimierungsstrategie für „Multilayer Ceramic Coatings“

Die Optimierung der Schichtsysteme hinsichtlich Haftung, Schutzwirkung und Schichtdicke wurde schrittweise durchgeführt. Weiterhin wurde eine Optimierung hinsichtlich der Rheologie sowie der Umweltfreundlichkeit der wässrigen Beschichtungskomponenten vorgenommen.

So wurden z.B. Kartoffelstärke und Carboxymethylcellulose (CMC) als Filmverstärkungskomponenten ausprobiert. Es zeigte sich, dass mit der Kartoffelstärke dickere Schichten im Vergleich zu CMC erzeugt werden können. Dagegen weisen die Nanopartikel-Dispersionen auf der Basis von CMC eine zeitgemäße Stabilität auf. Ein Kompromiss zwischen den beiden Eigenschaften der Filmverstärkungskomponenten konnte gefunden werden, indem die Komponenten

gemischt wurden. Eine weitere Entwicklung der Filmbildungskomponenten ist durch den Zusatz von Polyvinylacetat, Epoxydharzen und wasser-stabilen Silanen vorgesehen.

Die Salze von Ni, Co, Cu und ihre Mischungen wurden als Haftvermittler in Form von stabilisierten Lösungen ausprobiert. Die Kombinationen von (Co+Ni) und (Ni+Cu) wiesen die beste Leistung hinsichtlich der Haftverbesserung auf. In Anbetracht der Umweltfreundlichkeit wurden jedoch die Lösungen auf (Ni+Cu)-Basis am häufigsten verwendet. Es wurde herausgefunden, dass die Applikation durch Tauchlackierung oder durch Spritzen des Haftvermittlers die beste Wirkung erzielt. Das heißt, dass das Stahlsubstrat durch eine Infiltrierung der Lösung erreicht wird. Als Komplexbildner für solche Lösungen wurden EDTA und Citronensäure ausprobiert.

Urea wurde als Haupttreibstoff für die Solution Combustion Synthese verwendet. Für die optimale Wirkung ist es jedoch notwendig, andere organische Additive zu verwenden, wodurch lokal zusätzliche Hitze erzeugt wird.

5.5. Herstellung von pressgehärteten Profilen

Die in Laborversuchen als am besten zu bewertenden Schichtsysteme wurden ausgewählt, um ihre Eignung im realen Prozess zu untersuchen. Die Proben wurden unmittelbar vor den Versuchen beschichtet, so dass eine Optimierung der Beschichtungs- und Austenitisierungsparameter basierend auf den Umformergebnissen stattfinden konnte. Die Parameter beinhalten dabei das Trocknen nach dem Beschichten, die Ofentemperatur und –atmosphäre sowie die Auslagerungsdauer. Die IR-Aufnahmen zeigten eine gleichmäßige Temperatur der Bleche bei der Entnahme, die unmittelbar vor der Umformung noch bei ca. 650 °C lag, wie in Abbildung 42 zu erkennen ist. Durch das Einlegen der Bleche ins Werkzeug kühlen die Auflageflächen sehr schnell ab (Abbildung 43), was zunächst zu einer schlechten Umformbarkeit der Beschichtung in den Randbereichen geführt hat. Die Bereiche, an denen das Blech mit der Zange manipuliert wurde, wiesen ebenfalls Beschädigungen in der Beschichtung auf. Dies ist exemplarisch an Probe 196 in Abbildung 44 dargestellt. Die Haftung dieser Probe mittels Tesa- und Scratch-Test war ebenfalls nicht als zufriedenstellen zu bezeichnen.

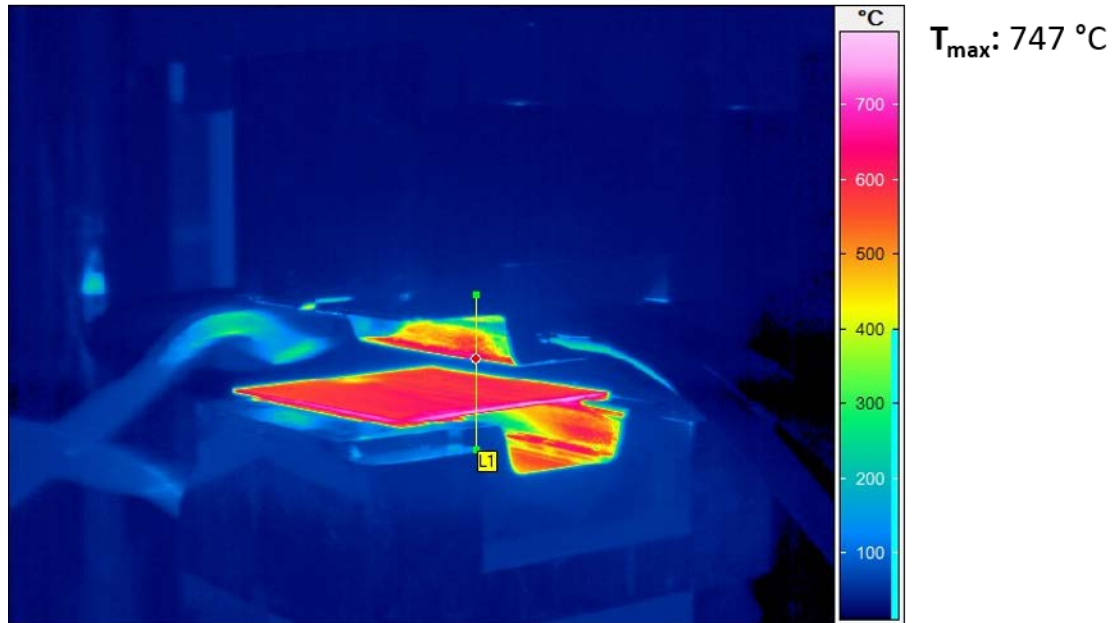


Abbildung 42: IR-Aufnahme des Bleches im Werkzeug kurz vor der Umformung.



Abbildung 43: Ablauf der Presshärteversuche am IEHK.

Durch ein Anpassen der Dispersionen (Dispersionen D032+D045+D030) sowie der Ofenatmosphäre (Zuschalten von 2 l/min N_2 nach 45 Sekunden) wurden die besten Ergebnisse erzielt. Auf diese Weise ließen sich homogene Beschichtungen ohne Beschädigungen durch die Zange oder das Auskühlen der Randbereiche durch das Auflegen ins Werkzeug erzeugen. Abbildung 44b zeigt dies exemplarisch anhand der Probe 205. Auch die gebogenen Randbereiche sind frei von Rissen oder sonstigen Beschädigungen. Die Riefen an den Flanken sind durch das Werkzeug entstanden und werden für die Beurteilung der Qualität nicht berücksichtigt, da sie auch bei den AISi-Referenzproben auftreten. Die Haftung der so hergestellten Proben mittels Tesa- und Scratch-Test wurde als sehr gut bewertet.

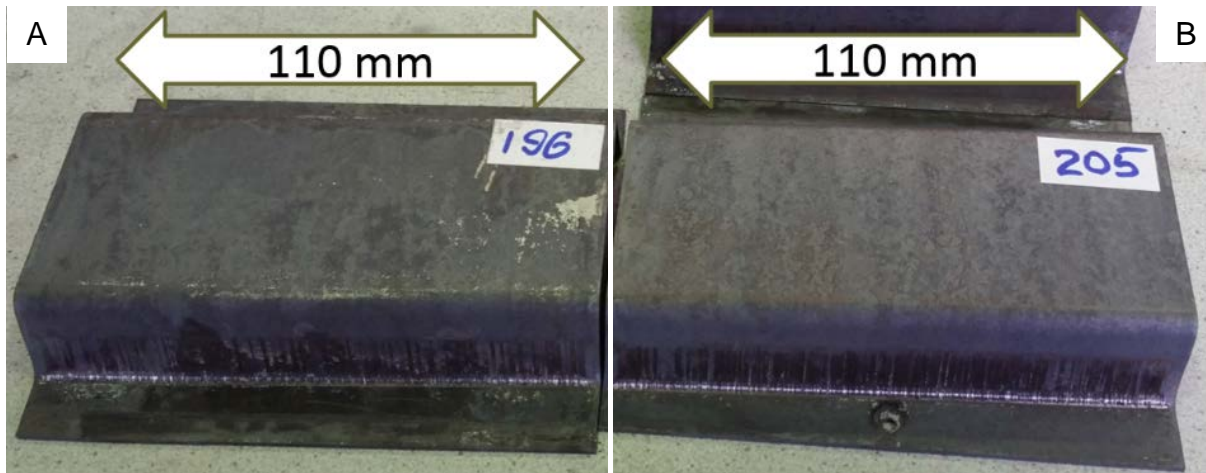


Abbildung 44: A) Beschädigte Beschichtung durch Manipulator sowie an den umgeformten Randbereichen, Probe 196. B) Sehr gute Beschichtungsqualität im pressgehärteten Zustand. Keine Beschädigungen durch Manipulator bzw. an den umgeformten Randbereichen, Probe 205.

Metallographische Untersuchungen der umgeformten Proben zeigten auch in den umgeformten Bereichen eine gute Haftung der Beschichtung. Eine Zunderbildung konnte nicht vollends unterdrückt werden, jedoch führte diese nicht zu einem Versagen der Beschichtung.

Bei den so hergestellten Proben wurde eine Randentkohlung von $35\ \mu\text{m}$ festgestellt, wie exemplarisch an Probe 257 in Abbildung 45A dargestellt. Diese liegt etwas höher im Vergleich zur AlSi-Referenzbeschichtung, jedoch ist kein Schichtdickenwachstum oder eine Veränderung der Rauheit während der Glühbehandlung erkennbar. Auch in den umgeformten Randbereichen bleibt die Beschichtung intakt, s. Abbildung 45B.

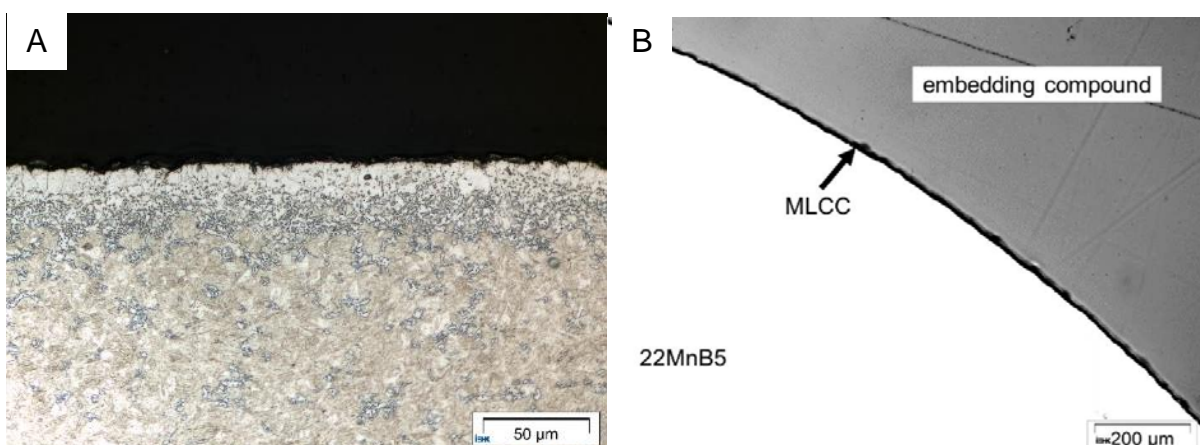


Abbildung 45: LOM-Aufnahme (A) der Randentkohlung und (B) der gebogenen Ecke bei Probe 257 im pressgehärteten Zustand.

Weiterhin wurde von Probe 257 eine REM-Probe entnommen, um die Grenzschicht Substrat/Beschichtung nach der Umformung zu untersuchen. In Abbildung 46 ist eine 10.000-fache Vergrößerung dargestellt. Die obere, hellgraue Schicht ist eine dünne Goldschicht, die für eine bessere Leitfähigkeit der Probe aufgetragen wurde. Die Nanopartikelbeschichtung ist nach dem Presshärten ca. 2 – 3 μm dick. Es lässt sich eine leichte Delamination der Beschichtung erkennen, die allerdings auch auf das mechanische Heraustrennen der Probe zurückzuführen sein kann. Des Weiteren zeigt sich an den aufgebrochenen Stellen eine leichte Porosität, bei der stellenweise einzelne Kristalle zu erkennen sind. Selbst nach dem Umformen und den dabei auftretenden hohen Kräften sind zwar über den gesamten Querschnitt lokal eine Delamination, jedoch keine Ausbrüche der Beschichtung zu beobachten. Das Schichtsystem weist somit eine gute Umformbarkeit im direkten Presshärteprozess auf.

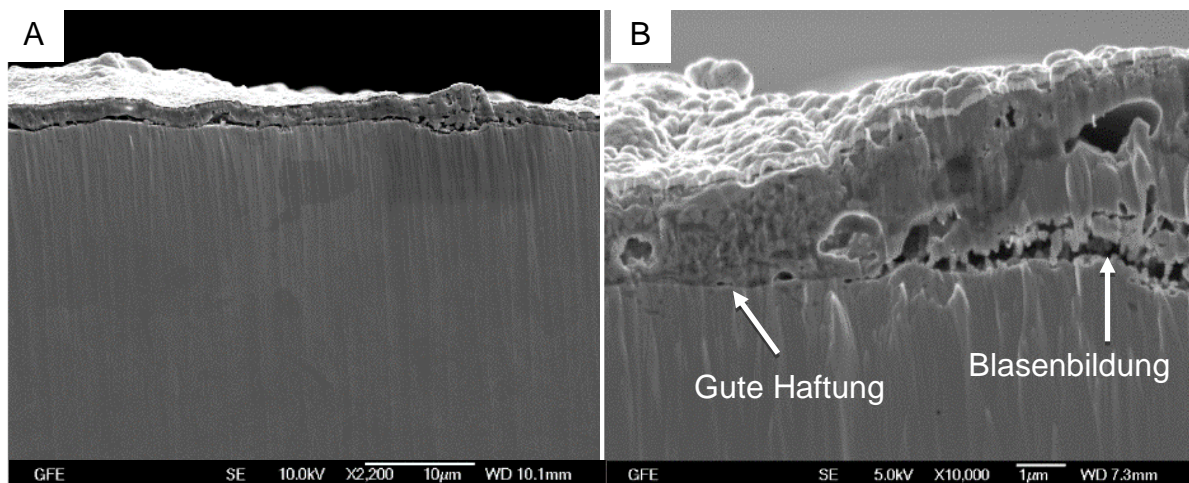


Abbildung 46: REM-Aufnahme der Probe 257 im pressgehärteten Zustand: (A) Überblick und (B) Detailaufnahme. Austenitisiert bei 950 °C für 3 min und anschließend umgeformt. Haftungsdefekte wegen inhomogener Beschichtung und resultierendem Zunderwachstum (Blasenbildung) unter der MLCC sind zu erkennen.

Untersuchung der Schweißbarkeit

Die Schweißung wurde an den umgeformten Proben des Systems D042+D045+D030 getestet. Die Fugestellen wurden anschließend metallographisch untersucht und die Mikrohärte $\text{HV}_{0,1}$ gemessen.

Widerstandspunktschweißen

Die Fügbarkeit mittels Widerstandspunktschweißen zeigte sich als qualitativ nicht ausreichend. Die Prüfung des Durchgangswiderstandes eines einzelnen, doppelseitig beschichteten Bleches lieferte Schwankungen im Bereich von 5 – 33 mOhm, so dass in den bisherigen Untersuchungen kein passendes Schweißfenster gefunden werden konnte. Die verwendeten Parameter führten zu Materialspritzern, wie in Abbildung 47 zu erkennen, die eine mechanische und kostenintensive Nachbearbeitung erforderlich machen. Die großen Schwankungen des Durchgangswiderstandes lassen sich auf Schichtinhomogenitäten zurückführen, da diese als Keramik eine isolierende Wirkung aufweist und somit den Widerstand unmittelbar beeinflusst. Homogenere Schichten, mit evtl. Anteilen an leitfähigen Partikeln, sollten zu einer Verbesserung der Schweißeigenschaften führen. Durch die Anpresskraft der Elektroden wird die Schicht scheinbar lokal aufgebrochen, so dass sich das Material fügen lässt, wenn auch mit oberflächlichen Materialspritzern. Die Qualität der Schweißnaht selbst ist jedoch als gut zu bezeichnen.



Abbildung 47: Makroskopische Aufnahme des mittels Widerstandspunktschweißen gefügten Doppelhutprofilpaares 281+282.

In Abbildung 48 ist die metallographische Aufnahme einer Fügestelle des Probenpaares 281+282 dargestellt. Durch die Kapillarwirkung des Spaltes zwischen den beiden Blechen ist es bei der Präparation zu einer Ansammlung von Feuchtigkeit gekommen, die sich in den schwarzen Flecken je links und rechts des Bildes äußert. Mit Ausnahme eines ca. 80 µm großen Lunkers in der rechten Hälfte der Linse sind die Bleche nahtlos zusammengeschmolzen. Die Linse selbst weist ein martensitisches Gefüge auf, die blauen Streifen in der WEZ bestehen aus Bainit. Das

Grundgefüge besteht wegen der Vergütung durch das Presshärten ebenfalls aus Martensit. Weiterhin sind metallographische Aufnahmen der verschiedenen Bereiche in höheren Vergrößerungen dargestellt.



Abbildung 48: Überblick des Schweißpunkts (Widerstandsschweißung) des Probenpaares 281+282, linke Seite, Klemmätzung.

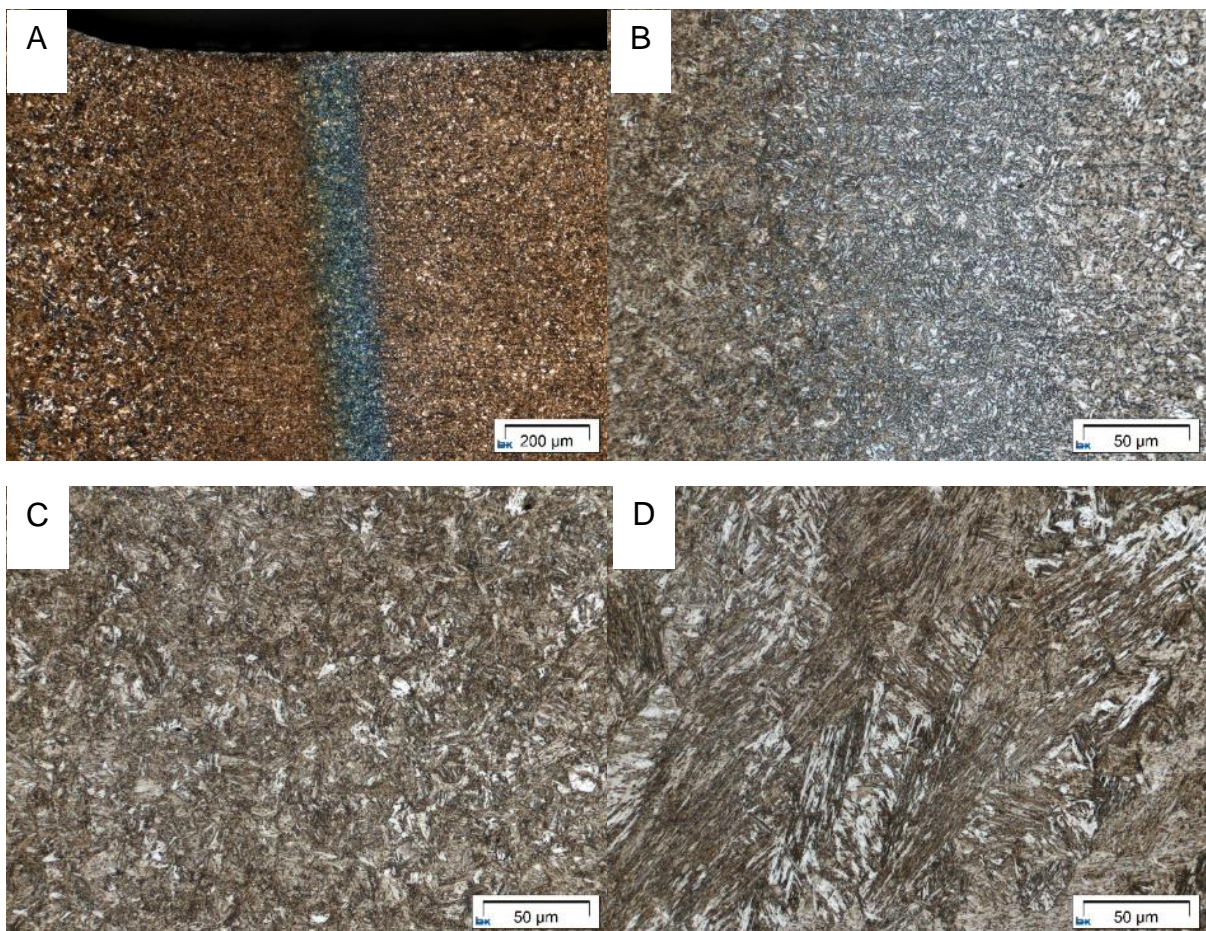


Abbildung 49: Lichtoptische Aufnahme der Schweißnaht des Probenpaares 281+282, Klemmätzung: A) WEZ, 100x; B) WEZ, 500x; C) Schweißgut, 100x; D) Schweißgut, 500x.

Das Ergebnis der Mikrohärteprüfung durch die Schweißlinse ist in Abbildung 50 dargestellt. Das Grundgefüge weist eine Härte von ca. 420 HV_{0,1} auf, während die Schweißlinse selbst eine Härte von ca. 550 HV_{0,1} aufweist. Es kommt lokal jedoch zu leichten Härtean- bzw. abstiegen in der Schweißnaht. Die Wärmeeinflusszone zeigt einen weichen Übergang vom Grundwerkstoff zur Schweißlinse ohne nennenswerte Härtespitzen oder Erweichungszonen.

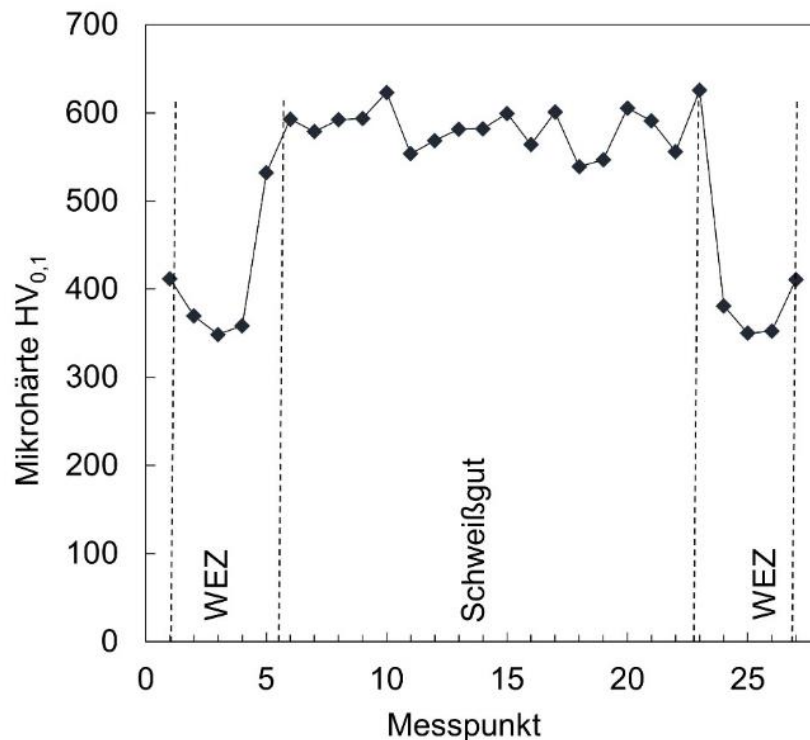


Abbildung 50: Härteverlauf HV_{0,1} durch den Schweißpunkt des Probenpaares 281+282.

Laserstrahlschweißen

Die Mittels Laserstrahlschweißen gefügten Proben wiesen eine gleichmäßige Naht mit leichten Materialspritzern an der Oberfläche auf. Eine makroskopische Aufnahme des geschweißten Doppelhutprofils ist in Abbildung 51 dargestellt.



Abbildung 51: Makroskopische Aufnahme des mittels Laserstrahlschweißens gefügten Doppelhutprofilpaares 279+280.

Im metallographischen Querschliff zeigt sich, dass die Probe größtenteils nahtlos gefügt werden konnte, Abbildung 52. Die Probe wurde nach dem Klemm-Verfahren angeätzt. Durch die Überlappung der beiden Proben und dem sich daraus resultierenden Spalt, wird eine hohe Kapillarkraft erzeugt, die zu einer Ansammlung von Feuchtigkeit führt, welche sich als schwarze Flecken im rechten Teilbereich des Bildes äußern. In der Schweißnaht selbst befindet sich auf der rechten Seite ein sichelförmiger Lunker. Die Schweißnaht besteht wie das Grundgefüge auch aus Martensit. Die Wärmeeinflusszone weist ein bainitisches Gefüge auf, wie an den blauen Streifen zu erkennen ist.

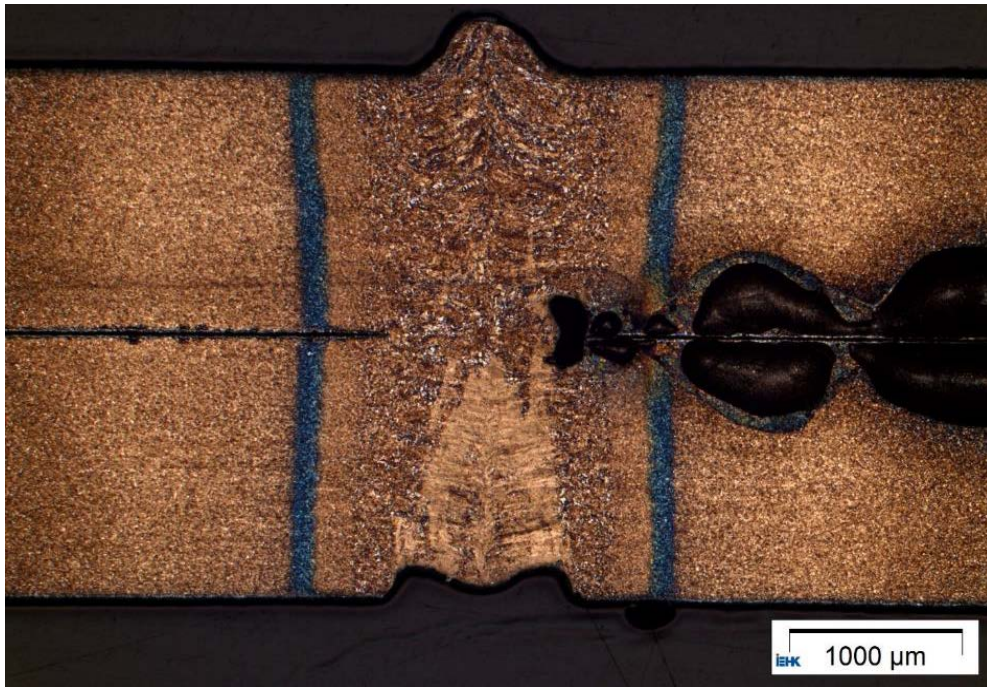


Abbildung 52: Überblick der mittels Laserstrahl geschweißten Schweißnaht des Probenpaares 279+280, Klemmätzung.

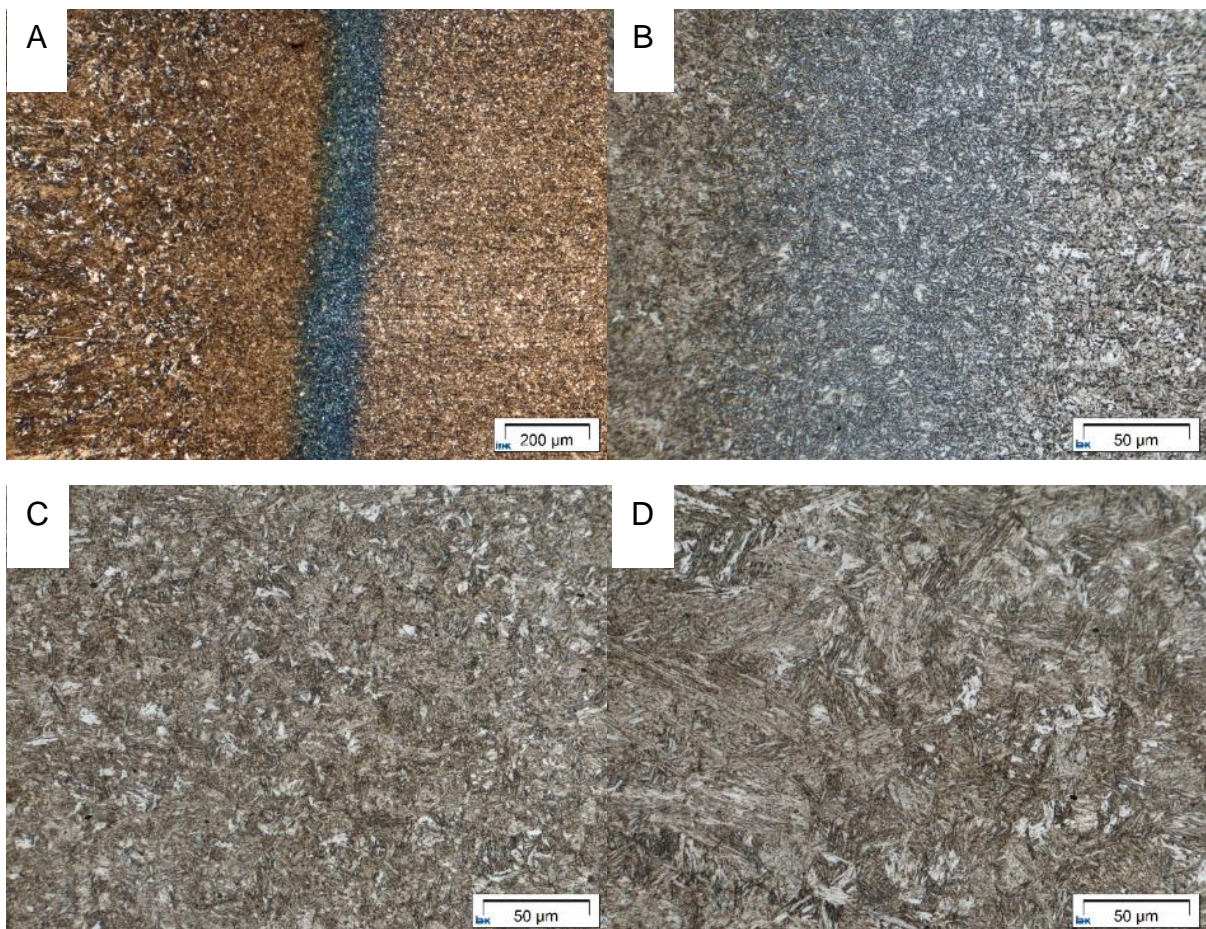


Abbildung 53: Lichtoptische Aufnahme der Schweißnaht des Probenpaares 279+280, Klemmätzung: A) WEZ, 100x; B) WEZ, 500x; C) Schweißgut, 100x; D) Schweißgut, 500x.

In Abbildung 54 ist der Härteverlauf der Laserstrahlschweißnaht des Probenpaares 279+280 dargestellt. Das Grundgefüge weist eine Härte von ca. 450 – 500 HV_{0,1} auf, die Schweißnaht eine Härte von ca. 550 – 600 HV_{0,1}. Hier sind stellenweise Härtespitzen bzw. –abfälle von ca. 100 HV_{0,1} gemessen worden. Der Übergang der Wärmeeinflusszone zeigt einen klaren Übergang vom Basiswerkstoff zur Schweißnaht ohne Härtespitzen oder Erweichungen.

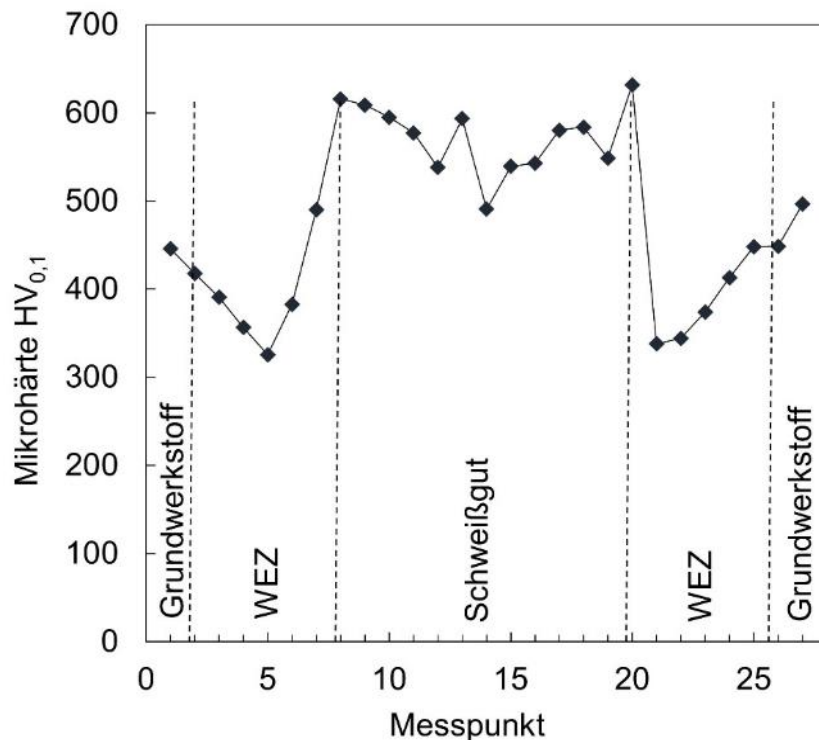


Abbildung 54: Härteverlauf HV_{0,1} durch die Schweißnaht des Probenpaares 279+280.

Untersuchung der Lackierbarkeit

Die umgeformten Proben sowie AISi-Referenzproben wurden bei der Firma Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH im Rahmen der vorhabenbezogenen Aufwendungen der Wirtschaft automobiltypisch lackiert. Die Lackierung umfasst zunächst eine Vorbehandlung, anschließend eine Zink-Phosphatierung und dann die finale kathodische Tauchlackierung. Zwei Proben wurden anschließend im Institut für Eisenhüttenkunde noch mit einer Pulverbeschichtung lackiert, um ein automobiltypisches Gesamtsystem zu prüfen. Die Proben wiesen makroskopisch eine gute Qualität auf, lediglich einige Bereiche zeigten kleine Blasen, die auf eine vorher schon nicht homogene Beschichtungsqualität der MLCC zurückzuführen sind.

Diese Bereiche betreffen stellenweisen auch die Flanken, an denen zuvor mit Schlagzahlen die Proben nummeriert wurden.

Bei den geschweißten Doppelprofilen drang die Farbe bis in den Spalt hinein und bedeckte auch die Schweißpunkte, sofern diese nicht zu starke Materialspritzer aufwiesen, wie in Abbildung 55A und Abbildung 55B zu erkennen. Die Lackierbarkeit konnte makroskopisch betrachtet als gut bezeichnet werden.

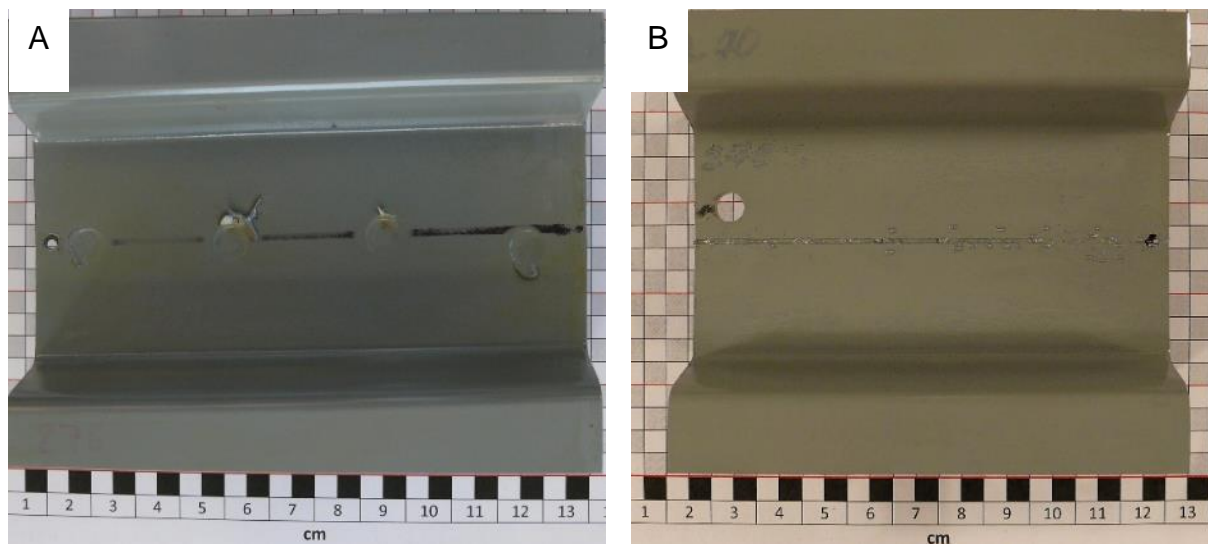


Abbildung 55: (A) Widerstandspunkt-geschweißtes und anschließend KTL-beschichtetes Doppelhutprofilpaar 275+276; (B) Laserstrahlgeschweißtes und anschließend KTL-beschichtetes Doppelhutprofilpaar 269+270.

Untersuchung der Nasskorrosionsbeständigkeit

Die Nasskorrosionsbeständigkeit wurde im VDA-Wechseltest nach VDA-233-102 in der Klimakammer Ascott CC450iP in 10 Zyklen geprüft. Die lackierten Proben wurden dabei zum einen unbeschädigt, als auch angeritzt untersucht, um eine Rostunterwanderung zu provozieren. Zur Validierung wurde eine AISi-Referenzprobe ebenfalls mitgeprüft.

An den Aufhängungsbohrungen ist bei allen Proben ein Korrosionsangriff zu erkennen. Dieser ist darauf zurückzuführen, dass dort auf Grund der mechanischen Bearbeitung das blanke Substrat vorliegt und kein Korrosionsschutz gewährleistet wird.

Bei den KTL-beschichteten Proben zeigte sich im nicht angeritzten Zustand an den gut lackierten Bereichen eine gute Korrosionsbeständigkeit, die vergleichbar mit der AISi-Referenzprobe ist. Lediglich an den zuvor erwähnten Stellen, die kleine Blasen aufwiesen, wurden ein Korrosionsangriff und eine Lackunterwanderung festgestellt.

Nach dem 10. Zyklus wurden diese Blasen durch leichtes Abkratzen entfernt und die unterwanderten Bereiche offengelegt.

An der Seitenlasche der angeritzten Probe 260 ist nach dem 6. Zyklus eine Abplatzung der KTL-Beschichtung durch Rostbildung zu erkennen. Da sich an genau dieser Stelle die Schlagzahlen zur Probennummerierung befinden, liegt es nahe, dass dort die Nanopartikelbeschichtung sowie die KTL-Beschichtung nicht homogen ausgebildet sind. Ein Vergleich dieses Bereiches mit der Probe vor der KTL-Beschichtung bestätigt eine schlechte Schichtausbildung an dieser Stelle. Eine Rostunterwanderung und daraus resultierende Lackabplatzer konnten in diesem Bereich ebenfalls nachgewiesen werden. Nach dem 10. Zyklus wurden die angeritzten Bereiche untersucht, indem die KTL-Beschichtung entfernt wurde, um die Rostunterwanderung zu bestimmen. Das offenliegende Substrat wurde stark angegriffen und wies Schwarzrost auf. Die Unterwanderung hielt sich jedoch in Grenzen und wurde auf $0,75 \pm 0,1$ mm bestimmt. Vergleiche mit der Literatur zeigten, dass diese Unterwanderung auf dem Niveau von Zink-basierten Systemen liegt, bei denen jedoch keine Schwarzrostbildung auftritt. Die AlSi-Beschichtung zeigt dort ebenfalls kein Schwarzrost, weist jedoch eine Unterwanderung von deutlich über 2 mm auf. (36) Eine Nahaufnahme des angeritzten Bereiches, an dem die Rostunterwanderung bestimmt wurde, ist in Abbildung 57 dargestellt.



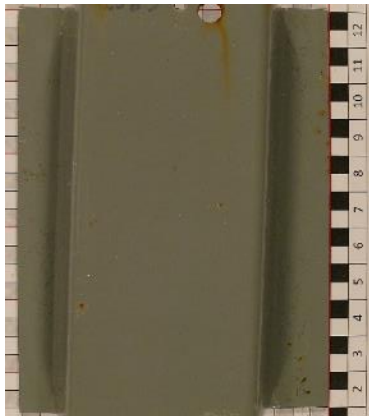
Vor Beginn, Probe 258



Vor Beginn, Probe 260



Vor Beginn, Usibor 1



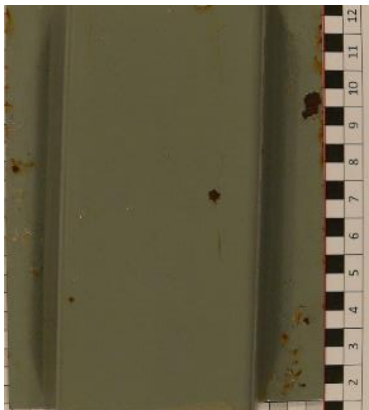
Zyklus 6, Probe 258



Zyklus 6, Probe 260



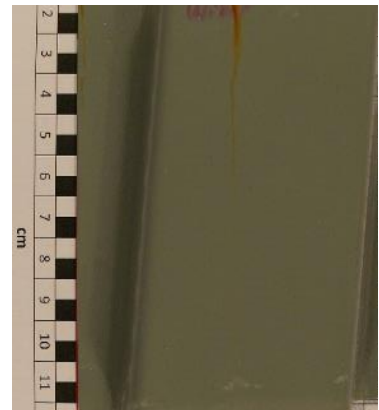
Zyklus 6, Usibor 1



Zyklus 10, Probe 258



Zyklus 10, Probe 260



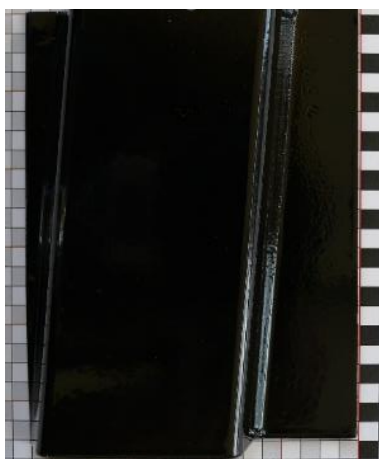
Zyklus 10, Usibor 1

Abbildung 56: Makroskopische Aufnahmen der dem VDA-Wechseltest unterzogenen, umgeformten und KTL-beschichteten Proben.



Abbildung 57: Rostunterwanderung Probe 260.

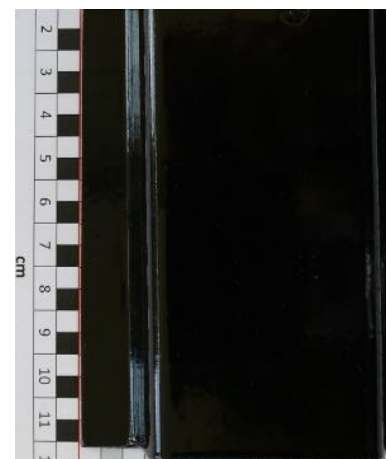
Die Ergebnisse der nach der KTL-Beschichtung zusätzlich pulverlackierten Proben sind in Abbildung 58 dargestellt. Im nicht angeritzten Zustand konnte weder bei Probe 259 noch bei der AlSi-Referenzprobe Usibor 2 ein Korrosionsangriff festgestellt werden. Auch die Aufhängebohrungen wurden durch die Pulverlackschicht geschützt. Lediglich im angeritzten Zustand lässt sich nach dem 6. Zyklus bei Probe 264 ein Korrosionsangriff feststellen. Allem Anschein nach erfolgte das Anritzen nicht durchgängig bis zum Substrat, sondern stellenweise nur bis zur KTL-Beschichtung oder Nanopartikelbeschichtung. In diesen Bereichen wird das Substrat von der Beschichtung geschützt und es kommt nicht zur Bildung von Korrosionsprodukten. Lediglich in dem oberen, linken Bereich der Probe fand ein Korrosionsangriff statt.



Vor Beginn, Probe 259



Vor Beginn, Probe 264



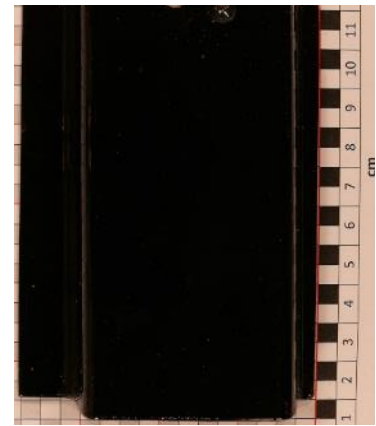
Vor Beginn, Usibor 2



Zyklus 6, Probe 259



Zyklus 6, Probe 264



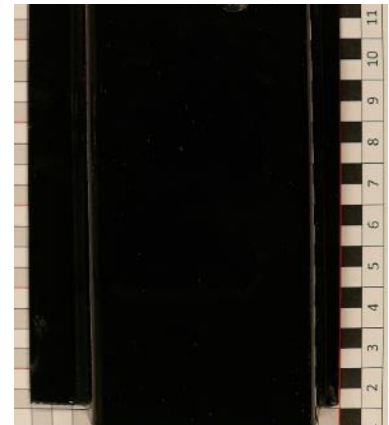
Zyklus 6, Usibor 2



Zyklus 10, Probe 259



Zyklus 10, Probe 264



Zyklus 10, Usibor 2

Abbildung 58: Makroskopische Aufnahmen der dem VDA-Wechseltest unterzogenen, umgeformten, KTL + Pulverlack-beschichteten Proben.

5.6. Elektrochemische Eigenschaften der pressgehärteten Stahlbauteile

Zur Untersuchung der Nasskorrosionsschutzeigenschaften wurden elektrochemische Messungen an unbeschichteten und pressgehärteten Substraten mit verschiedenen Beschichtungen durchgeführt. Die elektrochemischen Untersuchungen beinhalteten eine Messung des Ruhepotentials, die Aufnahme der kathodischen und anodischen Polarisationskurven sowie Impedanzmessungen. Das wurde in einem vorprogrammierten Modus durchgeführt, wobei die Reihenfolge für die Untersuchungen folgende war: (1) Ruhepotentialmessung, (2) Impedanzspektroskopie, (3) i-E-Plots, (4) Impedanzspektroskopie. Die Impedanz wurde zwei Mal in der Reihenfolge gemessen, um die Schicht-Degradationsanzeichen während der Aufnahme von kathodischen und anodischen Polarisationskurven zu erkennen. Anhand der Ergebnisse konnte die Stärke der

Barrierewirkung schnell und quantitativ festgestellt werden. Die wässrige Lösung von NaAc (1M) wurde für niedrige Korrosivität ausgewählt, damit die quasi-stationären Bedingungen für die Impedanzspektroskopie erfüllt werden.

In Abbildung 59 wird die typische Evolution des Ruhpotentials während 15 min für verschiedene Proben gezeigt. Die Begriffe „MLCC“ und „Usibor“ repräsentieren dabei die Kurven, die einem 22MnB5-Stahl mit MLCC (rot) bzw. 22MnB5-Stahl mit AlSi-Beschichtung (blau) entsprechen. Die Proben wurden bei 950°C für 3 min unter Stickstoff (80l/h) austenitisiert. Die Kurve für eine sandgestrahlte 22MnB5-Probe ohne thermische Behandlung („Bare 22MnB5“) ist als Referenz angegeben. Die beiden Kurven für die beschichteten Proben neigen zur kathodischen Polarisation seit Kontakt der wässrigen Lösung, wobei die Ruhrpotentiale E_{korr} für MLCC mit 230 mV höher (anodischer) liegen, als die der mit AlSi-beschichteten Proben. Eine mögliche Erklärung für die kathodische Polarisation ist die Minderung der Geschwindigkeit der kathodischen Reaktion. Die letztere kann entweder die Reduktion von gelöstem Sauerstoff oder die Reduktion von Wasserstoff sein, zum Beispiel wegen der Verzögerung der Diffusion von O_2 oder H_3O^+ . Die alternative Erklärung wäre die Beschleunigung von anodischen Prozessen wegen möglicher Degradation der Beschichtung, jedoch widerspricht dies der Analyse der Tafel Plots. Anhand der Unterschiede im E_{korr} zwischen MLCC und Usibor bzw. unbeschichtetem 22MnB5-Stahl, wurden die aktiven Eigenschaften der MLCC-Komponenten im elektrochemischen Verhalten des MLCC festgestellt. Besonders die Zugabe von Kupfer-Salzen als Haftvermittler beeinflusst die Verschiebung in die anodische Richtung.

Die Evolution des E_{korr} von unbeschichtetem 22MnB5-Stahl zeigt die anodische Polarisierung, weshalb von einer Zunderbildung und einer Verzögerung der anodischen Reaktion auszugehen ist.

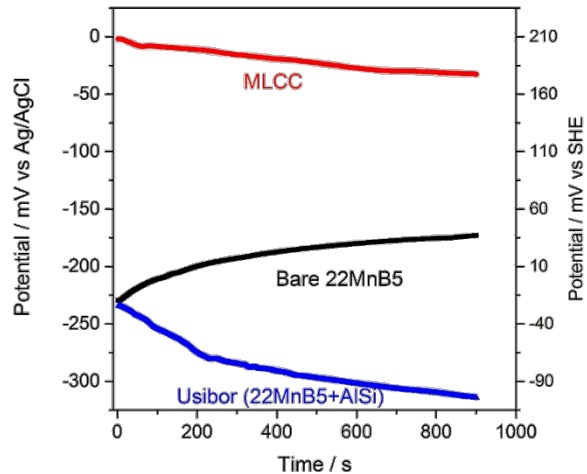


Abbildung 59: Entwicklung des Ruhrpotentials für pressgehärteten 22MnB5-Stahl mit AlSi- (blau) und MLCC- (rot) Beschichtungen sowie für thermisch unbehandelten 22MnB5-Stahl in wässriger Lösung von NaAc (1M). MLCC-System D32+D45+D30.

Im Hinblick auf den Korrosionsmechanismus kann gemäß der kathodischen und anodischen Polarisationskurven eine starke Barrierewirkung des MLCC gegen Oxidation bestätigt werden, wobei die geringe Schichtdicke nur kurze Wege für die Diffusion der Oxidationsmittel bietet (s. Abbildung 60). Das heißt, dass MLCC, obwohl sie sehr dünn ist, eine vergleichbare Korrosionsschutzwirkung zur typischen AlSi-Beschichtung zeigt. Darüber hinaus verschlechtern sich durch den thermischen Schock beim Abschrecken die schützenden Eigenschaften der Beschichtungen, wie für AlSi-beschichtetes Stahlblech gezeigt worden ist.

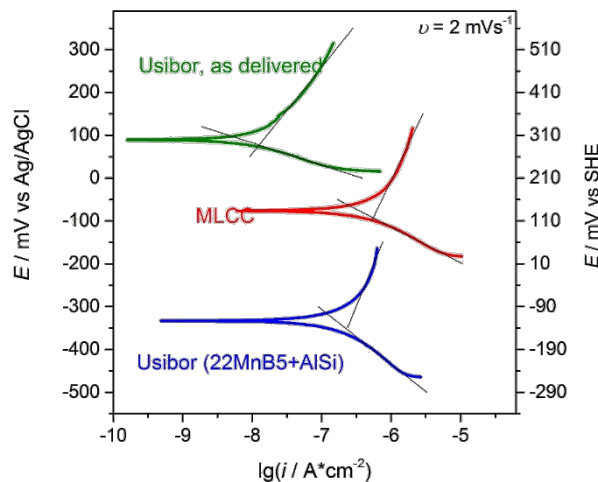


Abbildung 60: Tafel-Plots für pressgehärteten 22MnB5-Stahl mit AlSi- (blau) und MLCC- (rot) Beschichtungen sowie für unbehandelten kommerziellen AlSi-22MnB5-Stahl (grün) in wässriger Lösung von NaAc (1M). MLCC-System D32+D45+D30, anodische Abtastrichtung, 2 mV/s.

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse der Tafel-Plots sind in Tabelle 7 angegeben. Die Korrosionsströme für pressgehärtete MLCC und AISi mit 552 nA/cm^2 und 230 nA/cm^2 liegen in der gleichen Größenordnung, wohingegen der Korrosionsstrom für unbehandelten AISi-beschichteten Stahl mit 13 nA/cm^2 deutlich niedriger liegt. Die berechneten Korrosionspotentiale unterscheiden sich systematisch von den gemessenen Ruhepotentialen E_{korrr} . Der Grund dafür ist eine ziemlich hohe Abtastgeschwindigkeit bei der Kurvenakquise, sodass der kapazitive Strom einen Einfluss auf den stationären Verlauf der Kurven ausübt. Dennoch sind die anderen Werte korrekt, da die Auswertung von dem Korrosionsstrom i_0 sowie kathodischen β_C und anodischen β_A Steigungen in einem Bereich stattfindet, wo der faradaysche Strom die gesamten Stromwerte dominiert.

Kathodische β_C und anodische β_A Steigungen in einem Tafel-Plot korrelieren mit der Aktivierungsenergie der entsprechenden gesamten kathodischen und anodischen Reaktionen. Für MLCC zeigt die β_A von $339,5 \text{ mV/Dek}$ eine sehr träge Kinetik der anodischen Reaktion, weshalb von größerer elektrochemischer Stabilität auszugehen ist. Dasselbe Ergebnis kann für AISi (pressgehärtet) festgestellt werden, bei dem β_A bei $394,8 \text{ mV/Dek}$ liegt. Dagegen unterscheiden sich die Werte von β_C für MLCC und AISi (pressgehärtet) mit $83,1 \text{ mV/Dek}$ und $127,6 \text{ mV/Dek}$, was die deutlich kürzeren Diffusionswege der Oxidationsmittel in MLCC beweist.

Tabelle 7: Ergebnisse der Analyse von Tafel-Plots in Abbildung 60.

	i_0 , nA/cm^2	E_0 , mV	β_C , mV/Dek	β_A , mV/Dek
Usibor, pressgehärtet	230	-353,0	127,6	394,8
MLCC, pressgehärtet	552	-92,8	83,1	339,5
Usibor, ohne thermische Behandlung	13	77,3	52,1	201,9

Die geringere Schichtdicke des MLCC als alleinständige Schutzschicht im Vergleich zur kommerziellen AISi-Beschichtung resultiert in einem geringeren Ladungstransfer-Widerstand, wie die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie zeigen (s. Abbildung 61). Nach der Datenbewertung laut der Randles Schaltung mit konstantem Phasenelement (CPE) statt einer Kapazität, liegt der Ladungstransfer-Widerstand für AISi über $20 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ und für MLCC bis zu $8 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$.

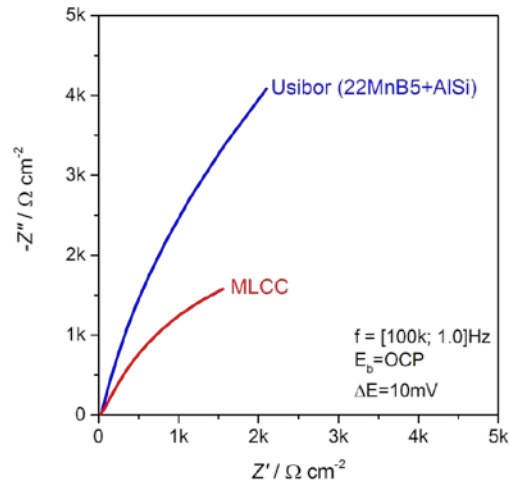


Abbildung 61: Nyquist-Plots für pressgehärteten 22MnB5-Stahl mit AlSi- (blau) und MLCC- (rot) Beschichtungen in wässriger Lösung von NaAc (1M). MLCC-System D32+D45+D30.

Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie für MLCC unterscheiden sich kaum vor und nach der Polarisationskurvenmessung, wenn der Ladungstransfer-Widerstand über $1\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ beträgt.

6. Schritte zur industriellen Umsetzung

Für eine effektive Weiterentwicklung dieser Beschichtungen ist eine enge Zusammenarbeit mit der Industrie nötig. Diese Art der Beschichtung kann nur wirtschaftlich erfolgreich sein, wenn diese sich auch bereits auf das Coil applizieren lässt. Daher ist für ein „Scale-Up“ eine Firma mit Labor- und Pilotanlagen im Bereich des Coil-Coatings als Partner unabdinglich. Des Weiteren müssen nach Festlegung der Dispersionen in Labortests Dispersionen in großem Maßstab hergestellt werden können. Eine Zusammenarbeit mit Unternehmen aus der Chemiebranche wäre daher auch vorteilhaft. Für die Untersuchung des Umformverhaltens können Automobilzulieferer bzw. Automobilhersteller selbst die beschichteten Coils nutzen, um reale Bauteile herzustellen, die anschließend hinsichtlich der Haftung, Umformbarkeit, Fügbarkeit sowie Lackierbarkeit geprüft werden können. Die Finanzierung dieses Vorhabens könnte dabei z.B. über den EXIST-Forschungstransfer des BMWi erfolgen, bei dem durch das DECHEMA-Forschungsinstitut durch die Initiative des Projektbearbeiters Dr. Volodymyr Kuznetsov ein Antrag eingereicht wurde. Bei Genehmigung des Antrages würde ein dreiköpfiges Team an Wissenschaftlern die technische Umsetzung realisieren, während ein Betriebswirtschaftler sich um die administrativen Aufgaben kümmert. Nach den ersten 18 Monaten wäre im Erfolgsfall (=Prototypentwicklung) eine Ausgründung geplant, so dass ein neues KMU als Dispersionshersteller bzw. -vermarkter entsteht. Das Institut für Eisenhüttenkunde würde diesem Vorhaben beratend zur Seite stehen. Weiterhin besteht in diesem Rahmen ein Interesse an einer Zusammenarbeit von Firmen aus der Stahlbranche, aber auch von den Zulieferern bzw. von Automobilherstellern selbst. Die gemeinsam durchzuführenden Arbeitspakete umfassen dabei:

- Optimierung der Stabilität von Nanopartikeldispersionen
- Anpassung des Beschichtungsverfahrens an Coil-Coating-Anlagen
- Anpassung der beschichteten Bleche für Presshärtelinien
- Charakterisierung der Schichtsysteme
- Laboruntersuchungen der Umformeigenschaften
- Untersuchung der Weiterverarbeitungseigenschaften
- Qualitätssicherung
- Erstellung des Berichtes, Veröffentlichungen

- Sicherung des geistigen Eigentums
- Erstellung des Businessplanes, Vertiefung des Geschäftsmodells, Sicherung der Finanzierung
- Vorbereitung der rechtlichen Rahmenbedingungen
- Gründung der GmbH

Eine Auflistung des Entwicklungskonzepts mit den entsprechenden Meilensteinen ist in Abbildung 62 dargestellt.

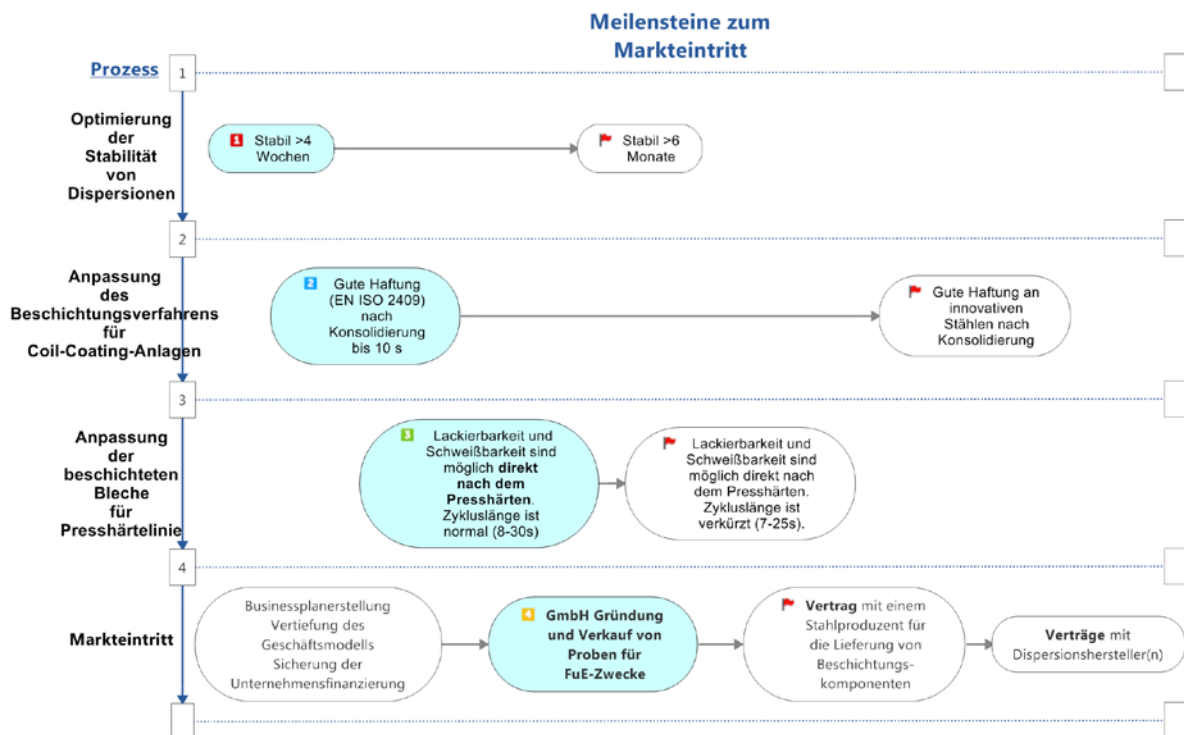


Abbildung 62: Entwicklungskonzept und entsprechende Meilensteine für Förderphase I (Meilensteine sind mit Ziffern 1-4 beschriftet) und Förderphase II (weitere Meilensteine).

7. Zusammenfassung und Ausblick

Das Leichtbau-Konzept in der Automobilindustrie dient der Ressourcenschonung und der Reduktion von CO₂-Emissionen. Um ein Fahrzeug mit niedrigerem Gewicht ohne Sicherheitsverlust zu konstruieren, werden in zunehmendem Maße normale Stahlbauteile durch Bauteile aus unlegierten hochfesten Stählen ersetzt. Besonders groß ist dabei die Rolle der pressgehärteten Stähle, die beschichtet werden müssen, damit die Korrosion bei hohen Temperaturen vermieden werden kann. Ziel dieses Vorhabens war die Entwicklung eines alternativen Beschichtungssystems auf Basis von oxydischen Nanopartikeln.

Es konnte gezeigt werden, dass die in diesem Vorhaben entwickelte „multilayer ceramic coating“ (MLCC) ein großes Potential aufweist und das Projektziel somit als erreicht einzustufen ist. Die Beschichtung schützt das Stahlsubstrat beim Presshärten vor Verzunderung und lässt sich umformen. Weiterhin zeigt die Beschichtung ein großes Potential eine neue Generation von Beschichtungen zu etablieren, die innovative Technologien im Presshärten ermöglicht. So kann z.B. durch Schnellerwärmung und die damit verbundenen kurzen Wärmebehandlungsdauern Energie eingespart und eine Verkürzung der Prozesskette erzielt werden. Bei der Entwicklung wurde auch auf die Möglichkeit einer industriellen Umsetzung Wert gelegt. Die neuartige Beschichtung könnte z.B. effektiv mittels Coil-Coating aufgetragen und so ohne weitere Anlageninvestitionen in bestehende Prozessketten integriert werden. Die Prozessketten können sogar noch um Dispersionshersteller erweitert werden, wovon KMUs der chemischen Industrie profitieren können.

Auf Basis des „proof of concept“ wurde eine Erfindungsmeldung getätigt und ein Patent angemeldet. Eine Möglichkeit, diese vielversprechende Technologie weiter zu entwickeln, ist im Ergebnistransfer in die Wirtschaft dargestellt.

8. Literaturverzeichnis

1. BILLUR, E. Hot formed steels. In: R. RANA und S.B. SINGH, Hg. Automotive Steels. Design, Metallurgy, Processing and Applications: Elsevier, 2016, S. 387-411. ISBN 9780081006382.
2. FAN, D.W. und B.C. de COOMAN. State of Knowledge on Coating Systems for Hot Stamped Parts [online]. Steel research international, 2012, 83(5), 412-433. Verfügbar unter: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/srin.201100292/full>
3. KARBASIAN, H. und A.E. TEKKAYA. A review on hot stamping [online]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(15), 2103-2118. ISSN 09240136. Verfügbar unter: doi:10.1016/j.jmatprotec.2010.07.019
4. ARCELORMITTAL. Hot Stamped Door Ring [online], 2017 [Zugriff am: 20. Februar 2017]. Verfügbar unter: <http://automotive.arcelormittal.com/tailoredblanks/1864/1866>
5. SCHLOTT, S. : Karosserieleichtbau mit System, in: ATZ extra, Das InCar-Projekt von ThyssenKrupp.
6. AUTENGRUBER, R., G. LUCKENEDER, S. KOLNBERGER, J. FADERL und A.W. HASSEL. Surface and Coating Analysis of Press-Hardened Hot-Dip Galvanized Steel Sheet. Steel research international, 2012, 83(11), 1005-1011.
7. RANA, R. und S.B. SINGH, Hg. Automotive Steels. Design, Metallurgy, Processing and Applications: Elsevier, 2016. ISBN 9780081006382.
8. PELCASTRE, L., J. HARDELL, A. ROLLAND und B. PRAKASH. Influence of microstructural evolution of Al-Si coated UHSS on its tribological behaviour against tool steel at elevated temperatures. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 228, 117-124.
9. WINDMANN, M., A. RITTGER und W. THEISEN. Formation of intermetallic phases in Al-coated hot-stamped 22MnB5 sheets in terms of coating thickness and Si content. Surface and Coatings Technology, 2014, 246, 17-25.
10. WINDMANN, M., A. RITTGER und W. THEISEN. Phase formation at the interface between a boron alloyed steel substrate and an Al-rich coating. Surface and Coatings Technology, 2013, 226, 130-139.

11. KURZ, T., G. LUCKENEDER, T. MANZENREITER, H. SCHWINGHAMMER und A. SOMMER. Zinc Coated Press-Hardening Steel-Challenges and Solutions. CHS2-2015, 2015.
12. SCHMIDT, H.K. Das Sol-Gel-Verfahren: Anorganische Synthesemethoden. Chemie in unserer Zeit, 2001, 35(3), 176-184.
13. Substrate mit einer Dickschicht aus anorganischem Gel-, Glas-, Glaskeramik- oder Keramikmaterial, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung. DE 10018697 A1.
14. Verfahren zur Herstellung von pressgehärteten Bauteilen - European Patent Office - EP 2241641 A2.
15. Verfahren zum Versehen einer metallischen Oberfläche mit einer glasartigen Schicht. DE 19714949 A1.
16. ZHELUDKEVICH, M.L., I.M. SALVADO und M.G.S. FERREIRA. Sol-gel coatings for corrosion protection of metals [online]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(48), 5099. ISSN 0959-9428. Verfügbar unter: doi:10.1039/b419153f
17. TWITE, R.L. und G.P. BIERWAGEN. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminium aerospace alloys. Prog. Org. Coat., 1998, (33), 91-100.
18. RIVERA, B.F.e.a. Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminium alloy 7075-T6. Surf. Coat. Technol., 2004, (176), 349-356.
19. N, N. Entwicklung einer neuartigen Reparaturmethode für Apparate-Emaillierung auf der Basis chemischer Nanotechnologie, 2008.
20. N, N. Entwicklung einer neuartigen Reparaturmethode für Apparate-Emaillierungen unter Verwendung oberflächenmodifizierter Mikro- und Nanopartikel in Sol-Gel-Systemen, 2012.
21. GALLIANO, P., J.J. DAMBORENEA, M. PASCUAL und A. DURÁN. Sol-Gel Coatings on 316L Steel for Clinical Applications. J. of Sol-Gel Science and Technology, 1998, (13), 723-727.
22. LÓPEZ MÁRQUES, A.C., J. GALLARDO und A. DURÁN. Síntesis y estructura de recubrimientos híbridos de ZrO₂-S'01 obtenidos por Sol-Gel. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 2001, 6(40), 429-434.

23. KLESEN, C.P. Über die Struktur und das Korrosionsverhalten nanopartikelbasierter keramischer Beschichtungen auf Stahl. Aachen: Institut für Eisenhüttenkunde, 1. Januar 2012.
24. YEKEHTAZ, M., C. KLESEN, S. BENFER, W. BLECK und W. FÖRNBETH. Effect of nano-particulate sol-gel coatings on the oxidation resistance of high-strength steel alloys during the press-hardening process [online]. *Materials and Corrosion*, 2012, 63(10), 940-947. ISSN 1521-4176. Verfügbar unter: doi:10.1002/maco.201206729
25. N, N. Entwicklung von innovativen nanopartikelbasierten Korrosionsschutzschichten für die Herstellung hochfester Stahlbauteile mittels Formhärten (Presshärten), 2012.
26. VARMA, A., A.S. MUKASYAN, A.S. ROGACHEV und K.V. MANUKYAN. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chemical Reviews*, 2016.
27. POURBAIX, M., H. ZHANG, X. YANG und Z.C. ZHANG. Atlas of chemical and electrochemical equilibria in the presence of a gaseous phase: Cebelcor, 1996.
28. PETZOLD, A. und H. POESCHMANN. Email und Emailiertechnik. 2., ueberarbeitete Auflage. 2. Auflage. Leipzig: Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie, 1992. ISBN 3-342-00657-9.
29. DR. HAIKE FRANK. Flexible Electronics on Rolled Glass [online], 2015. 2017 [Zugriff am: 20. Februar 2017]. Verfügbar unter: http://www.us.schott.com/magazine/english/sol115/sol115_06_organic-electronics.html
30. WYSS, H.M., E.V. TERVOORT und L.J. GAUCKLER. Mechanics and Microstructures of Concentrated Particle Gels [online]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(9), 2337-2348. ISSN 1551-2916. Verfügbar unter: doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00622.x
31. BEZRUKOV, A., D. STOYAN und M. BARGIEL. Spatial statistics for simulated packings of spheres. *Image Anal.Stereol*, 2001, 20, 203-206.
32. GOLDSCHMIDT, A. und .-J. STREITBERGER. BASF Handbuch Lackiertechnik. Hannover: Vincentz Verlag, 2002. ISBN 3-87870-324-4.
33. SHAPIRO, A.B., Hg. Using LS-Dyna for Hot Stamping, 2009.

34. RICHTER, T. und H.-J. TILLER. Flammenpyrolytische Silikatbeschichtung bei Normaldruck als Alternative zu Vakuumverfahren. Combustion CVD of silica as an alternative method to vakuum treatment. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 2004, 16(2), 85-87.
35. BORISENKO, A. und A.I. BORISENKO, Hg. *Synthesis and Application of Protective Coatings (RUS)*, 1987.
36. DOSDAT, L., J. PETITJEAN, T. VIETORIS und O. CLAUZEAU. Corrosion Resistance of Different Metallic Coatings on Press-Hardened Steels for Automotive [online]. *steel research international*, 2011, 82(6), 726-733. ISSN 16113683. Verfügbar unter: doi:10.1002/srin.201000291

9. Anhang

Tabelle A 1: Chemische Zusammensetzungen der einzelnen Beschichtungskomponenten (wässrige Dispersionen)

EDUKTE	MBTAH	CMC	Starch	Urea	LiOH, 2M	NaOH, 2M	KOH, 2M	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	Ba(CO ₃)	Na ₂ SiO ₃ *9H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O	H ₃ BO ₃	Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	NaH ₂ PO ₄	Ni(OH) ₂	Na ₂ MoO ₄ *2H ₂ O	L300/30	B50/80	H ₂ O	H ₄ EDTA	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Al-NP's	KNO ₂	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	C ₇ H ₆ NaO ₃	Extra	
Dispersio n	g	g	g	g	ml	ml	ml	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	ml	ml	ml	g	g	g	g	g	g	g	g	g
D001	0,08	-	-	-	3,0	7,0	6,0						0,275	0,36		0,275			12	6	30									
D002	0,08	-	-	-	3,0	7,0	6,0						0,275	0,36		0,275			18	9	21									
D003	0,08	-	-	-	3,0	7,0	6,0						0,275	0,36		0,275			24	12	12									
D003N	0,08	-	-	-	3,0	7,0	6,0						0,275	0,36		0,275			24	12	50									
D004	0,13	-	-	-	4,2	11,4	9,0				0,51		0,36	1,02	8,4		0,21		12	6	60									
D005	0,13	-	-	-	4,2	11,4	9,0				0,51		0,36	1,02	8,4		0,17		12	6	60									0,18 LiCoO ₂
D006	0,13	-	0,20	-	4,2	11,4	9,0				0,51		0,36	1,02	8,4		0,17		12	6	60									0,18 LiCoO ₂
D007	0,13	-	-	0,20	4,2	11,4	9,0				0,51		0,36	1,02	8,4		0,17		12	6	60									0,18 LiCoO ₂
D008	0,13	-	-	-	4,2	11,4	9,0				0,51		0,36	1,02	8,4			0,29	12	6	60									
D009	0,13	-	-	-	0,0	20,0	10,0	2	2		2,3		2						7	3,5	60									4,0 TiO ₂
D010	0,15	-	-	-	18,0	15,0	10,0	1,9	1,5	4			2,5		2,8				7	3,5	60									2,3 TiO ₂
D011	0,11	-	-	-	0,0	0,0	0,0						6						2	5	85									
D012	0,11	-	-	-	0,0	0,0	0,0					0,45		4,5					2	5	85									
D013	0,12	-	0,08	0,08	3,0	7,0	6,0						0,275	0,36		0,275			4	9	60									
D014	0,11	-	0,09	-	0,0	0,0	0,0						6					0,08	2	5	85									
D015	0,11	-	0,09	-	0,0	0,0	0,0						6				0,06		2	5	85									
D016	0,11	-	0,09	0,09	0,0	0,0	0,0						6					0,08	2	5	85									
D017	0,11	-	0,09	0,09	0,0	0,0	0,0						6				0,06		2	5	85									
D018	0,13	-	0,13	0,13	0,0	20,0	10,0	2	2		1,2		2						2	5	60									

EDUKTE	MBTAH	CMC	Starch	Urea	LiOH, 2M	NaOH, 2M	KOH, 2M	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	Ba(CO ₃)	Na ₂ SiO ₃ *9H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O	H ₃ BO ₃	Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	NaH ₂ PO ₄	Ni(OH) ₂	Na ₂ MoO ₄ *2H ₂ O	L300/30	B50/80	H ₂ O	H ₄ EDTA	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Al-NPs	KNO ₂	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	C ₇ H ₅ NaO ₃	Extra			
Dispersio n	g	g	g	g	ml	ml	ml	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	ml	ml	ml	g	g	g	g	g	g	g	g		
D019	0,12	-	0,12	0,12	4,5	7,5	5,0	0,25	0,75	2			1,25		1,4					2	5	70										
D020	0,14	-	0,13	0,13	4,5	7,5	5,0	0,25	0,75	2			1,25		1,4					2	5	80									1,5 Mn(NO ₃) ₂ 5H ₂ O	
D021	0,15	-	0,15	0,15	4,5	10,0	5,0		0,75				1,25		1,4					2	5	80									1,05 Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	
D022	0,15	-	0,15	0,15	4,5	10,0	5,0		0,75				1,25		1,4					2	5	80									1,5 Mn(NO ₃) ₂ 5H ₂ O + 1,05 Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	
D023	0,11	-	0,10	0,10	4,0	2,0	8,0						1,45			1,5				4	9	60										
D024	0,10	0,91	-	0,09	2,0	5,5	4,0			1,5											9	60									2,0 TiO ₂	
D025	0,11	0,08	-	0,08	2,0	5,5	4,0														12	60										
D026	0,12	0,08	0,08	0,16	2,0	0,0	6,0	3	3,5	3,5			2							2	5	70	1,17								1,16 Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	
D027	0,12	0,08	0,08	0,16	2,0	0,0	6,0	3	3,5	3,5			2							2	5	70	1,17	0,966								
D028	0,12	0,08	0,08	0,16	2,0	0,0	6,0	3	3,5	3,5			2							2	5	70	1,17		1,16							
D029	0,12	0,08	0,08	0,10	0,0	0,0	0,0		1,8	1			0,3	0,3		0,3				4	9	80										
D030	0,13	-	0,15	0,08	11,0	0,0	30,0			2												100	5,84	2,42	2,91							
D031	0,13	-	0,15	0,08	11,0	0,0	30,0			2												100	5,84		2,91							2,91 Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O
D032	0,10	-	0,15	0,12	1,0	0,0	0,0	3	3,5				1,5			0,5				2	5	70										
D033	0,12	-	0,15	0,08	1,0	0,0	0,0		1,8				0,5			0,3				4	9	80										
D034	0,12	-	0,15	0,08	1,0	0,0	0,0		1,8							0,7				4	9	80										
D035	0,13	-	0,15	0,10	2,0	0,0	0,0			1												115		3,02	3,64							
D036	0,13	-	0,15	0,10	2,0	0,0	0,0			1												115			3,64							3,64 Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O

EDUKTE	MBTAH	CMC	Starch	Urea	LiOH, 2M	NaOH, 2M	KOH, 2M	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂ *4H ₂ O	Ba(CO ₃)	Na ₂ SiO ₃ *9H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O	H ₃ BO ₃	Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	NaH ₂ PO ₄	Ni(OH) ₂	Na ₂ MoO ₄ *2H ₂ O	L300/30	B50/80	H ₂ O	H ₄ EDTA	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Al-NPs	KNO ₂	NaH ₂ PO ₂ *H ₂ O	C ₇ H ₅ NaO ₃	Extra	
Dispersio n	g	g	g	g	ml	ml	ml	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	ml	ml	ml	g	g	g	g	g	g	g	g
D037	0,13	-	0,15	0,10	2,0	0,0	0,0			1												115		2,42	4,36					
D038	0,13	-	0,15	0,10	2,0	0,0	0,0			1												115		1,81	5,09					
D039	0,13	-	0,15	0,10	2,0	0,0	0,0			1												115		1,21	5,82					
D040	0,13	-	0,15	0,10	2,0	0,0	0,0			1												115		6,04	7,27					
D041	0,13	-	0,15	0,10	2,0	0,0	0,0			1												115		0,00	7,27					
D042	0,14	0,14	-	0,09	35,0	0,0	0,0														12	60								
D043	0,13	0,14	-	0,08	20,0	0,0	0,0									1,6					10	68								
D044	0,14	-	0,15	0,09	30,0	0,0	0,0		2				1			1					5	70								
D045	0,14	0,11	-	0,11	2,0	0,0	0,0														12	94								
D046	-	0,11	-	0,10	0,0	0,0	1,0					0,12	0,35									70				7	0,5	1	0,35	0,35 PVA + 0,35 Palm acid
D047	-	0,11	-	0,15	0,0	0,0	0,0					0,17	0,35					0,14	7			80				7	0,5	1	0,35	
D048	-	0,11	-	0,15	0,0	0,0	0,0					0,17	0,35					0,14	7			80				7	0,5	1	0,35	
D049	-	-	0,11	0,13	0,0	0,0	0,0					0,5	1					0,14	7			90				7	0,5	1,5	0,35	
D050	-	0,08	0,08	0,09	1,0	0,0	0,0														18	94						0,2		

Tabelle A 2: Verwendete Chemikalien

	Abkürzung	EDUKTE
1	MBTAH	5-methyl-1H-benzotriazole, p.A.
2	CMC	Carboxymethylcellulose, p.A.
3	Starch	Kartoffelstärke
4	Urea	Harnstoff, p.A.
5	KNO ₃	Kaliumnitrat
6	KNO ₂	Kaliumnitrit
7	NaH ₂ PO ₄	Natriumphosphat
8	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	Natriumphosphit
9	TiO ₂	AERODISP® W 740 X®, Nanopartikeln, wässrige Dispersion
10	L500/15	Levasil 500/15®, SiO ₂ -Nanopartikeln, wässrige Dispersion
11	L300/30	Levasil 300/30®, SiO ₂ -Nanopartikeln, wässrige Dispersion
12	B50/80	Bindzil 50/80®, SiO ₂ -Nanopartikeln, wässrige Dispersion
13	EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure, p.A.
14	Al-NPs	Al Nanopartikeln, 0911-35, bis 5 µm
15	PVA	Polyvinylalkohol, 20 kDa
16	C ₇ H ₅ NaO ₃	Natriumsalicylat
17	Palmitic acid	Palmitinsäure (Hexadecansäure)

Tabelle A 3: Eigenschaften von Beschichtungskomponenten. Berechnete Massenanteile nach thermischer Behandlung.

Composition	SiO2	Al2O3	TiO2	Feststoffgehalt	NPs-Gehalt	pH
Dispersion	wt %	wt %	wt %	g/kg	g/kg	±0,5
D001	77,90	0,00	0,00	138,54	101,69	13
D002	83,90	0,00	0,00	189,38	152,53	13
D003	87,26	0,00	0,00	240,22	203,37	13
D003N	87,26	0,00	0,00	151,52	128,28	13
D004	58,00	10,03	0,00	171,27	58,36	11,5
D005	57,33	9,92	0,00	172,30	58,29	11,5
D006	57,33	9,92	0,00	172,30	58,29	11,5
D007	57,33	9,92	0,00	172,30	58,29	11,5
D008	57,61	9,96	0,00	171,86	58,32	11,5
D009	25,66	0,00	26,66	167,31	34,13	13,0
D010	29,50	2,92	17,63	176,41	29,96	13
D011	49,34	0,00	0,00	92,86	31,64	11,5
D012	38,14	0,00	0,00	83,03	31,98	9,5
D013	75,49	0,00	0,00	90,01	63,40	13
D014	48,82	0,00	0,00	93,60	31,61	11,5
D015	48,97	0,00	0,00	93,41	31,62	11,5
D016	48,82	0,00	0,00	93,60	31,61	11,5
D017	48,97	0,00	0,00	93,41	31,62	11,5
D018	33,03	0,00	0,00	124,97	29,75	13,0
D019	51,60	3,17	0,00	103,21	31,11	13,0
D020	47,75	2,93	0,00	106,03	27,89	13,0
D021	51,73	3,17	0,00	80,43	26,85	13,0
D022	47,86	2,94	0,00	92,23	26,51	13,0
D023	67,26	0,00	0,00	111,62	63,37	13,0
D024	58,81	0,00	26,14	107,80	53,58	13,0

Composition	SiO2	Al2O3	TiO2	Feststoffgehalt	NPs-Gehalt	pH
Dispersion	wt %	wt %	wt %	g/kg	g/kg	±0,5
D025	88,22	0,00	0,00	84,49	71,86	13,0
D026	33,50	0,00	0,00	154,90	29,53	10,0
D027	33,44	0,00	0,00	153,01	29,53	10,0
D028	33,51	0,00	0,00	154,89	29,53	10,0
D029	76,00	0,00	0,00	97,21	58,95	10,0
D030	0,00	0,00	0,00	79,07	0,00	12,0
D031	0,00	0,00	0,00	76,71	0,00	12,0
D032	40,53	0,00	0,00	135,06	35,84	10,0
D033	80,73	0,00	0,00	86,78	59,01	10,0
D034	80,76	0,00	0,00	85,84	59,07	10,0
D035	0,00	0,00	0,00	76,94	0,00	1 - 5
D036	0,00	0,00	0,00	82,34	0,00	1 - 5
D037	0,00	0,00	0,00	78,02	0,00	1 - 5
D038	0,00	0,00	0,00	79,10	0,00	1 - 5
D039	0,00	0,00	0,00	80,18	0,00	1 - 5
D040	0,00	0,00	0,00	132,00	0,00	1 - 5
D041	0,00	0,00	0,00	82,32	0,00	1 - 5
D042	84,87	0,00	0,00	83,26	56,08	13,0
D043	75,04	0,00	0,00	82,96	50,20	13,0
D044	45,30	0,00	0,00	82,51	22,94	13,0
D045	98,62	0,00	0,00	57,09	55,56	10,0
D046	0,17	88,42	0,00	123,54	86,50	10,0
D047	12,55	77,63	0,00	121,66	94,11	10,0
D048	12,55	77,63	0,00	121,66	94,11	10,0
D049	12,26	73,47	0,00	122,43	84,15	10,0
D050	98,08	0,00	0,00	82,82	79,44	10,0

Tabelle A 4: Chemische Zusammensetzung der Beschichtungskomponenten **nach** der thermischen Behandlung (> 900°C).

Composition	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	BaO	NiO	CoO	MnO ₂	TiO ₂	MoO ₃	ZnO	CuO	CTE
Dispersion	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	10 ⁻⁷ K ⁻¹
D001	77,90	5,97	1,48	0,00	1,06	6,67	6,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	77,9
D002	83,90	4,29	1,06	0,00	0,76	4,79	5,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	64,8
D003	87,26	3,34	0,83	0,00	0,59	3,74	4,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	57,6
D003N	87,26	3,34	0,83	0,00	0,59	3,74	4,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	57,6
D004	58,00	11,25	0,00	10,03	1,10	7,45	7,20	0,00	0,00	3,48	1,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	83,9
D005	57,33	11,12	0,00	9,92	1,33	7,36	7,11	0,00	0,00	3,44	1,19	1,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	84,9
D006	57,33	11,12	0,00	9,92	1,33	7,36	7,11	0,00	0,00	3,44	1,19	1,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	84,9
D007	57,33	11,12	0,00	9,92	1,33	7,36	7,11	0,00	0,00	3,44	1,19	1,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	84,9
D008	57,61	11,17	0,00	9,96	1,10	7,40	7,80	0,00	0,00	3,46	0,00	0,00	0,00	0,00	1,51	0,00	0,00	85,8
D009	25,66	4,87	0,00	0,00	0,00	12,48	18,43	0,00	0,00	11,91	0,00	0,00	0,00	26,66	0,00	0,00	0,00	167,7
D010	29,50	6,99	0,00	2,92	4,12	12,57	18,99	7,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	17,63	0,00	0,00	0,00	170,6
D011	49,34	34,87	0,00	0,00	0,00	0,00	15,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	78,9
D012	38,14	60,48	0,00	0,00	0,00	0,00	1,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	27,6
D013	75,49	6,70	1,66	0,00	1,19	7,48	7,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	90,9
D014	48,82	34,49	0,00	0,00	0,00	0,00	15,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75	0,00	0,00	79,8
D015	48,97	34,60	0,00	0,00	0,00	0,00	15,67	0,00	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	78,9
D016	48,82	34,49	0,00	0,00	0,00	0,00	15,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75	0,00	0,00	78,9
D017	48,97	34,60	0,00	0,00	0,00	0,00	15,67	0,00	0,00	0,00	0,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	78,9
D018	33,03	7,78	0,00	0,00	0,00	19,96	29,31	0,00	0,00	9,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	214,5
D019	51,60	7,60	0,00	3,17	2,24	13,65	13,83	7,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	138,4
D020	47,75	7,03	0,00	2,93	2,07	12,64	12,80	7,32	0,00	0,00	0,00	0,00	7,47	0,00	0,00	0,00	0,00	135,3
D021	51,73	7,61	0,00	3,17	2,24	13,69	14,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,54	0,00	110,8
D022	47,86	7,04	0,00	2,94	2,08	12,66	12,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,48	0,00	0,00	6,97	0,00	131,0
D023	67,26	6,25	8,05	0,00	1,41	8,89	8,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	92,3
D024	58,81	0,00	0,00	0,00	0,78	4,92	4,69	4,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,14	0,00	0,00	0,00	81,6

Composition	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	BaO	NiO	CoO	MnO ₂	TiO ₂	MoO ₃	ZnO	CuO	CTE	
Dispersion	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	wt %	10 ⁻⁷ K ⁻¹
D025	88,22	0,00	0,00	0,00	0,88	5,54	5,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	67,9
D026	33,50	7,89	0,00	0,00	0,00	23,73	22,65	8,98	0,00	0,00	0,00	3,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	200,8
D027	33,44	7,88	0,00	0,00	0,00	23,68	22,61	8,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,43	198,4
D028	33,51	7,89	0,00	0,00	0,00	23,73	22,66	8,98	0,00	0,00	3,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	200,8
D029	76,00	5,96	1,82	0,00	0,00	11,18	1,87	3,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	75,0
D030	0,00	0,00	0,00	0,00	0,61	57,99	0,00	9,75	0,00	0,00	15,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,32	297,5
D031	0,00	0,00	0,00	0,00	0,62	58,54	0,00	9,84	0,00	0,00	15,48	15,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	298,7
D032	40,53	7,16	2,97	0,00	0,39	21,31	27,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	200,1
D033	80,73	2,59	1,93	0,00	0,42	11,88	2,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	77,2
D034	80,76	0,00	4,51	0,00	0,42	11,88	2,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	78,7
D035	0,00	0,00	0,00	0,00	2,69	0,00	0,00	10,67	0,00	0,00	41,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	44,68	100,9
D036	0,00	0,00	0,00	0,00	2,76	0,00	0,00	10,95	0,00	0,00	43,08	43,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	103,9
D037	0,00	0,00	0,00	0,00	2,70	0,00	0,00	10,73	0,00	0,00	50,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	35,94	101,5
D038	0,00	0,00	0,00	0,00	2,71	0,00	0,00	10,79	0,00	0,00	59,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	27,10	102,1
D039	0,00	0,00	0,00	0,00	2,73	0,00	0,00	10,85	0,00	0,00	68,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	18,17	102,7
D040	0,00	0,00	0,00	0,00	1,44	0,00	0,00	5,72	0,00	0,00	44,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	47,88	90,9
D041	0,00	0,00	0,00	0,00	2,76	0,00	0,00	10,97	0,00	0,00	86,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	103,9
D042	84,87	0,00	0,00	0,00	14,79	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	94,0
D043	75,04	0,00	10,92	0,00	8,97	0,00	5,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	91,5
D044	45,30	6,61	8,24	0,00	16,24	16,88	6,72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	175,1
D045	98,62	0,00	0,00	0,00	0,98	0,00	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	36,0
D046	0,17	0,85	4,48	88,42	0,00	2,48	3,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	0,00	0,00	179,5
D047	12,55	0,75	3,93	77,63	0,00	1,63	3,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	149,9
D048	12,55	0,75	3,93	77,63	0,00	1,63	3,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	149,9
D049	12,26	2,03	5,58	73,47	0,00	1,54	4,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00	0,00	0,00	151,7
D050	98,08	0,00	0,00	0,00	0,33	1,21	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	36,4