
*Schmelztauchveredelung von
hochmanganlegiertem TWIP-Stahl
unter Berücksichtigung der
wasserstoffinduzierten Rissbildung
nach Umformen*

Dissertation

zur Erlangung des Grades des

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Marc Blumenau

geboren am 30.09.1980 in Völklingen

Saarbrücken/ Dortmund, 2010

Eingereicht am:	22.04.2010
Tag des Kolloquiums:	24.09.2010
Dekan:	Prof. Dr. S. Diebels
Vorsitzender:	Prof. Dr. M. Stommel
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Vehoff Dr. habil. K. Peters
Akademischer Mitarbeiter:	Dr. habil. F. Aubertin

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, 20.04.2010

Marc Blumenau

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Zeitraum vom Dezember 2006 bis September 2009 als kombinierte Industrie-/ Universitätsdissertation am DOC Dortmunder OberflächenCentrum GmbH, dem Entwicklungszentrum der ThyssenKrupp Steel Europe AG für die Oberflächenveredelung von Flachstahl sowie am Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften und Methodik der Universität des Saarlandes in Saarbrücken. Diese Zusammenarbeit ermöglichte es, die jeweilige Spezialkompetenz und Labortechnologie der eigentlich getrennten Fachdisziplinen der industriellen Oberflächenveredelung und der grundlagenorientierten Charakterisierung der Wasserstoffschädigung kombiniert zu nutzen. Das Erlangen der Verständnisbasis für die Formulierung der Ergebnisaussagen wurde dadurch wesentlich bestimmt.

Im Rahmen dessen gilt mein Dank an erster Stelle meinen Betreuern Prof. Dr. Horst Vehoff, Dr. habil. Klaus Peters, Dr. Michael Steinhorst, Dr. Wilhelm Warnecke und Manfred Meurer. Dafür, dass Sie mir einerseits ausreichend Freiheit gewährten, eigene Ansichten und Wege zur Problemlösung anzulegen und andererseits, dass Sie stets für eine kritische und intensive Diskussion der Ergebnisse bereit standen. Selbstverständlich bezieht sich Letzteres ebenso auf viele weitere Kollegen. Am DOC sollen stellvertretend Dr. Patrick Kuhn, Martin Norden, Jens Kondratiuk, Dieter Smukala, Marcus Früh und Frank Cho sowie am Lehrstuhl Dr. Afroz Barnoush, Dr. Michael Marx, Kerstin Schüler, Mohammad Zamanzade und Jin Young Kim namentlich genannt sein. Dies schließt Rat und Tat sowohl bei akademischen und handwerklichen Fragen als auch nicht-fachliche Diskussionen ein. Weiterhin danke ich Dr. Frank Friedel, Reinhard Petzold, Peggy Schmid und Wolfgang Hupe sowie den hier nicht genannten Kollegen des Werkstoffkompetenzzentrums der ThyssenKrupp Steel Europe AG in Duisburg und Dortmund für die hervorragende Unterstützung seitens der metallkundlichen Charakterisierung und Oberflächenanalytik.

Mein besonderer Dank gilt allerdings meinen Eltern, die mir mein Studium überhaupt erst ermöglichten und mich stets auf meinem Weg unterstützt haben. Ebenso Maie, welche während der Dauer für die Anfertigung dieser Arbeit nicht immer eine leichte Zeit mit mir hatte. Danke!

Gliederung

Kurzzusammenfassung	viii
Symbole, Formelzeichen und Abkürzungen	x
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Theoretische Grundlage	3
2.1.1 Diffusion	3
2.1.2 Legierungs- und Phasenbildung	5
2.1.3 Oxidation und Reduktion von Metallen	7
2.1.4 Selektive Oxidation von Legierungen	9
2.2 Hochmanganlegierter TWIP-Stahl	13
2.2.1 Mangan als Legierungselement in Stahl	13
2.2.2 TWIP-Effekt	14
2.2.3 Entwicklungsstand	17
2.3 Schmelztauchveredelung von Stahl	19
2.3.1 Großtechnische Feuerverzinkung als kontinuierlicher Bandprozess	19
2.3.2 Glühgas-Metall-Reaktion	21
2.3.3 Schmelztauchreaktion der Systeme Fe-Zn und Fe-Zn-Al	23
2.3.4 Einfluss von Mangan auf die Schmelztauchreaktion	28
2.3.5 Schmelztauchveredelung manganlegierter Stähle	30
2.4 Wasserstoffinduzierte Rissbildung bei austenitischen Stählen	35
2.4.1 Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase	36
2.4.2 Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff im Metallgitter	37
2.4.3 Wasserstoffinduzierte Riskeimbildung bei austenitischen Stählen	42
2.4.4 Wasserstoffinduzierte verzögerte Rissbildung nach Umformen	47
3 Zielsetzung und Vorgehensweise	50

4 Experimentelles Vorgehen und Untersuchungsmethoden	53
4.1 Glüh- und Verzinkungsversuche	53
4.1.1 Schmelztauchsimulation	53
4.1.2 Benetzungskraft- und Kontaktwinkelmessung	55
4.1.3 Kugelschlagtest	59
4.2 Werkstoff- und Oberflächencharakterisierung	60
4.2.1 Elektronenmikroskopie (REM, FE-REM, TEM, EDX, EBSD)	60
4.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)	62
4.2.3 Spektroskopische Oberflächen- und Überzugsanalyse (GDOES, XPS, OPS)	63
4.3 Charakterisierung der verzögerten Rissbildung	66
4.3.1 Trägergasheißeextraktion	66
4.3.2 Näpfchentiefziehversuch	66
4.3.3 Nanoindentation (AFM-NI, AFM-ECNI)	67
5 Beschreibung des Glüh- und Verzinkungsverhaltens	72
5.1 Glühgas-Metall-Reaktion	72
5.1.1 Selektive Oxidation der Legierungselemente	72
5.1.2 Oberflächennahe Gefügeveränderung	78
5.2 Schmelzbad-Metall-Reaktion	81
5.2.1 Einfluss der Aluminiumkonzentration im Zinkbad	81
5.2.2 Einfluss der Oxidbelegung auf Benetzung und Haftung	83
5.2.3 Einfluss der Zinkbad- und Bandeintauchttemperatur	87
5.3 Modifizierte Schmelzbad-Metall-Reaktion	93
5.3.1 Galvannealing-Verhalten	93
5.3.2 Induzierte Phasenbildung durch Variation der Zinkbadmetallurgie	96
5.3.3 Reaktionsschichtbildung auf Oxidschicht	100
6 Charakterisierung der wasserstoffinduzierten Rissbildung	104
6.1 Makroskopische Charakterisierung	104
6.1.1 Wasserstoffaufnahme	104

6.1.2 Neigung zur verzögerten Rissbildung	106
6.2 Mikroskopische Charakterisierung	110
6.2.1 Oberflächennaher Gefügebereich (Sub-Surface)	110
6.2.2 Einfluss der Wasserstoffbeladung auf die Mikroplastizität	112

7 Diskussion	117
7.1 Einordnung der Ergebnisse	117
7.2 Glüh- und Verzinkungsverhalten	120
7.2.1 Mechanismus der Glühgas-Metall-Reaktion	120
7.2.2 Mechanismus der Schmelztauchreaktion	126
7.2.3 Verzinkbarkeit eines hochmanganlegierten Werkstoffkonzepts	135
7.3 Wasserstoffinduzierte Rissbildung im oberflächennahen Gefügebereich	140
7.3.1 Theoretische Vorüberlegung	140
7.3.2 Abhängigkeit der Mikroplastizität von der Mangansegregation	143
7.3.3 Wasserstoffinduzierte Veränderung der Mikroplastizität	149
7.3.4 Risskeimbildung in Abhängigkeit der Prozessparameter	152
7.4 Integrierte Betrachtung von Schmelztauchveredelung und wasserstoffinduzierter Rissbildung	158

8 Zusammenfassung	162
--------------------------	------------

9 Fazit und Ausblick	166
-----------------------------	------------

Anhang	I
A Phasendiagramme	I
B Ergänzungen zum Glüh- und Verzinkungsverhalten	VII
C Ergänzungen zur wasserstoffinduzierten Rissbildung	XXVIII
Verzeichnisse	XXXVII
Abbildungsverzeichnis	XXXVII
Tabellenverzeichnis	XLIV
Schrifttum	XLVI
Lebenslauf	LX

Kurzzusammenfassung

Die Schmelztauchveredelung von hoch-Mn-legiertem TWIP-Stahl scheitert an mangelnder Zinkbenetzung. Dies begründet sich mit der selektiven Oxidation der Legierungselemente während des Glühens. Weiterhin ist unklar, wie der Prozess die H-induzierte Rissbildung nach Umformen beeinflusst. Ziel der vorliegenden Arbeit stellte dar, für einen TWIP-Stahl die Mechanismen der Glühgas-Metall- und der Schmelztauchreaktion zu beschreiben. Ebenso galt es, die H-induzierte Veränderung der Mikroplastizität im oberflächennahen Gefügebereich zu erfassen. Der experimentelle Kern lag auf der Schmelztauchsimulation und der in-situ-Nanoindentation. Im Wesentlichen resultiert folgender Erkenntnisgewinn:

Es wird ein Verfahrensansatz für die reaktive Zinkbenetzung auf einer modifizierten MnO-Schicht ($\text{MnO} \bullet \text{Fe}_{\text{metall}}$ -Schicht) vorgestellt. Dies schließt die Neuformulierung der Schmelztauchreaktion Mn-legierter Stähle mit ein, da die aluminothermische MnO-Reduktion hierbei offensichtlich versagt. Weiterhin erfolgt die H-induzierte Rissinitialisierung mit anschließendem Sprödbbruch vorzeitig im Fall einer glühbedingten Duktilisierung des oberflächennahen Gefügebereichs. Dies lässt sich mit dem Wechsel von spröder (HEDE) zu duktiler (HELP) Riskeimbildung begründen.

Dies eröffnet neue Wege für die Feuerverzinkung Mn-legierter Stähle. Das Phänomen der verzögerten Rissbildung verdeutlicht, wie die lokale Veränderung mikroskopischer Werkstoffeigenschaften die makroskopischen Produkteigenschaften beeinflussen kann.

Abstract

Hot-dip galvanizing of high-Mn-alloyed TWIP-steels fails due to the lack of Zn wetting. This fact bases upon the selective oxidation of alloying elements during annealing. Additionally, it is unclear, if H-induced delayed cracking is influenced by galvanising process. The present work aims to describe the mechanisms of gas-metal-reaction and reactive Zn wetting of a TWIP-steel. The effect of hydrogen charging on the microplasticity of the sub-surface should also be captured. The experimental procedure focussed on hot-dip process simulation and electrochemical in-situ nanoindentation. Following conclusion could be made:

An innovative process approach to realize reactive Zn wetting ontop a modified MnO-layer ($\text{MnO} \bullet \text{Fe}_{\text{metal}}$ -layer) was gained. This includes reformulating of the mechanism of wetting reaction of Mn-alloyed steels, because of the model of an aluminothermic MnO reduction obviously fails by hot-dipping of high-Mn-alloyed steels. Furthermore, H-induced crack initialisation with subsequent brittle failure occurred earlier in the case of an annealing-affected softening of the sub-surface.

Gained results supports processing to hot-dip galvanize (high) Mn-alloyed steels. The phenomenon of delayed cracking clarifies that a local modification of the microscale material properties in the sub-surface is able to essentially affect the macroscale product properties.

Verwendete Symbole, Formelzeichen und Abkürzungen

Symbole

α	Ferrit	[-]
γ	Austenit	[-]
δ	FeZn ₁₀ (FeZn ₇)	[-]
ε	hexagonaler Martensit	[-]
ζ	FeZn ₁₃	[-]
Γ	Fe ₃ Zn ₁₀	[-]
Γ_1	Fe ₅ Zn ₂₁ (FeZn ₄)	[-]
η	Zink-Mischkristall	[-]

Formelzeichen

β	Ziehverhältnis beim Näpfchentiefziehversuch	[-]
γ_0	Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergie	[J*mm ⁻²]
γ_{SFE}	Stapelfehlerenergie	[J*mm ⁻²]
γ_i	Aktivitätskoeffizient einer gelösten Komponente	[-]
ε	Geometriefaktor bzgl. Messspitze	[-]
λ	Wellenlänge	[nm]
μ	chemisches Potential	[-]
ν	Querkontraktionszahl	[-]
π	Kreiszahl, $\pi \approx 3,14$	[-]
ρ	Kerbradius	[mm]
ρ_A	planare Packungsdichte der dichtest gepackten Ebene	[mol*mm ⁻²]
ρ_{Zn}	Dichte der Zinkschmelze	[kg*m ⁻³]
ρ_{Ver}	Versetzungsdichte	[m ⁻²]
σ	Spannung	[N*mm ⁻²]
$\boldsymbol{\sigma}$	Spannungstensor	[N*mm ⁻²]
τ	Schubspannung	[N*mm ⁻²]
τ_0	notwendige Schubspannung für Versetzungsbewegung	[N*mm ⁻²]
τ_P	<i>Peierls</i> -Spannung	[N*mm ⁻²]
$\Delta\tau_{MK}$	Betrag der Mischkristallverfestigung	[N*mm ⁻²]
τ_0^H	not. Schubspannung für Versetzungsbewegung unter H-Einfluss	[N*mm ⁻²]
τ_P^H	<i>Peierls</i> -Spannung unter H-Einfluss	[N*mm ⁻²]
$\Delta\tau_{MK}^H$	Betrag der Mischkristallverfestigung unter H-Einfluss	[N*mm ⁻²]
$\Delta\tau_{Brems}^H$	Bremswirkung auf Versetzungsbewegung durch H- <i>Cottrell</i> -Wolken	[N*mm ⁻²]
θ	Winkel	[°]
θ_L	Besetzungsgrad der interstitiellen Gitterplätze	[-]

θ_T	Besetzungsgrad der Wasserstofffallen	[-]
Ω	Anzahl möglicher Keimbildungsplätze	[-]
$\Delta\Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	Differenz des Fe/ Mn-Wechselwirkungsparameters zwischen γ - und ε -Phase	[-]
a	Konstante für Taupunktberechnung	[-]
a_i	Aktivität einer Komponente	[-]
\mathbf{a}	Verschiebungsvektor bei Versetzungsaufspaltung	[-]
A	Projektion der Kontaktfläche („Area Function“)	[mm ²]
A_K	Kornfläche	[μm^2]
b	Konstante für Taupunktberechnung	[-]
\mathbf{b}	<i>Burgers</i> -Vektor	[-]
c	Konzentration einer Komponente	[mol*m ⁻³]
$c(\text{Me})_{\text{Zn}}^{\text{sat}}$	Sättigungskonzentration eines Legierungselements im Zinkbad	[mol*m ⁻³]
$c(\text{Me})_{\text{Zn}}$	Ist-Konzentration eines Legierungselements im Zinkbad	[mol*m ⁻³]
$c(\text{O})_{\text{as}}$	absorbierte Sauerstoffkonzentration	[mol*m ⁻³]
d	Abstand bzw. Durchmesser	[nm]
D_0	Diffusionskonstante	[cm ² *s ⁻¹]
D	Diffusionskoeffizient einer Komponente	[cm ² *s ⁻¹]
E	E-Modul	[GPa]
$f(\theta)$	Einflussfaktor aufgrund heterogener Keimbildung, $0 \leq f(\theta) \leq 1$	[-]
F	Gitterkohäsionskraft	[N]
ΔF_G	Veränderung der Probengewichtskraft	[N]
g	Erdbeschleunigung, $g \approx 9,81$	[m*s ⁻²]
g^*	krit. Molenbruch des intern gebildeten Oxids zur externen Oxidation	[-]
Δg	Energiedifferenz durch Reaktion zum Nukleationskeim	[J*m ⁻³]
G	Schubmodul	[GPa]
G_R^0	freie Standardreaktionsenthalpie	[J*mol ⁻¹]
ΔG	Änderung der freien Enthalpie	[J*mol ⁻¹]
$\Delta G(r^*)$	Aktivierungsenergie zur Nukleationskeimbildung mit krit. Radius r^*	[J]
h_{max}	Eindringtiefe bei Maximalkraft P_{max}	[nm]
H	Härte	[GPa]
ΔH_R	Änderung der Enthalpie	[J*mol ⁻¹]
k	<i>Boltzmann</i> -Konstante, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$	[J*K ⁻¹]
k_{ab}	Absorptionskonstante	[mol*m ⁻³]
k_{diss}	Lösungskonstante	[m*s ⁻¹]
k_{MK}	Konstante zur Mischkristallhärtung	[-]
K	Gleichgewichtskonstante	[-]
j	Stofffluss einer Komponente	[mol*m ⁻² *s ⁻¹]
$j(\text{Me})_{\text{Zn}}$	Stofffluss von Legierungsatomen (<i>Me</i>) in das Zinkbad	[mol*m ⁻² *s ⁻¹]
J	Diffusionsstromdichte	[cm ⁻² *s ⁻¹]

L	Kerblänge	[mm]
L_W	Eintauchtiefe	[mm]
m	stöchiometrisches Verhältnis Sauerstoff-/Metallatome in Oxid	[-]
n	Ordnung der Reflexion, <i>im Allgemeinen gilt: $n = 1$</i>	[-]
n_i	Stoffmengenanteil einer Komponente	[-]
$n(O)_{ad}$	Stoffmengenanteil auf Oberfläche adsorbierter Sauerstoff	[-]
$n(Al)_{Zn}^{eff}$	effektiver Stoffmengenanteil des im Zinkbad gelösten Aluminiums	[-]
N	Anzahl	[-]
p	umgebender Druck bzw. Partialdruck einer Komponente	[bar]
P_{max}	Maximalkraft	[μ N]
Q	Energie bzw. Aktivierungsenergie	[$J \cdot mol^{-1}$]
ΔQ	Bindungsenergie an Wasserstofffallen	[$J \cdot mol^{-1}$]
r^*	kritischer Keimradius für stabiles Keimwachstum	[m]
R	universelle Gaskonstante, $R = 8,314$	[$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
S	Kontaktsteifigkeit	[GPa \cdot mm]
ΔS	Änderung der Entropie	[$J \cdot K^{-1}$]
t	Galvannealing-Dauer	[s]
T	Temperatur	[K]
TP	Taupunkt	[$^{\circ}$ C]
V_i	Molvolumen einer Komponente	[$cm^3 \cdot mol^{-1}$]
V_{Zn}	durch Probe verdrängtes Zinkbadvolumen	[m^3]
x	Abstand von <i>Mantano</i> -Ebene für 2. <i>Ficksches</i> -Gesetz	[mm]

Verwendete Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy
AFM-NI	Atomic Force Microscopy Nanoindentation
AFM-ECNI	Atomic Force Microscopy Electrochemical Nanoindentation
CP	Komplexphasen(stahl)
DF	Delayed Fracture
DOC	Dortmunder OberflächenCentrum GmbH
DP	Dualphasen(stahl)
EBS	Electron Backscatter Diffraction
ECNI	Electrochemical Nanoindentation
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
FE-REM	Feldmissions-Rasterelektronenmikroskop
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
HEDE	Hydrogen Enhanced Decohesion
HELP	Hydrogen Enhanced Localized Plasticity
hex	hexagonal dichtest gepackt
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

IF	Interstitiel Free (-Stahl)
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
L-IP	Leichtbaustahl mit induzierter Plastizität
LM	(Auflicht-)Lichtmikroskop
mon	monoklin
MS	Martensitphasen(stahl)
NI	Nanoindentation
OES	Optical Emission Spectroscopy
PM	Partiell-Martensitphasen(stahl)
RE	Rückstreuелеktronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TRIP	Transforming Induced Plasticity (-Stahl)
TWIP	Twinning Induced Plasticity (-Stahl)
UdS	Universität des Saarlandes
WDX	Wavelength Dispersive Spectroscopy
X-IP	Stahl mit extreme guter Kombination aus Festigkeit und Duktilität aufgrund induzierter Plastizität
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction
Z	Zink-Überzug aus Zn(η)-Mischkristall mit Fe ₂ Al ₅ -Grenzschicht Stahl/ Überzug
ZF	diffusionsgeglühter Zink-Eisen-Überzug aus intermetallischen Phasen (δ , ζ , Γ)
ZMg	Zink-Magnesium-Überzug

1 Einleitung

Die wirtschaftlichen und gesellschaftlichen Rahmenbedingungen verlangen vom modernen Automobilbau Nachhaltigkeit und Kosteneffektivität, um der steigenden Kundenanforderung nach Umweltverträglichkeit, optischer Anmutung und Insassenschutz gerecht zu werden. Vor diesem Hintergrund nutzt der Karosseriebau intensiv oberflächenveredelte Stahlbleche und seit Anfang der 1980er Jahre zunehmend schmelztauchveredeltes Feinblech /1/2/. Schmelztauchveredelung bezeichnet das Aufbringen eines Überzuges durch Eintauchen in ein Schmelzbad. Im Fall der Feuerverzinkung wird ein Zinküberzug als kathodischer Korrosionsschutz appliziert, was die Lebensdauer von Stahlprodukten wesentlich verlängert. Die großtechnische Erzeugung feuerverzinkter Stahlbänder im kontinuierlichen Schmelztauchprozess ist heute als wirtschaftliches Verfahren etabliert und dient sowohl der Ressourcenschonung als auch dem Erhalt von Werten /3/4/5/.

Eine Herausforderung stellt die Schmelztauchveredelung von legierten Stählen dar, z.B. hoch-/ höchstfesten Mehrphasenstählen /6/7/8/9/10/: Sauerstoffaffine Legierungselemente wie z.B. Mangan, Aluminium oder Silizium oxidieren selektiv während des Schmelztauchprozesses, was die Qualität des Zinküberzugs nennenswert beeinträchtigen kann /11/12/13/. Daher fordert die Feuerverzinkung legierter Stähle nach exakter Kenntnis der Oxidations-/ Reduktionskinetik der Legierungselemente /14/15/16/17/.

Zukünftig angestrebt ist der Einsatz höchstfester TWIP-Stähle, welche sich durch ihre herausragende Kombination aus hoher Duktilität bei gleichzeitig hoher Festigkeit deutlich von den konventionellen und Mehrphasenstählen abheben (**Abbildung 1.1**) /18/19/20/. Die Verwendung von TWIP-Stahl erlaubt die Kaltumformung zu Bauteilen mit komplexer Geometrie bei gleichzeitig ausreichender Plastizitätsreserve für ein hohes Energieaufnahmevermögen im Crashfall. Als dementsprechend hoch wird das Einsatzpotential bewertet /21/22/23/. Die besonderen Umformeigenschaften von TWIP-Stahl beruhen auf induzierter Plastizität durch mechanische Zwillingbildung (TWIP-Effekt, *TW*inning *I*nduced *P*lasticity). Dazu muss der Stahl allerdings mit einem hohen Anteil an Mangan (typischerweise >20gew-%) legiert werden /24/25/.

Eine Hürde für die Serienreife von TWIP-Stahl stellt momentan u.a. dessen Neigung zur verzögerten Rissbildung nach Umformen (Delayed Fracture) dar. Hierbei führt der hohe Spannungszustand im Bauteil nach Umformen zeitverzögert zu einer wasserstoffinduzierten Risskeimbildung mit anschließendem Spröbruch. Die Beschreibung der werkstoff- und

fertigungstechnologischen Einflussfaktoren auf die verzögerte Rissbildung zur Beherrschung der Problematik ist Gegenstand intensiver Untersuchungen /23/26/. Vor diesem Hintergrund ist die Schmelztauchveredelung anstatt der bereits realisierten elektrolytischen Verzinkung von TWIP-Stahl angestrebt. Die Feuerverzinkung ermöglicht die kosteneffektive Applizierung eines kathodischen Korrosionsschutzes bei vergleichsweise geringer Wasserstoffbeladung. Jedoch bildet sich bei konventionellen Prozessparametern eine deckende Manganoxidschicht, welche die Benetzung durch eine Zinkschmelze verhindert. Dabei lässt sich das vorhandene Verständnis der Oxidations-/ Reduktionskinetik legierter Mehrphasenstähle nur unzureichend auf hochmanganlegierten TWIP-Stahl übertragen. Nach aktuellem Stand der Technik gilt somit TWIP-Stahl als großtechnisch nicht schmelztauchveredelbar /27/28/.

Ziel der vorliegenden Arbeit stellte es daher dar, ein grundlegendes Verständnis der Glüh- und Schmelztauchreaktion eines hochmanganlegierten Werkstoffkonzepts zu erlangen. Diese Basis soll eine gezielte Verfahrensentwicklung für die Feuerverzinkung fördern. Dabei musste berücksichtigt werden, ob und falls ja, welchen Einfluss der Schmelztauchprozess auf die verzögerte Rissbildung von TWIP-Stahl ausübt. Hierzu sollte der Wasserstoffaufnahme und der Charakterisierung der Mikroplastizität im oberflächennahen Gefügebereich besonderes Augenmerk zukommen.

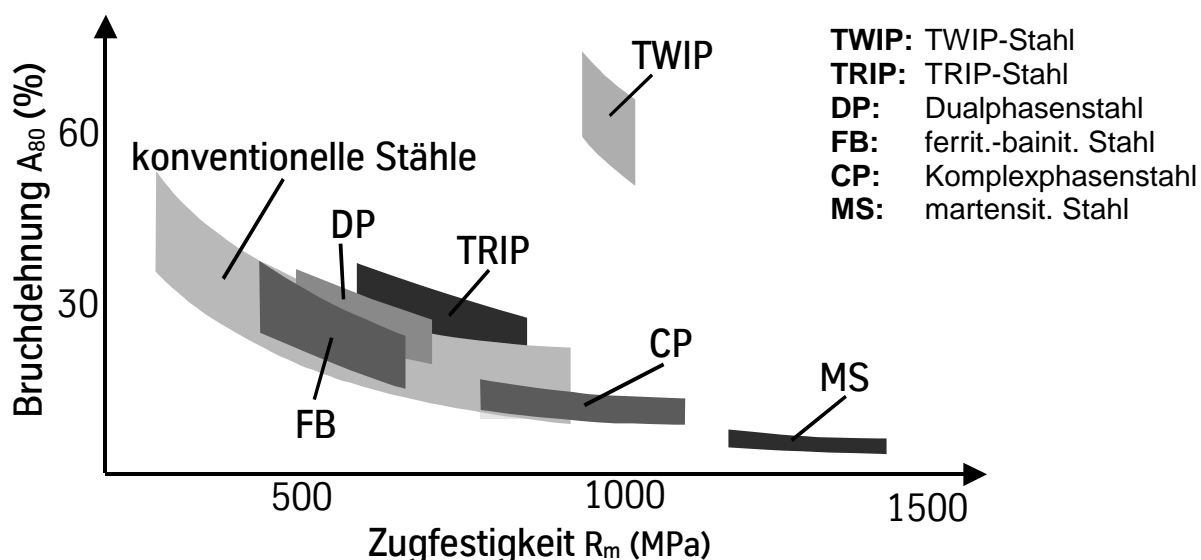


Abbildung 1.1: Duktilität und Festigkeit von TWIP-Stahl im Vergleich zu konventionellen und hoch-/höchstfesten Stählen anhand Bruchdehnung und Zugfestigkeit („Stahlbanane“) /23/

2 Stand der Technik

2.1 Theoretische Grundlagen

2.1.1 Diffusion

Als Diffusion bezeichnet man die Wanderung von Teilchen (Atomen, Ionen, Molekülen) über eine Entfernung, die deutlich größer als die Teilchengröße selber ist. Diffusion zeigt sich bei inhomogenen Systemen üblicherweise durch den Ausgleich von Konzentrationsunterschieden. Im Festkörper erfolgt die Diffusion von Atomen über thermisch angeregten Wechsel der Gitterplätze. Dabei wird der Teilchenstrom einer Komponente mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes wie folgt beschrieben.

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

J = Diffusionsstromdichte [$\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

D = Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

dc/dx = Konzentrationsgradient [Atome $\cdot \text{cm}^{-4}$]

Das 2. Ficksche Gesetz berücksichtigt weiterhin die Änderung der Konzentration über die Zeit.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Da der Diffusionskoeffizient D exponentiell von der Temperatur abhängt, ist folglich ebenso die Diffusion stark temperaturabhängig.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2.3}$$

D_0 = Diffusionskonstante [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

- Q = Aktivierungsenergie zur Diffusion [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
 R = universelle Gaskonstante, $R = 8,314 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$
 T = Temperatur [K]

In einem System mit mehreren Komponenten ist die effektive Diffusion einer Komponente zusätzlich von den Konzentrationen der anderen Komponenten sowie der Wechselwirkung der Komponenten untereinander abhängig. Die treibende Kraft der Diffusion ist das Streben nach einem thermodynamisch stabilen Zustand. Dies lässt sich als Minimierung der Freien Enthalpie G beschreiben.

$$G = H - TS + \sum_i \mu_i n_i \quad \text{Gleichung 2.4}$$

- G = freie Enthalpie einer Mischung [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
 H = Enthalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
 S = Entropie [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$]
 μ_i = chemisches Potential einer Komponente
 n_i = Stoffmengenanteil einer Komponente

Dabei stellt das chemische Potential μ die partielle Ableitung der freien Enthalpie der Mischung nach der jeweiligen Einzelkomponente dar.

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right) \quad \text{Gleichung 2.5}$$

Unterschiede im chemischen Potential stellen die eigentliche Scheinkraft dar, welche das System ins thermodynamische Gleichgewicht treibt. Eine Konzentrationsverschiebung eines Stoffs findet statt, wenn er nicht an allen Stellen des Systems das gleiche chemische Potential hat /29/. Das Diffusionsverhalten von Teilchen und Atomen beeinflusst wesentlich die Legierungs- und Phasenbildung, Oxidations- und Reduktionsvorgänge, die Korrosion und die Entgasung bzw. Gasaufnahme bei Metallen.

2.1.2 Legierungs- und Phasenbildung

Als Legierung wird ein aus mindestens zwei Elementen gebildeter metallischer Körper bezeichnet. Dieser kann homogen oder aus mehreren Phasen bestehend vorliegen. Eine Phase stellt einen homogenen Bereich dar, dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften an allen Stellen gleich sind.

Ob sich mehrere Elemente beim Legieren zu einer oder mehreren Phasen mischen, ist bei gegebener Temperatur und festem Druck besonders von den Wechselwirkungs- bzw. Bindungsenthalpien der benachbarten Atome untereinander abhängig. Dies lässt sich über das Modell der regulären Lösung beschreiben. Betrachtet wird eine Mischung aus zwei Atomsorten A und B. Das thermodynamische Gleichgewicht einer regulären Lösung wird durch das Minimum der freien Mischungsenthalpie G_m beschrieben.

$$G_m = H_m - TS_m \quad \text{Gleichung 2.6}$$

H_m = Mischungsenthalpie [$\text{J}^*\text{mol}^{-1}$]

S_m = Mischungsentropie [J^*K^{-1}]

Die Mischungsenthalpie H_m ergibt sich dabei aus:

$$H_m = N_{AA}H_{AA} + N_{BB}H_{BB} + N_{AB}H_{AB} \quad \text{Gleichung 2.7}$$

N_{ij} = Anzahl der Bindungen zwischen i - und j -Atomen [$\text{J}^*\text{mol}^{-1}$]

H_{ij} = Bindungsenthalpie zwischen benachbarten i - und j -Atomen

Bei Herstellung zweier AB-Bindungen aus einer AA- und einer BB-Bindung gewinnt bzw. verliert man die so genannte Austauschenthalpie H_0 .

$$H_0 = H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{BB}}{2} \quad \text{Gleichung 2.8}$$

H_0 = Austauschenthalpie [$\text{J}^*\text{mol}^{-1}$]

Dabei gilt:

- $H_0 < 0$: Jede Atomsorte ist bemüht, sich mit möglichst ungleichen Atomsorten zu umgeben, das System tendiert zur Mischung.
- $H_0 > 0$: Es dominiert das Bestreben der einzelnen Atomsorten sich mit gleichen Atomen zu umgeben. In Abhängigkeit der Konzentration kommt es zur Entmischung und Bildung mehrerer Phasen (Mischungslücke).
- $H_0 = 0$: Es findet keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen statt (Sonderfall, Modell der idealen Lösung).

Mischen sich die unterschiedlichen Atomsorten in einem Legierungskristall statistisch verteilt, spricht man von einem Mischkristall. Sind dabei nur die Kristallgitterplätze besetzt, bezeichnet man dies als Substitutions-Mischkristall. Sind (kleine) Atome auf den Zwischengitterplätzen eingelagert, liegt ein interstitieller Mischkristall vor. Eine Kombination beider Mischkristallarten ist möglich (**Abbildung 2.1**). Ist jedes Atom besonders bestrebt, sich mit ungleichen Atomen zu umgeben ($H_0 \ll 0$), kann sich eine streng periodische Anordnung der Atome im Kristallgitter ergeben. Es bilden sich intermetallische Phasen. Die Phasenzusammensetzung kann hierbei an ein festes Zahlenverhältnis der Legierungsatome gebunden sein. Neben der metallischen Bindung spielen dann zusätzlich kovalente bzw. ionische Bindungsanteile eine nennenswerte Rolle.

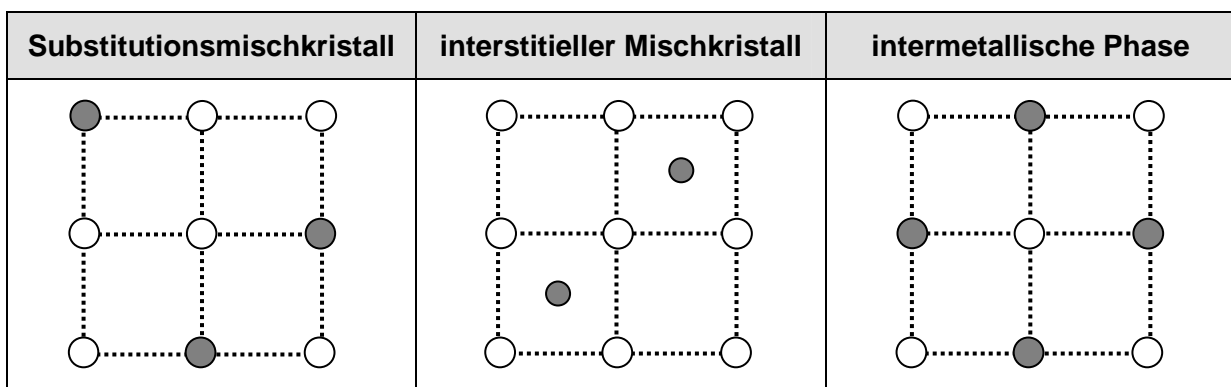


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung unterschiedlicher Möglichkeiten zur Legierungsbildung zweier Atomsorten A (weiß) und B (grau)

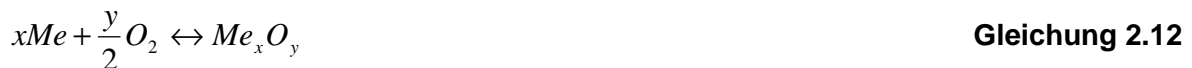
Zwischen den verschiedenen Mischkristallphasen und intermetallischen Phasen im Legierungsgefüge können bzgl. chemischer und physikalisch-technologischer Eigenschaften signifikante Unterschiede bestehen. Im Fall der Mehrphasenstähle nutzt man diese Unterschiede aus, um durch gezielte Kombination mehrere Phasen im Gefüge, herausragende Gebrauchseigenschaften zu erzeugen /29/30/.

2.1.3 Oxidation und Reduktion von Metallen

Oxidation und Reduktion sind die Teilreaktion einer Redoxreaktion. Diese bezeichnet eine chemische Reaktion, bei der ein Reaktionspartner Elektronen auf einen anderen überträgt. Die Oxidation beschreibt die Elektronenabgabe, die Reduktion die Elektronenaufnahme.



Die Redoxreaktion eines Metalls mit Sauerstoff (Metall/ Metalloxid-Reaktion) erfolgt gemäß



Die Hinreaktion stellt dabei die Oxidation, die Rückreaktion die Reduktion dar. Das Massenwirkungsgesetz lautet

$$K = \frac{a(Me_xO_y)}{a(Me)^x \cdot p(O_2)^{\frac{y}{2}}} \quad \text{Gleichung 2.13}$$

K = Gleichgewichtskonstante

a_i = Aktivität der jeweiligen Feststoff-Komponente

$p(O_2)$ = Sauerstoffpartialdruck [bar]

Liegen das Metall und das Oxid als feste Reinphasen vor, kann die jeweilige Aktivität gleich Eins gesetzt werden. Für Sauerstoff als Gas entspricht die Aktivität dem Partialdruck. Das Massenwirkungsgesetz vereinfacht sich somit zu

$$K = \frac{1}{p(O_2)^{\frac{y}{2}}} \quad \text{Gleichung 2.14}$$

Eine Aussage, ob **Gleichung 2.12** als Oxidation oder Reduktion abläuft, kann über Betrachtung der Änderung der freien Bildungs- bzw. Reaktionsenthalpie ΔG_R erfolgen.

$$\Delta G_R = G_R^0 + \Delta H_R - T\Delta S_R = G_R^0 + RT \ln K = G_R^0 - RT \ln p(O_2)^{\frac{y}{2}} \quad \text{Gleichung 2.15}$$

ΔG_R = Änderung freie Reaktionsenthalpie [J^*mol^{-1}]

G_R^0 = freie Standardreaktionsenthalpie [J^*mol^{-1}]

ΔH_R = Änderung Reaktionsenthalpie [J^*mol^{-1}]

ΔS_R = Änderung Reaktionsentropie [J^*K^{-1}]

Dabei gilt:

$\Delta G_R = 0$ Die Reaktion ist im Gleichgewicht.

$\Delta G_R < 0$ Die Reduktion ist bevorzugt.

$\Delta G_R > 0$ Die Oxidation ist bevorzugt.

Im *Richardson-Ellingham*-Diagramm (**Abbildung 2.2**) sind für die Gleichgewichte verschiedener Metall/ Metalloxid-Reaktionen gemäß **Gleichung 2.12** die Standardreaktionsenthalpien G_R^0 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Je höher die Sauerstoffaffinität eines Metalls ist, desto niedriger ergibt sich die Standardreaktionsenthalpie seiner Metall/ Metalloxid-Reaktion. Das Diagramm wird ergänzt durch Skalen für den Sauerstoffpartialdruck sowie CO/ CO₂- und H₂O/ H₂-Gasgemische. Aus dem *Richardson-Ellingham*-Diagramm kann direkt abgelesen werden, welches Metall aufgrund höherer Sauerstoffaffinität ein anderes Metalloxid reduzieren kann. Weiterhin kann eine Aussage getroffen werden, welcher Sauerstoffpartialdruck oder welches CO/ CO₂- und H₂O/ H₂-Verhältnis der Umgebungsatmosphäre in Abhängigkeit der Temperatur oxidierend bzw. reduzierend auf ein Metall wirkt. Die genaue Kenntnis darüber besitzt eine große Bedeutung für die Schmelztauchveredelung, da diese sowohl eine Glühgas-Metall- als auch eine Metall_{fest}-Metall_{flüssig}-Reaktion beinhaltet (siehe **Kapitel 2.4**) /29/31/32/.

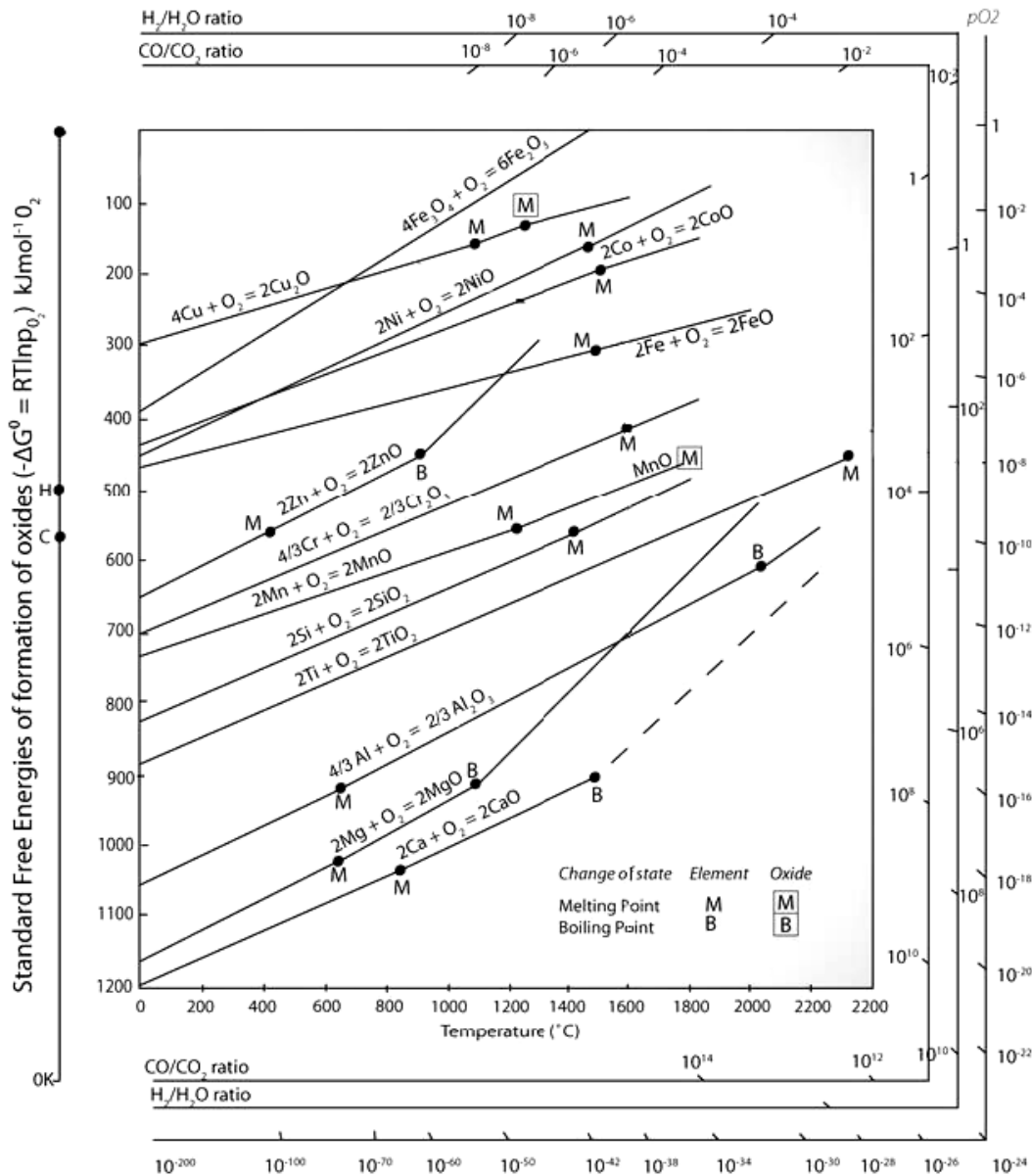


Abbildung 2.2: Richardson-Ellingham-Diagramm /32/

2.1.4 Selektive Oxidation von Legierungen

Die selektive Oxidation kann bei Legierungen auftreten, deren Legierungselemente eine signifikant unterschiedliche Affinität zu Sauerstoff besitzen. Dabei oxidieren vorrangig die Elemente, deren Metall/ Metalloxid-Reaktionen im Vergleich niedrigere Standardreaktionsenthalpien G_R^0 aufweisen. Für die Oxidation einer Legierung $A-B$ gilt:

$$G_R^0(A_xO_y) > G_R^0(B_xO_y) \quad \Rightarrow \text{selektive Oxidation von } B \quad \text{Gleichung 2.16}$$

Mit der selektiven Oxidation von B ändert sich lokal dessen Stoffmengenanteil n_B , welcher in der Matrix gelöst vorliegt. Damit einhergehend verändert sich für B das chemische Potential μ_B gemäß **Gleichung 2.17** /29/188/.

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \cdot \ln a_B \quad \text{Gleichung 2.17a}$$

$$\text{mit: } a_B = n_B \cdot \gamma_B \quad \text{Gleichung 2.17b}$$

a_B = Aktivität des in der Matrix gelösten Legierungselements B

μ_B = chemisches Potential des in der Matrix gelösten Legierungselements B

μ_B^0 = chemisches Potential von B in Reinform

n_B = Stoffmengenanteil des in der Matrix gelösten Legierungselements B

γ_B = Aktivitätskoeffizient des in der Matrix gelösten Legierungselements B

Aus dem lokalen Gefälle des chemischen Potential $\text{grad}\mu_B$ resultiert eine Erhöhung der Gesamtenergie des Systems (**Gleichung 2.4** und **2.5**). Die Kompensation dessen stellt die Triebkraft eines Diffusionstroms von B im oberflächennahen Gefügebereich dar und erzeugt somit eine lokale Anreicherung von B /189/. Art und Ablauf der selektiven Oxidation und der Anreicherung sind somit nicht nur von thermodynamischen, sondern auch von den kinetischen Rahmenbedingungen abhängig. Unter anderem kann aus kinetischen Gründen entstandenes A_xO_y durch eine Redoxreaktion vom Typ der **Gleichung 2.18** reduziert werden /31/.



Weiterhin wird nach *Wagner* /33/ zwischen externer und interner selektiver Oxidation unterschieden, deren Reaktionskinetik von der Diffusion kontrolliert wird. Aus der Zunderbildung von Edelmetalllegierungen und der inneren Oxidation von Silberlegierungen mit geringem Anteil unedler Metalle beobachtete *Wagner* einen Zusammenhang zwischen der Konzentration des oxidierenden Legierungselements und der Sauerstoffdiffusibilität im edlen Grundmaterial wie folgt:

Im Fall der externen Oxidation dominiert der Stofftransport des oxidierenden Elements B an die Oberfläche. Die gebildeten Oberflächenoxide hemmen eine weitere Sauerstoffdiffusion in

den Grundwerkstoff. B reichert sich extern an der Oberfläche an mit dem Bestreben zur Bildung einer B_xO_y -Deckschicht /31/33/. Bei interner Oxidation dominiert der Sauerstofftransport in den Grundwerkstoff. Die Oxidation findet unterhalb der Oberfläche statt und blockiert die Diffusionswege. Das oxidierende Element B reichert sich oberflächennah intern im Grundwerkstoff an, so dass die Bildung einer B_xO_y -Deckschicht verhindert wird (**Abbildung 2.3**) /31/33/.

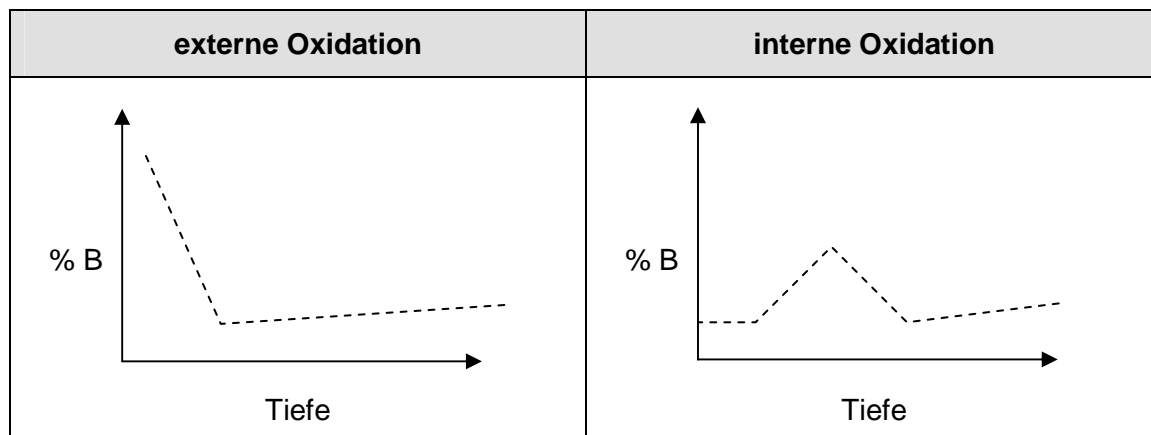


Abbildung 2.3: Schematisches Tiefenprofil bei externer und interner Oxidation von B in $A-B$ /33/

Unter Vernachlässigung von Struktureinflüssen und zusätzlicher Vereinfachungen wurde von *Wagner* weiterhin ein halb-quantitatives kinetisches Kriterium für die Vorhersage der externen oder internen Oxidation entsprechend **Gleichung 2.19a – c** formuliert /33/. *Wagners* Theorie zur selektiven Oxidation ist allgemein anerkannt und findet in obiger oder modifizierter Form Anwendung /35/36/37/.

$$n(B) = \left(\frac{\pi \cdot g^* \cdot V \cdot n(O) \cdot D(O)}{V(B_xO_y) \cdot D(B)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Gleichung 2.19a

$n(B)$ = Stoffmengenanteil von B

$n(O)$ = Stoffmengenanteil von Sauerstoff

$D(B)$ = Diffusionskoeffizient von B [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

$D(O)$ = Diffusionskoeffizient von Sauerstoff [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

V = Molvolumen der Legierung [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

$V(B_xO_y)$ = Molvolumen des Oxids B_xO_y [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

g^* = krit. Molenbruch des intern gebildeten Oxids B_xO_y zur externen Oxidation

π = Kreiszahl, $\pi \approx 3,14$

Dabei gilt:

$$n(B) > \left(\frac{\pi \cdot g^* \cdot V \cdot n(O) \cdot D(O)}{V(B_x O_y) \cdot D(B)} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \text{externe Oxidation} \quad \text{Gleichung 2.19b}$$

$$n(B) < \left(\frac{\pi \cdot g^* \cdot V \cdot n(O) \cdot D(O)}{V(B_x O_y) \cdot D(B)} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \text{interne Oxidation} \quad \text{Gleichung 2.19c}$$

Gilt für ein Legierungssystem A–B–C

$$\begin{aligned} G_R^0(A_x O_y) &> G_R^0(B_x O_y) \\ &> G_R^0(C_x O_y) \end{aligned} \quad \text{Gleichung 2.20}$$

dann streben sowohl *B* und *C* zur selektiven Oxidation. Hierbei muss neben **Gleichung 2.19** als Kriterium für externe oder interne Oxidation weiterhin die Wechselwirkung der oxidierenden Elemente untereinander beachtet werden /31/. Mögliche Wechselwirkungen sind z.B. das ein-/ oder gegenseitige Blockieren von Diffusionswegen, Hemmung der Oxidation durch schnelle Deckschichtbildung oder eine lokale Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks im Gefüge. Ebenfalls kann zwischen den oxidierenden Legierungselementen eine Redoxreaktion analog **Gleichung 2.18** erfolgen.

Genauere Kenntnis der Oxidations-/ Reduktionskinetik und -mechanismen von Legierungen ist für die Schmelztauchveredelung von besonderer Bedeutung. Hoch-/ höchstfeste Stähle besitzen Legierungselemente, deren Metall/ Metalloxid-Reaktionen niedrigere Standardreaktionsenthalpien G_R^0 als Eisen aufweisen (Mn, Al, Si, Cr, ..., siehe **Abbildung 2.2: Richardson-Ellingham-Diagramm**). In Abhängigkeit der Prozessparameter können diese Legierungselemente während des Glühprozesses selektiv oxidieren und sich extern anreichern. Externe Oberflächenoxide verursachen typischerweise Benetzungsfehler und beeinträchtigen somit das Verzinkungsergebnis (siehe **Abbildung 2.16, Kapitel 2.3.5**) /11/13/15/.

2.2 Hochmanganlegierter TWIP-Stahl

2.2.1 Mangan als Legierungselement in Stahl

Mangan (Mn) bildet mit Eisen einen Substitutionsmischkristall und besitzt als Legierungselement für Stähle eine bedeutende Rolle. Schon geringe Zugaben von Mangan zur Stahlschmelze binden Sauerstoff und Schwefel effektiv. Weiterhin öffnet gelöstes Mangan das Austenit-Phasenfeld zu tieferen Temperaturen hin (Mn-Fe-Phasendiagramm siehe **Anhang A**) /38/39/.

Die Stapelfehlerenergie γ_{SFE} ist in einem austenitischen Eisen-Mangan-Mischkristall sehr niedrig, jedoch zunehmend mit steigendem Legierungsanteil an Mangan (siehe **Kapitel 2.2.2**). Daraus ergibt sich bei geringen Mangan-Zusätzen eine Begünstigung der Martensitbildung ($\gamma_{SFE} < 20\text{mJ}\cdot\text{cm}^2$). Bei hohen Mangangehalten ist hingegen der austenitische Mischkristall stabil /19/. Dieser Sachverhalt wird bereits in einfacher Form im *Guillet*-Diagramm aus dem Jahr 1904 wider gegeben (**Abbildung 2.4**) /40/.

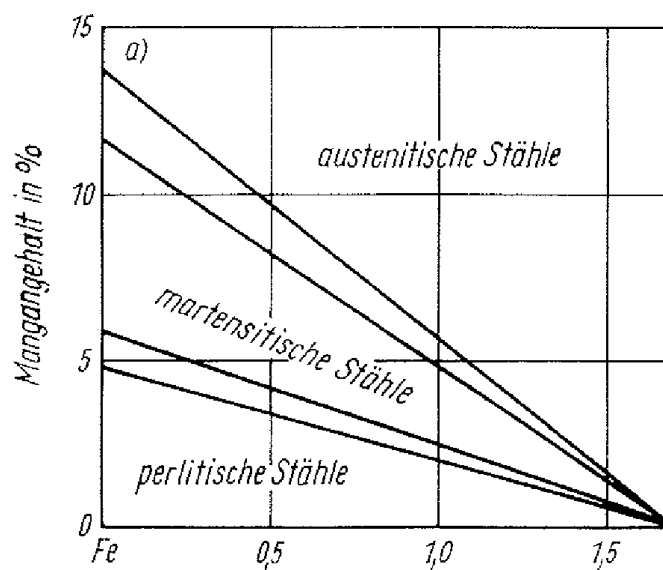


Abbildung 2.4: Guillet-Diagramm /40/

Für Fe-Mn-C-Legierungen entwickelte *Schumann* aus dem *Guillet*-Diagramm ein Schaubild, das die Gefügeausbildung in Abhängigkeit vom Mn- und C-Gehalt realistischer darstellt. Hierbei wird weiterhin zwischen α - oder ε -Martensit unterschieden (**Abbildung 2.5a**) /40/. In einer modifizierten Form berücksichtigt dieses Schaubild auch den Einfluss einer plastischen Verformung auf die Gefügeausbildung. Dabei wandelt meta-stabiler Austenit unter Kaltverformung in α - oder ε -Martensit um, was heute als TRIP-Effekt (*TRansforming Induced Plasticity*) bezeichnet wird /19/40/ (**Abbildung 2.5b**).

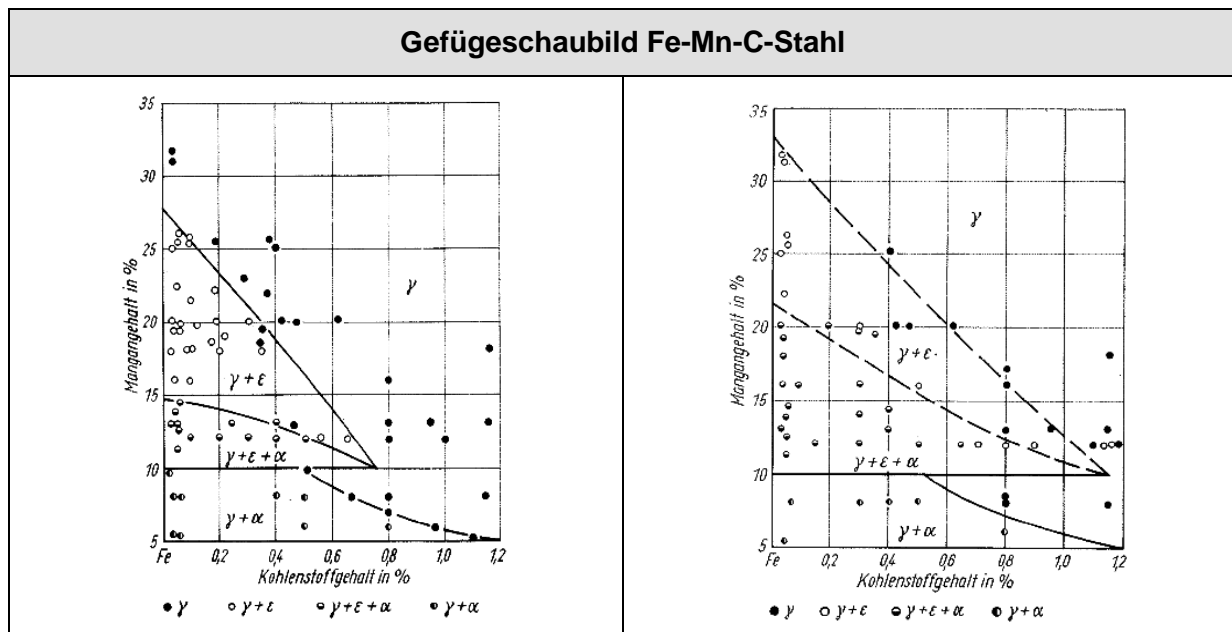


Abbildung 2.5: Gefügeschaubild des Systems Fe-Mn-C. Links: nach schneller Abkühlung von $>950^{\circ}\text{C}$ auf 20°C . Rechts: nach schneller Abkühlung von $>950^{\circ}\text{C}$ auf 20°C und Kaltverformung /40/

Aus **Abbildung 2.4** und **2.5a, b** ist ersichtlich, dass auf Basis der Legierungssysteme Fe-Mn bzw. Fe-Mn-C ein umwandlungsstabiles, austenitisches Gefüge nur durch einen hohen %-Anteil an Mangan bzw. Kohlenstoff realisiert werden kann. Mit dieser Einflussnahme auf die Gefügestruktur und der guten Löslichkeit begründet sich die wichtige Rolle von Mangan in Legierungskonzepten für hoch-/ höchstfeste Karosseriebaustähle. Neben der Mischkristallverfestigung reduziert Mangan u.a. effektiv die kritische Abkühlgeschwindigkeit. Mangan-Zusätze $\leq 2\text{gew}\%$ sind daher grundlegender Legierungsbestandteil von aktuellen Mehrphasenstählen /39/41/.

In Abhängigkeit der Stapelfehlerenergie γ_{SFE} kann die plastische Verformung statt des TRIP-Effekts auch in Form einer mechanischen Zwillingsbildung erfolgen (TWIP-Effekt, siehe **Kapitel 2.2.2**). Da sowohl TRIP- als auch TWIP-Effekt dem Duktilitätsverlust während einer Verfestigung entgegenwirken, spricht man hierbei von induzierter Plastizität /19/.

2.2.2 TWIP-Effekt

Als TWIP-Effekt (*T*Winning *I*nduced *P*lasticity) bezeichnet man die plastische Verformung eines Werkstoffs oder Werkstoffbereichs durch mechanische Zwillingsbildung. Mechanische Zwillingsbildung bezeichnet eine Scherverformung eines Kristallbereichs spiegelsymmetrisch zur Ausgangslage mit der so genannten Zwillingsenebene als kohärente Grenzenebene (**Abbildung 2.6**). Im Zwilling ändert sich dabei nicht die kristallographische Struktur, sondern lediglich die Orientierung /30/42/43/44/.

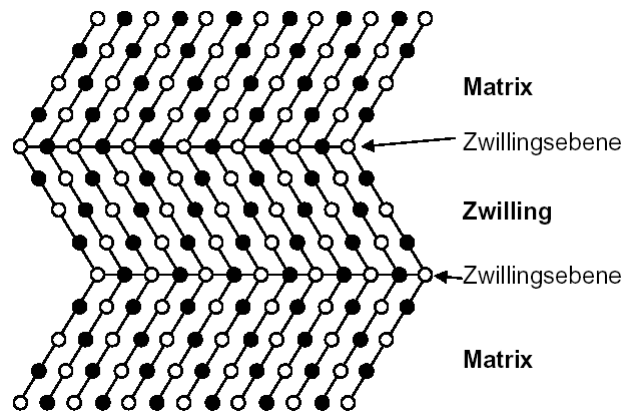


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Zwillings /30/

Ein kubischer Kristall besitzt 12 Zwillingsysteme. Im kubisch-flächenzentrierten (kfz) Gitter bildet $\{111\}$ die Zwillingssebene mit $\langle 112 \rangle$ als Verschiebungsrichtung (**Abbildung 2.7**) /30/.

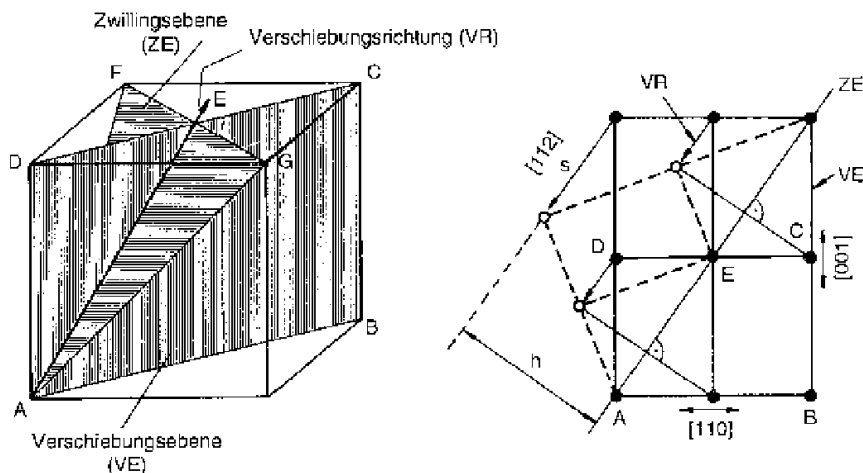


Abbildung 2.7: Zwillingsysteme und Atombewegung bei Zwillingsbildung in kfz-Gitter /30/

Die Atombewegung, die zur Zwillingsbildung führt, stellt dabei eine Verschiebung um $\frac{a}{6}[112]$ auf der $\{111\}$ -Gleitebene dar. Dies entspricht genau der Bewegung einer Partialversetzung, wenn eine Versetzung mit einem Burgesvektor \mathbf{b} auf der $\{111\}$ -Gleitebene in zwei Partialversetzungen gemäß

$$\vec{b} = \frac{\vec{a}}{2}[101] \Rightarrow \frac{\vec{a}}{6}[112] + \frac{\vec{a}}{6}[2\bar{1}1]$$

Gleichung 2.21

aufspaltet /45/.

Die beiden Partialversetzungen spannen hierbei einen so genannten Stapelfehler mit der Stapelfehlerenergie γ_{SFE} auf. Es gilt /30/:

$$d_{PV} \sim \frac{1}{\gamma_{SFE}} \quad \text{Gleichung 2.22}$$

d_{PV} = Abstand zwischen zwei Partialversetzungen [mm]

γ_{SFE} = Stapelfehlerenergie [$J \cdot mm^{-2}$]

γ_{SFE} stellt somit ein entscheidendes Kriterium für den Modus des dominierenden Deformationsmechanismus dar. Zwillingsbildung wird gegenüber Versetzungsgleiten nur bevorzugt, wenn eine geringe Stapelfehlerenergie vorliegt (TWIP-Effekt). Ist γ_{SFE} jedoch sehr gering, findet dehnungsinduzierte Martensitbildung (TRIP-Effekt) statt (**Tabelle 2.1**) /19/42/43/44/45/46/.

Stapelfehlerenergie γ_{SFE} [$mJ \cdot m^{-2}$]	Deformationsmechanismus
≤ 20	Martensitbildung (TRIP-Effekt)
$20 \leq \gamma_{SFE} \leq 40$	Zwillingsbildung (TWIP-Effekt)
≥ 40	Versetzungsgleitung

Tabelle 2.1: Einfluss der spezifischen Stapelfehlerenergie γ_{SFE} auf den Modus des Deformationsmechanismus /19/

Bei der Stapelfehlerenergie γ_{SFE} handelt es sich um einen Werkstoffkennwert. *Adler, Olson* und *Owen* /47/ nennen zur Berechnung von γ_{SFE} für austenitischen Stahl folgenden thermodynamischen Zusammenhang:

$$\gamma_{SFE} = 2\rho_A \cdot \Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + 2\gamma^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \quad \text{Gleichung 2.23}$$

ρ_A = planare Packungsdichte der dichtest gepackten Ebene [$mol \cdot mm^{-2}$]

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ = Differenz der freien Enthalpien von Austenit und ε -Martensit [$J \cdot mol^{-1}$]

$\gamma^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ = Grenzflächenenergie Austenit/ ε -Martensit [$J \cdot mm^{-2}$], $\gamma^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \approx 10 - 15 \text{ mJ} \cdot mm^{-2}$ /48/

Da sowohl ρ_A als auch $\gamma^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ hierbei als konstant angenommen werden können, wird der Betrag von γ_{SFE} besonders durch die Abhängigkeit von $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ von der Legierungszusammensetzung beeinflusst. Des Weiteren variiert die spezifische Stapelfehlerenergie mit der Umformtemperatur und der Korngröße /19/42/44/.

Plastische Formänderung durch Zwillingsbildung ergibt sich dadurch, dass das Gitter in eine Richtung verlängert und in eine andere verkürzt wird. Hierbei können aber nur die Zwillingssysteme betätigt werden, welche die erzwungene plastische Formänderung unterstützen. Formänderung durch Zwillingsbildung findet also nur in Richtung der äußeren Belastungsrichtung statt, was einen Dehnungsbeitrag ergibt. Zusätzlich stellt die Zwillingsebene für folgende Versetzungen bzw. Zwillinge ein unüberwindliches Hindernis dar, was einer Kornfeinung gleichkommt. Dementsprechend kann der TWIP-Effekt genutzt werden, einen Werkstoff mit hoher Festigkeit bei gleichzeitig hoher Dehnung zu realisieren /19/24/45/.

2.2.3 Entwicklungsstand

Manganhartstähle mit einem Legierungsanteil an Mangan >10gew-% finden seit der Hochzeit der Industrialisierung Ende des 19. Jhd. (X120Mn12, *Hadfield*-Stahl) bis heute umfangreich Anwendung. Austenitischer Manganhartstahl wird wegen seiner ausgeprägten Kaltverfestigung und Verschleißwiderstands aufgrund induzierter Plastizität geschätzt /42/.

Anfang der 1960er identifizierte *Roberts* Zwillingsbildung (TWIP-Effekt) als Ursache einer hohen Fließspannung bei X100Mn12 /42/. Bis in die 1980er wurde die induzierte Plastizität (TRIP- und TWIP-Effekt) von verschiedenen Fe-Mn-Legierungen bis >30% Mangan vorrangig bei tieferen Temperaturen untersucht, um Alternativen zu austenitischen Nickelstählen für die Tieftemperaturanwendung aufzuzeigen /43/44/. In den 1990er lieferten die Arbeiten von *Kim* /18/49/50/ sowie *Gräbel* und *Frommeyer* /19/51/52/ die Grundlage für Stähle mit geeigneter Stapelfehlerenergie für ein stabiles austenitisches Gefüge mit dominanten TWIP-Eigenschaften bei Raumtemperatur. Dazu wurde das System Fe-Mn-Al-(Si) mit einem Mangananteil von 20-30% genutzt. Die resultierende hohe Duktilität bei gegebener Festigkeit machte solche hochmanganlegierte TWIP-Stähle nun interessant für Blechanwendungen in der automobilen Fahrzeugstruktur. Die Entwicklung hochmanganlegierter TWIP-Stähle der letzten Jahre konzentriert sich auf die Systeme Fe-Mn-Al-Si (z.B. L-IP[®]650) /19/51/53/ und Fe-Mn-C (z.B. X-IP[®]1000) /23/45/54/ und strebt zu höheren Festigkeiten (**Tabelle 2.2**). Daneben befinden sich auch TWIP-Stähle auf Basis Fe-Mn-Ni-Cr /55/ und Fe-Al(-Cr) /56/ in Untersuchung.

Konzept	Fe-Mn-Al-Si			Fe-Mn-C	
Bezeichnung	Fe-25Mn-1Al-0,5C	Fe-25-Mn-3Al-3Si	L-IP650®	X-IP®980	X-IP®1000
Nennung	1993 /49/	2000 /52/	2004 /53/	2005 /45/	2005 /45/
Streckgrenze	500MPa	260MPa	>270MPa	>400MPa	>500MPa
Zugfestigkeit	862MPa	650MPa	>650MPa	>980MPa	>1000MPa
Bruchdehnung	46%	95%	>60%	>50%	>50%

Tabelle 2.2: Vergleich mechanische Eigenschaften verschiedener TWIP-Stähle

Die Serienreife aktueller TWIP-Stahlkonzepte scheidet bislang an verschiedenen technologischen Herausforderungen. Güten auf Basis Fe-Mn-Al-Si weisen nach Verzinkung eine zu schlechte Schweißseignung auf /27/. Werkstoffkonzepte auf Basis Fe-Mn-C besitzen eine Neigung zur wasserstoffinduzierten verzögerten Rissbildung /23/26/ (siehe **Kapitel 2.4.4**). Weitere Herausforderungen sind in der Prozess- und Fertigungstechnik gegeben wie z.B. Anpassung der Verfahrenstechnik zur Stahl-/ Blecherzeugung und Oberflächenveredelung, starke Bauteilrückfederung, Scherbruchneigung und simulative Beherrschung des Umformverhaltens /21/25/27/28/57/58/59/. Die trotz der gegebenen Herausforderungen angestrebte Serienreife für hochmanganlegierte TWIP-Stähle begründet sich mit deren großem Einsatzpotential. Optimistische Schätzungen gehen von einem Einsatzpotential bis zu 20% für Stähle mit induzierter Plastizität (TRIP und TWIP) in PKW-Strukturen aus /22/.

2.3 Schmelztauchveredelung von Stahl

2.3.1 Großtechnische Feuerverzinkung als kontinuierlicher Bandprozess

Unter der Schmelztauchveredelung versteht man allgemein die Oberflächenbeschichtung eines Blechs/ Bauteils oder Werkstücks – meist zum Korrosionsschutz – durch Eintauchen in ein Schmelzbad. Im Falle einer Schmelzbadmetallurgie auf Zinkbasis spricht man von Feuerverzinkung. Analog existiert z.B. die Feueraluminierung /3/4/. Die großtechnische Feuerverzinkung als kontinuierlicher Bandprozess stellt eine effektive Möglichkeit dar, Stahl kostengünstig mit einer kathodischen Korrosionsschutzschicht zu versehen. Die Feuerverzinkung dient somit dem Erhalt von Werten und folglich der Ressourcenschonung und gewährleistet darüber hinaus Bauteilsicherheit. Der Einsatz feuerverzinkter Bauteile besitzt heutzutage in den Bereichen Bau, Anlagen-, Geräte- und Fahrzeugbau eine herausragende Bedeutung /4/5/.

Stahl wurde erstmals 1742 von *Malouin* mit schmelzflüssigem Zink beschichtet. Eine industrielle Nutzung scheiterte jedoch, da noch keine kostengünstige Reinigung der Stahloberfläche möglich war. Nach der Erfindung des Beizens als Verfahren zur effektiven Reinigung von Stahl erlangte durch *Sorel* die Feuerverzinkung als Korrosionsschutz ab 1837 praktische Anwendung. Noch heute gilt eine saubere, möglichst oxidfreie Stahloberfläche als Grundvoraussetzung für eine störungsfreie Zinkbenetzung /4/. Die großtechnische Feuerverzinkung von Stahlbändern in einem kontinuierlichen Prozess wurde 1936 von *Senzimir* eingeführt. Das *Senzimir*-Verfahren kombiniert dabei die Verfahrensschritte Rekristallisationsglühen und Beschichten. Noch heute beruhen kontinuierlich arbeitenden Feuerbeschichtungsanlagen auf diesem Grundprinzip, jedoch stark weiterentwickelt. Hierbei wird walzhartes Kaltband vom Coil abgehaspelt und durchläuft nacheinander die Stationen Reinigung, Glühofen, Zinkbad und wird schließlich abgekühlt, nachbehandelt und wieder aufgehaspelt. Der Stillstand während eines Coilwechsels wird durch Ein- und Auslaufspeicher kompensiert, so dass ein kontinuierlicher Betrieb der Anlage gewährleistet ist (**Abbildung 2.8**) /3/4/15/.

Die Reinigungsanlage befreit das Band chemisch und mechanisch von groben Verunreinigungen sowie Öl und Fett. Bei Feuerbeschichtungsanlagen für die Warmbandverzinkung kann auch eine Zunderentfernung über Beizbäder erfolgen. Der Durchlaufofen glüht das Band je nach Bauart durch direkte Befehuerung oder indirekt durch Wärmestrahlung. In einem Strahlungsofen lässt sich dabei eine bessere Oberflächenqualität erzielen. Direkte Befehuerung findet jedoch noch oftmals als Vorheizzone Anwendung, da sich hiermit höhere Aufheizraten realisieren lassen. Das Band durchläuft oberhalb der Rekristallisationstemperatur bei ca. 750°C - 900°C für ca. 30s - 120s eine Haltephase, um eine vollständige Kornneubildung sicherzustellen. Aufheizrate und Dauer der Haltephase

werden über die Bandgeschwindigkeit gesteuert. Danach erfolgt eine Abkühlung auf knapp oberhalb Zinkbadtemperatur. Die Abkühlrate ist dabei bedeutsam für die Erzielung der gewünschten Gefügeausbildung und somit der mechanischen Werkstoffeigenschaften.

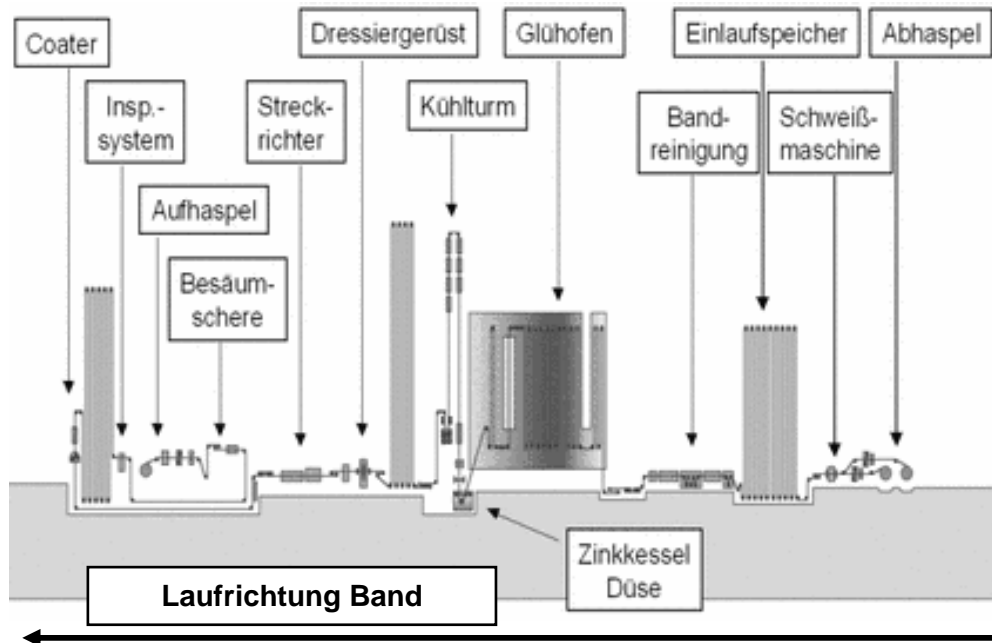


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer modernen Feuerbeschichtungsanlage

Über eine Rüssel-Konstruktion wird das geglühte Band in das schmelzflüssige Zinkbad eingeleitet. Kontakt zum Luftsauerstoff wird dadurch vermieden. Ein Rollensystem führt das Band für wenige Sekunden durch den Badkessel. Es erfolgt Benetzung und Bildung einer Reaktionsschicht Stahl/ Überzug als Haftvermittler. Das Zinkbad besitzt eine Temperatur zwischen 450°C - 500°C und ist an Eisen gesättigt. Zugabe von Aluminium ins Zinkbad verringert u.a. die Bildung von Bodenschlacke. Andere Elemente sind üblicherweise nur in Spuren vorhanden (siehe **Kapitel 2.3.3** und **2.3.4**). Nach dem Herausführen aus dem Schmelzbad wird die gewünschte Überzugsdicke durch Abstreifdüsen eingestellt und das Band anschließend gekühlt. Ggf. kann zwischen Abstreifen und Abkühlen ein induktives Erwärmen erfolgen, um eine Durchlegierung des Überzugs mit dem Stahl zu erzielen /60/. Als In-line-Nachbehandlung des nun rekristallisierten und feuerverzinkten Stahlbands erfolgt optional Dressieren, Streckrichten, chemische Passivierung der Überzugsoberfläche und Beölung /3/15/.

2.3.2 Glühgas-Metall-Reaktion

Im Durchlaufofen herrscht eine N₂-H₂-Glühgasatmosphäre (~ 5 - 10%H₂), um eine Oxidation der Stahlbandoberfläche möglichst zu vermeiden bzw. vorhandene Oxide zu reduzieren. Durch Undichtigkeiten, Verunreinigungen oder Reduktion von Oxiden sind stets Spuren von Sauerstoff in der Ofenatmosphäre vorhanden. Trotz reduzierendem Glühgas kann sich daher im Ofen ein Oxidationspotential für Legierungselemente aufbauen, deren Metall/ Metalloxid-Reaktion eine niedrige freie Standardbildungsenthalpie G_R^0 aufweist (**Abbildung 2.2: Richardson-Ellingham-Diagramm**) /15/.

Aus den **Gleichungen 2.12, 2.13** und **2.15** ergibt sich der Sauerstoffpartialdruck, der zur Metalloxidbildung führt, zu

$$p(O_2)^{\frac{y}{2}} = \frac{a(Me_xO_y)}{a(Me)^x} \cdot \exp\left(-\frac{G_R^0}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2.24}$$

$p(O_2)$ = Sauerstoffpartialdruck [bar]

a_i = Aktivität der jeweiligen Feststoff-Komponente

G_R^0 = freie Standardreaktionsenthalpie [J*mol⁻¹]

T = Temperatur [K]

R = universelle Gaskonstante, $R = 8,314$ [J*mol⁻¹*K⁻¹]

Darüber hinaus reagiert Sauerstoff mit Wasserstoff aus dem Glühgas zu Wasser, woraus ein Feuchtegehalt der Ofenatmosphäre resultiert. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein gemäß



Somit lässt sich die Oxidation während des Glühens auch über eine Kombination von **Gleichung 2.12** und **2.25** beschreiben als



Das Massenwirkungsgesetz lautet mit der Vereinfachung analog zu **Gleichung 2.13**

$$K = \frac{p(H_2O)^y}{p(H_2)^y} \quad \text{Gleichung 2.27}$$

Entsprechend **Gleichung 2.24** ergibt sich daher das Wasser/ Wasserstoffverhältnis, welches zu einer Metalloxidbildung führt, zu

$$\frac{p(H_2O)^y}{p(H_2)^y} = \frac{a(Me_xO_y)}{a(Me)^x} \cdot \exp\left(-\frac{G_R^0}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2.28}$$

Das Reduktions- und Oxidationspotential lässt sich folglich mit dem Wasser/ Wasserstoffverhältnis beschreiben /15/. Dementsprechend ist im *Richardson-Ellingham*-Diagramm sowohl eine Skala für den Sauerstoffpartialdruck als auch für das Wasser/ Wasserstoffverhältnis angegeben. Kenntnis bzw. Kontrolle des Oxidationspotentials in der Ofenatmosphäre ist von besonderer Bedeutung, da eine zu starke selektive Oxidation der Legierungselemente Benetzungstörungen der Zinkschmelze hervorrufen kann (siehe **Abbildung 2.16, Kapitel 2.3.5**) /11/13/15/. **Gleichung 2.25** und **2.28**. zeigen, dass das Oxidationspotential der Glühgasatmosphäre über den Wasserpartialdruck bzw. die Feuchte kontrolliert werden kann.

Die Feuchte eines Gasgemischs wird durch den Taupunkt *TP* angegeben /29/. Der Taupunkt bezeichnet die Temperatur, bei welcher der Wasserdampf in einem Gasgemisch kondensiert. Für die Verknüpfung von Wasserpartialdruck und Taupunkt eines Gasgemischs gilt /61/

$$TP = -273^\circ C - \frac{a}{\ln(100 \cdot p(H_2O)) - b} \quad \text{Gleichung 2.29}$$

TP = Taupunkt [°C]

a, b = Konstanten mit

$$a = 6128 \quad b = 21,94 \quad \text{für } -30^\circ C \leq TP \leq 0^\circ C$$

$$a = 5361 \quad b = 19,13 \quad \text{für } 0^\circ C \leq TP \leq +20^\circ C$$

Je niedriger der Taupunkt, desto trockener die Atmosphäre, desto geringer der Wasserpartialdruck. Ein geringer Wasserpartialdruck steht nach **Gleichung 2.27** für ein geringes Wasser/ Wasserstoffverhältnis und nach **Gleichung 2.25** für einen geringen Sauerstoffpartialdruck. Es folgt, dass das Oxidationspotential der Glühgasatmosphäre mit dem Wert des Taupunkts steigt bzw. fällt. Der Taupunkt stellt somit einen wichtigen technischen Parameter der Glühgasatmosphäre während der Rekristallisation im Schmelztauchprozess dar. Korrekte Regelung des Taupunkts ist mitentscheidend für eine störungsfreie Benetzungsreaktion. Sehr tiefe Taupunkte können Oxidation vermeiden, hohe Taupunkte lassen den Ort der selektiven Oxidation von extern nach intern wechseln, was sich ebenfalls positiv auf die Schmelztauchreaktion auswirkt. (siehe **Kapitel 2.1.4**) /15/62/.

2.3.3 Schmelztauchreaktion der Systeme Fe-Zn und Fe-Zn-Al

Die Schmelztauchreaktion oder reaktive Benetzung bezeichnet die chemische Reaktion zwischen der Zinkschmelze und dem Stahloberfläche. Diese ist gekennzeichnet durch die Bildung intermetallischer Phasen auf der Stahloberfläche, welche als Haftvermittler Stahl/ Überzug wirken. Auftreten und Art der intermetallischen Phasen hängen dabei stark von der Metallurgie der Zinkschmelze ab /63/64/65/. Im binären System Fe-Zn sind die Phasengleichgewichte auf der Zn-reichen Seite relevant für die Schmelztauchreaktion (**Abbildung 2.9**, vollständiges Fe-Zn-Phasendiagramm siehe **Anhang A**).

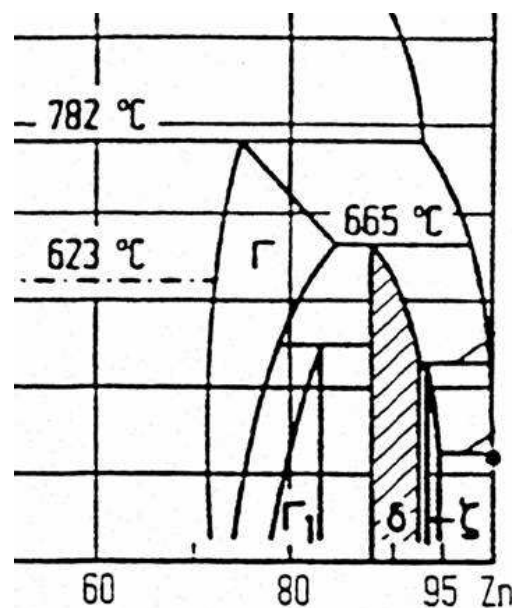


Abbildung 2.9: Zn-reiche Seite des Fe-Zn-Phasendiagramms /66/

Das Fe-Zn-Phasendiagramm nach *Kubaschewski* /66/ weist für Eisen lediglich eine Randlöslichkeit im Zn-Mischkristall auf. Stattdessen ist die Zn-reiche Seite geprägt von einem peritektischen Kaskadenzerfall zu verschiedenen intermetallischen Phasen. Diese unterscheiden sich hinsichtlich Eisengehalt und Kristallstruktur (**Tabelle 2.3**).

Bezeichnung	η	ζ	δ	Γ_1	Γ
Zusammensetzung	Zn-Mischkristall	FeZn_{13}	FeZn_{10} (FeZn_7)	$\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ (FeZn_4)	$\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$
Gittertyp	hex	mon	hex	kfz	krz

Tabelle 2.3: Übersicht der Fe-Zn-Phasen /60/67/

Taucht man Stahl in eine reine Zinkschmelze, entsteht eine Legierungsschicht auf dem Stahlband. Als typische Reaktionsfolge bildet sich auf der Stahloberfläche zuerst eine δ -Schicht, der sich ζ -Kristalle anschließen. In Abhängigkeit der Reaktionsdauer kommt stahlseitig noch eine Γ -Schicht hinzu. Oberhalb dieser Legierungsschicht liegt Zn-Mischkristall (η) auf (**Abbildung 2.10**) /3/63/. Die Kinetik der Phasenbildung wird dabei vorrangig von der Diffusionsfähigkeit des Eisens bestimmt. Folglich sind Zinkbad- und Banteintauchtemperatur sowie Verweilzeit im Schmelzbad entscheidende Prozessgrößen /63/64/.

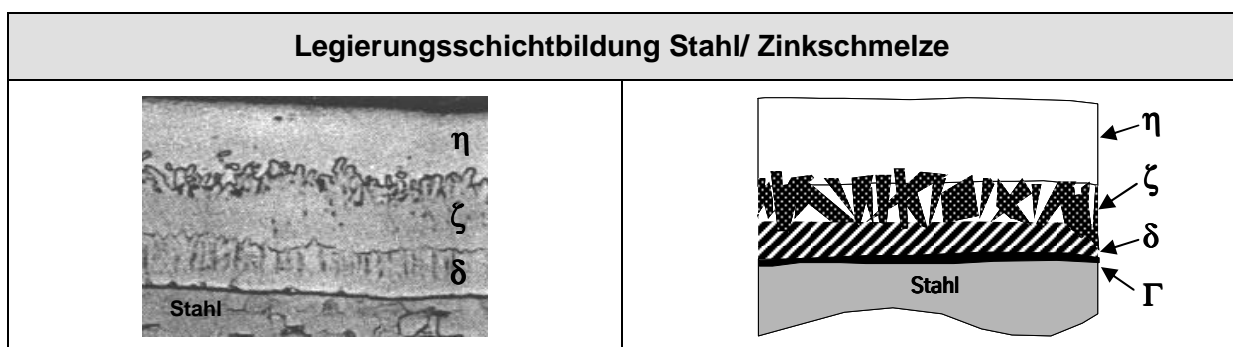


Abbildung 2.10: Fe-Zn-Legierungsschicht anhand LM-Aufnahme und schematischer Darstellung /63/

Um die Eisenauflösung vom Stahlband in das Zinkbad zu Beginn des Eintauchens zu minimieren, wird im technischen Gebrauch das Zinkbad an Eisen gesättigt und mit einem geringen Aluminiumgehalt ($\sim 0,1-0,3\% \text{Al}$) legiert. Aluminium bildet keine intermetallischen Phasen mit Zink, besitzt jedoch ein starkes Bindungsbestreben zu Eisen (Zn-Al- und Fe-Al-Phasendiagramm siehe **Anhang A**). Die Eisenauflösung wird durch eine rasche Fe-Al-

Grenzschichtbildung auf der Stahloberfläche unterbunden /63/64/69/. Innerhalb des für die Feuerverzinkung typischen Temperaturbereichs von 450 - 500°C treten verschiedene intermetallische Fe-Al-Phasen auf. Im Rahmen der Schmelztauchreaktion kommt lediglich der orthorhombischen Fe₂Al₅-Phase Bedeutung zu. Die Bildung von Fe₂Al₅ ist gegenüber Fe-Zn-Kristallen thermodynamisch deutlich bevorzugt, was die Fe-Zn-Phasenbildung hemmt (**Tabelle 2.4**) /63/70/71/.

Phase	ζ (FeZn ₁₃)	δ (FeZn ₁₀)	Fe ₂ Al ₅
$\Delta G_R^{450^\circ\text{C}}$ [J* mol^{-1}]	-37354	-35846	-192836

Tabelle 2.4: Vergleich der freien Bildungs-/ Reaktionsenthalpien der für die Schmelztauchreaktion im System Fe-Zn-Al relevanten intermetallischer Phasen bei 450°C /70/

Die Schmelztauchreaktion in einem aluminiumlegierten Zinkbad muss folglich auf Basis des ternären Systems Fe-Zn-Al (isothermer Schnitt Phasendiagramms bei 450°C siehe **Anhang A**) betrachtet werden. Die Phasengleichgewichte der Zn-reichen Ecke bestimmen die Schmelztauchreaktion /65/70/. Da einerseits die Bildung von Fe₂Al₅ thermodynamisch und andererseits die von Fe-Zn-Phasen kinetisch bevorzugt wird, sind die Gleichgewichte stark vom Aluminiumgehalt abhängig (**Abbildung 2.11**) /71/.

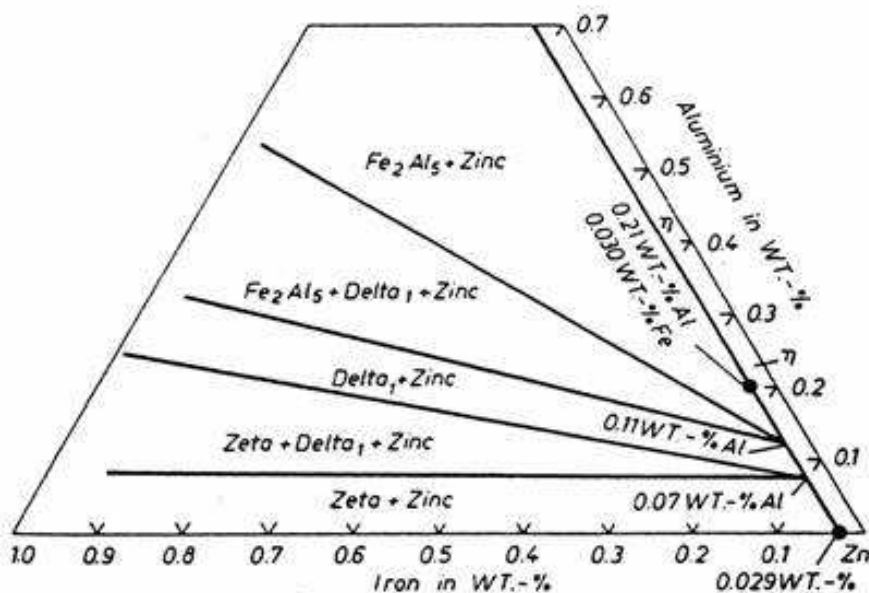
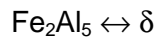


Abbildung 2.11: Detailansicht der Zn-reichen Ecke des isothermen Schnitts im Fe-Al-Zn-Phasendiagramm bei 450°C /70/

Aufgrund der thermodynamischen Bevorzugung der Fe-Al-Phasenbildung tritt während der Schmelztauchreaktion eine lokale Aluminiumverarmung des Zinkbads im Bereich nahe der Stahlbandoberfläche auf. Die Gleichgewichte ändern sich dynamisch, was sich auf die Kinetik der Legierungsschichtbildung auswirkt. Dabei kann in Abhängigkeit des verfügbaren Aluminiums eine Phasentransformation gemäß



Gleichung 2.30

stattfinden. Mit voranschreitender Aluminiumverarmung dominieren die Nukleationsraten von δ - und ζ -Kristallen /63/71/.

Bei einem Aluminiumgehalt $<0,10\%$ verlaufen die Schmelztauchreaktion und die Bildung der Legierungsschicht entsprechend einer reinen Zinkschmelze (**Abbildung 2.10**) /63/. Ist $\sim 0,10\%$ bis $\sim 0,15\%$ Aluminium der Zinkschmelze zulegiert, bildet sich initial eine dünne Fe_2Al_5 -Schicht auf der Stahloberfläche. Aufgrund der lokalen Aluminiumverarmung verschiebt sich das Phasengleichgewicht zu Gunsten der Fe-Zn-Phasen. Fe_2Al_5 wandelt in δ -Phase um (**Gleichung 2.30**), oder wird durch die δ -Kristallisation von der Stahloberfläche abgesprengt. Aufliegend entsteht ζ -Phase oder es wandelt bei weiter voranschreitender Aluminiumverarmung δ -Phase in ζ -Phase um (**Abbildung 2.12**) /60/63/70/71/. Ein Aluminiumgehalt $>0,15\%$ im Zinkbad verhindert im Allgemeinen die Bildung von Fe-Zn-Phasen effektiv. Es entsteht eine stabile Fe_2Al_5 -Sperrschicht mit einer Dicke von $\sim 200\text{nm}$ auf der Stahloberfläche. Da Fe_2Al_5 in der Lage ist, 10-20% Zink zu lösen spricht man auch von einer $\text{Fe}_2\text{Al}_5(\text{Zn}_x)$ -Grenz- bzw. Sperrschicht (**Abbildung 2.12**) /63/64/65/70/.

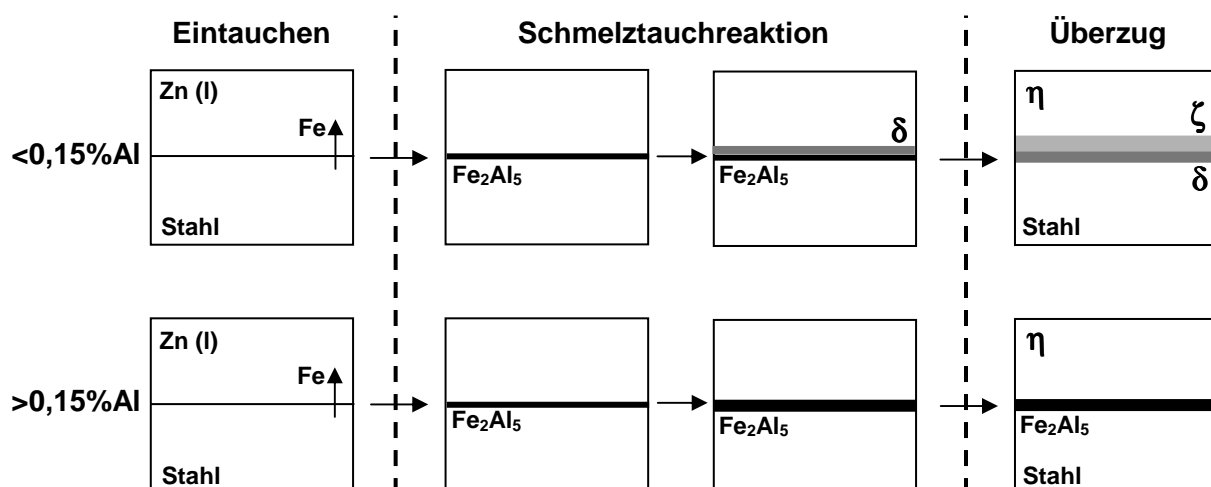


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Legierungsschichtbildung von Stahl mit einer aluminiumlegierten Zinkschmelze in Abhängigkeit des Aluminiumanteils der Zinkschmelze /63/

Mechanismus und Kinetik der Grenzschichtbildung lassen sich somit über den Aluminiumgehalt des Zinkbads steuern. Das gelöste Eisen beeinflusst dabei durch Schlackebildung (Fe_2Al_5) den effektiven Aluminiumgehalt. Die Phasengleichgewichte zur Schmelztauchreaktion müssen daher sowohl in Abhängigkeit des zulegierten Aluminium- als auch Eisengehalts betrachtet werden (**Abbildung 2.13**) /64/65/70/72/.

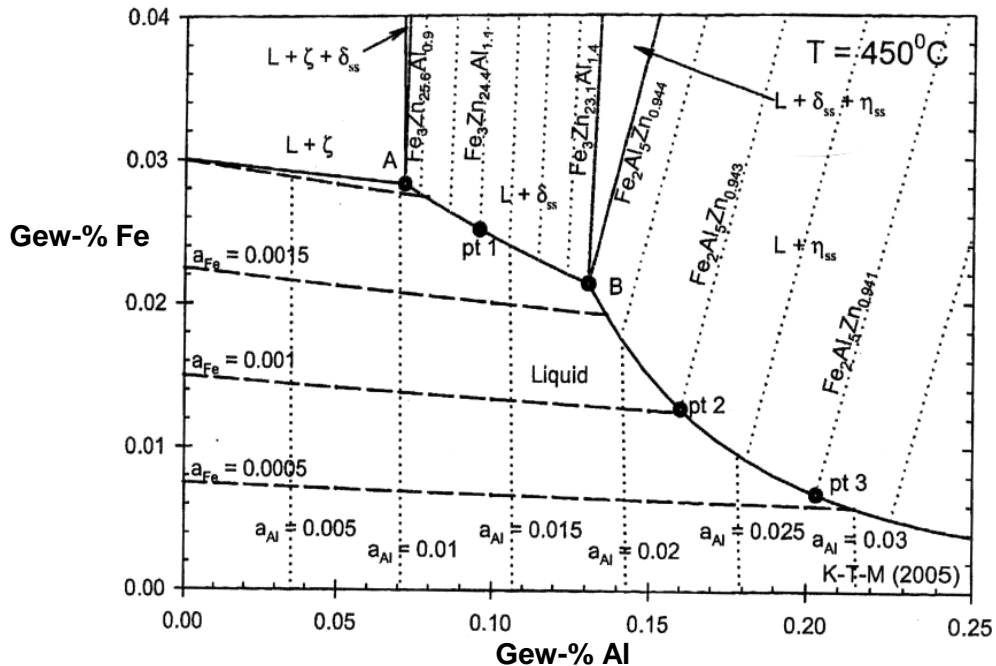


Abbildung 2.13: Phasengleichgewichte der Schmelztauchreaktion im System Zn-Fe-Al in Abhängigkeit des Aluminium- und Eisengehalts im Zinkbad bei 450°C /70/

Die Legierungs- bzw. Grenzschichten auf Basis Fe-Zn-Phasen oder Fe_2Al_5 unterscheiden sich stark hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften. Dies nutzt man gezielt aus, verschiedene Überzüge mit spezifischem Eigenschaftsprofil zu erzeugen. Ein Überzug auf Basis von Fe-Zn-Phasen wird als ZF-Überzug bezeichnet. Hierzu wird üblicherweise eine Zinkschmelze mit 0,12-0,14%Al verwendet und nach dem Durchfahren des Zinkbads zusätzlich ein induktives Diffusionsglühen in-line nachgeschaltet. Diese Verfahrensweise wird als Galvannealing (GALVanizing + ANNEILING) bezeichnet. Es resultiert eine vollständig legierter Überzug aus harten Fe-Zn-Phasen, wobei die ζ -Phase sogar gänzlich zu Gunsten der δ -Phase verschwinden kann. ZF-beschichtetes Blech besitzt Vorteile z.B. hinsichtlich besserer Steinschlagsbeständigkeit und Punktschweißignung, allerdings auf Kosten des Umformvermögens (**Abbildung 2.14**) /3/60/. Als Z-Überzug bezeichnet man einen Zink-Mischkristall(η)-Überzug mit Fe_2Al_5 -Grenzschicht als Haftvermittler. Ein Z-Überzug bietet gegenüber einem ZF-Überzug ein erhöhtes Umformvermögen aufgrund der höheren Duktilität des Zink-Mischkristalls gegenüber den intermetallischen Fe-Zn-Phasen. Zur

Erzeugung eines Z-Überzugs wird 0,17-0,24%Al dem Zinkbad zulegiert /3/ (**Abbildung 2.14**).

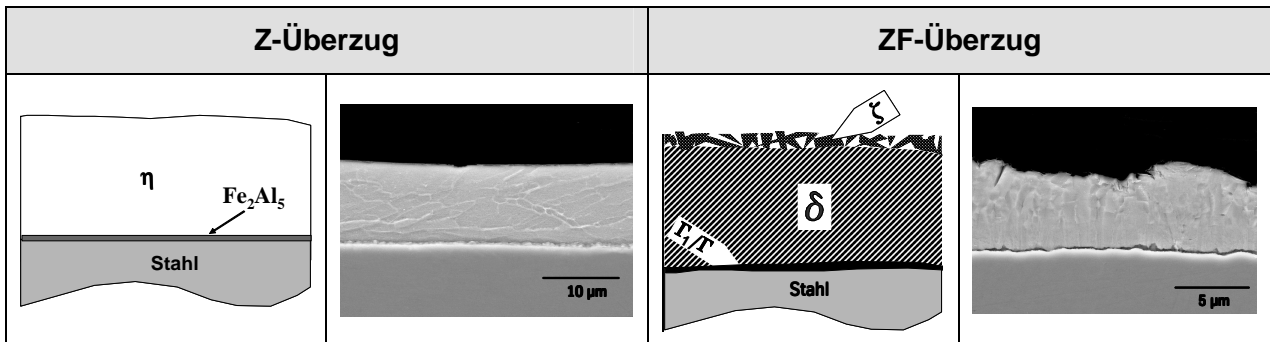


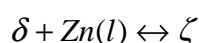
Abbildung 2.14: Vergleich großtechnisch erzeugter Z- und ZF-Überzüge anhand schematischer Darstellung und REM-Aufnahmen

Weitere Legierungselemente im Zinkbad können die Schmelztauchreaktion durch Teilhabe an der Phasenbildung beeinflussen, was vorrangig bei der Stückverzinkung genutzt wird /73/74/75/76/. Für die kontinuierliche Feuerverzinkung von Bandstahl existieren diesbezüglich Laboruntersuchungen /77/78/79/80/81/, jedoch spielt in der großtechnischen Anwendung aktuell nur Magnesium eine nennenswerte Rolle. Magnesiumzusätze im Überzug (ZMg-Überzug) erhöhen den Korrosionswiderstand merklich /82/83/.

2.3.4 Einfluss von Mangan auf die Schmelztauchreaktion

Mangan und Eisen sind benachbarte Übergangsmetalle der 3. Periode im Periodensystem der Elemente und besitzen ähnliche chemisch-physikalische Eigenschaften. Mangan bildet mit Zink analog zu Eisen eine hexagonale δ -Phase und eine monokline ζ -Phase mit vergleichbarer Stöchiometrie (Mn-Zn-Phasendiagramm siehe **Anhang A**) /85/. Die ζ -Phasen von Eisen und Mangan sind isomorph zueinander /86/. Weiterhin können sich Eisen und Mangan bei der Phasenbildung gegenseitig substituieren und Mischphasen bilden /81/87/.

Die peritektische Temperatur der Phasenreaktion



Gleichung 2.31

beträgt im System Fe-Zn 530°C /66/ und im System Mn-Zn 428°C /85/. In Folge ist im ternären System Fe-Mn-Zn die δ -(Fe/ Mn-Misch-)Phase mit steigendem Mangananteil zu tieferen Temperaturen hin stabil /81/88/.

Diesen Einfluss von Mangan auf die Schmelztauchreaktion von Stahl veranschaulichen die Phasengleichgewichte der Zn-reichen Ecke im System Fe-Mn-Zn bei 450°C nach *Reumont et al.* (**Abbildung 2.15**, vollständiger isothermer Schnitt bei 450°C des Fe-Mn-Zn-Phasendiagramms siehe **Anhang A**). Der Zink-Mischkristall befindet sich bis 1,8at-% Mangan mit der ζ -Phase im Gleichgewicht. Ab 1,8at-% bis 2,4at-% Mangan im Zink-Mischkristall besteht hingegen ein Gleichgewicht mit der δ -/ δ_1 -Phase. Die Löslichkeit von Mangan im Zink-Mischkristall liegt mit 2,4at-% deutlich über der des Eisens mit lediglich 0,035at-% /88/.

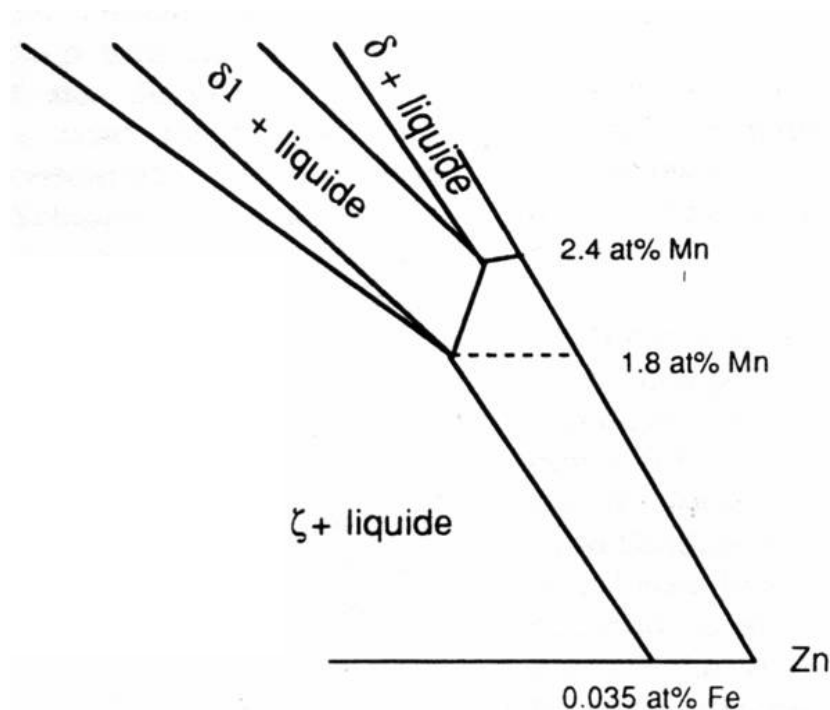


Abbildung 2.15: Detailansicht der Zn-reichen Ecke des isothermen Schnitts im Fe-Mn-Zn-Phasendiagramm bei 450°C /88/

Manganzusätze im Zinkbad werden daher technologisch genutzt, während des Galvannealings die aufliegende ζ -Phase zu vermeiden bzw. die notwendige Temperatur für das Diffusionsglühen abzusenken /81/. Darüber hinaus wird manganlegierter Stahl durch eine Zinkschmelze stärker angegriffen, was *Wiester* und *Horstmann* anhand von Modelllegierungen bis 10% Mangan belegten /89/. *Dubois* konnte an großtechnisch feuerverzinktem Stahlband nachweisen, dass Mangan aus der Stahllegierung an der Fe-Zn-Reaktionsschichtbildung teilnimmt und hierbei Eisenatome substituiert. Eine Beeinflussung der Phasengleichgewichte trat aufgrund des geringen Mangangehalts der vorliegenden Legierungen nicht ein, wird aber für höher legierte Güten als möglich erachtet /79/.

2.3.5 Schmelztauchveredelung manganlegierter Stähle

Stähle mit einem Legierungsanteil bis 2gew-% Mangan finden seit Ende der 1980er Jahre Anwendung in Fahrzeugstrukturen (höherfeste ferritische Stähle, hoch-/ höchstfeste Mehrphasenstähle) /2/. Bei deren Schmelztauchveredelung muss beachtet werden, dass Mangan eine höhere Affinität zu Sauerstoff besitzt als Eisen (**Abbildung 2.2**). Dementsprechend neigt Mangan aus der Werkstofflegierung dazu, während der Glühphase mit dem Restsauerstoff der Ofenatmosphäre selektiv an der Bandoberfläche zu oxidieren. Dies gilt analog für die sonstigen sauerstoffaffinen Legierungselemente (Al, Si, Cr,...). In Abhängigkeit des kinetischen Kriteriums nach *Wagner* (**Gleichung 2.19**) erfolgt die selektive Oxidation extern oder intern (siehe **Kapitel 2.1.4**) /12/13/15/90/240/.

Findet die selektive Oxidation extern statt, kann das Verzinkungsergebnis beeinträchtigt werden, da Oxide sich durch die Zinkschmelze nicht benetzen lassen oder zumindest die Grenzschichtbildung während der Schmelztauchreaktion unterbinden. Daraus können Benetzungsfehler oder eine mangelnde Haftung durch den Zinküberzug resultieren (**Abbildung 2.16**).

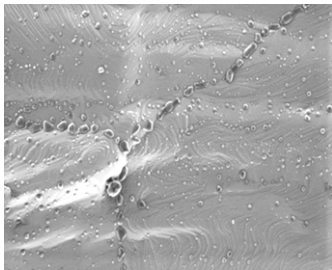
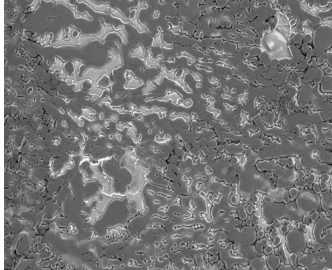
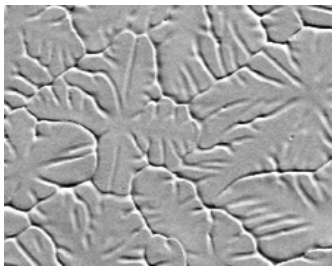
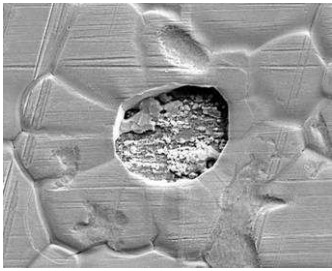
	unlegierter Stahl	Mn-legierter Mehrphasenstahl
geglüht	 <p>wenige Oxide an Korngrenzen</p>	 <p>starke externe Oxidation</p>
feuerverzinkt	 <p>störungsfreie Benetzung</p>	 <p>Benetzungsstörung</p>

Abbildung 2.16: Beispieldarstellung einer Benetzungsstörungen beim Feuerverzinken eines Mn-legierten Mehrphasenstahls aufgrund selektiver externer Oxidation der Legierungselemente anhand REM-Aufnahmen in Draufsicht. Referenz: unlegierter Stahl /16/

Die kontinuierliche Schmelztauchveredelung (mangan-)legierter Stähle verlangt folglich nach vertiefter Kenntnis der Oxidations-/ Reduktionsreaktion während der Glühbehandlung. Als Maß für den Restsauerstoffgehalt und somit für das Oxidationspotential der Glühgasatmosphäre dient der Taupunkt (**Gleichung 2.29**). Versuche zur Simulation der Glühgas-Metall-Reaktion anhand Werkstoff- und Modelllegierungen zeigen, dass unabhängig vom Taupunkt stets eine externe Mangananreicherung stattfindet und MnO-Partikel mit globularer Struktur extern auf der Stahloberfläche entstehen. Höherwertige Manganoxide sind nicht nachgewiesen (**Abbildung 2.17**) /11/12/92/.

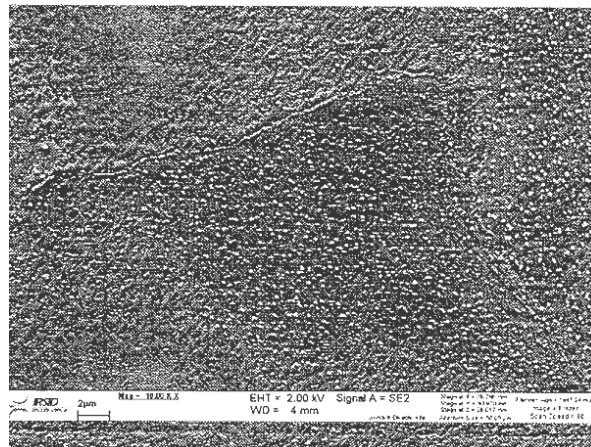


Abbildung 2.17: Globulare MnO-Partikel (hell) auf der Oberfläche einer Fe-1,58%Mn-Modelllegierung nach Glühen bei 800°C/ 60s in einer 5%H₂-N₂-Atmosphäre bei Taupunkt -30°C anhand REM-Aufnahme in Draufsicht /91/

Das Maximum der Mangananreicherung bzw. -oxidation liegt bei einem mittleren Taupunkt (\approx -30°C). Dies lässt sich nachweislich mit dem geringen Sauerstoffangebot bei tiefem Taupunkt (\approx -50°C) und der zunehmenden Tendenz zur internen Oxidation bei hohem Taupunkt (\approx -15°C) begründen /15/92/. Der Taupunkt dominiert somit das Anreicherungsverhalten. Daneben steigt die MnO-Bedeckung ebenfalls mit Zunahme des Legierungsanteils im Grundwerkstoff /11/. Damit übereinstimmend resultiert eine zunehmende Benetzungsreaktion bei trockenem und feuchtem Taupunkt gegenüber einem mittleren Taupunkt. Weiterhin ist die Benetzungsreaktion abnehmend mit Zunahme des Mangananteils des Grundwerkstoffs /15/11/.

Auf dieser Erkenntnis basierend ist eine gezielte Anpassung der Glühbedingungen zwecks Minimierung der externen MnO-Bedeckung möglich. Die Feuerverzinkung von Stählen mit nennenswertem Mangananteil lässt sich bewerkstelligen /91/94/95/. Dies beweisen u.a. *Leuschner* /15/ an verschiedenen Mehrphasenstählen mit <2gew-% Mangan sowie *Khondker* und *Mertens* /93/ an einem 2%Mn-0,3%Mo-Dualphasenstahl. Im Rahmen des *EU-Reports 21993* /11/ wurden Glüh- und Verzinkungsversuche an Fe-Mn-Modelllegierungen bis 5gew-

% Mangan durchgeführt. Dabei wird als obere Grenze für die Verzinkbarkeit ein Legierungsgehalt von 3gew-% Mangan empfohlen. Jedoch konnten *Merguerian* und *McDermid /96/* an einem Stahl mit 5,1gew-% Mangan bei tiefem (-50°C) und sehr hohem (+5°C) Taupunkt befriedigende Benetzungskraftmessungen durchführen. Eine Schmelztauchreaktion hat stattgefunden.

Akzeptable Benetzung und Reaktionsschichtbildung durch die Zinkschmelze ist folglich bis zu einem bestimmten Bedeckungsgrad der Stahloberfläche mit MnO realisierbar. Daher wird u.a. eine aluminothermische Reduktion von MnO im Schmelzbad gemäß



in-situ zur Schmelztauchreaktion vermutet */84/93/96/*. Hierfür spricht das gemeinsame Auftreten der ζ -Phase (FeZn_{13}) zusammen mit Fe_2Al_5 in der Grenzschicht Stahl/ Überzug von Stählen mit >2gew-% Mangan trotz 0,2gew-% Aluminium im Zinkbad (**Abbildung 2.18**). Dies deutet auf einen verstärkten „Verbrauch“ von Aluminium an der Stahloberfläche während der Schmelztauchreaktion hin. Weiterhin geht man davon aus, dass durch die Schmelztauchreaktion eine geringe MnO-Bedeckung förmlich von der Stahloberfläche „abgesprengt“ werden kann */93/*. Beide Thesen berufen sich auf den von *Dubois* gemessenen geringen Anstieg der Mangan-Konzentration im Zinkbad bei der Feuerverzinkung manganlegierter Stähle */79/*.

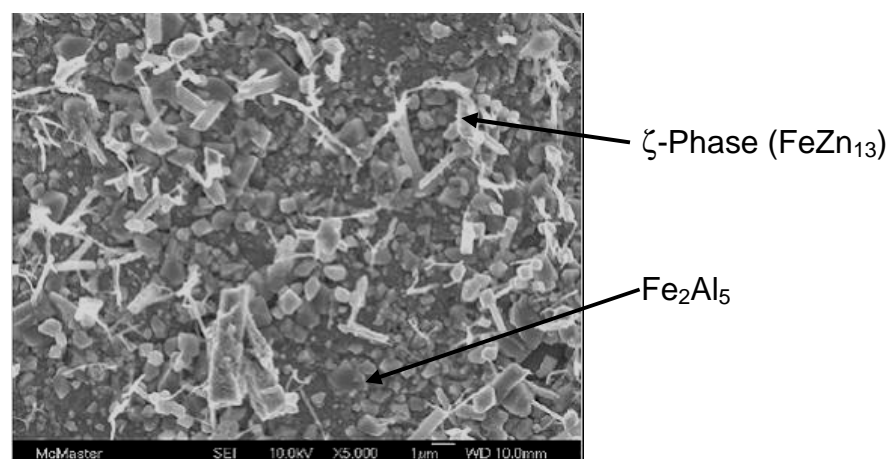


Abbildung 2.18: Fe_2Al_5 + ζ -Phase als Reaktionsschicht zwischen einem Fe-3,0%Mn-Stahl und einem Zn-0,2%Al-Bad anhand REM-Aufnahme in Draufsicht */96/*

Ternäre Fe-Mn-X-Legierungskonzepte können bei gleichem Mangananteil eine deutlich schlechtere Verzinkbarkeit aufweisen als binäre Fe-Mn-Konzepte. Dies gilt besonders für

das System Fe-Mn-Si und ist gekoppelt mit dem externen Auftreten von Siliziumoxid (SiO_2) oder Mn-Si-Mischoxiden (Mn_2SiO_4). Bereits ein Legierungsanteile $<1\text{gew-\%}$ Silizium kann die Feuerverzinkbarkeit einer Fe-Mn-Si-Legierung drastisch einschränken /15/36/97/. Mit Verringerung des Taupunkts und Zunahme des Silizium-Anteils einer Fe-Mn-Si-Legierung steigt der Anteil von Mn_2SiO_4 und SiO_2 an der externen Oxidbelegung /36/. Sowohl SiO_2 als auch Mn_2SiO_4 besitzen eine flächige Morphologie im Gegensatz zu globularem MnO /95/. Ein Oberflächenfilm flächiger Oxide verschlechtert das Benetzungsverhalten deutlich stärker als einzelne globulare Oxide, was **Abbildung 2.19** in Anlehnung an das Modell nach DeComan illustriert /97/98/.

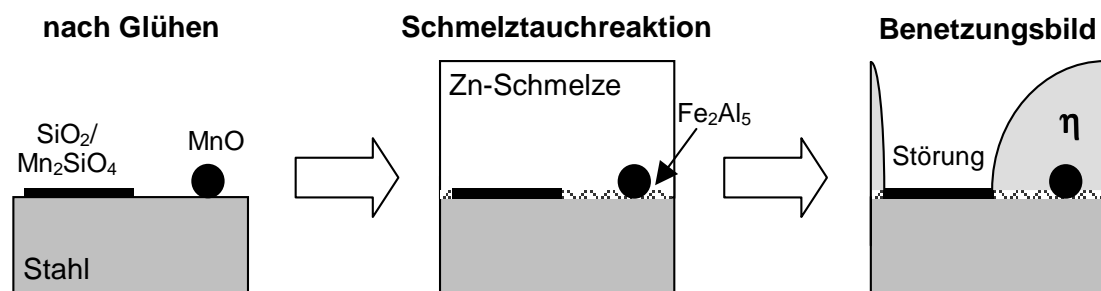


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung des Unterschieds in der Beeinträchtigung des Benetzungsverhalten durch eine Zn-Schmelze zwischen flächigen und globularen Oxiden /97/96/

Ein flächiger Oxidfilm (z.B. Mn_2SiO_4) auf manganlegierten Stählen kann durch einen hohen Taupunkt ($\geq -15^\circ\text{C}$) der Glühatmosfera vermieden werden. Der damit einhergehende hohe Sauerstoffpartialdruck lässt Silizium intern statt extern oxidieren. Analog wird durch einen hohen Taupunkt die externe Mangan-Anreicherung und Bildung globularer MnO-Partikel verringert. Daher wird für (mangan-)legierte Stähle eine Glühgasatmosphäre mit hoher relativer Feuchte empfohlen /15/.

Aufgrund des hohen Legierungsanteils von $>20\text{gew-\%}$ an Mangan neigen TWIP-Stähle (siehe **Kapitel 2.2**) während des Glühens zur Bildung einer deckenden MnO-Schicht. Eine Benetzung bzw. Schmelztauchreaktion wird dadurch verhindert (**Abbildung 2.20**). Nach Meurer et al /99/ verlangt die effektive Unterdrückung der selektiven Oxidation von hochmanganlegierten Stählen eine deutliche Erhöhung des Reduktionspotentials der Glühgasatmosphäre. Dies bedeutet konkret eine erhebliche Absenkung des Wasser/Wasserstoff-Verhältnisses oder eine starke Erhöhung der Glühtemperatur. Hochmanganlegierte TWIP-Stähle gelten somit unter konventionellen Anlageparametern als nicht feuerverzinkbar /27/.

An dieser Stelle sind des Weiteren die Untersuchungen von Su et al. /87/ zur Feueraluminierung einer Fe-30%Mn-8%Al-0,8%C-Legierung im Stückverfahren

erwähnenswert. Als Ergebnis der Schmelztauchreaktion hat sich eine dicke intermetallische Grenzschicht Stahl/ Überzug ausgebildet, welche als orthorhombische $(\text{Fe,Mn})_2\text{Al}_5$ -Mischphase beschrieben wird. Die berechnete Aktivierungsenergie zum Schichtwachstum wird für die $(\text{Fe,Mn})_2\text{Al}_5$ -Mischphase mit 52,7 kJ/mol deutlich geringer als für die Fe_2Al_5 -Reinphase mit 155 kJ/mol angegeben.

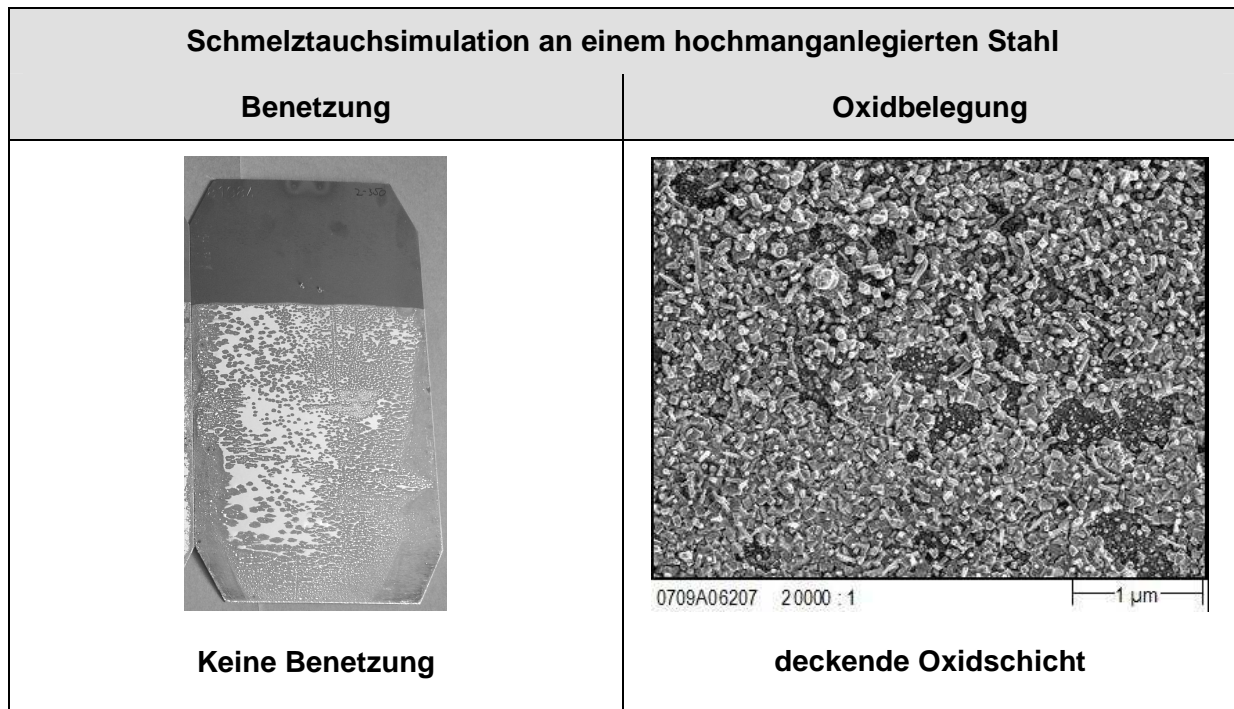


Abbildung 2.20: Links: Keine Benetzung bei der Schmelztauchsimulation an einem Fe-23%Mn-Stahl mit einem Zn-0,22%Al-Bad hier nach Glühen bei 800°C/60s in einer 5%H₂-N₂-Atmosphäre bei Taupunkt -30°C. Rechts: Grund des Benetzungsversagens in Form einer deckenden MnO-Schicht infolge selektiver Oxidation dargestellt anhand REM-Aufnahme in Draufsicht (SE 1kV Inlense).

2.4 Wasserstoffinduzierte Rissbildung bei austenitischen Stählen

Die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und einem metallischen Werkstoff kann negative Auswirkungen auf dessen mechanische Eigenschaften haben. Dies manifestiert sich üblicherweise in einer Abnahme von makroskopischer Duktilität und Zähigkeit. Man spricht daher bis heute verallgemeinernd von „Wasserstoffversprödung“ /100/101/. Das Auftreten einer wasserstoffinduzierten Rissbildung setzt im Allgemeinen das lokale Zusammenspiel von Werkstoffeigenschaften, mechanische Beanspruchung (Spannungszustand) und Wasserstoffhaushalt voraus (**Abbildung 2.21**) /23/101/.

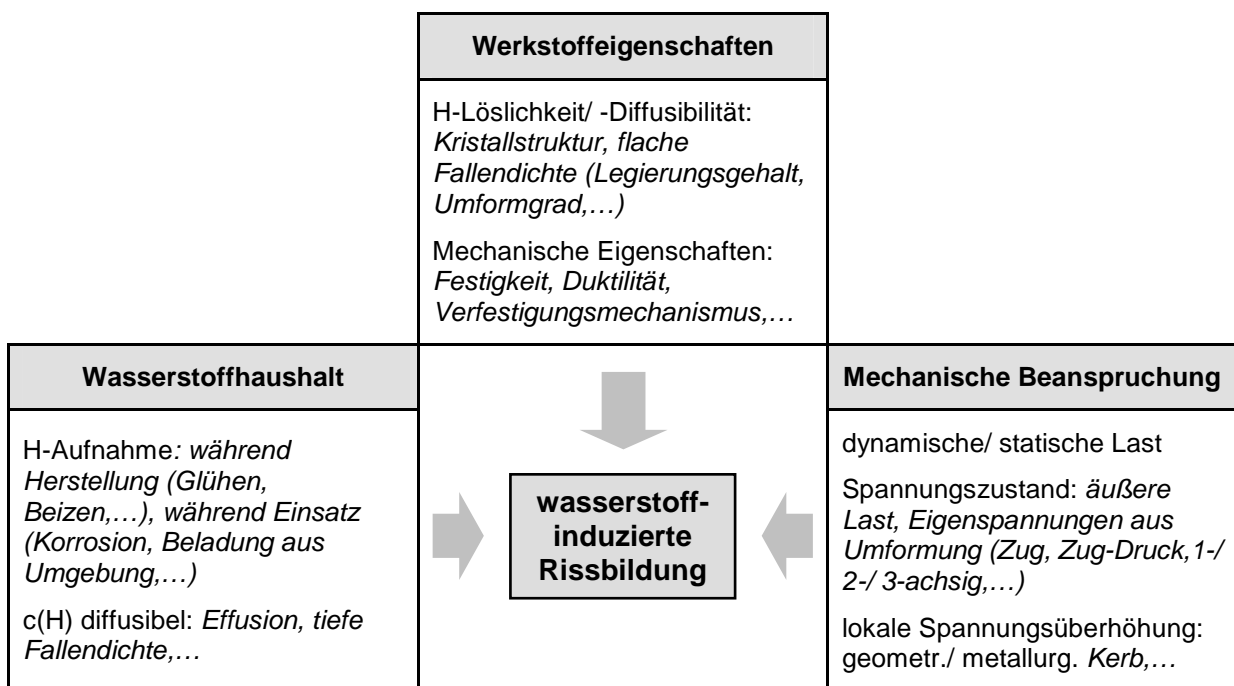


Abbildung 2.21: Einflussfaktoren auf die wasserstoffinduzierte Rissbildung /100/23/

Aufgrund der damit einhergehenden Vielzahl an Variablen, welche das Auftreten wasserstoffinduzierter Risse beeinflussen, gestaltet sich die Formulierung einer eindeutigen Theorie bzw. eindeutiger Kriterien als außerordentlich schwierig. Die wasserstoffinduzierte Werkstoffschädigung ist in der Hinsicht besonders kritisch, da plötzlicher Spröbruch ohne vorhergehende, sichtbare Werkstoffschädigung auftreten kann. Allgemein lässt sich die wasserstoffinduzierte Werkstoffschädigung in die Teilschritte Wasserstoffaufnahme, Wasserstofflösung und -transport in gefährdete Werkstoffbereiche sowie wasserstoffinduzierte Risskeimbildung und -wachstum unterteilen /100/101/.

2.4.1 Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase

Vorraussetzung der wasserstoffinduzierten Schädigung stellt die Wasserstoffaufnahme in das Metallgitter dar. Nur atomarer Wasserstoff kann vom Metallgitter aufgenommen werden. In Fall einer Gas-Metall-Reaktion mit H_2 -Molekülen findet zuerst eine Physisorption (schwach gebundene Adsorption), gefolgt von einer Chemisorption (stark gebundene Adsorption), statt. Durch das Eingehen von Metall-Wasserstoff-Bindungen im Rahmen der Chemisorption dissoziieren die H_2 -Moleküle zu atomaren Wasserstoff /101/102/.



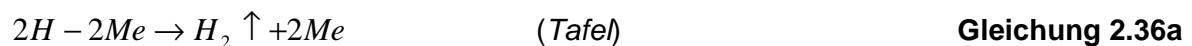
Neben der Chemisorption von H_2 -Molekülen kann atomarer Wasserstoff auch als Produkt von Korrosionsprozessen an der Metalloberfläche entstehen, z.B. an feuchter Luft durch Reaktion mit Wassermolekülen.



Die Entladung der Wasserstoffionen beschreibt dabei die *Volmer*-Reaktion.



Es besteht die Möglichkeit, dass chemisorbierter Wasserstoff zu Molekülen rekombiniert und als Gas wieder entweicht. Die Rekombination kann über die *Tafel*- oder die *Heyrowsky*-Reaktion formuliert werden /101/102/.



In Konkurrenz zur Rekombination steht die Absorption des chemisorbierten Wasserstoffs in das Metallgitter /101/102/103/.



Chemisorbierter und absorbiertes Wasserstoff streben hierbei ein Gleichgewicht an. Die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs ist folglich direkt abhängig vom Bedeckungsgrad der Metalloberfläche mit atomarem Wasserstoff /102/. Die Wasserstoffabsorption aus der Gasphase erfordert weiterhin eine aktive, saubere Metalloberfläche. Oberflächenoxide, die passivierend wirken, können die Wasserstoffaufnahme zusätzlich herabsetzen /104/.

2.4.2 Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff im Metallgitter

Wasserstoff gibt im Kristallgitter der Übergangsmetalle sein Elektron an das nicht aufgefüllte 3d-Band ab und wird als abgeschirmtes Proton gelöst und transportiert /101/105/. Den Zusammenhang zwischen der Konzentration des interstitiell gelösten Wasserstoffs und dem umgebenden Wasserstoffpartialdruck beschreibt das *Sievertsche Gesetz* /29/.

$$c(H) = k_{ab} \cdot \sqrt{\frac{p(H_2)}{p_0}} \cdot \exp\left(\frac{Q_{ab}}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2.38}$$

$c(H)$ = Konzentration des gelösten Wasserstoffs [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

k_{ab} = Absorptionskonstante [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

$p(H_2)$ = umgebender Wasserstoffpartialdruck [bar]

p_0 = umgebender Druck [bar]

Q_{ab} = Absorptionsenergie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

R = universelle Gaskonstante, $R = 8,319 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

T = Temperatur [K]

Wasserstoff wird im kubisch-raumzentrierten α -Eisen überwiegend auf Tetraederplätzen, im kubisch-flächenzentriertem γ -Eisen auf Oktaederplätzen eingelagert /101/106/107/. Daraus folgt ein stark unterschiedliches Lösungsvermögen von interstitiell gelöstem Wasserstoff in Ferrit und Austenit. Für α -Eisen und CrNi-Stahl lautet **Gleichung 2.38** nach *Nelson* /106/. Hier ist zu beachten, dass gegenüber der genannten Literaturquelle die Konstante k_{ab} in [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$] umgerechnet wurde.

$$c_{\alpha}(H) = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{\frac{p(H_2)}{p_0}} \cdot \exp\left(\frac{-27600 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2.39a}$$

$$c_{\gamma}(H) = 3,8 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{\frac{p(H_2)}{p_0}} \cdot \exp\left(\frac{-9600 \frac{J}{mol}}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2.39b}$$

$c_{\alpha}(H)$ = Konzentration des interstitiell gelösten Wasserstoffs in Ferrit [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

$c_{\gamma}(H)$ = Konzentration des interstitiell gelösten Wasserstoffs in Austenit [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

Neben interstitieller Lösung liegt absorbiertes Wasserstoff auch gebunden an so genannten Wasserstofffallen (Traps) vor. Für die Gesamtkonzentration des absorbierten Wasserstoffs gilt daher /103/

$$c_{ges}(H) = \underbrace{\theta_S \cdot c_S}_{c_S(H)} + \underbrace{\theta_T \cdot c_T}_{c_T(H)} \quad \text{Gleichung 2.40}$$

$c_{ges}(H)$ = Gesamtkonzentration des absorbierten Wasserstoffs [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

$c_S(H)$ = Konzentration des interstitiell gelösten Wasserstoffs [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

$c_T(H)$ = Konzentration des an Fallen gebundenen Wasserstoffs [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

θ_S = Besetzungsgrad der interstitiellen Gitterplätze

θ_T = Besetzungsgrad der Wasserstofffallen

c_S = Konzentration der interstitiellen Gitterplätze [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

c_T = Konzentration der Wasserstofffallen [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

Durch Bindung an Fallen kann demnach die Gesamtkonzentration des aufgenommenen Wasserstoffs deutlich höher sein als die Konzentration des interstitiell gelösten Wasserstoffs. Wasserstofffallen sind Kristallbaufehler, welche das Atomgitter verzerren. Diese verzerrten Gitterbereiche stellen Orte bevorzugter Wasserstoffeinlagerung dar. Die Einteilung in flache (reversible) und tiefe (irreversible) Fallen erfolgt anhand der Bindungsenergie, welche zum Verlassen der Falle überwunden werden muss (**Tabelle 2.5**) /100/101/. Die Bindung des gelösten Wasserstoffs an die verschiedenen Gitterfehlstellen in der Metallmatrix ist zusammenfassend in **Abbildung 2.22** illustriert.

Typ	Bindungsenergie ΔQ^H [kJ* mol^{-1}]	Kristallbaufehler	diffusibler Wasserstoff	Gesamtwasserstoff
Interstitiell gelöst	≈ 0	interstitielle Gitterlücke		
flache Falle (reversibel)	< 60 (teilweise auch mit < 30 angegeben)	elastisch geweitete Bereiche: z.B. Fremdatome, Spannungsfeld von Versetzungen		
tiefe Falle (irreversibel)	> 60 (teilweise auch mit > 50 angegeben)	Bereiche mit Änderung der Kristallstruktur: z.B. Korngrenzen, Versetzungskerne, Phasengrenzen (\rightarrow Ausscheidungen)		

Tabelle 2.5: Einteilung der Wasserstofffallen (Traps) anhand der Bindungsenergie ΔQ^H /100/101/108/109/

Zwischen interstitiell gelöstem und an flachen Fallen gebundenem Wasserstoff besteht Gleichgewicht. Dieses liegt jedoch aufgrund der Bindungsenergie stark auf Seite der Fallen. Die Bindung an flache Fallen ist reversibel. Daher ist sowohl interstitiell gelöster als auch an flachen Fallen gebundener Wasserstoff diffusibel /101/.

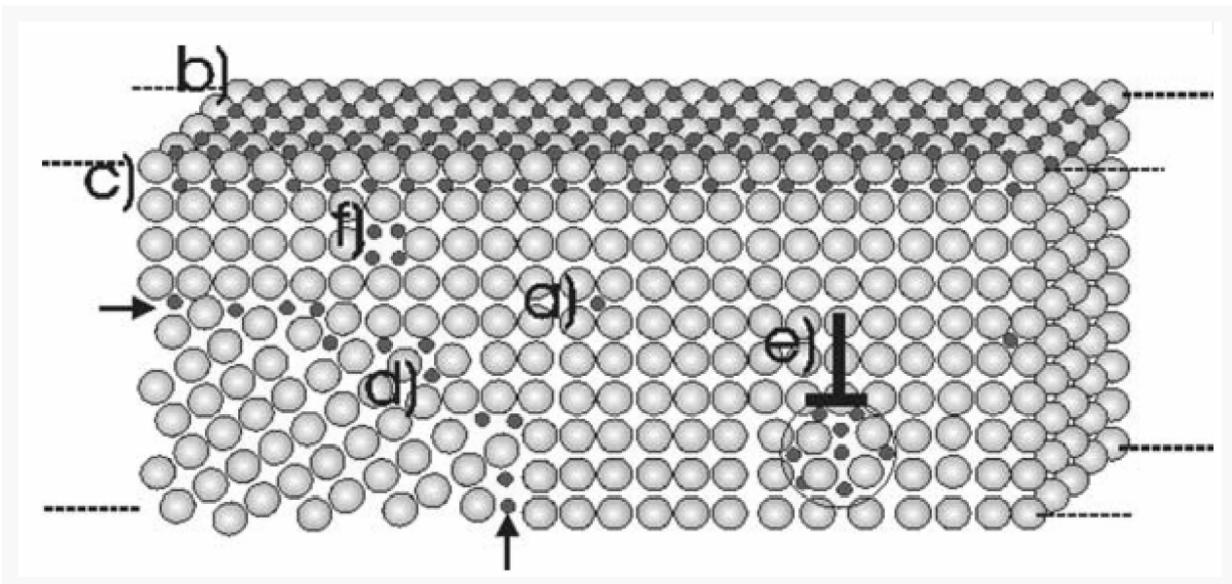


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung des Anreicherungs- und Bindungsverhalten von gelöstem Wasserstoff im Metallgitter: a) interstitiell gelöst, b) gebunden an Oberflächenfallen und c) oberflächennahen Fallen, d) Cottrell-Wolke im Dilatationsfeld einer Stufenversetzung, e) Segregation an einer Korngrenze und f) an einer Leerstelle /110/.

Da elastische Gitterverzerrungen durch Fremdatome und Versetzungen flache Fallen darstellen, nimmt die Löslichkeit von diffusiblen Wasserstoff mit Legierungsgehalt und Versetzungsdichte bzw. Umformgrad zu /110/111/112/. Die Menge an diffusiblem

Wasserstoff ist eine bedeutsame Größe für die wasserstoffinduzierte Rissbildung, da nur diffusibler Wasserstoff zu einem potentiellen Rissentstehungsort gelangen kann. Tiefe Fallen binden Wasserstoff irreversibel. Dies kann technologisch z.B. mittels Ausscheidungen genutzt werden, den im Werkstoff gelösten Wasserstoff abzubinden.

Aufgrund der unterschiedlichen Raumauffüllung von kubisch-raumzentriertem und kubisch-flächenzentriertem Atomgitter weicht das Diffusionsvermögen von gelöstem Wasserstoff in Ferrit und Austenit stark voneinander ab /107/. Der Diffusionskoeffizient D (**Gleichung 2.3**) für interstitiell gelösten Wasserstoff in α -Eisen und CrNi-Stahl ergibt sich nach *Nelson* /106/ zu

$$D_{\alpha}(H) = 2,3 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{-6680 \frac{J}{mol}}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2.41a}$$

$$D_{\gamma}(H) = 2,7 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-54400 \frac{J}{mol}}{RT}\right) \quad \text{Gleichung 2.41b}$$

$D_{\alpha}(H)$ = Diffusionskoeffizient des interstitiell gelösten Wasserstoffs in Ferrit [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

$D_{\gamma}(H)$ = Diffusionskoeffizient des interstitiell gelösten Wasserstoffs in Austenit [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

Da Wasserstoff in flachen Fallen ebenfalls diffusibel ist, stellt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff}}(H)$ ein. $D_{\text{eff}}(H)$ ergibt sich nach *Grabke* und *Riecke* /108/ als

$$D_{\text{eff}}(H) = \frac{D_L(H)}{1 + \left[\left(\frac{N_{FT}}{N_L} \right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta Q_{FT}^H}{RT} \right) \right]} \quad \text{Gleichung 2.42}$$

$D_{\text{eff}}(H)$ = effektiver Diffusionskoeffizient des gelösten Wasserstoffs [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

$D_L(H)$ = Diffusionskoeffizient des interstitiell gelösten Wasserstoffs [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

N_{FT} = Anzahl der flachen Wasserstofffallen

N_L = Anzahl der interstitiellen Gitterplätze

ΔQ_{FT}^H = Bindungsenergie an flachen Wasserstofffallen [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Daraus folgt, dass der effektive Diffusionskoeffizient von Wasserstoff $D_{\text{eff}}(H)$ mit Zunahme der Anzahl und der Bindungsenergie von flachen Fallen sinkt. Dies resultiert aus der

Abbremsung der Teilchenbewegung durch die Wechselwirkung mit flachen Fallen. Der Betrag des effektiven Diffusionskoeffizienten kann folglich in Abhängigkeit der Werkstoffeigenschaften stark schwanken und von dem Betrag des interstitiellen Diffusionskoeffizienten (**Gleichung 2.41a, b**) um Größenordnungen abweichen (siehe **Anhang C.1**). Die Bestimmung von $D_{eff}(H)$ findet üblicherweise mittels Permeationsmessungen statt. Die Kenntnis von $D_{eff}(H)$ ermöglicht im Rückschluss die Berechnung der flachen Fallenanzahl bzw. -dichte /108/. Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff kann weiterhin durch lokale Spannungsfelder beeinflusst werden. An geometrischen oder metallurgischen Kerben (z.B. Zweitphase) herrscht lokal vor dem Kerbgrund eine Spannungsinhomogenität entsprechend /114/

$$\sigma' = 2\sigma_0 \cdot \sqrt{\frac{L}{\rho}} \quad \text{Gleichung 2.43}$$

σ' = effektive Zugspannung am Kerb [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]

σ_0 = anliegende Zug(eigen)spannung [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]

L = Kerblänge [mm]

ρ = Kerbradius [mm]

Aufgrund der Spannungsabhängigkeit des chemischen Potentials /115/ gemäß

$$\mu' = \mu_0 - \bar{\sigma} \cdot V(H) \quad \text{Gleichung 2.44}$$

μ' = chemisches Potential in Abhängigkeit Eigenspannungen

μ_0 = ursprüngliches chemisches Potential

σ = Spannungstensor

$V(H)$ = Molvolumen des gelösten Wasserstoffs [$\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]

findet ein Diffusionsstrom von gelöstem Wasserstoff in den Gitterbereich höchster elastischer Zug(eigen)spannung vor dem Kerbgrund statt. Eine Segregation bis zu einer kritischen Wasserstoffkonzentration kann die Folge sein.

Neben der Gitterdiffusion kann der Transport von Wasserstoff in der Matrix ebenfalls über Versetzungsgleiten erfolgen. Gelöster Wasserstoff reichert sich im Dilatationsfeld von Versetzungen an und bildet *Cottrell*-Wolken (**Abbildung 2.22**). Aufgrund der erhöhten Bindungsenergie folgen die *Cottrell*-Wolken der Versetzungsbewegung, was einem beschleunigtem Wasserstofftransport gleich kommt /116/117/.

2.4.3 Wasserstoffinduzierte Riskeimbildung bei austenitischen Stählen

Bei hochfesten austenitischen Stahlwerkstoffen basiert der wasserstoffinduzierte Spröbruch üblicherweise auf der Wechselwirkung von gelöstem, diffusilem Wasserstoff mit dem Kristallgitter unter Anliegen einer äußeren Zugspannung oder inneren Zugeigenspannung. Man spricht in diesem Fall von wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion /101/. Voraussetzung zur Riskeimbildung stellt dabei das (lokale) Vorhandensein einer kritischen Wasserstoffkonzentration dar. Daher wird austenitischen Stählen allgemein eine geringere Neigung zur wasserstoffinduzierten Rissbildung gegenüber hochfesten ferritischen oder ferritisch-martensitischen Stählen beigemessen. Dies begründet sich mit der vergleichsweise hohen Löslichkeit und erheblich geringen Diffusibilität von gelöstem Wasserstoff im kubisch-flächenzentriertem Atomgitter (**Tabelle 2.6**). Die lokale Anreicherung zu einer kritischen Wasserstoffkonzentration wird dadurch erschwert /106/107/.

	Löslichkeit [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]	Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
Ferrit	$2,1\cdot 10^{-8}$	$1,5\cdot 10^{-4}$
Austenit	$7,8\cdot 10^{-5}$	$7,3\cdot 10^{-12}$

Tabelle 2.6: Vergleich von interstitieller Löslichkeit $c(H)$ und interstitiellem Diffusionskoeffizienten D_L von gelöstem Wasserstoff zwischen Ferrit (α -Eisen) und Austenit (CrNi-Stahl) bei $p(H_2) = 1\text{bar}$ und 25°C auf Basis der **Gleichungen 2.39a,b** und **2.41a,b**

Zur Beschreibung der Wasserstoffdiffusion und -anreicherung in Austenit kommt folglich dem Transport durch Versetzungsgleiten und der spannungsinduzierten Wasserstoffanreicherung (**Gleichung 2.44**) besondere Bedeutung zu. Findet an Kristalldefekten mit Kerbwirkung spannungsinduziert eine ausgeprägte Wasserstoffsegregation statt, kann sich vor dem Kerbgrund ein wasserstoffinduzierter Riskeim im Gitterbereich mit dem höchsten elastischen Zugspannungszustand bilden (**Abbildung 2.23**) /114/.

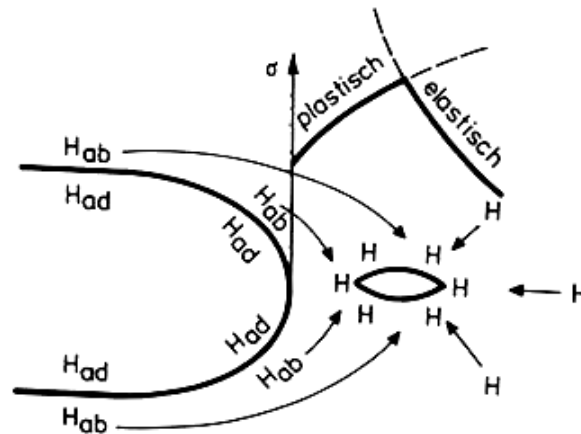


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der Risseimbildung im Werkstoffinneren im Bereich höchster elastischer Spannung vor einem Kerbgrund /101/

Die möglichen Mechanismen der Rissinitialisierung stellen bei austenitischen Stählen typischerweise metallphysikalische Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkungen in Kombination mit den wirkenden Zug(eigen)spannungen dar. Die verschiedenen Mechanismen können sich überlagern bzw. gegenseitig beeinflussen. Der Wasserstoff wechselwirkt dabei mit verschiedenen Kristalldefekten, was im Folgenden erläutert werden soll /101/106/107/118/.

Wechselwirkung mit Gitteratomen: Die Risseimbildung infolge der Wechselwirkung von gelöstem Wasserstoff mit den Matrixatomen beschreibt der Dekohäsionsmechanismus (HEDE-Mechanismus, *Hydrogen Enhanced DEcohesion*) nach *Troiano* und *Orani* /114/119/. Atomar gelöster Wasserstoff gibt sein Elektron an die 3d-Schale der metallischen Gitteratome ab, so dass sich diese in einem erhöhten Energiezustand befinden. Die Kohäsionskraft F der Gitteratome untereinander wird geschwächt. In Folge verringert sich die Oberflächenenergie γ_0 , welche zur Trennung zweier Kristallebenen aufgebracht werden muss und dadurch auch die Trennfestigkeit σ_{krit} . Fällt die Trennfestigkeit σ_{krit} unter den Betrag der anliegenden Zug(eigen)spannung σ_0 erfolgt Risseimbildung mit anschließendem Sprödbruch (siehe auch **Anhang C.2**). Der HEDE-Mechanismus kann analog zu Gitteratomen auch an Grenzflächen (Korn-, Phasengrenzen) wirken, welche aufgrund ihrer hohen Bindungsenergie bevorzugte Wasserstofffallen darstellen. Die Dekohäsion der Grenzfläche initialisiert hierbei den Risseim.

Wechselwirkung mit Versetzungen: Wie bereits erläutert, segregiert diffusibler Wasserstoff im Dilatationsfeld von Versetzungen zu *Cottrell*-Wolken und kann durch Versetzungsgleiten beschleunigt transportiert werden. *Bastien* und *Azou* /116/ sowie *Tien et al.* /117/ schlugen daher zur Begründung für vorzeitiges Werkstoffversagen vor, dass der mittels Versetzungsbewegung transportierte Wasserstoff an Poren und Ausscheidungen abgestreift

wird (**Abbildung 2.24**). Dort akkumuliert sich eine kritische Werkstoffkonzentration, was über andere Schädigungsmechanismen zur Bruchinitialisierung führt.

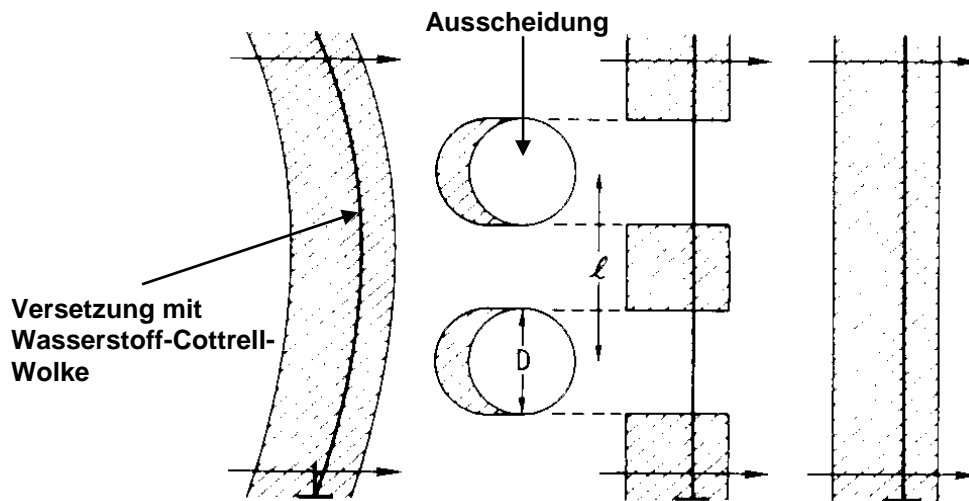


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung des Wasserstofftransports durch Versetzungsbewegung mit Wasserstoffanreicherung an Ausscheidungen /117/.

Bei austenitischen Stählen konnte von *Beachem* /120/ unter Wasserstoffbeladung eine lokal stark begrenzte duktile Bruchinitialisierung nachgewiesen werden. /100/121/. Man bezeichnet dies als HELP-Mechanismus (*Hydrogen Enhanced Localized Plasticity*). Die Arbeiten von *Barnoush* und *Vehoff* /100/121/122/ 245/ sowie von *Ferreira et al.* /123/ zeigen ebenfalls, dass wasserstoffinduziert eine verstärkte Versetzungsnukleation und ein geringerer Versetzungsabstand an einem Versetzungsaufstau (Pile-Up) vorliegen (**Abbildung 2.25**). Daraus kann eine Reduzierung der elastischen Wechselwirkung (\rightarrow Schubmodul G) der Versetzungen untereinander und mit Versetzungshindernissen aus dem Vorhandensein von Wasserstoff-Cottrell-Wolken abgeleitet werden /30/. Die lokale Verstärkung von Versetzungsnukleation und -beweglichkeit verringert lokal die Fließspannung. Unter mechanischer Last wird die duktile Bruchkeimbildung mit anschließendem Sprödbruch begünstigt.

Die „klassische“ Versetzungstheorie postuliert hingegen eine verminderte Duktilität unter Wasserstoffeinfluss. Dazu dient die Annahme, dass unter anliegender Last die *Cottrell*-Wolken eine Bremskraft auf die Versetzungsbewegung ausüben. Plastische Deformation und somit Vergrößerung des Öffnungswinkels an einer Rissspitze werden erschwert, was Risswachstum auf einem niedrigeren Spannungsniveau begünstigt /124/. Eine Aufhärtung unter Wasserstoffbeladung von austenitischen Einkristallen und Stählen beschreiben ebenfalls *Sucre et al.* /125/, *Ulmer et al.* /126/ und *Kumar et al.* /127/.

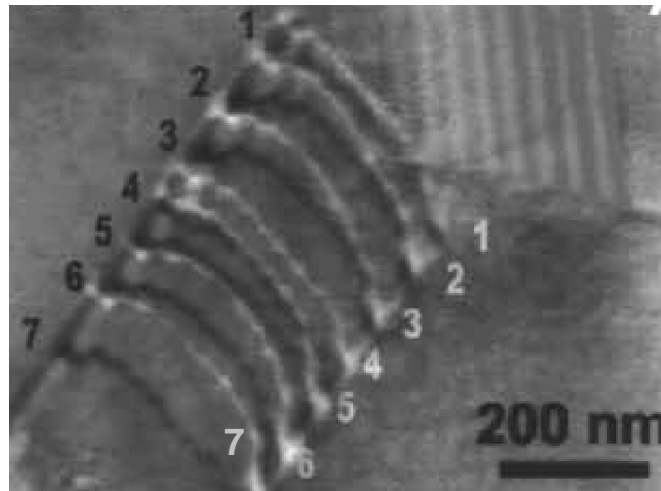


Abbildung 2.25: Verringerung des Versetzungsabstands in einem Pile-Up vor einer Korngrenze bei CrNi-Stahl infolge Wasserstoffbeladung. Superpositionierung zweier TEM-Aufnahmen des gleichen Pile-Ups einmal im Hellfeld- und einmal im Dunkelfeldkontrast. Vergleich zwischen Probe im Vakuum (Versetzungslinien schwarz) mit Probe unter 0,13bar H₂-Gas (Versetzungslinien weiß). /123/

Wechselwirkung mit Stapelfehlern: Analog zum Dilatationsfeld von Versetzungen segregiert diffusibler Wasserstoff an Stapelfehlern. Dies führt zu einer Verringerung der spezifischen Stapelfehlerenergie γ_{SFE} und dementsprechend zu einer Vergrößerung des Abstands d_{PV} zwischen den Partialversetzungen (**Gleichung 2.22**) /122/128/. In umwandlungsstabilen Legierungskonzepten ($\gamma_{SFE} > \sim 40 \text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) wird dadurch das Quergleiten der Partialversetzungen erschwert und man beobachtet eine Lokalisierung der Versetzungsbewegung auf der $\{111\}$ -Gleitebenen /126/. Lokalisierte Plastizität bei gleichzeitiger Schwächung der elastischen Wechselwirkung zwischen den Versetzungen begünstigt die duktile Risskeimbildung. In diesem Zusammenhang ist die Wechselwirkung von Wasserstoff mit Stapelfehlern als Teil des HELP-Mechanismus anzusehen /122/.

Austenite mit geringer Stapelfehlerenergie ($\gamma_{SFE} < \sim 40 \text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) besitzen eine höhere Neigung zur wasserstoffinduzierter Rissbildung gegenüber solchen mit hoher Stapelfehlerenergie. Dies lässt sich neben der oben genannten Lokalisierung der Plastizität weiterhin mit dem gehäuften Auftreten von Zwillingen erklären (siehe **Kapitel 2.2.2**). Die Zwillingsgrenze stellt eine zusätzliche Schwachstelle hinsichtlich der Bruchkeimbildung dar /126/ (**Abbildung 2.26**). Die wasserstoffinduzierte Erniedrigung von γ_{SFE} kann bei metastabilen austenitischen Stählen ($\gamma_{SFE} < \sim 20 \text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$) eine Phasenumwandlung in α - oder ϵ -Martensit auch ohne mechanische Last bewirken. Dies erfordert jedoch eine hohe Konzentration an gelöstem Wasserstoff (z.B. infolge kathodischer Beladung) und findet diffusionsbedingt lediglich oberflächennah statt /129/. Daher ist die wasserstoffinduzierte Martensitumwandlung technologisch vernachlässigbar.



Abbildung 2.26: Aufgerissene Zwillingsgrenze mit Gleitbändern in meta-stabilem CrNi-Stahl anhand REM-Aufnahme /126/

Durch (spannungsinduzierte) martensitische Umwandlung treten nachfolgend Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkungen an der Martensit/ Austenit-Phasengrenze auf, welche die Rissinitialisierung merklich beeinflussen können. Die spannungsinduzierte Martensitbildung ist als eine Ursache der verstärkten Neigung zur wasserstoffinduzierten Rissbildung von meta-stabilen austenitischen Stählen identifiziert /130/131/.

Wechselwirkung mit Zweitphase: An Phasengrenzen liegt eine hohe Defektdichte bzw. Missorientierung vor. Daher stellen sie sowohl Schwachstellen in der Matrix als auch bevorzugte Wasserstofffallen dar (**Tabelle 2.5, Abbildung 2.22**) /109/. Zusätzlich begünstigt die an einer Phasengrenze existierende Inhomogenität hinsichtlich Löslichkeit und Diffusibilität die Anreicherung zu einer kritischen Wasserstoffkonzentration. **Tabelle 2.6** verdeutlicht, dass in einer austenitischen Matrix eingelagerte Ferrit- oder Martensitinseln als bevorzugte Diffusionspfade fungieren können. Für die Beschreibung der wasserstoffinduzierten Rissbildung bei austenitischen Werkstoffen sollten daher Zweitphasen analog dem Transport durch Versetzungen (**Abbildung 2.24**) und der spannungsinduzierten Anreicherung (**Abbildung 2.23, Gleichung 2.43 und 2.44**) besonders berücksichtigt werden. Als bevorzugter Ort der wasserstoffinduzierten Risskeimbildung sind sowohl Martensit/ Austenit- /132/ als auch Ferrit/ Austenit-Phasengrenzen /133/134/ bestätigt. Als jeweilige Ursache der Rissinitialisierung werden Dekohäsion an der Phasengrenzfläche (HEDE-Mechanismus) und/ oder eine induzierte verstärkte Plastizität im Austenit (HELP-Mechanismus) angesehen /127/133/134/.

Wechselwirkung mit freier Oberfläche: Die Adsorptionstheorie nach *Petch et al.* /135/ erklärt eine wasserstoffinduzierte Schädigung durch Verringerung der zur Werkstofftrennung aufzubringenden Oberflächenenergie γ_0 aufgrund von Wasserstoffadsorption. γ_0 sinkt dabei mit zunehmendem Bedeckungsgrad an Wasserstoff. Daraus ergibt sich eine Reduzierung

der Trennfestigkeit σ_{krit} am Kerb. Hierbei kann es sich sowohl um einen äußeren als auch um einen inneren Kerb handeln (siehe auch **Anhang C.2**). Insgesamt zeigt sich, dass bei austenitischen Stählen der wasserstoffinduzierte Sprödbruch üblicherweise von einer duktilen Riskeimbildung eingeleitet wird. Diese basiert auf einer Schwächung der Bindungskräfte und Wechselwirkungen im Kristall. HEDE- und HELP-Mechanismus wirken dabei gemeinsam, was aktuelle Untersuchungen bestätigen /100/122/.

Allgemein ist die lokale Anreicherung zu einer kritischen Wasserstoffkonzentration ein diffusionsgesteuerter Vorgang. Daraus resultiert die besondere Bedeutung von schnellen Transportmechanismen und Diffusionspfaden.

2.4.4 Wasserstoffinduzierte verzögerte Rissbildung nach Umformen

Wasserstoffbedingtes Bruchversagen muss nicht grundsätzlich aus gleichzeitigem Einwirken von Wasserstoff und mechanische Last erfolgen. Der Sprödbruch kann auch verzögert als Folge eines zwei-stufigen Prozesses aus Wasserstoffbeladung und späterer mechanischer Belastung stattfinden /101/. Z.B. versagen Bauteile aus hoch-/ höchstfesten Stählen durch wasserstoffinduzierte Rissbildung zeitverzögert nach Umformen („Delayed Fracture“ oder „Delayed Cracking“) /136/137/138/139/.

Dabei induzieren die Eigenspannungen infolge Umformens eine Wasserstoffanreicherung in Gefügebereichen höchster Zugbelastung (**Gleichung 2.44, Abbildung 2.23**). Da es sich hierbei um einen diffusionsgesteuerten Mechanismus handelt, erfordert das Erreichen einer kritischen Wasserstoffkonzentration eine Inkubationszeit, weshalb die Riskeimbildung mit anschließendem Werkstoffversagen (siehe **Kapitel 2.4.3**) verzögert zur Umformung eintritt /130/131/140/. Die verzögerte Rissbildung beruht somit auf dem kritischen Zusammenspiel aus dem Eigenspannungszustand mit der Konzentration an diffusiblem Wasserstoff, wobei Umwelteinflüsse beachtet werden müssen. Aufgrund der Abhängigkeit dieser Versagenskriterien von den Herstellungs- und Fertigungsbedingungen sowie von den Werkstoffeigenschaften gestaltet sich die Betrachtung der Problematik als sehr komplex (**Tabelle 2. 7**, siehe auch **Abbildung 2.21**) /130/141/142/143/144/145/. Hierbei kommt Korrosionswasserstoff eine besondere Bedeutung zu. Atomarer Wasserstoff aus Korrosionsvorgängen wird direkt am Kerbgrund absorbiert, was den Initialisierungsort der Werkstoffschädigung darstellt (**Abbildung 2.23**). Dies erklärt, dass die Neigung zur verzögerten Rissbildung unter korrosionsfördernden Umweltbedingungen zunimmt /26/141/148/ und abnimmt mit steigendem Anteil an deckschichtbildenden Legierungselementen (z.B. Ni) /130/131/.

(Eigen-)Spannungszustand		diffusibler Wasserstoff
Werkstoffparameter: <i>Gefüge, Festigkeit, Mikrokerben,...</i> Fertigungsparameter: <i>Umformgrad (aus Bauteil- und Werkzeuggeometrie), Umformtemperatur, Umformgeschwindigkeit,...</i>	Spannungszustand und Konzentration an diffusiblem Wasserstoff hoch ⇒ verzögerte Rissbildung	Werkstoffparameter: <i>H-Löslichkeit, -diffusibilität, Fallendichte,...</i> Umwelt-/Herstellungsparameter: <i>Korrosionswasserstoff, H-Beladung, Effusionsglühen,...</i>

Tabelle 2.7: Kriterien der verzögerten Rissbildung nach Umformen als Zusammenspiel von kritischem Spannungszustand und kritischer Konzentration an diffusiblem Wasserstoff

In diesem Zusammenhang ist die erhöhte Neigung zur verzögerten Rissbildung von metastabilen austenitischen Stählen einzuordnen /26/130/131/, da die Austenitstabilität mit Abnahme des Nickel-Äquivalents sinkt /39/. Dabei wird die wasserstoffinduzierte Rissbildung durch die sprunghaften Änderung von Wasserstofflöslichkeit und -diffusibilität infolge dehnungsinduzierter Martensitumwandlung weiterhin unterstützt /130/146/147/152/. Die gehäuft vorliegenden Zwillingsgrenzen wirken zusätzlich als Schwachstellen /126/ (**Tabelle 2.7**, siehe **Kapitel 2.4.3**).

Eine Oberflächenveredelung mit einer Korrosionsschutzschicht eignet sich somit ebenfalls zur Vermeidung der verzögerten Rissbildung. Hierbei muss jedoch die verfahrensbedingte Wasserstoffaufnahme minimal gehalten werden /136/146/149/150/151/. Die Vielzahl der verschiedenen Einflussfaktoren und deren Wechselwirkungen untereinander erschweren die Beurteilung der Rissgefahr erheblich. Als Konsequenz erfolgt eine Aussage zur Bauteilgefährdung oftmals in grober Abschätzung. Beispielsweise schlägt *Lange* als Kriterium für die Anfälligkeit zur verzögerten Rissbildung eine Zugfestigkeit $>1000\text{MPa}$ und einen Konzentration an gelöstem Wasserstoff $>1\text{ppm}$ vor /137/. Nach *Ratte* tritt bei CrNi(Mn)- und Manganstähle die verzögerte Rissbildung bei einem Legierungsanteil an Nickel $<8\%$, einer Stapelfehlerfehlerenergie $<19\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ oder einer Zugfestigkeit $>760\text{MPa}$ auf /26/.

Die verzögerte Rissbildung nach Umformen kann das Einsatzspektrum von hochfesten austenitischen Stählen merklich einschränken /26/147/. Dies gilt im Besonderen für Formgebungsprozesse, bei welchen ein hoher Zug-Eigen Spannungszustand im Bauteil verbleibt – z.B. Tiefziehen /153/. So stellt die Neigung zur wasserstoffinduzierten Rissbildung nach Umformen ein wesentliches Hindernis für die Serientauglichkeit von TWIP-Stahl auf Basis des Systems Fe-Mn-C für automobiler Struktur Anwendungen dar /21/23/. **Abbildung 2.27** zeigt das Werkstoffversagen durch verzögerte Rissbildung am Beispiel eines Tiefziehnapfs aus TWIP-Stahl (X-IP®1000, Konzept Fe-Mn-C).



Abbildung 2.27: Verzögerte Rissbildung nach Umformen an einem Tiefziehnapf aus X-IP1000® (TWIP-Stahl) mit Blechdicke=1mm, \varnothing -Ronde=100mm und $\beta=2$ nach Auslagerung an Standard-Atmosphäre (Luft). Links: Gesamtansicht, rechts: Detailansicht.

3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Die aktuellen TWIP-Stahl-Legierungskonzepte auf Basis Fe->20%Mn-C werden durch einen elektrolytisch abgeschiedenen Zinküberzug kathodisch vor Korrosion geschützt. Die elektrolytische Verzinkung stellt zwar ein etabliertes Beschichtungsverfahren dar, führt jedoch zu einer Wasserstoffbeladung des Werkstoffs. Die Neigung zur verzögerten Rissbildung nach Umformen („Delayed Fracture“) von TWIP-Stahl wird dadurch negativ beeinflusst. Vor diesem Hintergrund wird die Verzinkung im Schmelztauchprozess angestrebt. Die kontinuierliche Feuerverzinkung als Bandprozess ermöglicht die kosteneffektive Applizierung eines kathodischen Korrosionsschutzes bei gleichzeitig vergleichsweise geringer Wasserstoffbeladung des Werkstoffs. Allerdings bildet sich bei konventionellen Glühbedingungen eine deckende Manganoxidschicht, welche die Benetzung durch eine Zinkschmelze verhindert. Eine zielgerichtete Verfahrensanpassung scheitert bislang an mangelnder Kenntnis der Glühgas-Metall- und Schmelztauchreaktion eines hochmanganlegierten Werkstoffkonzepts. TWIP-Stahl gilt daher nach aktuellem Stand der Technik als nicht feuerverzinkbar.

Basierend auf dieser Motivation kann die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit wie folgt festgelegt werden:

- Beschreibung der Mechanismen der Oxidations-/ Reduktionsreaktion und der Schmelztauchreaktion von hochmanganlegiertem Stahl während der Feuerverzinkung und
- prozessorientierte Beschreibung der verzögerten Rissbildung nach Umformen durch Charakterisierung der Wasserstoffaufnahme und der Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkung im oberflächennahen Gefügebereich.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Wasserstoffdiffusion in Austenit (**Tabelle 2.6**) soll angenommen werden, dass der während der Glühphase absorbierte Wasserstoff oberflächennah eingelagert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher die verzögerte Rissbildung als Oberflächen- bzw. oberflächennaher Effekt betrachtet. Die Beschreibung der Oxidations-/ Reduktionsreaktion und die Charakterisierung der wasserstoffinduzierten Rissbildung bilden somit eine integrierte Fragestellung.

Eine theoretische Modellierung der Glühgas-Metall- und Schmelztauchreaktion auf Basis der gegebenen thermodynamischen und kinetischen Formalismen und Schaubilder ist prinzipiell möglich (siehe **Kapitel 2.1**). Jedoch sind die dabei zugrundeliegenden Voraussetzungen und Rahmenbedingungen oftmals stark idealisiert oder beziehen sich auf den Gleichgewichtsfall. Folglich werden die Realbedingungen hinsichtlich Werkstoff und Prozess

nur bedingt wiedergegeben. Zwischen theoretischer Modellierung und realen Versuchsergebnis kann eine deutliche Diskrepanz herrschen, was **Abbildung 3.1** illustriert (Theorie: Berechnung mittels **Gleichungen 2.26, 7.1, 7.4** und **7.5**, siehe auch **Anhang B.1**. Praxis: Übergang zum Blankglühen eines hochmanganlegierten Stahls nach *Meurer/99*).

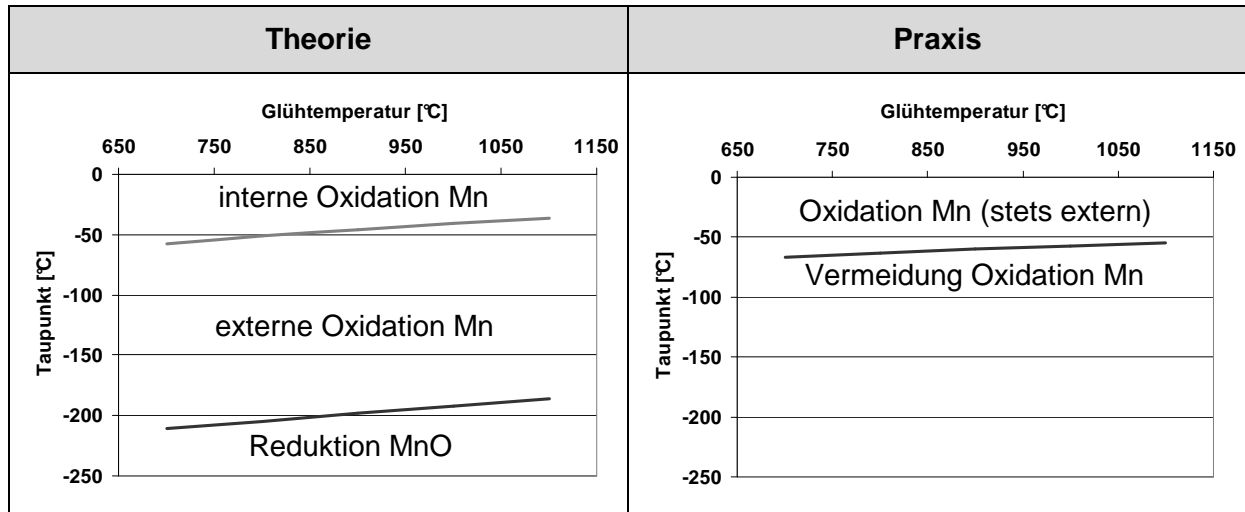


Abbildung 3.1: Darstellung der Diskrepanz zwischen theoretischer Modellierung und Versuchsergebnis bzgl. der Oxidations-/ Reduktionsreaktion einer Fe-23%Mn-Legierung. *Theorie:* Berechnete Gleichgewichtskurven für die Ox.-/Red.-Reaktion Mn/ MnO auf Basis des *Richardson-Ellingham*-Diagramms (schwarz) und für den Übergang externe→interne Mn-Oxidation auf Basis des kinetischen Kriterium zur selektiven Oxidation nach *Wagner* (grau). *Praxis:* Experimentelle Kurve zum Blankglühen eines hoch-Mn-legierten Stahls nach *Meurer/99*

Dementsprechend wurde für das Erreichen der Zielaussagen eine betont experimentelle Vorgehensweise gewählt. Die oben genannten theoretischen Zusammenhänge dienen trotzdem als Orientierungshilfe und Werkzeug. Die Vorgehensweise für das Erreichen der angestrebten Zielaussagen ist schematisch in **Abbildung 3.2** dargestellt, der Versuchsplan ist in **Anhang B.1** hinterlegt. Ausgangsbasis ist eine breite Variation der relevanten Prozessparameter in Glüh- und Verzinkungsversuchen. Als Probenwerkstoff diente dabei stets walzharter X-IP[®]1000 aus betrieblicher Fertigung mit 1,0mm Blechdicke (siehe **Kapitel 2.3**). Die Durchführung der Glüh- und Verzinkungsversuche ermöglichten ein Schmelztauch- und ein Benetzungskraftsimulator.

In Abhängigkeit der Prozessparameter sollte anhand von Glühproben die Oxidations-/ Reduktionsreaktion der Glühgas-Metall-Reaktion mittels metallkundlicher und oberflächenanalytischer Verfahren charakterisiert werden. An parallel durchzuführenden Verzinkungsversuchen sollte eine Beurteilung von Benetzung und Haftung in Abhängigkeit der Glüh- und Schmelzbadparameter erfolgen. Die Charakterisierung des Überzugs und der Reaktionsschicht diente zur Beschreibung der Schmelztauchreaktion. Die aus Glüh- und Verzinkungsversuchen gewonnenen Kenntnisse bilden die grundlegende Basis für eine

aufbauende, verständnisbasierte Verfahrensentwicklung. Parallel dazu fand eine prozessorientierte Untersuchung der Wasserstoffschädigung statt. Zuerst erfolgte eine makroskopische Charakterisierung der verzögerten Rissbildung. Hierfür sollten an Glühproben und Tiefziehnapfchen die Wasserstoffaufnahme und die Neigung zur verzögerten Rissbildung in Abhängigkeit der Glühparameter bestimmt werden. Ergänzend fand an ausgewählten Glühproben eine mikroskopische Charakterisierung der oberflächennahen Werkstoffplastizität in Abhängigkeit von Wasserstoffbeladung und Mikrostruktur statt.

Zusammenfassend lässt sich somit eine ganzheitliche Bewertung hinsichtlich der Potentiale und Risiken, welche die Schmelztauchveredelung für hochmanganlegierten TWIP-Stahl bietet, treffen.

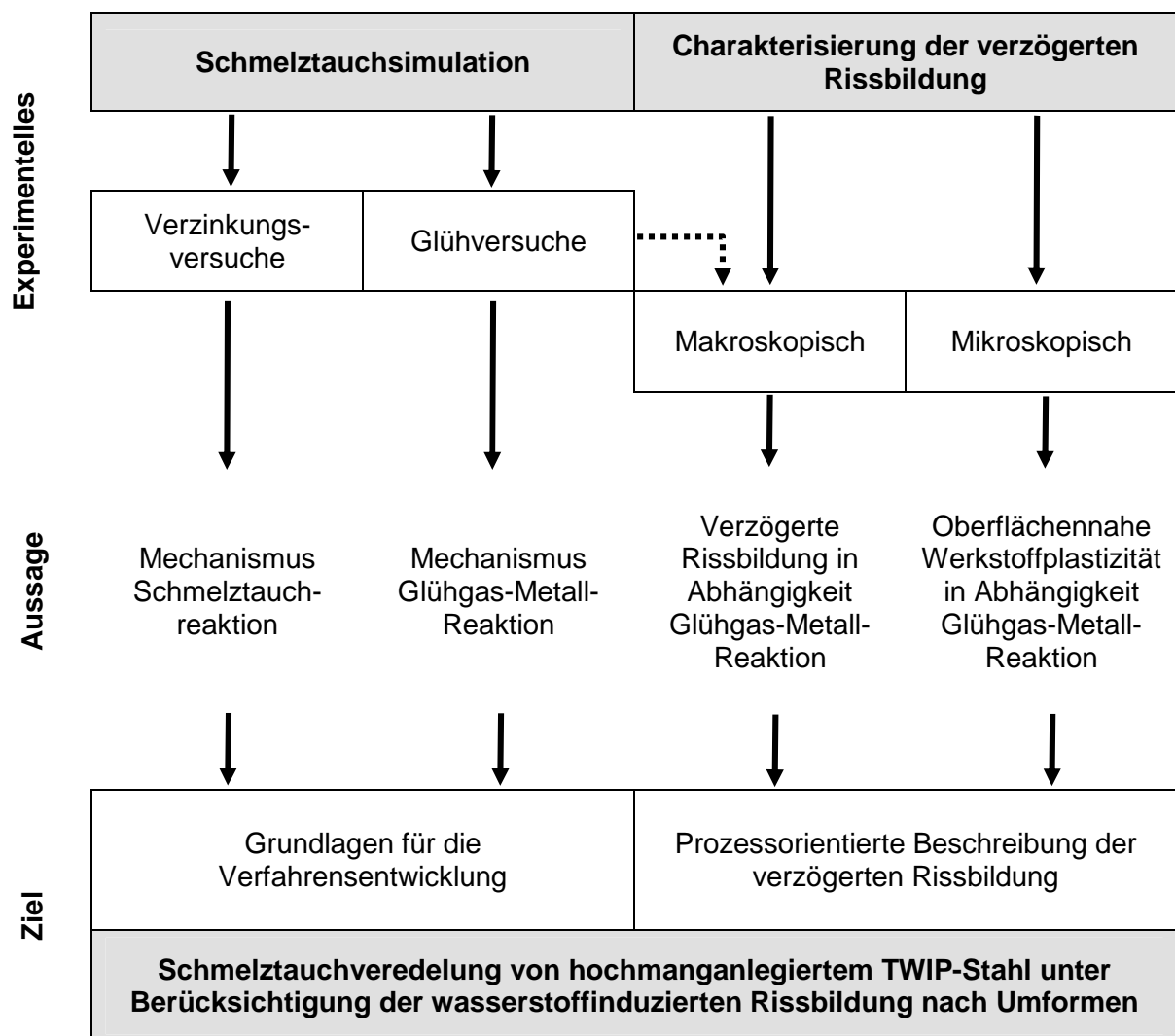


Abbildung 3.2: Vorgehensweise für das Erreichen der angestrebten Zielaussage

4 Experimentelles Vorgehen und Untersuchungsmethoden

4.1 Glüh- und Verzinkungsversuche

4.1.1 Schmelztauchsimulation

Den experimentellen Kern der vorliegenden Arbeit stellte die Schmelztauchsimulation anhand von Glüh- und Verzinkungsversuchen dar. Hierzu stand ein moderner *Iwatani Surtec* Typ V Schmelztauchsimulator nach Rhesca-Bauart zur Verfügung (**Abbildung 4.1**) /156/.

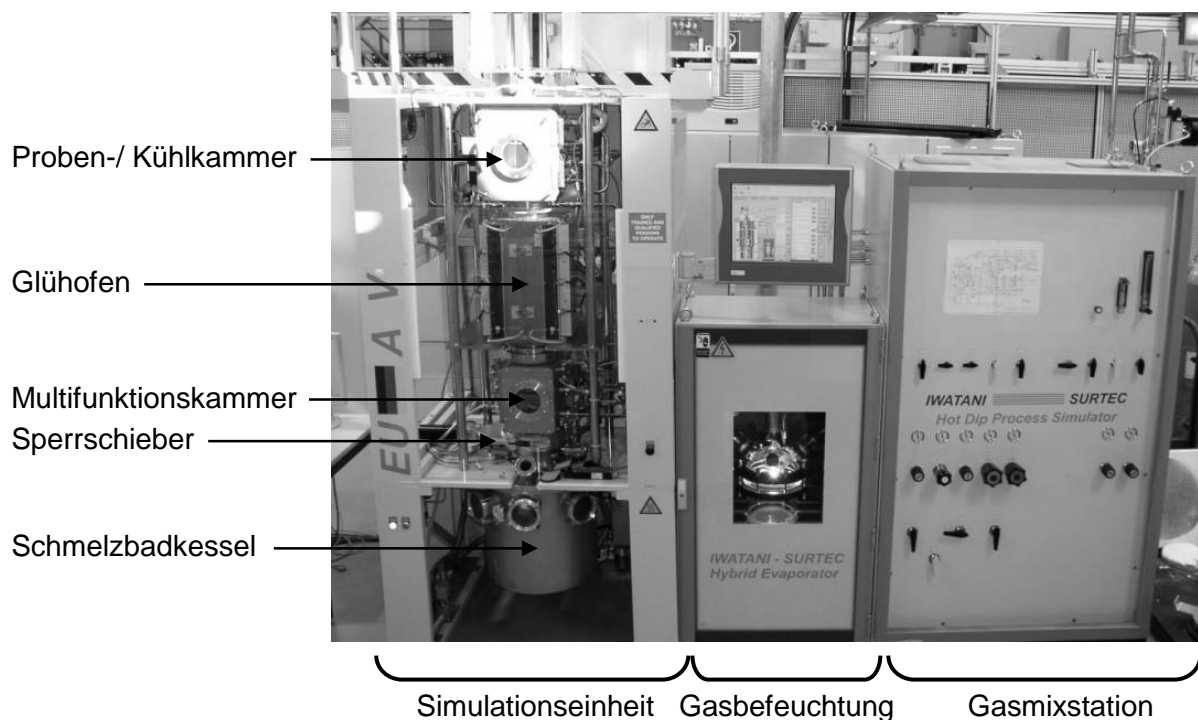


Abbildung 4.1: Schmelztauchsimulator *Iwatani Surtec* Typ V am DOC®

Die kontinuierliche Schmelztauchveredlung im Bandprozess wird im Schmelztauchsimulator als Laboruntersuchung im Stückverzinkungsverfahren nachgestellt. Die Probe simuliert dabei einen Bandabschnitt, der die einzelnen Verfahrensschritte der Schmelztauchbeschichtung durchläuft (siehe **Kapitel 2.3.1**). Alle relevanten Prozessparameter können über die Steuersoftware gezielt eingestellt und breit variiert werden. Ein Wechsel der Schmelzbäder erlaubt die Feuerverzinkung und Feueraluminierung (**Tabelle 4.1**).

Technische Daten Schmelztauchsimulator	
max. Probengröße (lxbxd)	220x120x3mm
Glühgas-/ Schmelzbadatmosphäre	N ₂ , H ₂ , (CO/CO ₂) <i>beliebig</i>
Taupunkt	-60°C - +20°C; ±2°C
max. Heizrate	50K*s ⁻¹ ; ±1°C
max. Glühtemperatur	1150°C; ±1°C
max. Abkühlrate	>40K*s ⁻¹
max. Schmelzbadtemperatur	>800°C; ±1°C

Tabelle 4.1: Auszug der relevanten technischen Daten des Schmelztauchsimmers am DOC®

Die Gasmixstation ermöglicht die gezielte und automatische Mischung einer beliebigen Glühgasatmosphäre. Die anschließende Gasbefeuchtung beaufschlagt das trockene Glühgas mit einem Taupunkt als automatisch geregeltes Umleiten eines Teilgasstroms durch ein beheiztes Wasserbad. Das befeuchtete Gasgemisch wird in die Simulationseinheit als Glühgas eingeleitet und permanent nachgeregelt. Parallel findet die Mischung und Befeuchtung der Schutzgasatmosphäre im Schmelzbadkessel statt.

Die Simulationseinheit besteht aus kombinierter Proben- und Kühlkammer, Glühofen, Multifunktionskammer und Schmelzbadkessel. Die Kühlung der Probe wird über einen beidseitigen N₂-Strom realisiert und das Glühen/ Heizen erfolgt indirekt über Wärmestrahler. Ein Sperrschieber trennt den Schmelzbadkessel ab. Dies ermöglicht, die Schutzgasatmosphäre im Kessel unabhängig vom Glühgas zu regeln sowie das Durchführen von Glühversuchen auch ohne angebautes Schmelzbad. Der Sperrschieber öffnet und schließt automatisch, falls nach Beendigung des Glühzyklus das Schmelztauchen erfolgen soll. Ein angeschweißtes Ni/ CrNi-Thermoelement kontrolliert die Probentemperatur während der Schmelztauchsimulation. Durch die Ab- und Aufwärtsbewegung der Fahrstange zwischen Kühl- und Glühzone durchläuft die Probe temperaturgeregelt die Verfahrensschritte Heizen, Rekristallisationsglühen, Abkühlen und Überaltern, was einen großtechnischen Glühzyklus simuliert. Im Verzinkungsversuch findet zusätzlich nach der Überalterung das Schmelztauchen statt. Ein erfolgreicher Versuchszyklus endet stets mit der Endabkühlung auf eine Probentemperatur <50°C (**Abbildung 4.2**, Standardglüh- und Verzinkungsparameter siehe **Tabelle B.2** in **Anhang B.1**).

Der Schmelzbadkessel beinhaltet den Schmelzbadtiegel mit Heizeinheit und automatischen Schlackeabstreifer. Ein Rollensystem führt die Probe reproduzierbar in und aus dem Schmelzbad. Nach dem Schmelztauchen blasen Abstreifdüsen überschüssige Schmelze von

der sich nach oben bewegenden Probe ab, was auch eine gezielte Schichtdickeneinstellung ermöglicht.

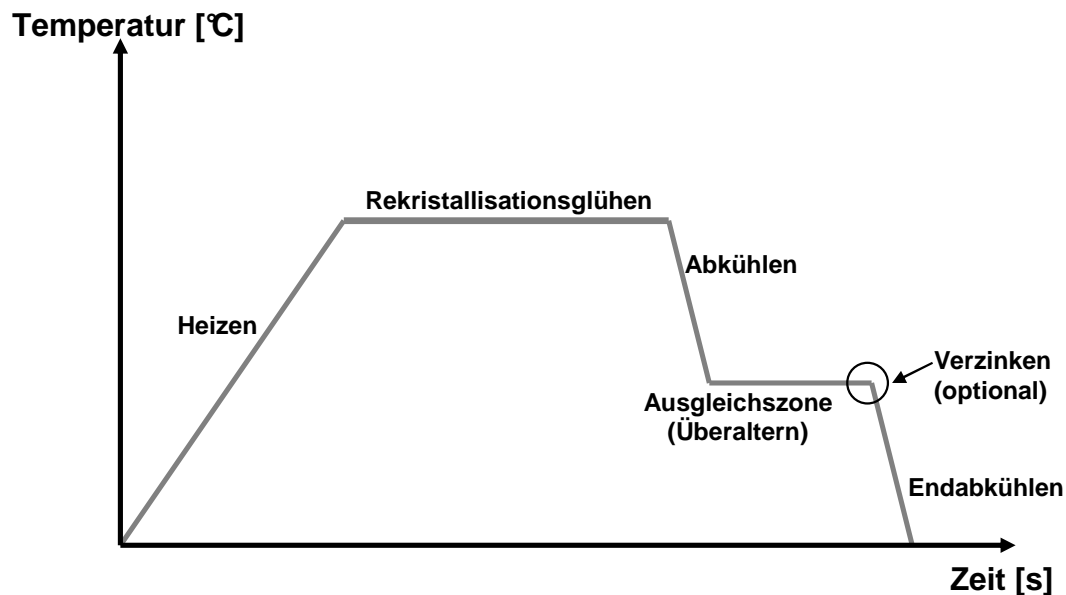


Abbildung 4.2: Standardglüh- und Verzinkungszyklus als schematische Darstellung des Zeit-Temperatur-Verlaufes in Anlehnung an anlagetypische Prozessparameter (siehe auch **Tabelle B.2**)

Neben der Möglichkeit zur breiten Variation der Prozessparameter besitzt der Schmelztauchsimulator mit einer hohen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und einem hohen Probendurchsatz zusätzliche Vorteile. Die Probengröße erlaubt eine aussagekräftige optische Bewertung des Verzinkungsbildes, eine Werkstoff-, Oberflächen- und Überzugscharakterisierung und eine Weiterverarbeitung – z.B. zum Tiefziehnapf.

Die Probenvorbereitung umfasste das Zurichten auf Probengeometrie durch Laser- oder Werkzeugbeschnitt, Entgraten und Reinigen. Das Reinigen der Probe beinhaltete die Entfernung von Öl- und Bearbeitungsrückstände mittels einer *Wesero* Bürst- und Entfettungsmaschine. Die Proben durchlaufen dabei über ein Rollensystem eine leicht alkalische Bürstentfettung und werden anschließend mit VE-Wasser gespült.

4.1.2 Benetzungskraft- und Kontaktwinkelmessung

Eine Aussage bzgl. des Benetzungsbestrebens erfolgt am Schmelztauchsimulator lediglich in Form einer optischen Bewertung des Verzinkungsbildes. An diesem Punkt ergänzen Benetzungskraft- und Kontaktwinkelmessungen die Glüh- und Verzinkungsversuche am Schmelztauchsimulator sinnvoll, da eine quantitative Aussage zur Verzinkbarkeit resultiert. Die Benetzung resultiert aus dem Bestreben des Systems Festkörper-Flüssigkeit, die

Summe aus den Oberflächenenergien des Festkörpers γ_s und der Flüssigkeit γ_l sowie der Grenzflächenenergie fest-flüssig γ_{s-l} zu minimieren. **Abbildung 4.3** und die *Young-Gleichung* (**Gleichung 4.1**) veranschaulichen, dass dieses Benetzungsbestreben über den so genannten Kontaktwinkel θ quantifizierbar ist. Je geringer der Kontaktwinkel, desto stärker das Benetzungsbestreben mit den Extremwerten vollständige Benetzung ($\theta = 0^\circ$) und vollständige Nicht-Benetzung ($\theta = 180^\circ$) /29/32/157/.

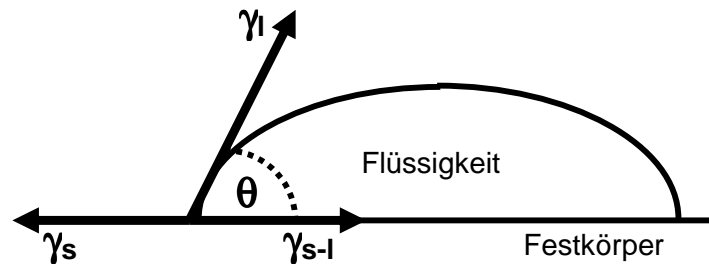


Abbildung 4.3: Schematischer Zusammenhang von den Oberflächenenergien des Festkörpers γ_s und der Flüssigkeit γ_l mit der Grenzflächenenergie fest-flüssig γ_{s-l} bei aufliegendem Tropfen /157/

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{s-l}}{\gamma_l} \quad \text{Gleichung 4.1}$$

θ = Kontaktwinkel [°]

γ_s = Oberflächenenergie des Festkörpers [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$]

γ_l = Oberflächenenergie der Flüssigkeit [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$]

γ_{s-l} = Grenzflächenenergie fest-flüssig [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$]

Daraus folgt für die Feuerverzinkung von Stahl ein geringerer Kontaktwinkel mit Zunahme der Oberflächenenergie des Stahls (\rightarrow möglichst metallische Oberfläche, Vermeidung Oxide) und Zunahme der Reaktivität bzw. Phasenbildung an der Grenzschicht Stahl/ Zinkschmelze. Die Bestimmung des Kontaktwinkels liefert folglich einen Rückschluss auf das Benetzungsbestreben in Abhängigkeit der Metallurgie von Zinkschmelze und Stahllegierung sowie der Glühbedingungen /15/78/96/158/.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Kontaktwinkelmessung an einem Benetzungskraftsimulator (**Abbildung 4.4**). Dabei handelt es sich im Ursprung um einen Eigenbau-Verzinkungssimulator zum Glühen und Verzinken von kleinen Blechproben. Dieser wurde um ein dynamisches Kontaktwinkelmessgerät und Tensiometer Typ *DCAT11* von

Dataphysics erweitert, so dass die Kräfte während der Kontaktphase von der Probe mit der Zinkschmelze dynamisch erfasst werden können /159/.

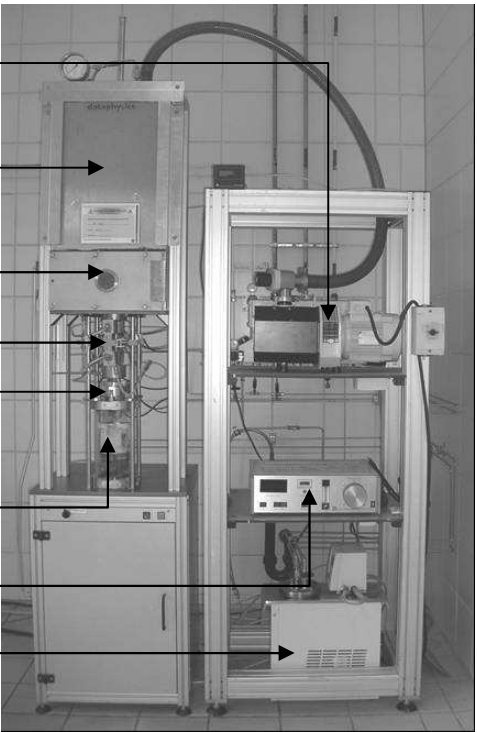
Benetzungskraftsimulator		
	technische Daten	
	max. Probengröße (lxbxd)	45x15x1,5mm
	Glühgas-/ Schmelzbadatmosphäre	N ₂ , N ₂ -X%H ₂ aus Flasche
	Taupunkt	-60°C - +10°C; ±2°C
	max. Glühtemperatur	950°C; ±1°C
	max. Abkühlrate	<i>ungeregelt über Wärmeabstrahlung</i>
	max. Schmelzbadtemperatur	550°C; ±1°C
	Messbereich Waage	0,1mg - 210mg; ±0,01mg
	Messbereich Kontaktwinkel	0° - 180°; ±0,01°

Abbildung 4.4: Benetzungskraftsimulator am DOC[®] mit Auszug der relevanten technischen Daten

Der Benetzungskraftsimulator ist in Aufbau und Arbeitsweise mit dem Schmelztauchsimulator vergleichbar, besitzt jedoch keine Gasmixstation. Es kann lediglich zwischen N₂-Schutzgas und einem N₂-X%H₂-Formiergas manuell umgeschaltet werden. Die Glühgasbefeuchtung erfolgt durch eine manuell geregelte Umleitung eines Teilgasstroms über ein beheiztes Wasserbad, wobei der Taupunkt in der Simulationseinheit über ein Spiegelhydrometer kontrolliert wird. Die Simulationseinheit besteht aus Probenkammer, Strahlungsofen und eine durch einen Sperrschieber abgetrennte Schmelzbadkammer. Die Steuersoftware fährt einen zuvor definierten Glüh- und Verzinkungszyklus entsprechend **Abbildung 4.2** temperaturgeregelt ab, wobei die Probentemperatur über ein angeschweißtes Ni-/ CrNi-Thermoelement erfasst wird. Das Fehlen von Gasmixstation, Multifunktionskammer, Kühlvorrichtung und Abstreifdüsen beschränken das Variationsspektrum der Prozessparameter gegenüber dem Schmelztauchsimulator deutlich (siehe Auszug technischer Daten in **Abbildung 4.4**).

Für die Benetzungskraft- und Kontaktwinkelmessung wird die Probe nach Beendigung des Glühzyklus 10mm in die Zinkschmelze eingetaucht. Dabei erfolgt das Eintauchen in die

Zinkschmelze nicht über die Abwärtsbewegung der Fahrstange, sondern durch Anheben des Badtiegels bei stillstehender Probe mit einer Geschwindigkeit von $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Dies minimiert mechanische Störeffekte. Während der Gesamtdauer der Tauchphase erfasst die Waage über die Fahrstange die Veränderung der Probengewichtskraft ΔF_G , was schematisch einen Kraftverlauf entsprechend **Abbildung 4.5** liefert. Dabei wird zwischen der dynamischen Messphase während der Eintauchbewegung (10s) und der anschließenden statischen Messung (30s) mit der im Zinkbad ruhenden Probe unterschieden.

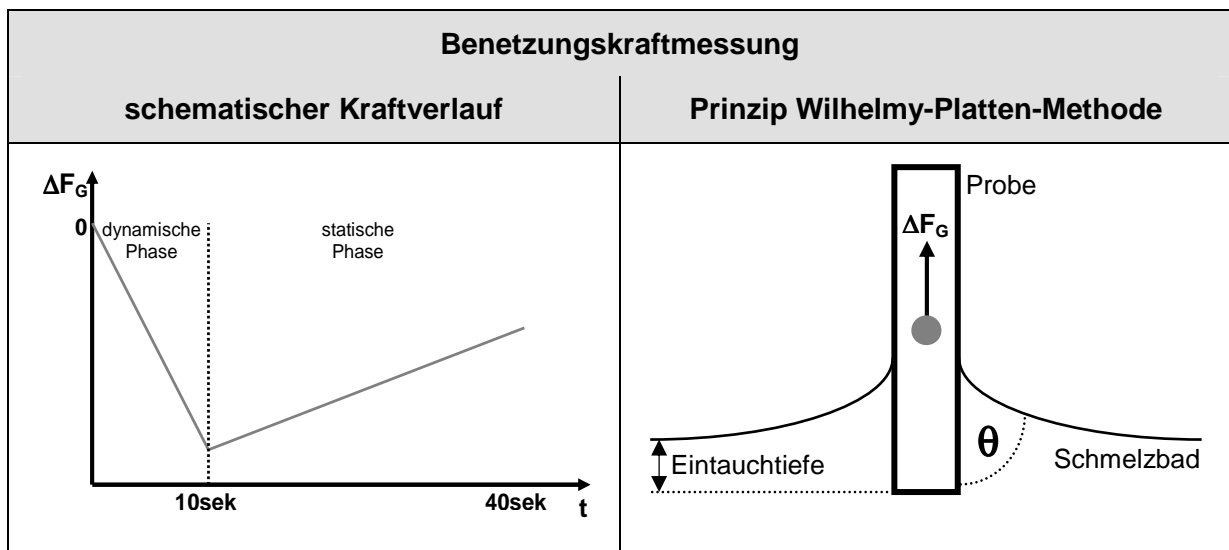


Abbildung 4.5: Messprinzip Benetzungskraftsimulator. Links: Schematische Darstellung des gemessenen Kraftverlaufs ΔF_G während der dynamischen und statischen Messphase. Rechts: Prinzip der Wilhelmy-Platten-Methode mit eingetauchter Probe. θ = Kontaktwinkel [°]

Die dynamische Messphase während des Eintauchens ist geprägt von einer auftriebsbedingten Abnahme der Gewichtskraft und gestattet kaum eine Differenzierung zwischen Proben gleicher Geometrie. Während der statischen Messphase nimmt die Gewichtskraft infolge der Zinkbenetzung und Schmelztauchreaktion (siehe **Kapitel 2.3.3**) zu. Je stärker die Gewichtskraftzunahme, desto ausgeprägter verläuft die reaktive Benetzung. Nach der *Wilhelmy-Platten-Methode* (**Abbildung 4.5**) lässt sich der Kontaktwinkel θ gemäß **Gleichung 4.2** aus dem gemessenen Gewichtskraftverlauf berechnen [160].

$$\cos \theta = \frac{\Delta F_G - \rho_{\text{Zn}}(T) \cdot V_{\text{Zn}} \cdot g}{L_W \cdot \gamma_l(\text{Zn})} \quad \text{Gleichung 4.2}$$

ΔF_G = (gemessene) Veränderung der Probengewichtskraft [N]

$\rho_{\text{Zn}}(T)$ = Dichte der Zinkschmelze bei Badtemp. T [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], hier: $\rho_{\text{Zn}}(T) = 0,65 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} / 163/$

V_{Zn} = durch die eingetauchte Probe verdrängtes Zinkbadvolumen [m^3]

g = Erdbeschleunigung, $g \approx 9,81\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$

L_w = Eintauchtiefe [mm]

$\gamma(\text{Zn})$ = Oberflächenenergie der Zinkschmelze [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$], hier: $\gamma(\text{Zn}) = 0,78\text{mN}\cdot\text{mm}^{-1}$ /161/

Die Zinkbadtemperatur und –metallurgie beeinflussen den Kontaktwinkel über $\rho_{\text{zn}}(T)$. Weiterhin muss der Einfluss beachtet werden, den die Schutzgasatmosphäre auf $\gamma(\text{Zn})$ ausübt /15/161/162/163/.

4.1.3 Kugelschlagtest

Der Kugelschlagtest nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1931 /164/ ist eine schnelle und effektive Möglichkeit, die Überzugshaftung zu prüfen. Dabei wird eine am Schmelztauchsimulator beschichtete Blechprobe mittels eines Halters fixiert und unter hohem Druck durch einen Halbkugelstempel schlagartig umgeformt. Es resultiert eine Kalotte vergleichbar einer Erichsen-Tiefung. Der einzustellende Druck richtet sich nach Werkstofffestigkeit und Blechdicke und ist so zu wählen, dass die Probe idealerweise in der Umformzone aufreißt. Die nach außen gewölbte Seite der Kalotte wird ohne Hilfsmittel optisch beurteilt. Haftung ist gegeben, falls keinerlei Überzugsversagen festgestellt wird. Sind am Überzug Abplatzungen oder Risse erkennbar, liegt keine bzw. mangelnde Haftung vor (**Abbildung 4.6**).



Abbildung 4.6: Ergebnisbeispiele für die Überzugshaftung anhand Kugelschlagtest. Links: keine Haftung, Rechts: Haftung gegeben

4.2 Werkstoff- und Oberflächencharakterisierung

4.2.1 Elektronenmikroskopie (REM, FE-REM, TEM, EDX, EBSD)

Die Schmelztauchsimulation und die Benetzungskraftmessung liefern eine Aussage zum makroskopischen Benetzungsbestreben und zur Überzugshaftung in Abhängigkeit der Prozessparameter. Diese galt es durch eine geeignete Werkstoff- und Oberflächencharakterisierung zu unterlegen. Dazu bietet sich die Elektronenmikroskopie als ein effektives und vielseitiges Analyseverfahren, um Struktur und Zusammensetzung eines Festkörpers bis zur Submikroskala zu charakterisieren, an. Dabei scannt ein gebündelter Elektronenstrahl die Probe. Die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den eingestrahlten Elektronen und dem Probematerial können über spezialisierte Detektionssysteme erfasst werden und liefern unterschiedliche Informationen (**Abbildung 4.7**).

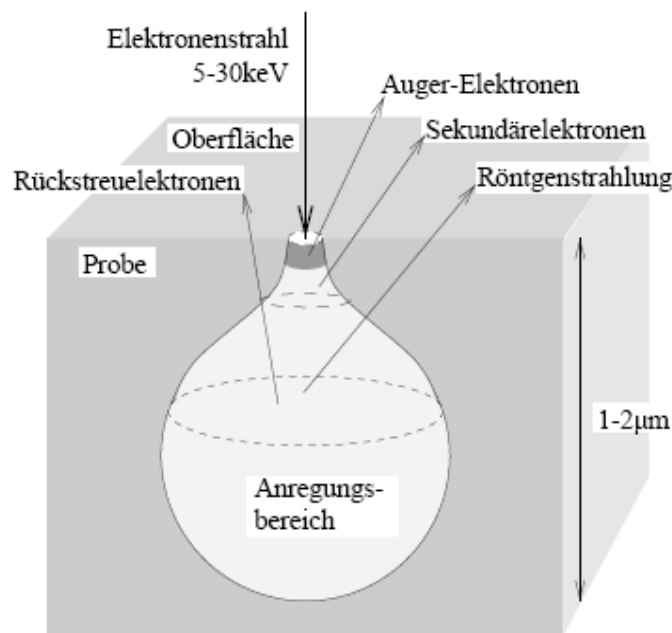


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Möglichkeiten zur Werkstoff- und Oberflächencharakterisierung basierend auf Elektronen-Feststoff-Wechselwirkungen am REM /62/

Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten elektronenmikroskopischen Abbildungs- und Analyseverfahren werden im Folgenden kurz erläutert /165/:

REM, FE-REM, TEM: Das Prinzip der *RasterElektronenMikroskopie* (REM) dient der hochaufgelösten Abbildung der Probe durch Abrastern der Probeoberfläche mit dem Elektronenstrahl. Dabei wechselwirken die eingestrahlten Primärelektronen mit dem Probenmaterial in einem oberflächennahen Anregungsbereich, wobei so genannte

Sekundärelektronen (SE) und RückstreuElektronen (RE) wieder aus der Probe austreten. Die Erfassung der Sekundärelektronen, welche aus den Atomhüllen herausgeschlagen wurden, liefert einen Topografiekontrast hoher Tiefeschärfe (SE-Abbildung). Bei den RückstreuElektronen handelt es sich um an Atomkernen abgeprallte Primärelektronen. Da die Rückstreuung mit steigender Ordnungszahl der Atomkerne zunimmt, ergibt die Detektierung der RückstreuElektronen einen Materialkontrast (RE-Abbildung), anhand welches die Phasenverteilung beurteilt werden kann. Die Einstrahltiefe und die Größe des Anregungsbereichs sind abhängig von der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls. Ein REM mit einer *FeldEmissionskathode* als Elektronenquelle (FE-REM) erlaubt aufgrund einer höheren Elektronendichte im Strahl eine geringere Beschleunigungsspannung und somit eine höhere Ortsauflösung.

Eine noch höhere Ortsauflösung lässt sich in einem *TransmissionsElektronenMikroskop* (TEM) erzielen. Hierbei durchstrahlt der Elektronenstrahl die Probe und die Abbildung erfolgt über den Kontrast der transmittierten Elektronen. Da ein Durchstrahlen eine geringe Probendicke voraussetzt, ist die Probenpräparation jedoch deutlich aufwendiger und zeitintensiver gegenüber der REM-Charakterisierung.

EDX: Durch die Wechselwirkung mit eingestrahnten Primärelektronen erfolgt in der Probe die Anregung von Elektronen in der Atomhülle auf ein höheres Energieniveau, welches diese unter der Emission von Röntgenstrahlung wieder verlassen. Da die Energieniveaus der Elektronenhülle diskret sind, besitzt die Röntgenstrahlung eine charakteristische Wellenlänge und kann einer qualitativen chemischen Analyse dienen. Die elementspezifische Zuordnung der Röntgenstrahlung erfolgt energiedispersiv an einem Halbleiterdetektor (*Energy Dispersive X-Ray spectroscopy*, EDX). EDX besitzt den Hauptvorteil der simultanen Messung des gesamten Röntgenspektrums und damit der gleichzeitigen Analyse aller erfassbaren Elemente.

EBS: Die RückstreuElektronen(wellen) wechselwirken abermals mit dem Kristallgitter des Probenmaterials in Form von Beugung und Interferenz. Es entsteht ein für jeden Kristalltyp spezifisches Beugungsmuster. Dieses kann auf einem Leuchtschirm eingefangen und rechnerbasiert analysiert werden (*Electron Back Scatter Diffraction*, EBSD). Es ergeben sich Informationen hinsichtlich Phase, Orientierung, Missorientierung an Grenzflächen und Gitterverzerrungen.

4.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (*X-Ray Diffraction*, XRD) ist ebenfalls ein etabliertes Verfahren der Werkstoffcharakterisierung zur Gewinnung von Strukturinformationen durch Bestrahlung einer kristallinen Probe mit Röntgenstrahlung. Der Atomkristall wirkt als Beugungsgitter für die Röntgenstrahlung, welche gemäß dem *Braggschen Gesetz* (**Gleichung 4.3**) reflektiert wird und aufgrund von Gangunterschieden interferiert (**Abbildung 4.8**) /30/.

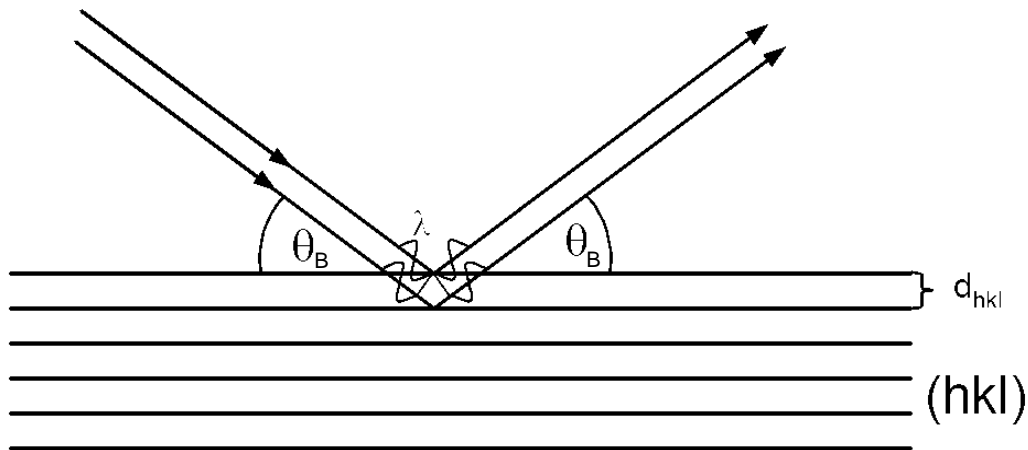


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Reflexion einer elektromagnetischen Welle an einem Kristallgitter

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta_B$$

Gleichung 4.3

n = Ordnung der Reflexion, *im Allgemeinen gilt: $n = 1$*

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung [nm]

d_{hkl} = Netzebenenabstand der Ebenen mit den *Millerschen* Indizes h, k, l [nm]

θ_B = Glanz- bzw. *Bragg*-Winkel [°]

Ein Detektor erfasst Ort und Intensität der auftretenden Reflexe, was Information über die kristalline Mikrostruktur der Probe wie z.B. quantitative und qualitative Phasenverteilung, Textur, Eigenspannungen usw. liefert. Die Bündelung der Röntgenstrahlung mittels Glasfaserkabel gestattet eine Fokussierung des Messpunkts und somit eine höhere Ortsauflösung. Ein steifender Einfall der Röntgenstrahlung reduziert die Eindringtiefe, was vorteilhaft für die Charakterisierung von dünnen Oberflächenschichten und -strukturen ist.

4.2.3 Spektroskopische Oberflächen- und Überzugscharakterisierung (GDOES, XPS, OES)

Je nach Fragestellung der Oberflächen- bzw. Randschichtcharakterisierung eignen sich spezielle spektroskopische Analyseverfahren besser als die bereits vorgestellte Elektronenmikroskopie mit kombinierter EDX oder XRD. Dies basiert auf praktischen Gründen (z.B. Aufwand der Probenpräparation, Messzeit) oder auf den spezifischen Verfahrensgrenzen (z.B. Tiefenauflösung, Dimension der Messstelle). Im Folgenden werden die sowohl für die Oberflächen- und Überzugscharakterisierung von Glüh- und Verzinkungsproben als auch für die Kontrolle der Schmelzbadmetallurgie genutzt spektroskopischen Analyseverfahren kurz dargestellt /165/.

GDOES: Die Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES) ist ein Verfahren zur quantitativen und qualitativen chemischen Tiefenprofilanalyse. Dabei wird unter Spannung in einer Argon-Atmosphäre ein Glimmentladungsplasma gezündet, wobei die Probe als Kathode fungiert. Die zur Probe beschleunigten Argon-Kationen sputtern dort Material planparallel zur Probenoberfläche ab. Die herausgeschlagenen Atome werden im Plasma zur Emission charakteristischer Photonen angeregt, welche wiederum von einem Spektrometer erfasst und quantifiziert werden. Aus der resultierenden Elementanalyse im Tiefenprofil können Anreicherungen aufgrund z.B. externer oder interner Oxidation oder Reaktionsschichtbildung entnommen werden (**Abbildung 4.9**, vergleiche **Abbildung 2.3** und **2.14**).

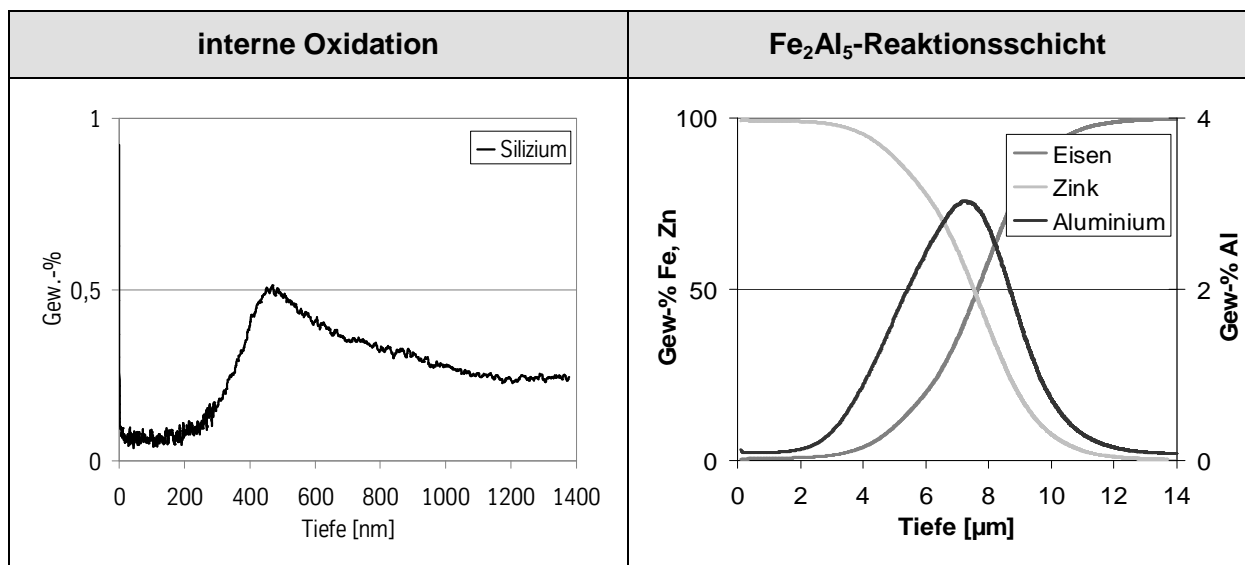


Abbildung 4.9: Beispieldarstellungen von GDOES-Tiefenprofilen. Links: interne Oxidation von Si an einem legierten Stahl infolge Glühgas-Metall-Reaktion. Rechts: Aluminiumanreicherung an einem Stahl mit Z-Überzug aufgrund Fe₂Al₅-Reaktionsschichtbildung. *Beachte: Gew.-% Al auf Y-Zweitachse*

Auf Basis von Erfahrungswerten ist weiterhin an oxidierten Proben anhand der GDOES-Tiefenprofile von Sauerstoff und Eisen eine Abschätzung der Oxidschichtdicke in erster Näherung möglich (**Abbildung 4.10**).

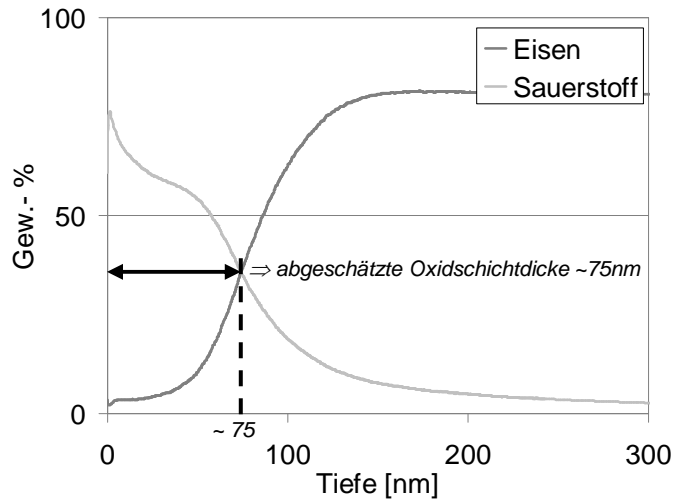


Abbildung 4.10: Beispieldarstellung der Abschätzung der Oxidschichtdicke an einer oxidierten Probe anhand GDOES-Tiefenprofil. Hier: abgeschätzte Oxidschichtdicke ~75nm

Vorteile der GDOES sind neben dem geringen Aufwand zur Probenpräparation und der kurzen Messzeit vor allem die hohe Tiefenauflösung von $<10\text{nm}$. Aufgrund der relativ großen Analysefläche (50mm^2) besitzt die Erfassung der Elementkonzentration eine hohe Nachweisempfindlichkeit mit hoher statistischer Sicherheit.

XPS: Die röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (X-Ray induced Photoelectron Spektroskopie, XPS) nutzt die Wechselwirkung von energiereichen Photonen mit den Elektronen oberflächennaher Atome (photoelektrischer Effekt) zur Element- und Bindungstypanalyse. Die Probe wird dabei mit monochromatischer Röntgenstrahlung beschossen, welche die Valenz- und Rumpfelektronen der oberflächennahen Probenatome in soweit anregt, dass diese in Abhängigkeit von der Elektronenaustrittsarbeit die Probe verlassen. Diese (Photo-)Elektronen besitzen eine kinetische Energie, welche charakteristisch für die Atomsorte und -bindung ist. Ein Elektronenspektrometer erstellt aus dem zuvor gebündelten und gefilterten Photoelektronenstrahl ein Spektrum der Intensität über die kinetische Energie. Dies erlaubt eine qualitative und quantitative Elementanalyse bei gleichzeitiger Aussage über den elementspezifischen Bindungszustand (metallisch, oxidisch, carbidisch,...) Eine zusätzliche Argonionenquelle ermöglicht das Sputtern der Probenoberfläche und somit die Tiefenprofilanalyse vergleichbar einer GDOES-Messung.

Aufgrund der geringen Austrittstiefe (1 - 4 Atomlagen) von Photoelektronen empfiehlt sich die XPS-Analyse als Verfahren zur Oberflächencharakterisierung mit sehr hoher Tiefenauflösung. Dabei ist nachteilig, dass der Messbetrieb unter Ultrahochvakuum stattzufinden hat, um eine verfälschende Oberflächenkontamination durch stets vorhandene Kohlenwasserstoffe zu vermeiden.

OES: Die Optische Emissionspektroskopie (OES) wurde sowohl zur chemischen Überzugsanalyse von Verzinkungsproben als auch zur Kontrolle der Schmelzbadmetallurgie angewandt. Für die chemische Überzugsanalyse wird eine verzinkte Probe nach Entfettung inhibierter Salzsäure ausgesetzt, wodurch sich der Überzug vollständig löst, ohne dass der Stahl angegriffen wird. Aus der gewonnenen Lösung wird durch Zerstäubung in einem Argon-Trägergas ein Aerosol erzeugt, welches einer Plasmaflamme zugeführt und von dieser verbrannt wird (*Inductively Coupled Plasma-OES, ICP-OES*). Die Atome aus dem Zinküberzug werden in der Plasmaflamme zur Photonenemission mit charakteristischer Wellenlänge angeregt. Ein optisches Spektrometer ordnet die erfassten Wellenlängen elementspezifisch zu, wobei über die Intensitätsverteilung die jeweilige Konzentration bestimmt wird. Die Kenntnis der exakten chemischen Zusammensetzung eines Zinküberzugs erlaubt Rückschlüsse auf das Lösungs- und Diffusionsverhalten von Legierungselementen während der Schmelztauchreaktion.

Für die Kontrolle der Schmelzbadmetallurgie wurde mittels einer Schöpfkelle eine Badprobe entnommen und zur Verfestigung und Abkühlung in eine Kupferkokille gegossen. Dabei ist darauf zu achten, das Mitführen von Oberschlacke möglichst zu vermeiden. An der erstarrten Schmelzbadlegierung wurden durch einen Funkenschlag via Lichtbogen Probenatome hochenergetisch zur Verdampfung und Ionisierung angeregt (*Funkenerosion-OES*). Die Spektralanalyse zur Elementbestimmung erfolgt analog der ICP-OES.

4.3 Charakterisierung der verzögerten Rissbildung

4.3.1 Trägergasheißextraktion

Für die Untersuchung der wasserstoffinduzierten verzögerten Rissbildung im Rahmen der Schmelztauchsimulation sind die bereits beschriebenen Verfahren zur Werkstoff- und Oberflächencharakterisierung nicht oder lediglich bedingt aussagekräftig. Daher bestand die Notwendigkeit, diese um spezielle Methoden der Wasserstoffanalytik und der mechanischen Prüfung zu ergänzen, welche im Folgenden erläutert werden.

Zur Bestimmung der prozessbedingten Wasserstoffaufnahme an Glühproben eignet sich die Trägergasheißextraktion. Die Trägergasheißextraktion wird in der Stahlindustrie als quantitatives Nachweisverfahren für die nicht-metallischen und interstitiellen Legierungselemente bzw. –begleiter Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und eben Wasserstoff angewandt. Methodische Grundlage ist die Effusion und Detektierung gasförmiger Reaktionsprodukte /166/167/.

Dazu wird die Probe unter N₂-Schutzgas, welches gleichzeitig als Trägergas fungiert, über ihre Schmelztemperatur hinaus erhitzt und bei 2500°C für 70s gehalten. Der gesamte Messvorgang inklusive Aufheizphase dauert ~2min. Infolge dieser hohen Aktivierungsenergie effundiert sowohl sämtlicher gelöster als auch an Fallen gebundener Wasserstoff (**Tabelle 2.5**). Der Wasserstoffgehalt des Trägergases ist somit gleich dem Gesamtwasserstoffgehalt der Probe und wird mittels Wärmeleitfähigkeitsmessung in Referenz zu einem Kalibriergas bestimmt. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit als Messprinzip bewährt sich hierbei besonders, da sich die Wärmeleitfähigkeit von H₂ wesentlich von der von N₂ oder CO unterscheidet /167/.

4.3.2 Npfchentieftziehversuch

Die Aussage bzgl. der Neigung zur verzögerten Rissbildung erfolgte anhand des Npfchentieftziehversuchs mit anschließender Probenauslagerung. Bei dem Npfchentieftziehversuch handelt es sich um eine weit verbreitete Prüfung zur Ermittlung der Umformeigenschaften von Blech unter Zug-Druck-Belastung /153/.

Eine ebene Blechrunde wird zwischen einer Matrize und einem Niederhalter fixiert und durch einen Stempel zu einem Hohlkörper umgeformt, was nach DIN8584 als Tiefziehen bezeichnet wird (**Abbildung 4.11**). Durch die Umformung der Blechrunde zum zylindrischen Napf verbleibt in der Napfzarge ein tangentialer Zug-Eigenspannungszustand, welcher sowohl eine Wasserstoffanreicherung induziert (**Gleichung 2.44**) als auch die Öffnung eines Risskeims fördert (**Abbildung 2.24**).

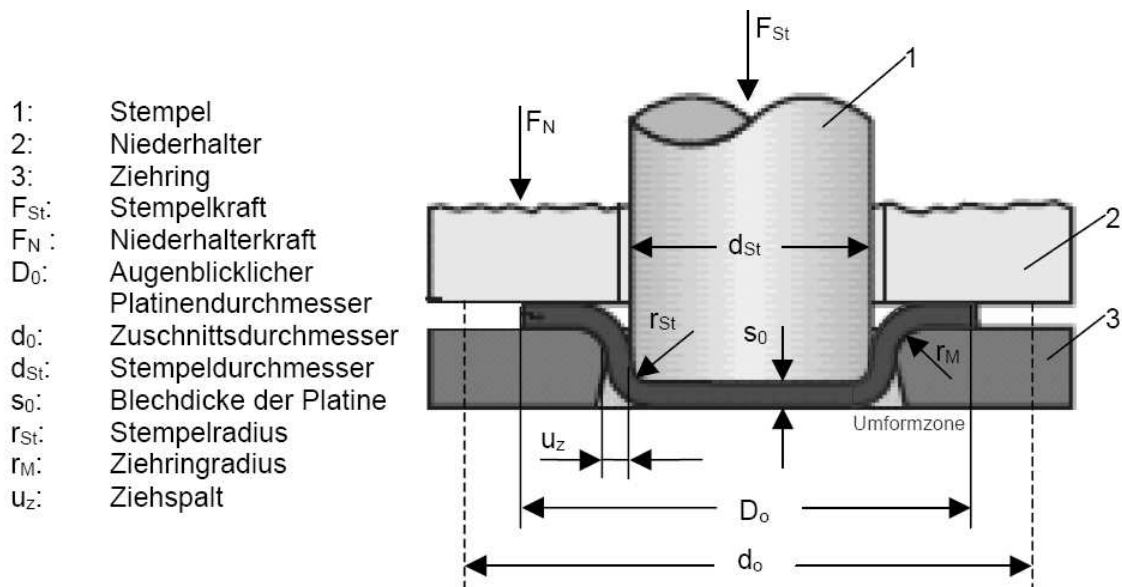


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des Nöpfchentiefziehversuchs

Die Rissneigung ist desto höher, je kürzer die Dauer bis zur ersten Rissöffnung während der anschließenden Auslagerung. Die Auslagerung kann dabei unter Standard-Atmosphäre (Luft) oder im Exikator bei definierter Luftfeuchte erfolgen. Die Rissöffnung wurde stets optisch ohne Hilfsmittel festgestellt. Der Nöpfchentiefziehversuch mit anschließender Probenauslagerung hat sich bereits in vorhergehenden Untersuchungen zur wasserstoffinduzierten verzögerten Rissbildung von Blechwerkstoffen als tauglich erwiesen /26/130/131/147/.

4.3.3 Nanoindentation (AFM-NI, -ECNI)

Um die Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkungen im oberflächennahen Gefügebereich auf (sub-)mikroskopischer Skala zu charakterisieren, fand die Nanoindentation Anwendung. Die Nanoindentation (NI) dient der lokalen Ermittlung mechanischer Werkstoffeigenschaften auf der Sub-Mikroskala durch Einstechen der Probenoberfläche mit einer Messspitze (Indenter) ähnlich einer makroskopischen Härteprüfungen /168/169/170/. Die zusätzliche Nutzung der Messspitze als Rasternadel im Sinn der Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) erlaubt die hoch orts aufgelöste Abbildung der Proben topographie und damit die zielgenaue Messstellen-Positionierung für die eigentliche Nanoindentation (AFM-NI) /100/.

Dieses Messprinzip funktioniert ebenfalls bei Anwendung in Flüssigkeiten, wobei Störeffekte – z.B. durch eine überlagernde Auftriebskraft – berücksichtigt werden müssen. Wird als Erweiterung dessen bewusst eine ElektroChemische (EC) Reaktion in-situ zur AFM-NI zur Veränderung der Probeneigenschaften herbeigeführt, spricht man von AFM-ECNI /100/.

Die eigentliche Indentation stellt ein geregeltes Aufbringen einer Prüflast über die Zeit mit Belasten, Halten und Entlasten dar. Diesem leistet der Werkstoff Widerstand, so dass eine Kraft-Eindring-Kurve resultiert, welche von Piezo-Detektoren über die Indenternadel aufgenommen wird (**Abbildung 4.12**).

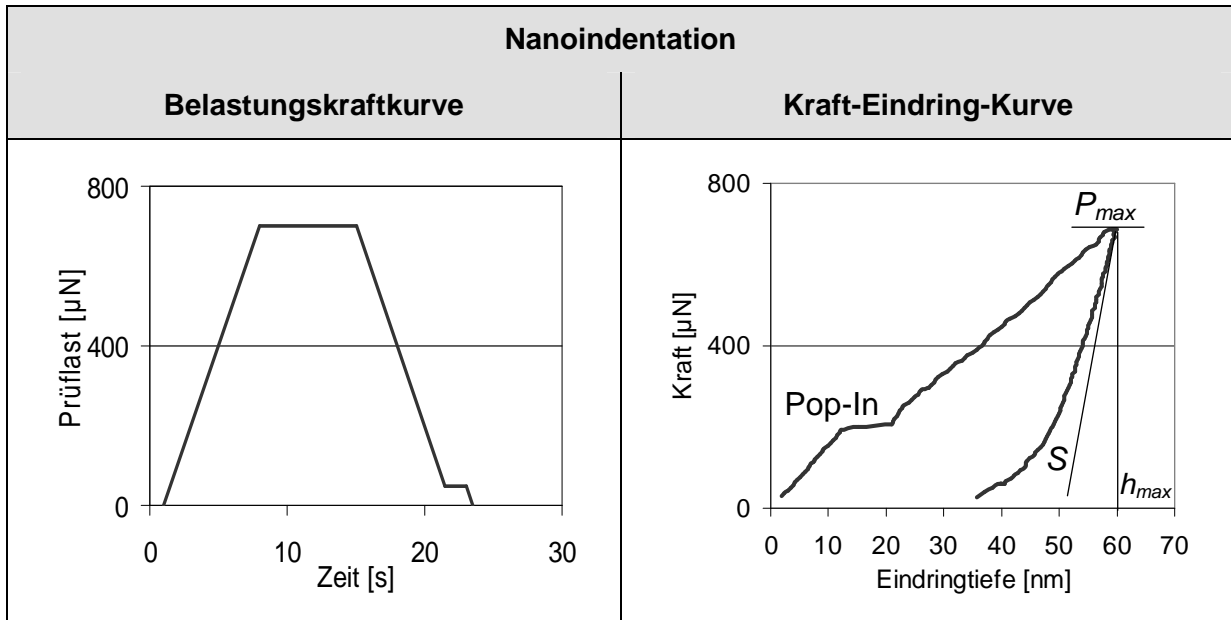


Abbildung 4.12: Messprinzip Nanoindentation anhand schematischer Darstellung einer Belastungskraftkurve (links) und Beispieldarstellung einer daraus resultierenden Kraft-Eindring-Kurve (rechts) /169/170/

Aus der gemessenen Kraft-Eindring-Kurve gewinnt man als „Roh“-Messgrößen die maximale Eindringtiefe h_{max} und die Kontaktsteifigkeit S als Steigung bei Maximalkraft P_{max} unter einsetzender Entlastung (**Abbildung 4.12**). Daraus lassen sich die Probenhärte H und das so genannte reduzierte E-Modul E_R ableiten. Für eine detaillierte Beschreibung wird an dieser Stelle auf *Oliver und Pharr /168/169/* sowie *Nix und Gao et al. /171/172/* verwiesen.

Die Härte H folgt aus

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad \text{Gleichung 4.4a}$$

mit:

$$A = f\left(h_{max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{max}}{S}\right) \quad \text{Gleichung 4.4b}$$

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{Entlastung} \quad \text{Gleichung 4.4c}$$

H = Härte [GPa]

P_{max} = Maximalkraft [μ N]

A = Projektion der Kontaktfläche („Area Function“) [mm^2]

h_{max} = Eindringtiefe bei Maximalkraft P_{max} [nm]

ε = Geometriefaktor bzgl. Messspitze

S = Kontaktsteifigkeit [GPa*mm]

Notwendige Voraussetzung für die Berechnung der Härte H stellt folglich eine sorgfältige Kalibrierung der so genannten Area Funktion A dar.

Das reduzierte E-Modul E_R basiert auf der Überlagerung des E-Moduls der Probe E durch das E-Modul des Indenters E_I . Dabei gilt für E_R

$$E_R = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}}$$

Gleichung 4.5

E_R = reduziertes E-Modul [GPa]

π = Kreiszahl, $\pi \approx 3,14$

Die Kenntnis des E-Moduls E_I und der Querkontraktionszahl ν_I der Indenternadel gestattet die Berechnung von E gemäß

$$E = (1 - \nu^2) \cdot \left(E_R - \frac{E_I}{1 - \nu_I^2} \right)$$

Gleichung 4.6

E = E-Modul der Probe [GPa]

E_I = E-Modul des Indenters [GPa]

ν = Querkontraktionszahl der Probe, für Stahl: $\nu \approx 0,3$ /41/

ν_I = Querkontraktionszahl des Indenters

Neben diesen mechanischen Kennwerten liefert die Kraft-Eindring-Kurve weiterhin eine Aussage bzgl. der Werkstoffplastizität durch Auswertung des so genannten Pop-In-

Verhaltens. Ein Pop-In bezeichnet den sprunghaften Übergang von elastischer zu plastischer Deformation und ist gekennzeichnet durch einen plötzlichen Anstieg der Eindringtiefe bei gleichzeitig konstanter Beladungskraft (**Abbildung 4.12**) /173/174/. Liegt keine signifikante Schichtbildung auf der Probenoberfläche vor, begründet sich diese Diskontinuität mit einer spontanen homogenen Versetzungsnukleation (**Abbildung 4.13**). Eine ausführliche Beschreibung diesbezüglich ist z.B. bei *Göken et al* /175/ und *Gerberich et al* /176/ zu finden.

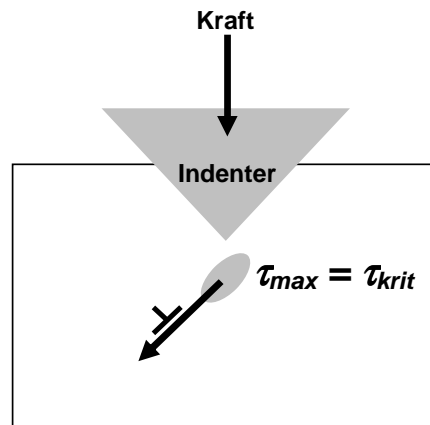


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der homogenen Versetzungsnukleation (Pop-In) infolge Nanoindentation bei Erreichen der kritischen Schubspannung τ_{krit}

Die homogene Versetzungsnukleation verlangt eine maximale Schubspannung τ_{max} gleich der theoretischen Kristallfestigkeit τ_{krit} (**Gleichung 4.7**) /177/, welche unterhalb der Indenterspitze im Werkstoff induziert werden muss bei gleichzeitiger Abwesenheit beweglicher Versetzungen innerhalb des induzierten Spannungsfelds. Folglich ist die wahrscheinliche Anzahl an Pop-Ins $N(\text{Pop-In})$ abhängig von der Versetzungsdichte des Werkstoffs ρ_{Ver} und der Indentergeometrie /173/.

$$\tau_{max} = \tau_{krit} \approx \frac{G}{2\pi}$$

Gleichung 4.7

τ_{max} = notwendige Schubspannung zur homogenen Versetzungsnukleation [GPa]

τ_{krit} = theoretische Kristallfestigkeit [GPa]

G = Schubmodul [GPa]

Die Häufigkeit und Aktivierungskraft von Pop-Ins erlauben somit eine Bewertung der Versetzungsbeweglichkeit und -dichte.

Als Gerätschaft für die Nanoindentation stand ein *Hysitron Triboscope AFM-NI* am Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften und Methodik der Universität des Saarlandes in Saarbrücken zur Verfügung. Dessen Piezo-Messkopf besitzt eine Positionierungsgenauigkeit von 20nm, eine Kraftauflösung von 1nN und eine Ortsauflösung der Eindringtiefe von 0,04nm /178/. Eine Eigenbau-Messzelle gestattet die Arbeitsweise als AFM-ECNI unter Flüssigkeit bei gleichzeitiger Anlegung einer elektrischen Spannung (**Abbildung 4.14**). Daher ermöglicht diese Messapparatur die Nanoindentation sowohl unter Standard- Atmosphärenbedingungen (ex-situ Messung) als auch unter kathodischer Wasserstoffbeladung der Probe (in-situ Messung). Gerät und Funktionsprinzip werden von *Barnoush /100/* detailliert beschrieben.

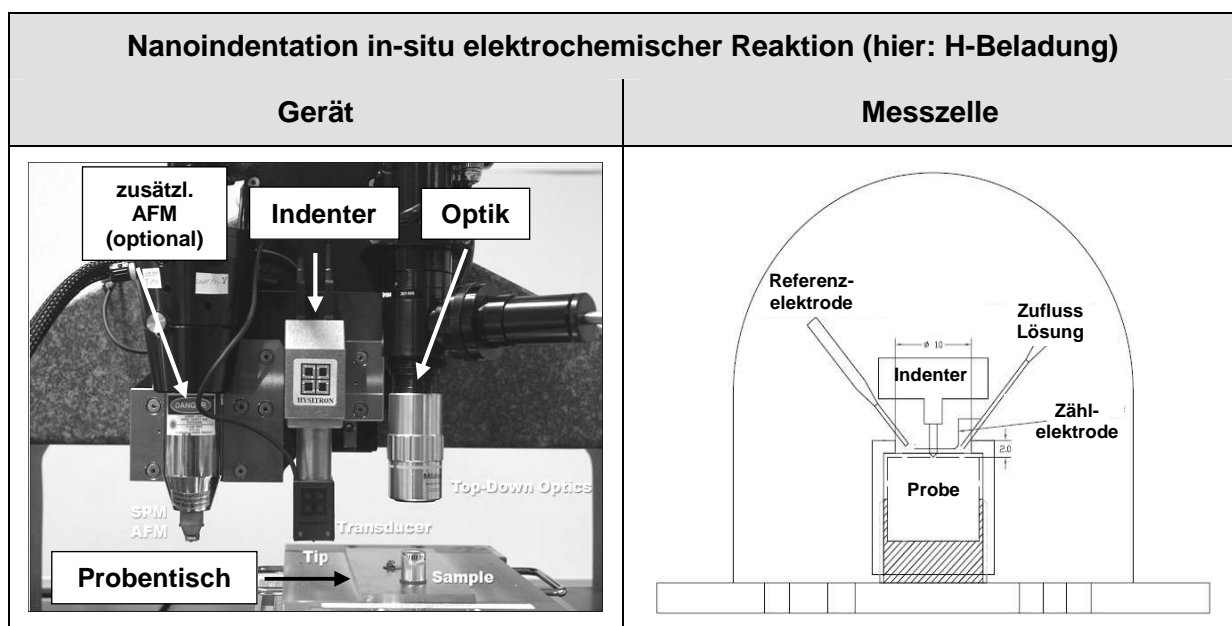


Abbildung 4.14: *Hysitron Triboscope AFM-NI* und schematische Darstellung der Messzelle zur Nanoindentation in-situ zur Wasserstoffbeladung (AFM-ECNI) am Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften und Methodik der Universität des Saarlandes /100/179/

Das resultierende Messergebnis der AFM-ECNI kann u.a. beeinträchtigt werden durch eine hohe Oberflächenrauigkeit, Drift, Blasenbildung oder Oberflächenbeeinträchtigung infolge elektrochemischer Reaktion und unzureichender Flüssigkeitszirkulation. Eine starke Spannungsschwankung oder Unterbrechung des Stromkreises kann in fataler Konsequenz zur Unbrauchbarkeit der Probenoberfläche führen. Auf Grund dessen sind auf eine sorgfältige Probenpräparation sowie auf eine exakte und kontrollierte Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung dringend zu achten.

5 Beschreibung des Glüh- und Verzinkungsverhaltens

5.1 Glühgas-Metall-Reaktion

5.1.1 Selektive Oxidation der Oberfläche

Eine genaue Kenntnis der Oxidations-/ Reduktionsmechanismen stellt den Kern für die Beschreibung der Glühgas-Metall-Reaktion eines Fe-Mn-C-TWIP-Stahls der Güte X-IP®1000 dar. Auf Basis des Standardglühzyklus (**Abbildung 4.2**) wurden Glühversuche am Schmelztauchsimulator unter Variation von Glühtemperatur, Taupunkt und Wasserstoffanteil der Glühgasatmosphäre entsprechend Versuchsplan (**Abbildung B.1**) durchgeführt. Die resultierende Oberfläche wurde mittels FE-REM, GDOES und ggf. XRD charakterisiert. Die Gesamtübersicht zur externen Oxidbelegung gibt **Tabelle 5.1** in schematisierter Darstellung wieder.

		Glühatmosferaere		Glühtemperatur [°C]				
		%-H ₂	Taupunkt [°C]	700	800	900	1000	1100
60s Glühdauer	5		-15	deckende Oxidschicht			aufgelockerte Oxide	kaum Oxide
			-30					
			-50					
	33		-15	deckende Oxidschicht			aufgelockerte Oxide	kaum Oxide
			-30					
			-50				aufgelockerte Oxide	
	50		-15	deckende Oxidschicht			aufgelockerte Oxide	kaum Oxide
			-30					
			-50				aufgelockerte Oxide	

Tabelle 5.1: schematisierte Ergebnisdarstellung der Oberflächenbelegung mit Oxiden infolge der Glühgas-Metall-Reaktion bei Variation der Glühparameter anhand FE-REM-Aufnahmen

Aufgrund ihres großen Umfangs erfolgt die Ergebnisdarstellung hier in schematisierter Form. Der Bedeckungsgrad mit Oxiden wurde mittels FE-REM-Aufnahmen in Draufsicht bestimmt. Die jeweiligen Einzelaufnahmen und die vollständige Ergebnisdarstellung der GDOES-Analytik zum Anreicherungsverhalten der Legierungselemente sind in den **Anhängen B.2** bzw. **B.3** beigefügt. Die in **Abbildung 5.2** angegebenen Oxidschichtdicken wurden aus GDOES-Tiefenprofilen gemäß **Abbildung 4.11** abgeschätzt. Die diesbezüglichen GDOES-Tiefenprofile finden sich in **Anhang B.4**.

Grundsätzlich lässt sich die Glühgas-Metall-Reaktion von hochmanganlegiertem X-IP[®]1000 auf Basis der vorliegenden Ergebnisse anhand der Glühtemperatur grob in drei Bereiche einteilen (**Tabelle 5.2**).

Glühbereich	Glühgas-Metall-Reaktion
700°C – 900°C	Oxidation dominierend
900°C – 1000°C	Übergangsbereich, Reduktion wirksam
1000°C – 1100°C	Reduktion dominierend

Tabelle 5.2: grobe Einteilung zur Wirkung der Glühgas-Metall-Reaktion nach der Glühtemperatur

Eine Erhöhung des H₂-Anteils der Glühgasatmosphäre wirkt dabei insbesondere im Übergangsbereich unterstützend für die Reduktion. Jedoch kann ein hoher Taupunkt (TP -15°C) bis zu einer Glühtemperatur von 1100°C eine nennenswerte selektive Oxidation der sauerstoffaffinen Legierungselemente bewirken.

Glühbereich 700°C – 900°C: Aufgrund des hohen Legierungsanteils an sauerstoffaffinen Elementen dominiert im Glühtemperaturbereich bis ~900°C deutlich die Oxidation der Oberfläche. Es bildet sich typischerweise eine deckende und geschlossene Oxidschicht (**Abbildung 5.1**). Die Oxidstruktur wird mit tieferem Taupunkt zunehmend kompakter. Die Oxidschichtdicke variiert dabei stark zwischen <50nm und >300nm. Die Schichtdicke sinkt mit Verringerung des Taupunkts und steigt mit Erhöhung der Glühtemperatur. Aus einem Taupunkt -15°C resultieren die besonders hohen Oxidschichtdicken. Die Erhöhung des Reduktionspotentials durch Erhöhung des H₂-Anteils der Glühgasatmosphäre führt im oxidierenden Glühbereich nicht zwangsläufig zu einer geringeren Oxidschichtdicke. Insbesondere bei einem mittleren Taupunkt von -30°C kann die Oxidschichtdicke mit Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks tendenziell steigen (**Abbildung 5.2**).

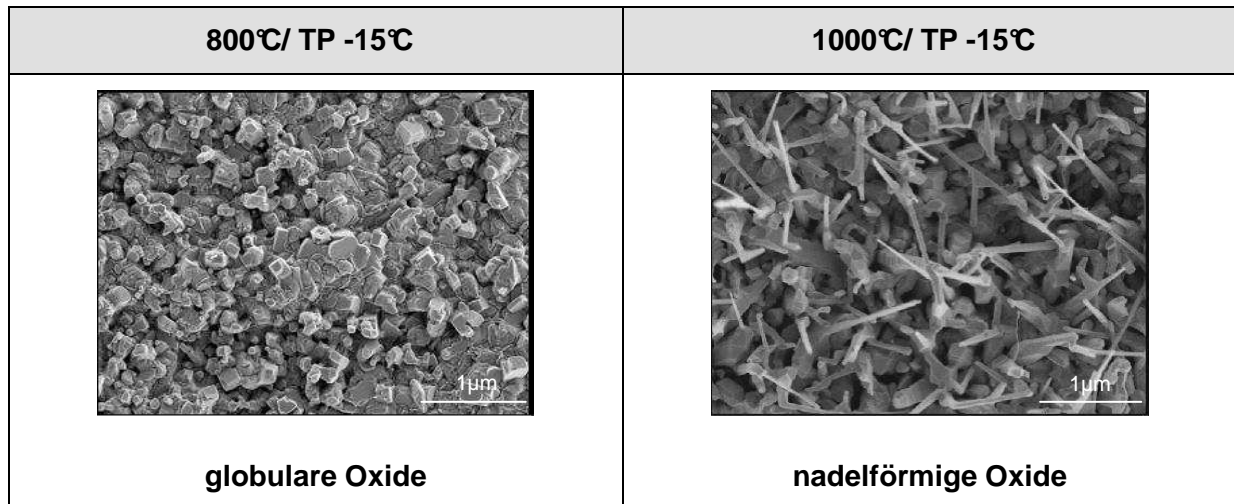


Abbildung 5.1: Ergebnisbeispiele einer deckenden Oxidschicht nach 60s Glühen in einer 5% H_2 - N_2 -Atmosphäre bei ausgewählten Glühbedingungen anhand FE-REM-Aufnahmen in Draufsicht (SE 1kV Inlense).

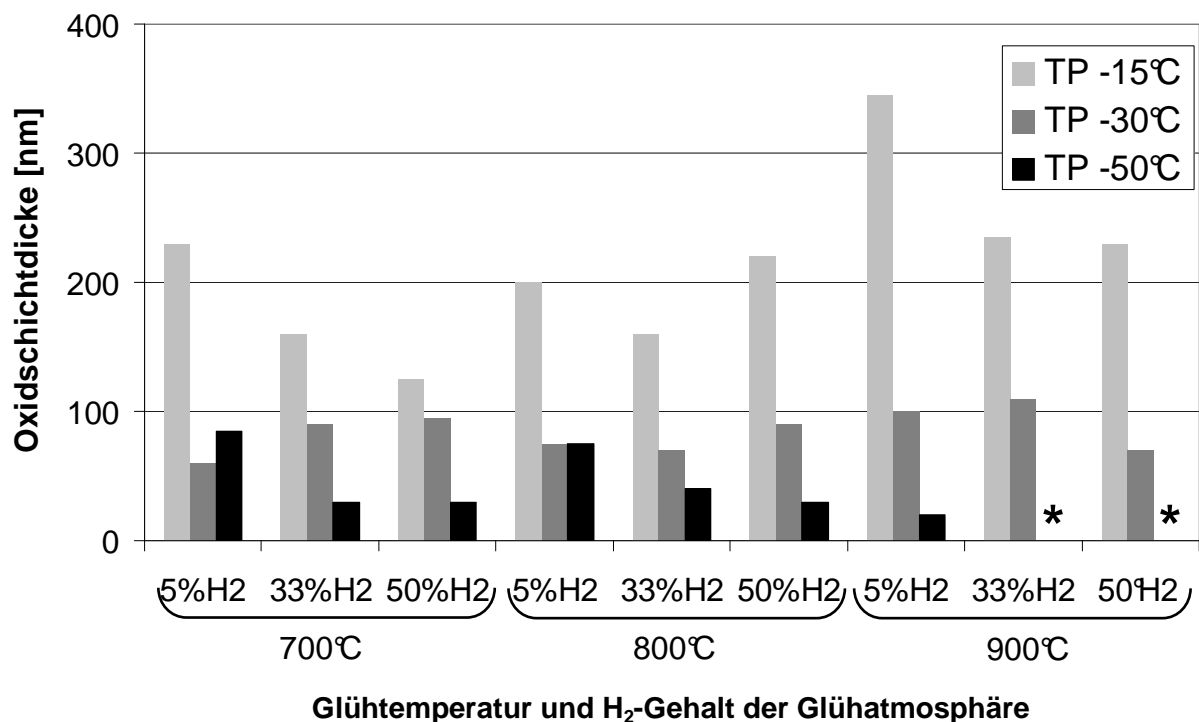


Abbildung 5.2: Ergebnis zur Oxidschichtdicke nach 60s Glühen bei Variation Glühtemp., TP und %- H_2 anhand Abschätzung aus GDOES-Tiefenprofile. *Zu beachten:* *) keine deckende Oxidschicht

Glühbereich 900°C – 1000°C: Eine Erhöhung der Glühtemperatur auf >900°C verstärkt das Reduktionspotential der Metall/ Metalloxid-Reaktion. Eine deckende Oxidschichtbildung wird bei tiefem Taupunkt (TP -50°C) vermieden, jedoch ist die Oberfläche noch stark von aufgelockerten Oxiden belegt (**Abbildung 5.3**). Bei einem hohem Taupunkt (TP -15°C) dominiert jedoch bis 1000°C weiterhin die Oxidation und es bildet sich eine deckende Oxidschicht nadelförmiger Morphologie (**Abbildung 5.1**).

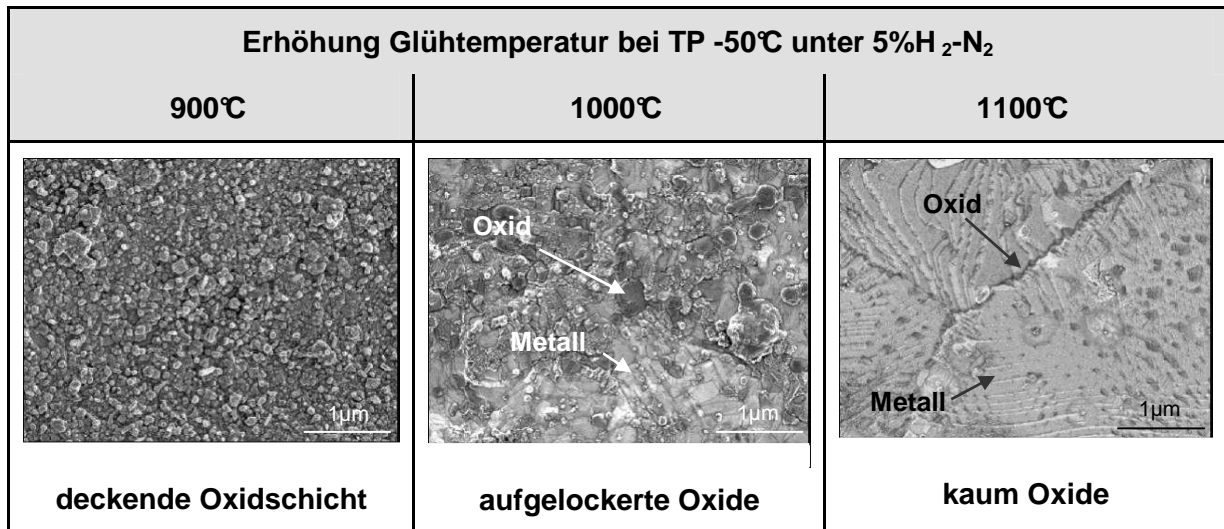


Abbildung 5.3: Ergebnis zur Abnahme Oxidbelegung der Oberfläche nach 60s Glühen durch Erhöhung der Glüh­temperatur mit 5%H₂-N₂ und TP -50°C anhand FE-REM-Aufnahmen in Draufsicht (SE 1kV Inlense)

Die Erhöhung des H₂-Anteils der Glüh­gasatmosphäre unterstützt das Reduktionspotential, so dass die Reduktion zu geringeren Glüh­temperaturen hin an Effektivität gewinnt. Bei einem Taupunkt von -50°C vermeidet mit ≥33%H₂ in der Glüh­gasatmosphäre bereits bei einer Glüh­temperatur von 900°C eine deckende Oxidschicht (**Abbildung 5.4**).

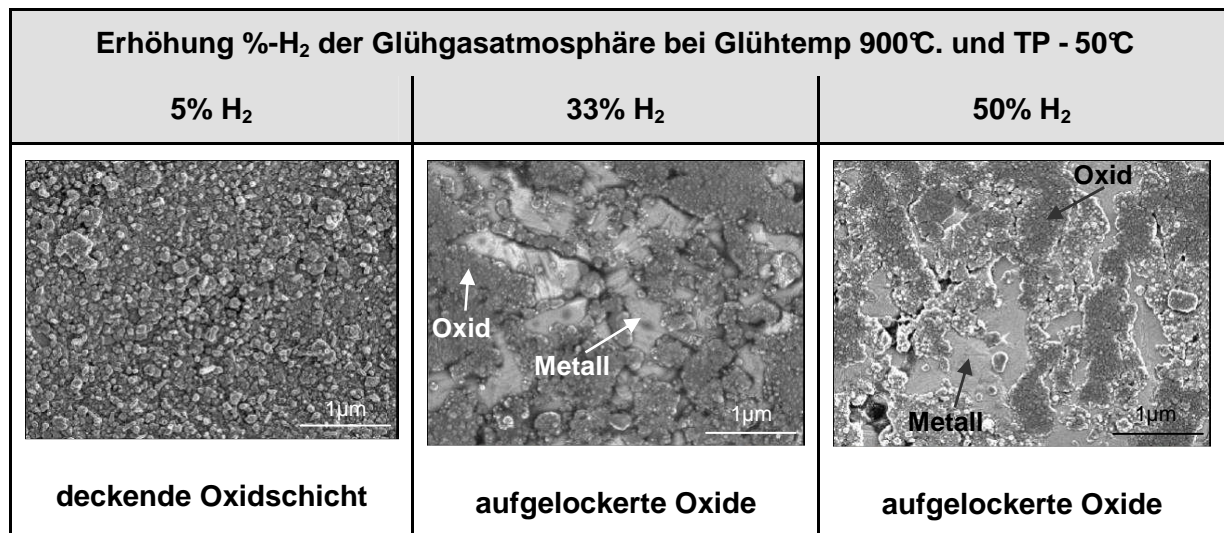


Abbildung 5.4: Ergebnis zur Abnahme Oxidbelegung der Oberfläche nach 60s Glühen durch Erhöhung des H₂-Anteils der Glüh­gasatmosphäre bei 900°C Glüh­temperatur und TP -50°C anhand FE-REM-Aufnahmen in Draufsicht (SE 1kV Inlense)

Glühbereich 1000°C – 1100°C: Ab einer Glüh­temperatur von >1000°C dominiert die Reduktion. Blankglühen zu einer metallischen Oberfläche mit wenigen Oxiden entlang den Korngrenzen ist realisierbar. Die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks wirkt bei 1000°C

zusätzlich unterstützend für die Reduktion. Ein hoher Taupunkt (TP -15°C) kann trotz der hohen Glühtemperatur ein Oxidationspotential auf die sauerstoffaffinen Legierungselemente aufbauen, was zu einer Zunahme an Oberflächenoxiden führt (**Abbildung 5.5**).

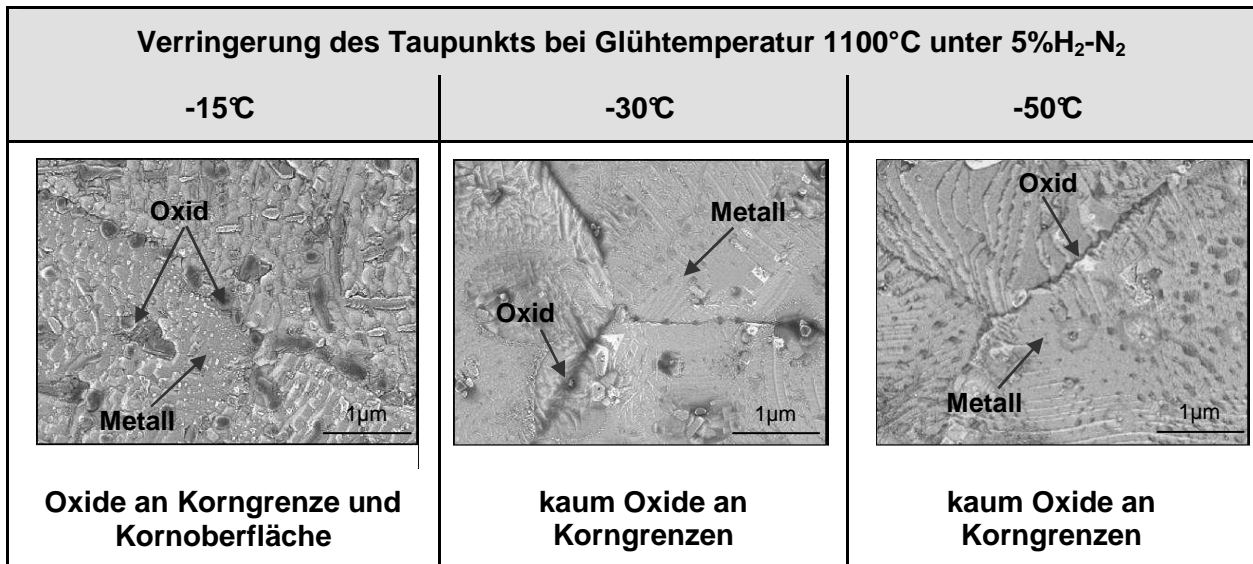


Abbildung 5.5: Ergebnis zur Abnahme der Oxidbelegung der Oberfläche nach 60s Glühen durch Verringerung des Taupunkts bei 1100°C Glühtemperatur mit 5%H₂-N₂ anhand FE-REM-Aufnahmen in Draufsicht (SE 1kV Inlense)

Die GDOES-Tiefenprofile belegen, dass die Oxidschichtbildung von der selektiven Oxidation von Mangan bestimmt wird. Die Mangananreicherung findet infolge dessen stets extern statt. Bei hohem Sauerstoffpartialdruck (TP -15°C) ist das Oxidationspotential auf das Legierungskonzept so stark, dass Mangan sogar gleichzeitig extern und intern oxidiert (**Abbildung 5.6a**). Findet ab 1000°C keine nennenswerte externe Oxidbildung mehr statt, liegt praktisch auch keine Mangananreicherung mehr vor (**Abbildung 5.6b, c**). Besteht ein Oxidationspotential für Mangan (Glühbereich bis 900°C, >900°C/ TP -15°C) steigt der Anreicherungsfaktor von Mangan mit Erhöhung von %-H₂ in der Glühgasatmosphäre (**Abbildung 5.7a**).

Silizium oxidiert bei TP -15°C intern und bei TP -30°C und -50°C extern (**Abbildung 5.6d, e**). Der Anreicherungsfaktor von Silizium steigt mit Abnahme der Oxidschichtdicke und ist maximal, wenn keine MnO-Deckschichtbildung die Siliziumoxidation kinetisch hemmt. Dies ist im besonderen Maße im Übergangsbereich Oxidation/ Reduktion (Glühtemperatur 900°C bis 1000°C/ TP -30°C, TP -50°C) der Fall (**Abbildung 5.6e, Abbildung 5.7b**, vergleiche **Abbildung 5.2**). Die Siliziumanreicherung kann dabei den Legierungsanteil des Grundwerkstoffs um ein Vielfaches überschreiten. Die Sauerstoffaffinität von Silizium ist ausreichend hoch, dass noch bei 1100°C und TP -50°C eine minimale Siliziumanreicherung beobachtet werden kann (**Abbildung 5.6f**).

Eine XRD-Phasenanalyse weist als Oxid lediglich MnO nach (**Abbildung 5.9**). Trotzdem soll auf Basis von Erfahrungswissen und dem Stand der Technik die Bildung von externen (Mn/Si)-Mischoxiden (z.B. Mn_2SiO_4) im Fall einer externen Siliziumanreicherung nicht ausgeschlossen werden (siehe **Kapitel 2.3.5**).

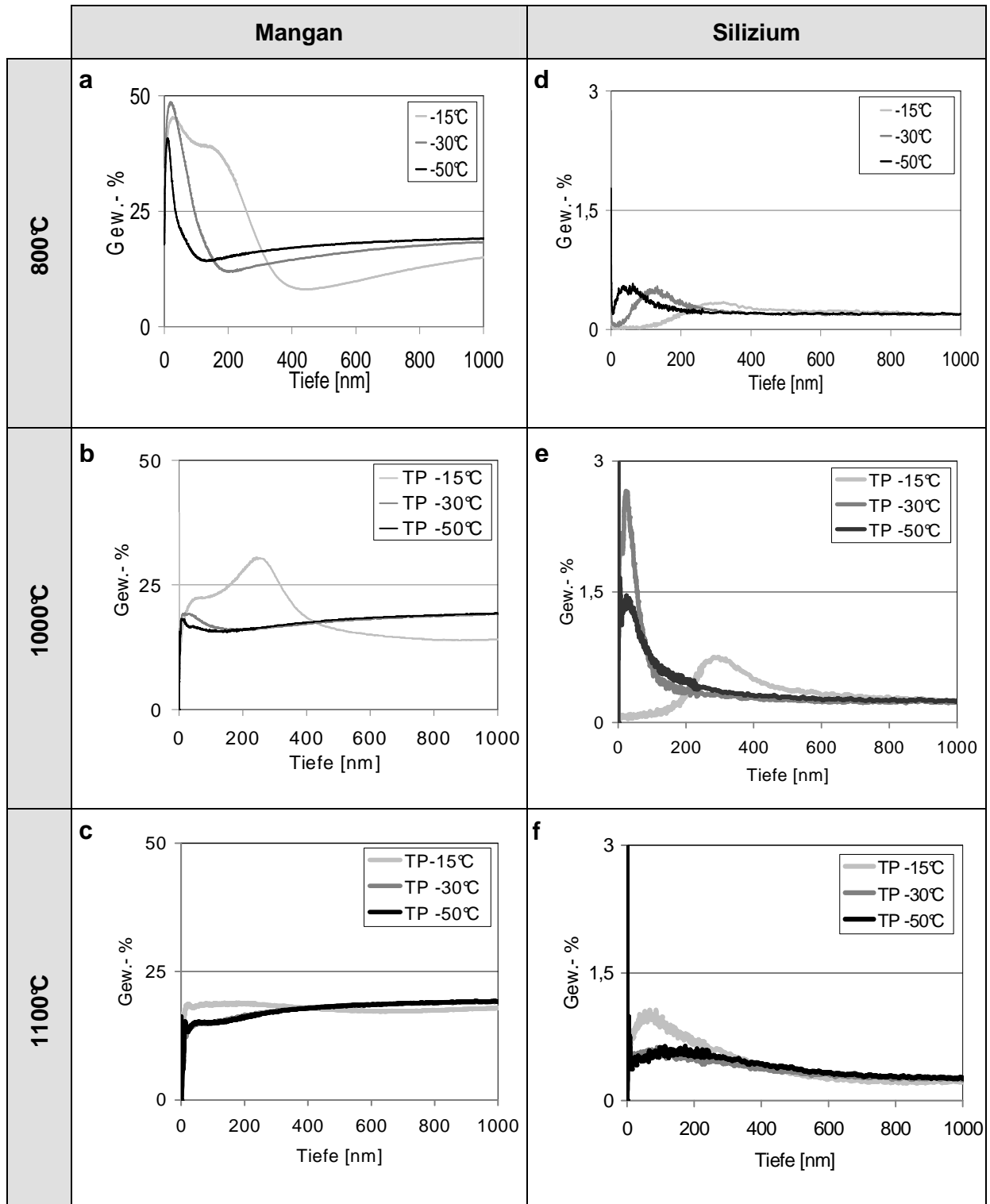


Abbildung 5.6: Ergebnisbeispiele für die Mangan- und Siliziumanreicherung infolge selektiver Oxidation in Abhängigkeit des Taupunkts nach 60s Glühen mit 5% H_2 - N_2 bei einer Glüh­temperatur von 800°C, 1000°C und 1100°C anhand GDOES-Tiefenprofile

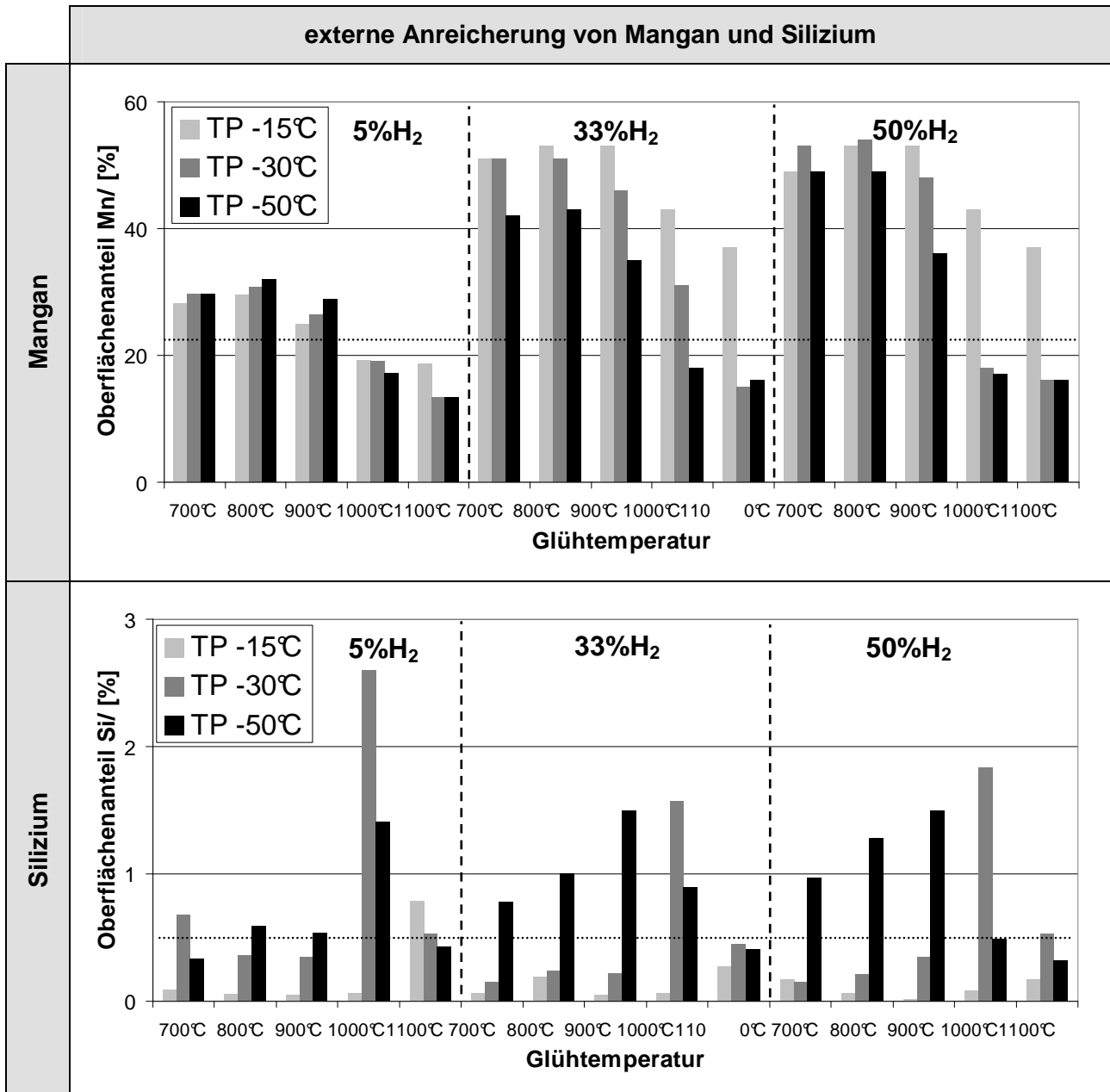


Abbildung 5.7: Ergebnis der externen Anreicherung von Mangan (oben) und Silizium (unten) nach 60s Glühen bei Variation Glühtemperatur sowie %-H₂ und Taupunkt der Glühgasatmosphäre anhand GDOES-Tiefenprofile. Angegebene Werte entsprechen jeweils dem gemessenen Gewichtsanteil bei 20nm Tiefe. Legierungsanteil im Grundwerkstoff zum Vergleich: ~23% Mangan, <0,5% Silizium.

Das Anreicherungs- und Oxidationsverhalten sonstiger Legierungselemente (z.B. Aluminium) ist aufgrund ihres geringen Stoffmengenanteils in X-IP[®]1000 vernachlässigbar.

5.1.2 Oberflächennahe Gefügeveränderung

Im Weiteren sollte der Einfluss der Glühbedingungen auf die Neubildung des Grundgefüges und im Besonderen des oberflächennahen Gefüges aufgezeigt werden. Die Beeinflussung der Rekristallisation des Grundwerkstoffs durch die Glühtemperatur ist bedeutsam für eine

spätere technologische Nutzung. Die Kenntnis einer oberflächennahen Gefügeveränderung in Abhängigkeit von der Glühgas-Metall-Reaktion stellt die Arbeitsgrundlage der angestrebten mikroskopischen Charakterisierung der Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkungen dar (**Kapitel 6.2**).

Nach Glühen bei 700°C und 900°C unterscheiden sich der Korndurchmesser d_K und die Kornfläche A_K nicht wesentlich. Hingegen führt eine Glühtemperatur von 1100°C zu einem deutlichen Anstieg der Korngröße (**Abbildung 5.8**).


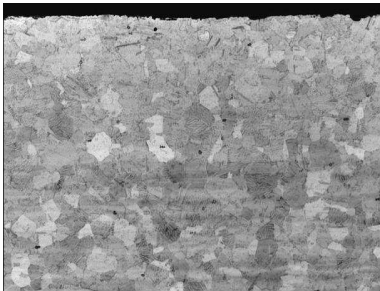
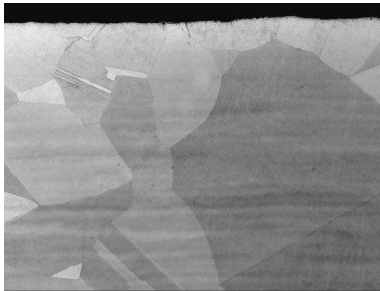
Korngröße im Grundwerkstoff bei Erhöhung Glühtemperatur		
700°C	900°C	1100°C
 <p>$d_K \approx 2,5\mu\text{m}$ $A_K \approx 6,25\mu\text{m}^2$</p> <p style="text-align: right;">20µm</p>	 <p>$d_K \approx 3,5\mu\text{m}$ $A_K \approx 12,25\mu\text{m}^2$</p> <p style="text-align: right;">20µm</p>	 <p>$d_K \approx 30\mu\text{m}$ $A_K \approx 900\mu\text{m}^2$</p> <p style="text-align: right;">50µm</p>

Abbildung 5.8: Ergebnis der Gefügebeurteilung des Grundwerkstoffs in Abhängigkeit der Glühtemperatur nach 60s Glühen mit Angabe von Korndurchmesser d_K und Kornfläche A_K anhand LM-Aufnahmen (geätzt mit Nital 1%). *Zu beachten: Abweichender Maßstab bei 1100°C.*

Der Einfluss der Glühgas-Metall-Reaktion auf den oberflächennahen Werkstoffbereich wurde an Proben untersucht, die bei 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 mit unterschiedlichen Taupunkten gegläht wurden. Dabei zeigt die XRD-Phasenanalyse der Oberfläche (Surface) und des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface) bei Taupunkt -15°C und -30°C neben Austenit und MnO zusätzlich Ferrit an, bei Taupunkt -50°C lediglich Austenit und MnO. Eine ergänzende FE-REM-Charakterisierung am Schrägschliff bestätigt bei Taupunkt -15°C einen durchgehenden Ferritsaum und bei Taupunkt -30°C einzelne Ferritinseln. Nach Glühen mit Taupunkt -50°C wird ebenfalls kein Ferrit nachgewiesen (**Abbildung 5.9**).

Damit ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der oberflächennahe Ferritbildung und der Glühanreicherung von Mangan infolge selektiver Oxidation. **Abbildung 5.6a** zeigt, dass die zunehmende externe Mangananreicherung mit steigendem Taupunkt gleichzeitig eine zunehmende oberflächennahe Manganverarmung induziert. Dadurch destabilisiert in diesem Gefügebereich der Austenit und wandelt in Ferrit um. Je ausgeprägter die selektive

Oxidation und damit die oberflächennahe Manganverarmung, desto größer der Phasenanteil an Ferrit.

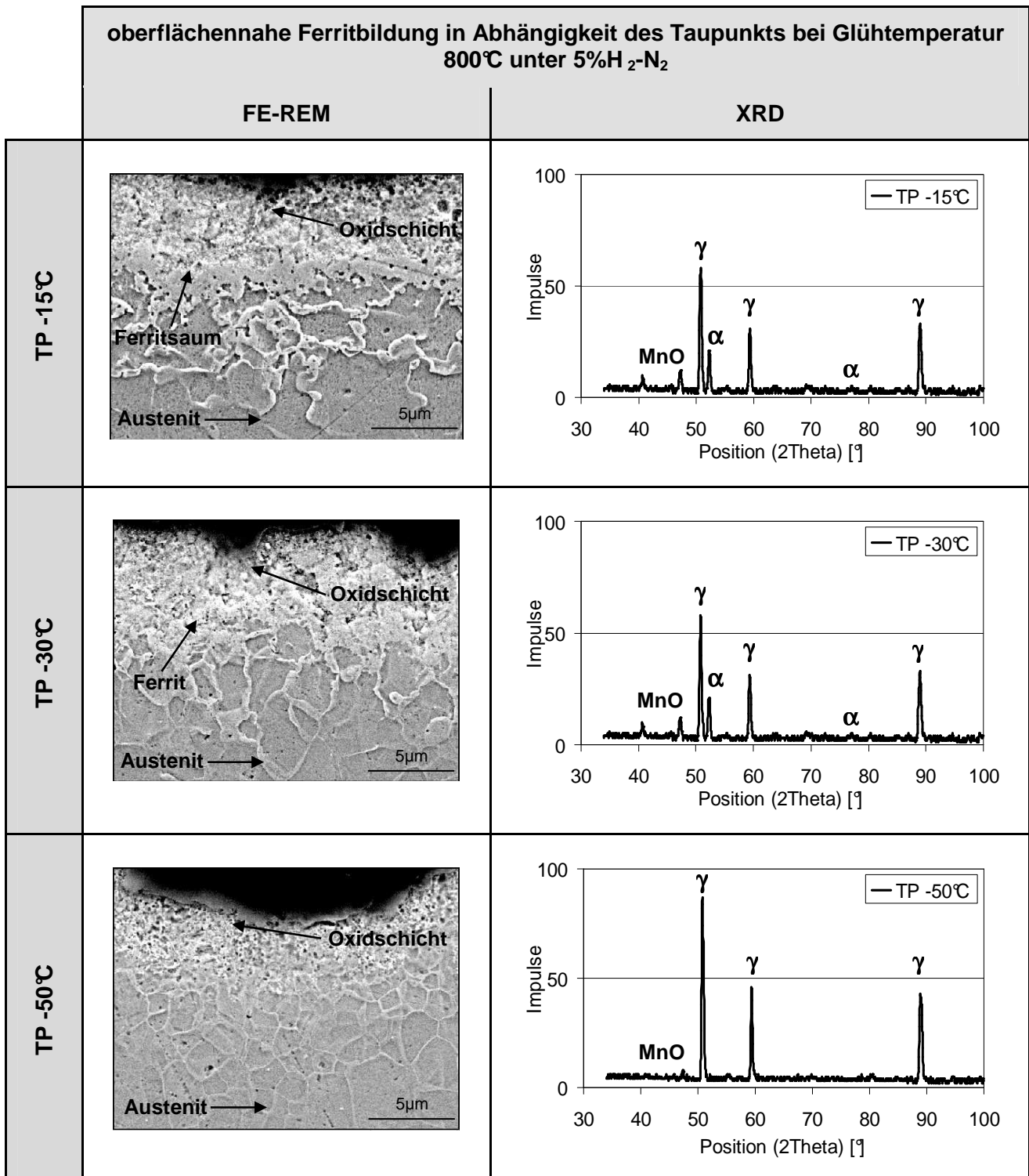


Abbildung 5.9: Ergebnis der Charakterisierung des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface). Ferritbildung in Abhängigkeit des Taupunkts nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ anhand FE-REM-Aufnahmen in 15°-Schrägansicht (SE 10 kV, geätzt Nital 3%) und XRD (Messfleck-Ø 100µm, Eindringtiefe Co-K α -Strahlung ~10µm)

5.2 Schmelzbad-Metall-Reaktion

5.2.1 Einfluss der Aluminiumkonzentration im Zinkbad

Für eine grundlegende Beschreibung der Schmelzbad-Metall-Reaktion kommt dem Legierungsanteil von Aluminium im Zinkbad besondere Bedeutung zu (siehe **Kapitel 2.3.3**). Daher wurden in einem ersten Schritt Benetzungskraft- und Kontaktwinkelmessungen (**Abbildung 4.4** und **4.5**) an eisengesättigten Zinkbädern unter Variation des Aluminiumanteils durchgeführt. Die chemische Analyse der Zinkbäder zeigte eine gute Übereinstimmung des Ist-Legierungsanteils an Aluminium mit dem Soll-Wert entsprechend Versuchsplan (**Tabelle 5.3**, vergleiche **Abbildung B.1**).

Zinkbad		Simulation Z-/ ZF-Bad					Reduktionspotential Al			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al [gew-%]	Soll	0,05	0,12	0,17	0,22	0,30	0,40	0,60	0,80	1,00
	Ist	0,06	0,12	0,18	0,22	0,29	0,42	0,64	0,84	1,08
Fe [gew-%]	Ist	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,10	0,11

Tabelle 5.3: Ergebnis der Schmelzbadanalyse bzgl. des Legierungsanteils von Aluminium und Eisen der verwendeten Zinkbäder anhand Funkenerosion-OES.

Diese quantitative Erfassung erlaubte die Optimierung der Zinkbadmetallurgie für anschließende Verzinkungsversuche mit dem Schmelztauchsimulator (Simulation Z- und ZF-Bad, **Abbildung 2.14**, Zinkbäder 1 - 5). Weiterhin sollten als Grundlagenuntersuchung Zinkbäder mit erhöhtem Aluminiumanteil getestet werden (Zinkbäder 6 - 9). Besitzt Aluminium aus der Zinkbadlegierung ein effektives Reduktionspotential für MnO, sollte sich ein verstärktes Benetzungsbestreben zeigen (**Gleichung 2.32**, **Abbildung 2.18**). Die Proben wurde stets bei 800°C/ 60s nach Standardglühzyklus (**Abbildung 4.2**) in einer 5%H₂-N₂-Glühgasatmosphäre mit TP -50°C geglüht. Die Badtemp eratur betrug stets 460°C und in der Badkammer herrschte eine N₂-Schutzgasatmosphäre mit TP -30°C.

Abbildung 5.10 stellt die Messergebnisse als Kontaktwinkel und Benetzungskraftanstieg dar (gemessene Benetzungskraftkurven siehe **Anhang B.5**). Der jeweilige Kontaktwinkel wurde entsprechend **Gleichung 4.2** aus der Benetzungskraft nach 30s statischer Messung berechnet. Je geringer der Kontaktwinkel, desto stärker das Benetzungsbestreben durch das Zinkbad. Der Anstieg der Benetzungskraft während der ersten 5s statischer Messung ist ein

Maß für die reaktive Benetzung während anlagetypischer Tauchzeiten. Je stärker der Anstieg, desto ausgeprägter die Reaktionsschichtbildung und die Überzugsaufwachsung.

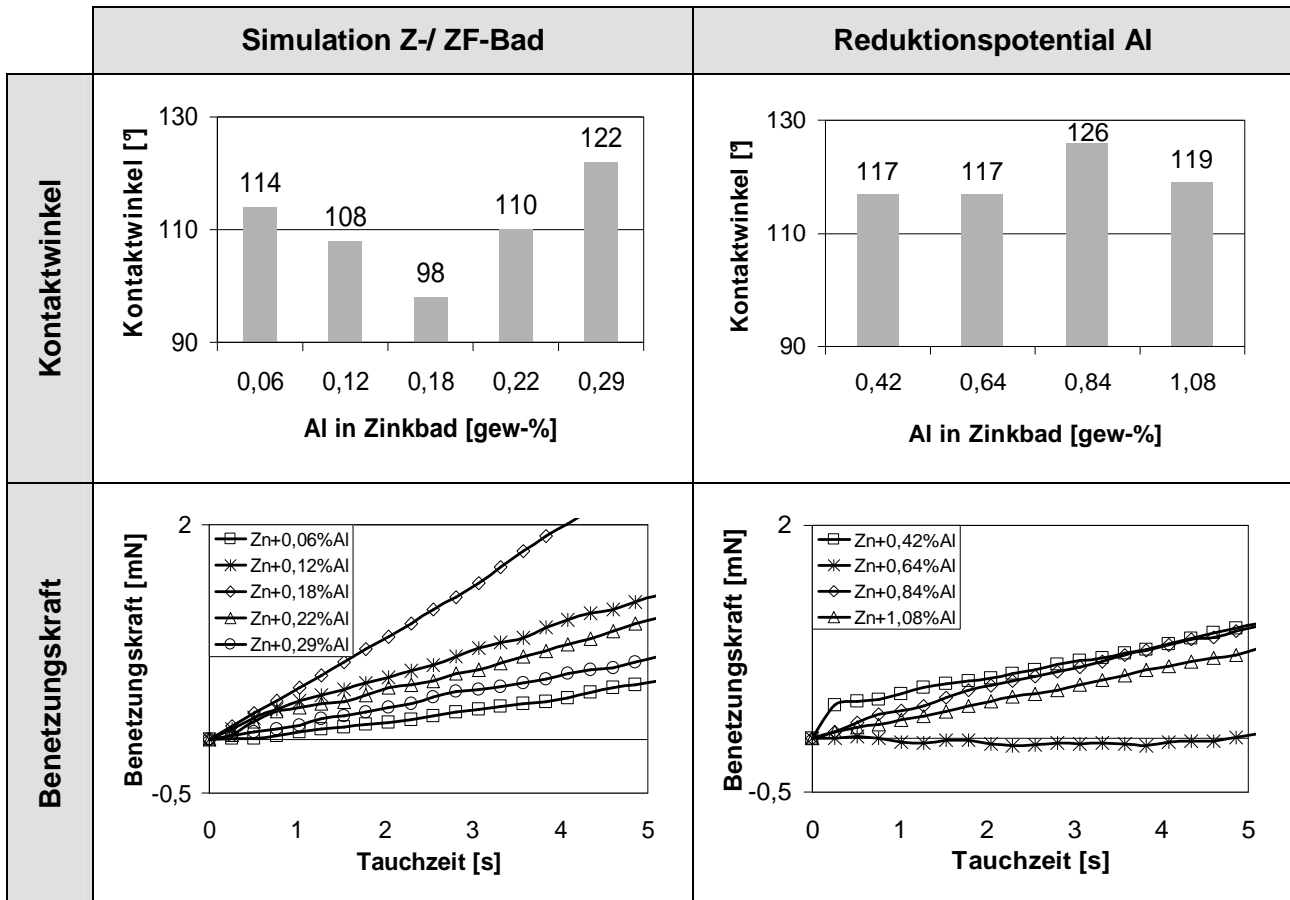


Abbildung 5.10: Ergebnis der Kontaktwinkelberechnung (nach 30s statischer Messphase) und des Benetzungskraftanstiegs (0-5s statische Messphase) bei Variation Aluminiumanteil im Zinkbad anhand Benetzungskraftmessung. Glühparameter: 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter N_2 bei TP -30°C

Aus Kontaktwinkel und Benetzungskraftanstieg resultiert übereinstimmend folgendes Ergebnis: Das stärkste Benetzungsbestreben zeigt ein Zinkbad mit 0,18gew-% Al (Al-armes Z-Bad), gefolgt von 0,12gew-% Al (ZF-Bad) und 0,22gew-% Al (Al-reiches Z-Bad). Zinkbäder mit einer Aluminiumzulegierung $\geq 0,30$ gew-% erzielen ein vergleichbares Benetzungsbestreben. Dieses ist merklich schlechter gegenüber großtechnisch üblichen ZF- oder Z-Bädern (0,12 - 0,30gew-% Al). Ebenfalls ein geringes Benetzungsbestreben zeigt ein Aluminiumanteil $< 0,10$ gew-% im Zinkbad. Auf Basis der vorliegenden Benetzungskraft- und Kontaktwinkelmessung empfiehlt sich für Verzinkungsversuche mit hochmanganlegiertem Stahl eine aluminiumarme Z-Badmetallurgie (Zielbereich: Z-Bad mit 0,17 - 0,20gew-% Al). Die Erhöhung des Aluminiumanteils im Zinkbad bis 1,08gew-% führt nicht zu einer effektiven Steigerung des Reduktionspotentials auf MnO und somit nicht zu einer erhöhten reaktiven Benetzung.

5.2.2 Einfluss der Oxidbelegung auf Benetzung und Haftung

Die externe Oxidbelegung in Abhängigkeit der Glühbedingungen (siehe **Tabelle 5.1**) stellt eine bedeutende Einflussgröße auf die Schmelztauchreaktion dar. Kern der Charakterisierung der Schmelzbad-Metall-Reaktion bildeten daher Verzinkungsversuche bei Variation der Glühbedingungen am Schmelztauchsimulator. Die Gesamtübersicht der Benetzungsergebnisse nach Wärmebehandeln im Standardglühzyklus unter Variation der Glühparameter gibt **Tabelle 5.4** schematisch wieder. **Abbildung 5.11** verdeutlicht die Benetzung in Abhängigkeit der Oxidbelegung anhand aussagekräftiger Ergebnisbeispiele. Die vollständige Fotodokumentation der Verzinkungsproben ist in **Anhang B.6** beigefügt.

Glühatmosfera		Glühtemperatur [°C]				
%-H ₂	Taupunkt [°C]	700	800	900	1000	1100
5	-15	mangelnde Benetzung				
	-30	keine Benetzung				Störungen
	-50				Störungen	Benetzung
50	-15	mangelnde Benetzung				
	-30	keine Benetzung				Störungen
	-50				Benetzung	

Tabelle 5.4: Schematische Ergebnisdarstellung der Benetzung nach 60s Glühen in Abhängigkeit von Glühtemperatur und Taupunkt unter 5%H₂- und 50%H₂-N₂ anhand optischer Bewertung. Zinkbadparameter: Zn-0,17%Al-Bad bei 460°C Badtemperatur unter 5%H₂-N₂ mit TP -50°C

Auf Basis der Ergebnisse aus Benetzungskraft- und Kontaktwinkelmessungen (**Abbildung 5.10**) wurde ein Zn-0,17gew-%Al-Bad (eisengesättigt) mit 460°C unter 5%H₂-N₂-Schutzgasatmosphäre mit TP -50°C verwendet. Als sinnvolle Eingrenzung des Parameterfelds wurde entsprechend Versuchsplan (**Abbildung B.1**) auf Verzinkungsversuche nach Glühen unter 33%H₂-N₂-Glühgasatmosphäre verzichtet. Die Bewertung der Benetzung erfolgte qualitativ durch optische Begutachtung. Die Haftung wurde im Kugelschlagtest geprüft. Für die Charakterisierung des Überzugs samt Reaktionsschicht dienten FE-REM und GDOES.

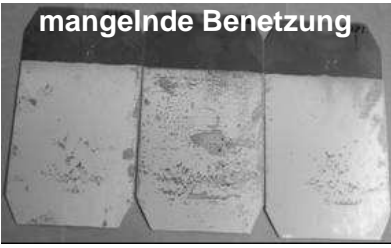
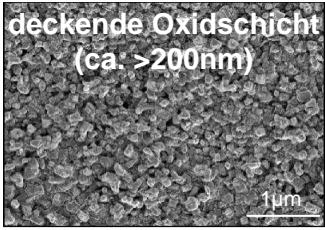

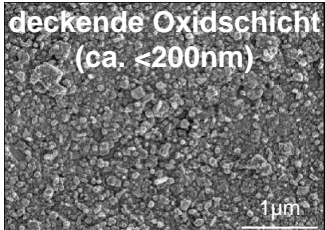
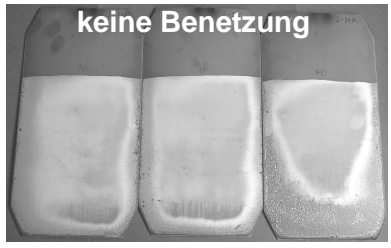
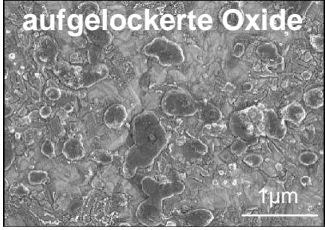
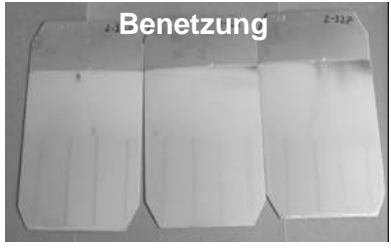
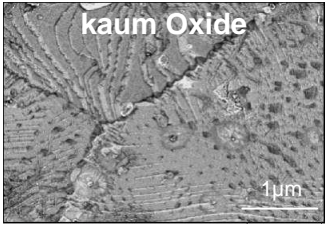
	Benetzung	Oxidbelegung
700°C/ TP-15°C		
900°C/ TP-50°C		
1000°C/ TP-30°C		
1100°C/ TP-50°C		

Abbildung 5.11: Ergebnisbeispiele der Benetzung durch ein Zn-0,17%Al-Bad in Abhängigkeit der Oxidbelegung nach 60s Glühen bei ausgewählten Glühbedingungen unter 5% H_2 - N_2 anhand optischer Bewertung und FE-REM in Draufsicht (SE 1kV Inlense). Oxidschichtdicke aus GDOES-Tiefenprofil abgeschätzt. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C

Eine störungsfreie oder gering gestörte Benetzung der Probe stellte sich reproduzierbar nur bei quasi oxidfreier Oberfläche nach Blankglühen ($\geq 1000^\circ\text{C}$ / TP -50°C) ein. Entgegen der Erwartung zeigte sich bei aufgelockerter Oxidschicht eine genauso schlechte Benetzung als bei einer geschlossener Oxidschicht oder sogar ein vollständiges Ausbleiben jeglicher Zinkanhaftung. Im Fall einer geschlossenen Oxidschicht ausgeprägter Dicke (TP -15°C) wurde diese erstaunlicherweise benetzt, wenn auch mangelhaft. Weder bei störungsfreier Zinkbenetzung auf blankgeglühten Proben noch im Fall mangelhafter Benetzung der Oxidschicht ist Überzugshaftung gegeben (**Abbildung 5.12**).


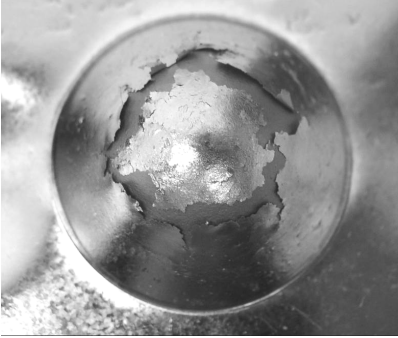
mangelnde Benetzung auf Oxidschicht nach Glühen (700°C/ TP -15°C)	störungsfreie Benetzung nach Blankglühen (1100°C/ TP -50°C)
 <p data-bbox="389 658 587 689">keine Haftung</p>	 <p data-bbox="1007 658 1204 689">keine Haftung</p>

Abbildung 5.12: Ergebnis der Überzughaftung bei mangelnder und störungsfreier Zinkbenetzung durch ein Zn-0,17%Al-Bad bei unterschiedlichen Glühbedingungen unter 5% H_2 - N_2 und 60s Glühdauer anhand Kugelschlagtest. Zinkbadparameter: 460°C Bad temp. unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C

Als Ursache des Haftungsversagens an blankgeglühten Proben (1100°C/ TP -50°C) konnte eine unzureichende Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung identifiziert werden. Darauf deutet das Auftreten von ζ -Phase ($FeZn_{13}$) an der Grenzschicht Stahl/ Überzug hin (**Abbildung 5.13**). Im Fall einer mangelhaft benetzten Oxidschicht (700°C - 900°C/ TP -15°C) zeigte das Al-Tiefenprofil an der Grenzschicht Stahl/ Überzug keinerlei Anreicherung. Jedoch wurden wenige, sehr feine Fe_2Al_5 -Kristalle mittels FE-REM auf der Oxidschicht festgestellt, welche in die Struktur der Oxidschicht eingelagert sind (**Abbildung 5.13**). Die beschriebene Bildung von Fe_2Al_5 -Kristallen auf der Oxidschicht beruht auf der Reaktion von Zinkbad-Aluminium mit metallischem Eisen, welches in geringem Anteil in der MnO-Schicht nachweisbar ist (**Abbildung 5.14**). Bei diesem Restanteil an Eisen in der MnO-Schicht handelt es sich um ein Artefakt der ungeglühten Stahloberfläche, welches im Laufe der selektiven (Mn, Si)-Oxidation während der Glühgas-Metall-Reaktion erhalten blieb.

Damit kann ausgesagt werden, dass eine reproduzierbar gute Zinkbenetzung eine oxidfreie Oberfläche $\geq 1000^\circ C$ / TP -50°C verlangt. Eine geringe, aufgelockerte Oxidbelegung verschlechtert das Benetzungsergebnis bereits drastisch. Folglich verbessert 50% H_2 statt 5% H_2 in der Glühgasatmosphäre das Benetzungsbild unwesentlich zu tieferen Glühtemperaturen hin. Erstaunlicherweise resultiert Benetzung nach Glühen bei 700°C - 900°C mit hohem Oxidationspotential (TP -15°C) trotz einer deckenden Oxidschicht. Dies jedoch mit deutlichen Mängeln (**Tabelle 5.4, Abbildung 5.11**).

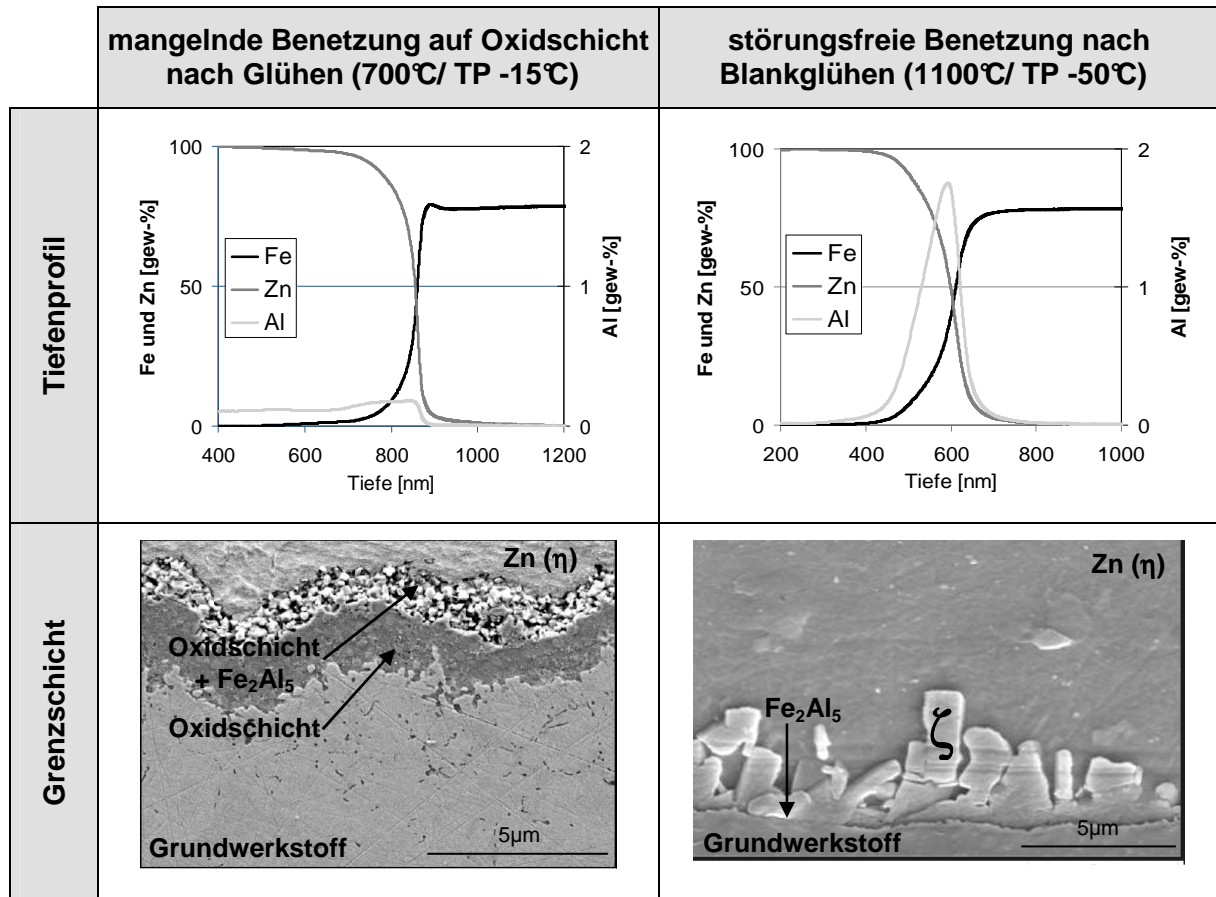


Abbildung 5.13: Ergebnis der Charakterisierung der Reaktionsschichtbildung bei mangelnder und störungsfreier Zinkbenetzung durch ein Zn-0,17%Al-Bad nach 60s Glühen unter 5% H_2 - N_2 bei unterschiedlicher Glüh-temperatur und Taupunkt anhand GDOES-Tiefenprofile und FE-REM-Aufnahmen (SE 5kV, geätzt Nital 0,5%). Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C. Bei GDOES-Tiefenprofile zu beachten: Unterschiedliche Skalierung der X-Achsen aufgrund unterschiedlicher Überzugsdicke und Aluminium [gew-%] auf sekundärer Y-Achse

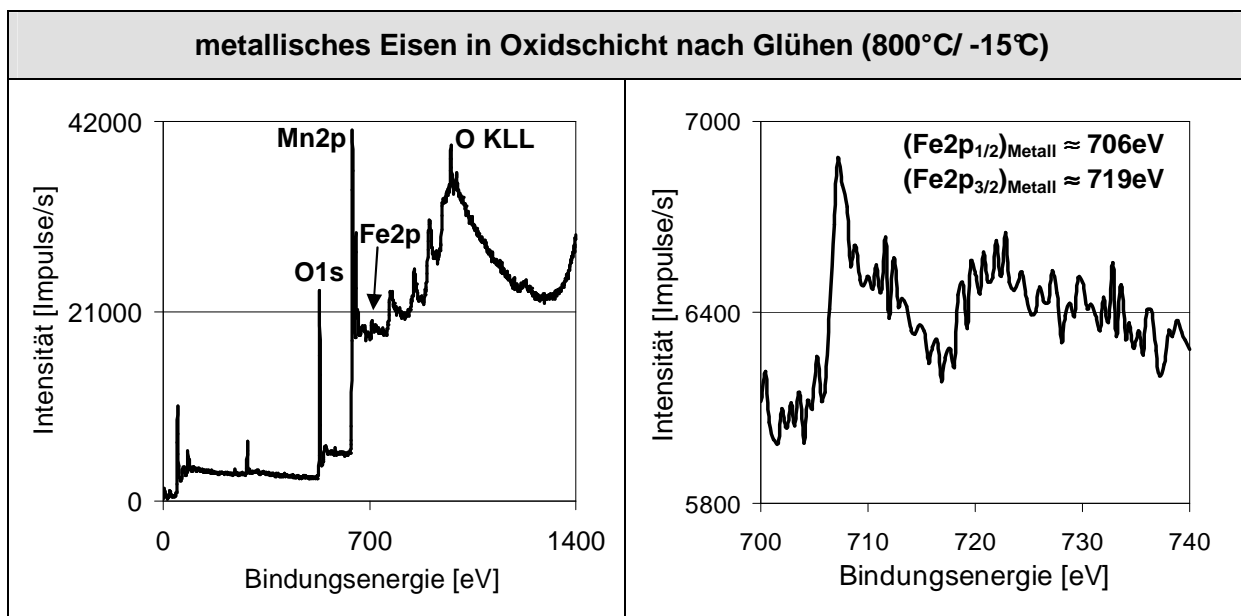


Abbildung 5.14: Ergebnis der chemischen Bindungsanalyse der Probenoberfläche nach Glühen 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 und TP -15°C anhand XPS bei 10nm Sputtertiefe zur Entfernung organischer Verunreinigungen. Links: Gesamtspektrum. Rechts: Detail-Spektrum von Eisen /180/

Dies verdeutlicht, dass neben dem Bedeckungsgrad der Stahloberfläche mit Oxiden weiterhin die Oxidstruktur und deren chemische Zusammensetzung (→ Si extern, **Abbildung 5.6**) für eine Gesamtaussage bzgl. der Verzinkbarkeit herangezogen werden muss. Im Fall der störungsfreien Benetzung durch das verwendete Zn-0,17%Al-Bad nach Blankglühen findet eine Benetzungsreaktion zu Fe_2Al_5 statt. Diese reicht jedoch nicht aus, das Auftreten von spröder ζ -Phase zu unterbinden. Eine Überzugshaftung konnte nicht erzielt werden (**Abbildung 5.12** und **5.13**).

5.2.3 Einfluss Zinkbad- und Bandeintauchtemperatur

Zu einer genaueren Beschreibung des Mechanismus der Schmelztauchreaktion sollte als nächster Schritt untersucht werden, ob und wie Mangan aus der Stahllegierung die Reaktionsschichtbildung beeinflusst. Dies erfolgte über Charakterisierung der Grenzschicht Stahl/ Überzug an verzinkten Proben bei Variation von Zinkbad- (BT) und Bandeintauchtemperatur (BET). Die Zinkbad- und Bandeintauchtemperatur beeinflussen die Auflösung der Stahloberfläche als auch die Nukleationskinetik der Grenzschichtkristalle /64/.

Die Verzinkungsproben wurden im Schmelztauchsimulator stets bei 1100°C/ TP -50°C unter 5% H_2 - N_2 im Standardzyklus (**Abbildung 4.2**) blankgeglüht und verzinkt. Diese Glühparameter unterbinden effektiv die externe Oxidation und somit auch eine Mangan-Glüh-anreicherung (**Abbildung 5.5** und **5.6c**). Folglich liegt die Probenoberfläche idealisiert vor und ermöglicht reproduzierbar eine reaktive Benetzung (**Abbildung 5.11** und **5.13**). Die Badtemperatur wurde mit 440°C, 460°C und 500°C variiert, die Bandeintauchtemperatur lag jeweils 20°C oberhalb und unterhalb der Zinkbadtemperatur. Aufgrund der mangelnden Überzugshaftung infolge unzureichender Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung bei Verwendung eines Zn-0,17%Al-Bads wurden die komplette Versuchsreihe zusätzlich mit einem Zn-0,22%Al-Bad durchgeführt (entsprechend Zinkbad 4, **Abbildung 5.10** und **5.11**). Über dem Zinkbad herrschte stets eine 5% H_2 - N_2 -Schutzgasatmosphäre mit TP -50°C. Die Überzugsbewertung erfolgte durch optische Begutachtung des Benetzungsbilds und Haftungsprüfung im Kugelschlagtest. Die Grenz- bzw. Reaktionsschicht wurde mit (FE-)REM und GDOES charakterisiert. Zur Vervollständigung wurde eine chemische Überzugsanalyse durchgeführt, um Rückschlüsse auf das Lösungs- und Diffusionsverhalten von Elementen aus der Stahllegierung (Fe, Mn) während der Kontaktzeit Stahl-Zinkbad zu erhalten.

Tabelle 5.5 fasst die Untersuchungsergebnisse bzgl. Benetzungsbild und Haftung zusammen. Die Fotodokumentation der Verzinkungsproben und Kugelschlagtests ist in **Anhang B.7** beigefügt.

Al [gew-%]	0,17						0,22					
BT [°C]	440		460		500		440		460		500	
BET [°C]	420	460	440	480	480	520	420	460	440	480	480	520
Benetzung	o	o	o	+	+	+	o	o	o	+	+	+
Haftung	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

-: nicht gegeben o: mit Störungen +: gut

Tabelle 5.5: Benetzung und Haftung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C und Verzinken mit einem Zn-0,17%Al-Bad und Zn-0,22%Al-Bad bei Variation Badtemperatur (BT) und Bändeintauchtemperatur (BET) anhand optischer Begutachtung und Kugelschlagtest

Das Verzinkungsergebnis zeigt, dass störungsfreie Benetzung grundsätzlich erst ab 460°C Zinkbadtemperatur in Kombination mit 480°C Bändeintauchtemperatur aufwärts gewährleistet ist. Dabei ergab das Zn-0,17%Al-Bad gegenüber dem Zn-0,22%Al-Bad ein vergleichbares Verzinkungsbild. Interessanterweise versagt die bei 0,17%Al im Zinkbad Überzugshaftung lediglich bei 460°C Zinkbadtemperatur, nicht bei 420°C und 500°C Zinkbadtemperatur. Mit 0,22%Al im Zinkbad ist Überzugshaftung stets gegeben (**Abbildung 5.15**, vergleiche **Abbildung 5.12**).

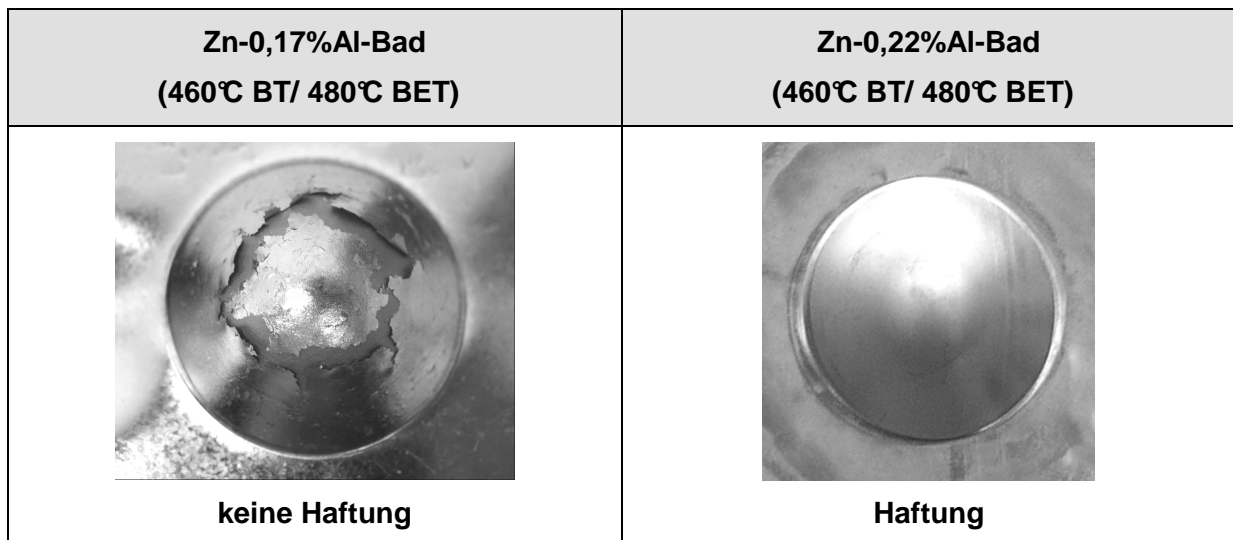


Abbildung 5.15: Ergebnisbeispiele für die Überzugshaftung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C und Verzinken mit einem Zn-0,17%Al-Bad und Zn-0,22%Al-Bad bei Standard-Eintauchparametern (460°C BT/ 480°C BET) unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C anhand Kugelschlagtest.

Die Überzugscharakterisierung mittels REM im senkrechten Anschliff belegt stets einen Zn(η)-Überzug, welcher jedoch mit zunehmender Zinkbad- und Bändeintauchtemperatur

verstärkt von spröder ζ -Phase ($ZnFe_{13}$) durchsetzt ist, was **Abbildung 5.16** beispielhaft an ausgewählten REM-Abbildungen darstellt. Dabei können ζ -Kristalle auch abgelöst im Überzug vorliegen (z.B. **Abbildung 5.16f**) und/ oder bei geringer Dicke des Überzugs diesen bis zur Oberfläche durchdringen (z.B. **Abbildung 5.16e**). Für die vollständige Ergebnisdarstellung siehe **Anhang B.7**.

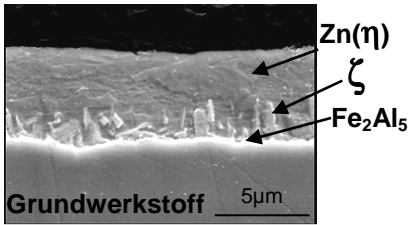
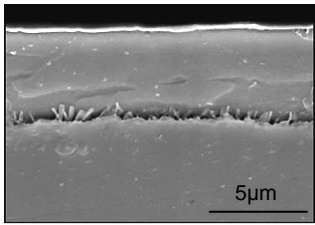
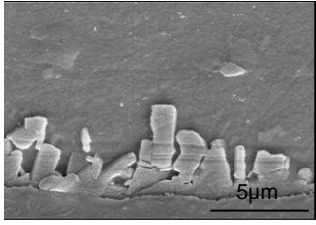
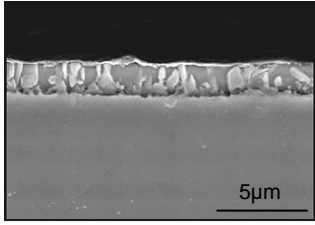
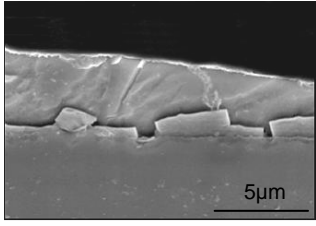
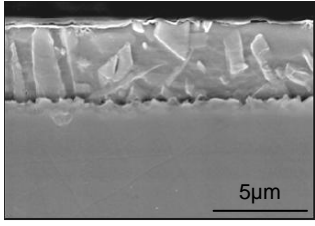
		Z(η)-Überzug mit ζ -Phase	
BT	BET	Zn-0,17%Al-Bad	Zn-0,22%Al-Bad
440°C	460°C	a 	d 
460°C	480°C	b 	e 
500°C	520°C	c 	f 

Abbildung 5.16: Ergebnisbeispiele für die Charakterisierung der Reaktionsschichtbildung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C und Verzinken bei Variation %-Al im Zinkbad und ausgewählten Zinkbad- (BT) und Badeintauchtemperaturen (BET) unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C anhand REM-Aufnahmen in Queransicht. *Zu beachten: Streuung der Überzugsdicke.*

Im GDOES-Tiefenprofil ist an der Grenzschicht Stahl/ Überzug mit steigender Zinkbad- und Badeintauchtemperatur eine zunehmende Al-Anreicherung erkennbar (**Abbildung 5.17**). Diese findet bei 0,22%Al im Zinkbad ausgeprägter statt und deutet trotz der oben beschriebenen ζ -Phasenbildung auf eine zunehmende Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung hin.

Abbildung 5.18 vergleicht die Grenz-/ Reaktionsschichten bei Standard-Eintauchparametern (460°C BT/ 480°C BET) zwischen 0,17%Al und 0,22%Al im Zinkbad in Draufsicht anhand FE-REM-Aufnahmen. Dazu wurde der Zinküberzug mit rauchender Salpetersäure abgelöst.

Es liegt jeweils eine Fe_2Al_5 -Schicht unterhalb einer mehr oder weniger dichten ζ -Schicht vor. Dabei unterschieden sich die Fe_2Al_5 -Kristalle kaum. Die ζ -Kristalle besitzen hingegen bei 0,17%Al im Zinkbad eine ausgeprägtere mittlere Größe und Geschlossenheit.

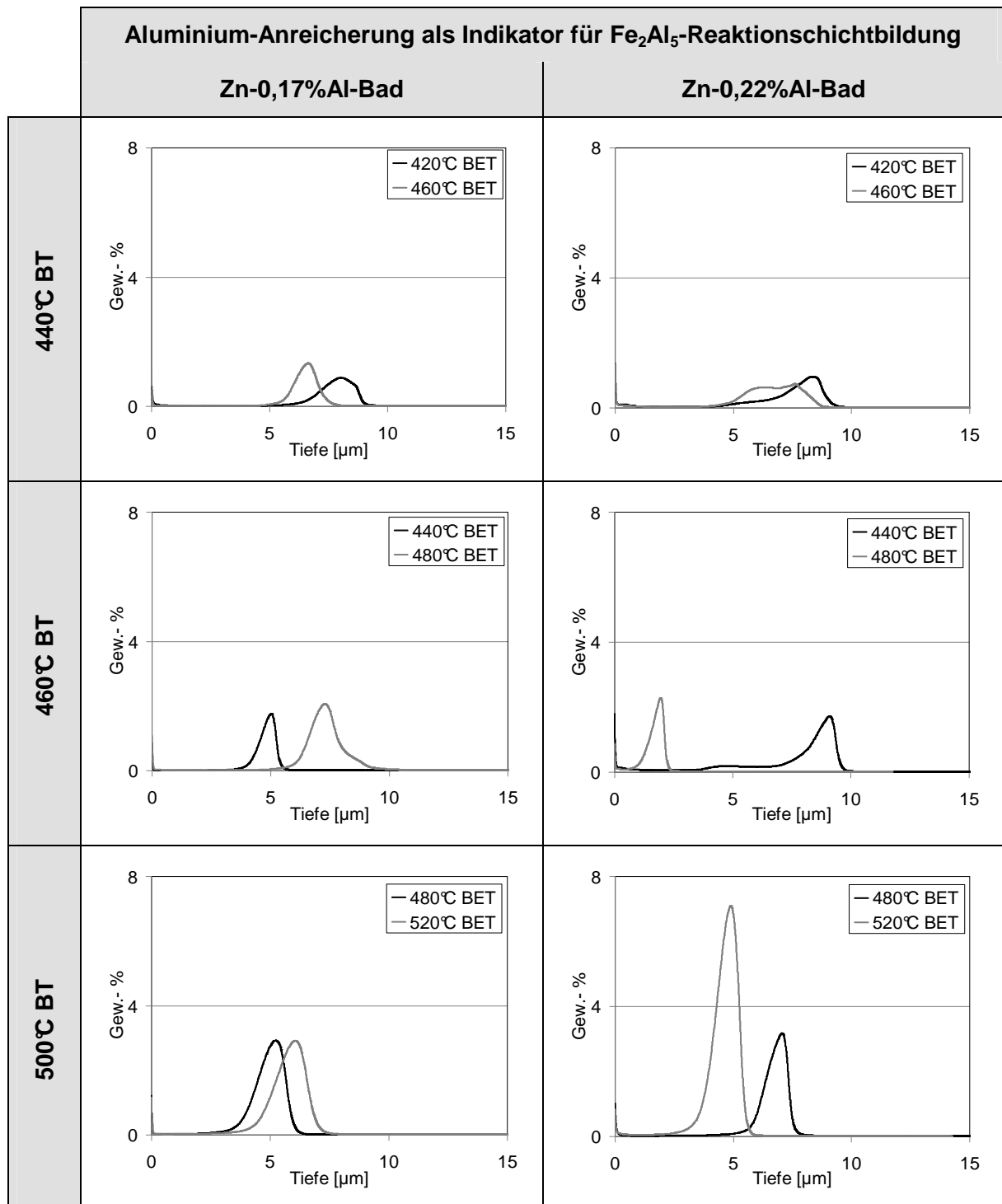


Abbildung 5.17: Ergebnis der Charakterisierung der Reaktionsschichtbildung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C und Verzinken bei Variation %Al im Zinkbad, Zinkbad- (BT) und Bandoeintauchtemperatur (BET) unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C anhand GDOES-Tiefenprofile für Aluminium. Zu beachten: Streuung der Tiefe der Aluminiumanreicherung aufgrund Streuung Überzugsdicke.

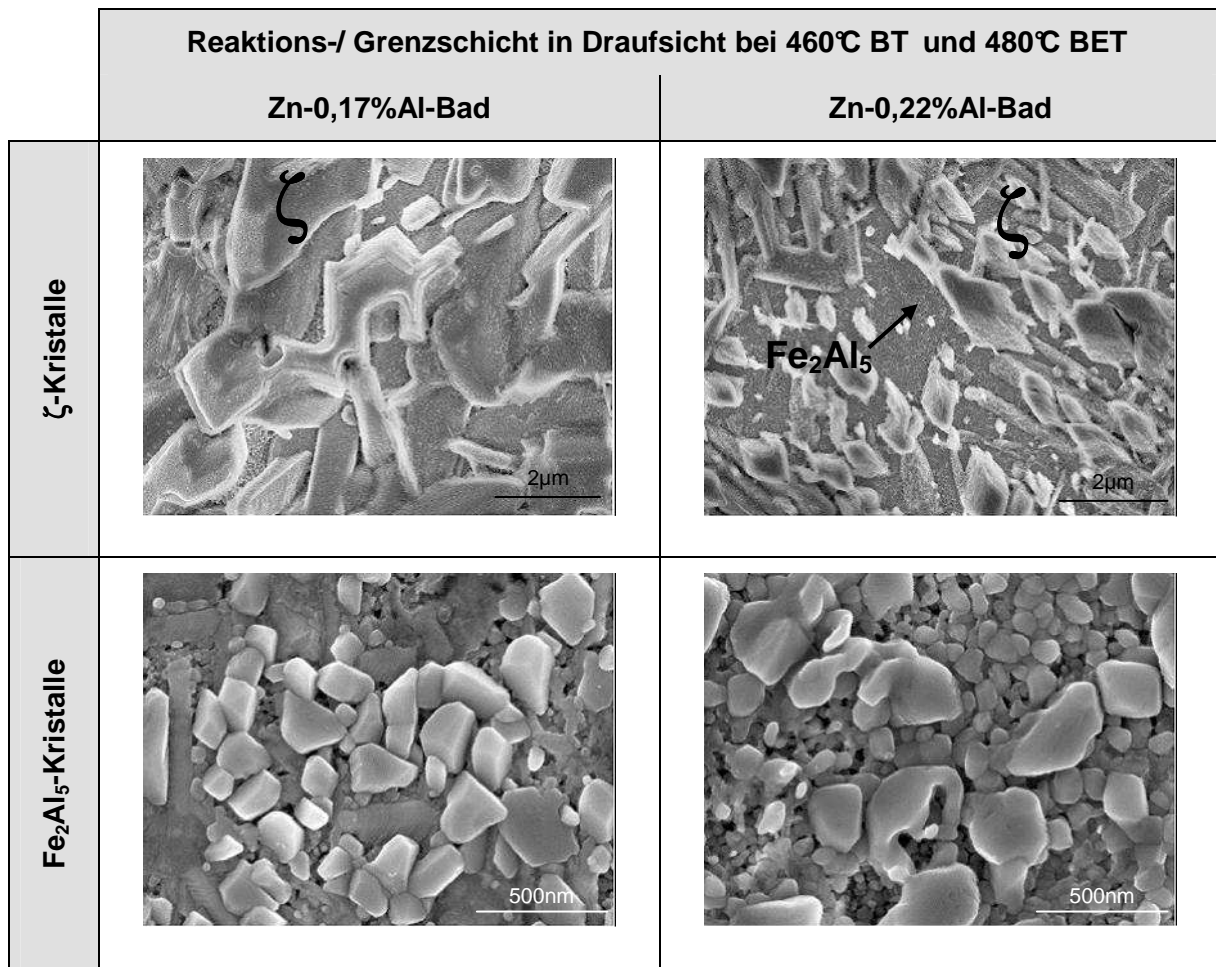


Abbildung 5.18: Ergebnis der Charakterisierung der Reaktionsschichtbildung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei TP -50°C und Verzinken bei Variation %-Al im Zinkbad und Standard-Eintauchparametern (460°C BT/ 480°C BET) unter 5%H₂-N₂ bei TP -50°C anhand FE-REM-Aufnahmen in Draufsicht nach Überzugsablösung (SE 5kV Inlense)

Die chemische Überzugsanalyse liefert als Ergebnis eine zunehmende Menge an aus der Stahllegierung gelösten Eisens und Mangans mit steigender Zinkbad- und Badeintauchtemperatur (**Abbildung 5.19**). Aufgrund des geringeren Aufkommens von ζ-Phase bei Verzinken mit der Zn-0,22%Al-Bad liegen hierbei tendenziell höhere Gewichtsanteile sowohl von Eisen als auch von Mangan gelöst im Überzug vor.

Als Gesamtbild zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Bad- und Badeintauchtemperatur auf die Reaktions- und Grenzschichtbildung, aus welcher sich die makroskopischen Überzugseigenschaften ableiten lassen. Die Reaktions- und Grenzschichtbildung ist gekennzeichnet von einer konkurrierenden Nukleation von Fe₂Al₅ und ζ-Phase (FeZn₁₃), welche beide mit steigender Zinkbad- und Badeintauchtemperatur an Intensität zunehmen. Falls eine ausreichende Fe₂Al₅-Schichtbildung erfolgt, ist die Haftvermittlung effektiv. Die Erhöhung des Aluminiumanteils im Zinkbad oder der Zinkbadtemperatur von 460°C auf 500°C wirken hierbei unterstützend. Die Überzugshaftung nach Beschichten bei 440°C

Zinkbadtemperatur lässt in diesem Fall einen zusätzlichen Verzahnungsbeitrag durch die ζ -Phasenbildung vermuten (**Abbildung 5.16**). Lediglich bei 460°C Zinkbadtemperatur und 0,17%Al im Zinkbad ist die Fe_2Al_5 -Nukleation in soweit gehemmt, dass keine ausreichende Haftvermittlung gegeben ist (**Tabelle 5.5**).

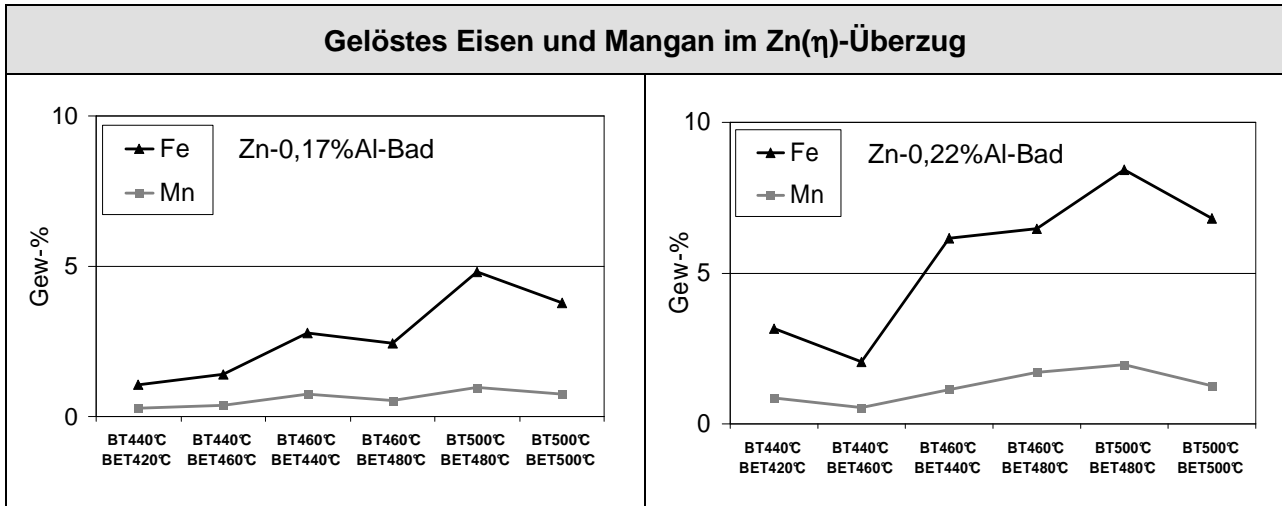


Abbildung 5.19: Ergebnis der chemischen Überzugscharakterisierung für Eisen und Mangan nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C und Verzinken bei Variation %-Al in Zinkbad, Zinkbad- (BT) und Bandeintauchtemperatur (BET) unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C anhand ICP-OES am abgelösten Zn(η)-Überzug.

Somit konnte neben dem Erkenntnisgewinn bzgl. der Schmelztauchreaktion auch eine Parameteranpassung für die reproduzierbare Gewährleistung der Überzugshaftung ermittelt werden (vergleiche **Abbildung 5.12** mit **5.15**).

5.3 Modifizierte Schmelzbad-Metall-Reaktion

5.3.1 Galvannealing-Verhalten

Das Benetzungsbestreben bei Variation des Aluminiumanteils im Zinkbad (**Kapitel 5.2.1**) und die Benetzung und Haftung eines Z-Überzugs in Abhängigkeit der Glühbedingungen (**Kapitel 5.2.2**) wurden untersucht. Zur sinnvollen Ergänzung sollte das Galvannealing-Verhalten ebenfalls beschrieben werden. Galvannealing (*GALV*anizing + *ANNEALING*) bedeutet ein bewusstes Durchlegieren des Überzugs mit Fe-Zn-Phasen durch ein der Zinkbeschichtung in-line nachgeschaltetes Diffusionsglühen. Zur Förderung der Eisendiffusion in den Überzug (ZF-Überzug) besitzen ein hierzu verwendetes Zinkbad (ZF-Bad) eine Aluminiumkonzentration $<0,15\text{gew-\%}$ (siehe **Kapitel 2.3.3, Abbildung 2.14**).

Es wurde ein ZF-Bad (Zn-0,14gew-%Al, eisengesättigt) mit 460°C unter $5\% \text{H}_2\text{-N}_2$ -Schutzgasatmosphäre mit TP -50°C verwendet. Die Untersuchung des Galvannealing-Verhaltens erfolgte an blankgeglühten Proben (Standardglühzyklus mit $1100^\circ\text{C}/60\text{s}$ unter $5\% \text{H}_2\text{-N}_2$ bei TP -50°C). Diese Idealisierung sichert eine reproduzierbar gute und reaktive Benetzung und vermeidet die Mangan-Oberflächenanreicherung (**Abbildung 5.6c** und **5.11**). Unmittelbar nach dem Herausführen der Probe aus dem Zinkbad erfolgte das Diffusionsglühen bei $550^\circ\text{C}/15\text{s}$ unter $5\% \text{H}_2\text{-N}_2$ bei TP -50°C . Das Galvannealing-Verhalten wurde durch optische Begutachtung des Benetzungsbilds, Prüfung der Überzugshaftung im Kugelschlagtest und anhand von GDOES-Tiefenprofilen und FE-REM-Aufnahmen charakterisiert. Hierbei fand stets ein Vergleich zwischen verzinkt und galvannealed statt (**Abbildung 5.20**).

Aus Verzinken mit dem Zn-0,14%Al-Bad resultiert eine gute Benetzung, aber keine Überzugshaftung. Das GDOES-Tiefenprofil zeigt nur eine geringe Al-Anreicherung im Grenzschichtbereich. Damit übereinstimmend wird am Schrägschliff des Überzugs stahlseitig kein Fe_2Al_5 , sondern ζ - und δ -Phase nachgewiesen (vergleiche **Abbildung 5.13**). Nach Galvannealing ist hingegen die Haftung des Überzugs gegeben. An dem matt-grauen Erscheinungsbild ist bereits optisch erkennbar, dass der Überzug durchlegiert ist. Das GDOES-Tiefenprofil bestätigt, dass die Eisendiffusion den Überzug vollständig durchdrungen hat und ebenso Mangan erkennbar in den Überzug eindiffundiert ist. Die ursprünglich an der Grenzfläche Stahl/ Überzug lokalisierte Al-Anreicherung liegt nun im Überzug gelöst vor. Dementsprechend zeigt die FE-REM-Abbildung des Galvannealed-Überzugs einen δ -/ $\delta+\zeta$ -/ ζ -Schichtverbund. Rest-Zn(η)-Phasenanteile wurden präparationsbedingt ausgelöst, was den Überzug verfälschend porös erscheinen lässt.

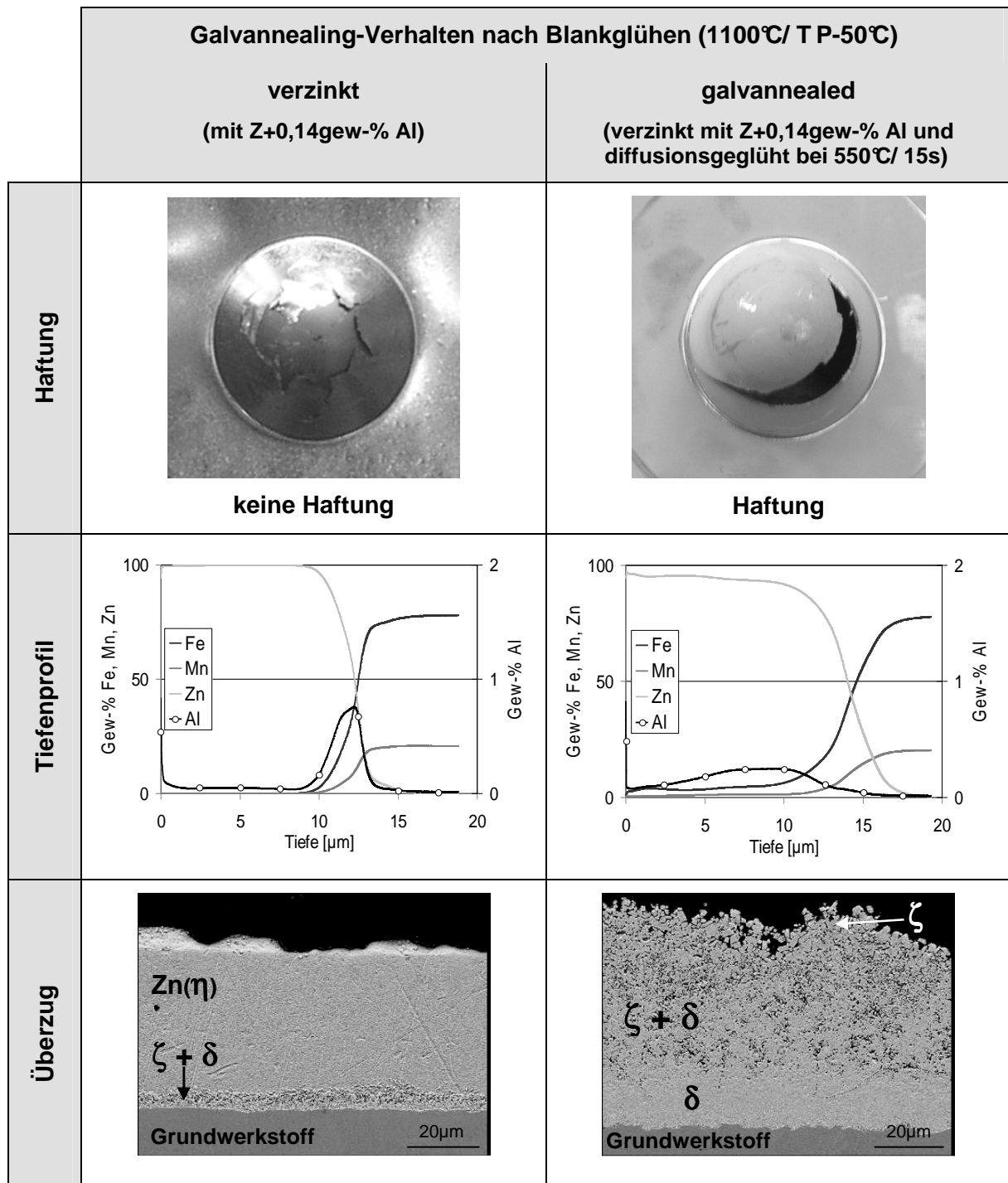


Abbildung 5.20: Ergebnis der Überzugscharakterisierung zur Beschreibung des Galvannealing-Verhaltens nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C als Vergleich zwischen Verzinken (Zn+0,14%Al) und Galvannealing (Zn+0,14%Al + Diffusionsglühen 550°C/ 15s) anhand Kugelschlagtest, GDOES-Tiefenprofile und FE-REM-Aufnahmen in 15°-Schrägansicht (SE 5kV, geätzt Nital 0,5%). Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C . *Zu beachten: Bei GDOES-Tiefenprofile Aluminium [gew-%] auf sekundärer Y-Achse*

Abbildung 5.21 zeigt die Detailansicht der Grenzschicht Stahl/ Überzug. Hierbei konnte an der verzinkten Probe ebenfalls keinerlei Fe_2Al_5 nachweisen werden. Jedoch bestätigen Ätzgrübchen in den ζ -Kristallen als auch die minimal stärkere Anätzung am direkten Übergang Stahl/ δ -Phase das angereicherte Vorhandensein von Aluminium. Die

Grenzschichtcharakterisierung der Galvannealing-Probe ergab auffallend ein Vorliegen abgelöster Stahlpartikel im Überzug infolge des Diffusionsglühens. Trotzdem ist der Überzug innig mit der Stahloberfläche verzahnt. Dies erklärt den Haftungsgewinn durch Galvannealing im Gegensatz zur verzinkten Probe.

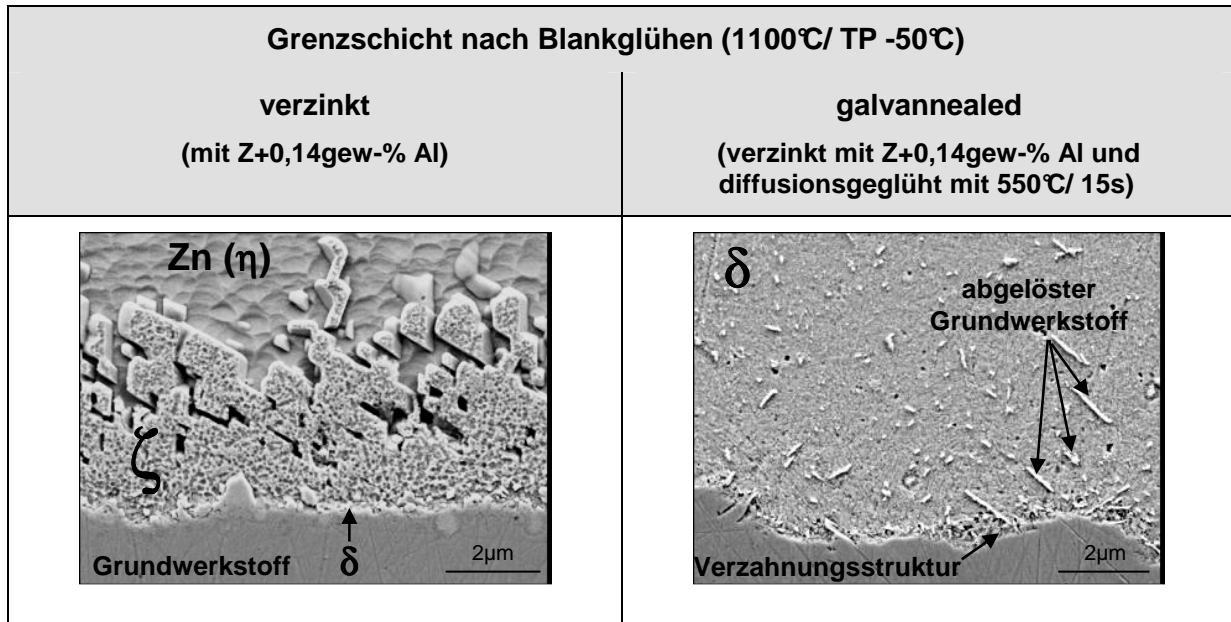


Abbildung 5.21: Ergebnis der Grenzschichtcharakterisierung zur Beschreibung des Galvannealing-Verhaltens nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C als Vergleich zwischen Verzinken (Zn+0,14%Al) und Galvannealing (Zn+0,14%Al + Diffusionsglühen 550°C/ 15s) anhand FE-REM-Aufnahmen in 15°-Schrägansicht (SE 5kV, geätzt Nital 0,5%). Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C .

Somit zeigt hochmanganlegierter XIP[®]1000 ein abweichendes Galvannealing-Verhalten gegenüber unlegiertem IF-Stahl (vergleiche **Abbildung 2.14**). Der beschriebene erhöhte ζ -Phasenanteil gegenüber δ als auch das Fehlen von Γ -Phase legen ein schwächeres Diffusionsbestreben des Grundwerkstoffs in den Überzug nahe. Dazu passt die auffällige Ablösung der Stahloberfläche durch den noch schmelzflüssigen Überzug während des Diffusionsglühens (**Abbildung 5.20** und **5.21**). Diese gehemmte Fe-Zn-Phasenbildung bei Applizierung eines ZF-Überzugs (Zn-<0,15%Al-Bad + Diffusionsglühen) steht im Gegensatz zu der beobachteten verstärkten Fe-Zn-Phasenbildung bei der Beschichtung mit einem Z-Überzug (Zn->0,15%Al-Bad) entsprechend **Abbildung 5.16** und **5.18**.

5.3.2 Induzierte Phasenbildung durch Variation der Zinkbadmetallurgie

Als Grundlagenuntersuchung wurde erprobt, ob durch Zulegieren weiterer Elemente neben Aluminium in das Zinkbad, eine Phasenbildung während des Schmelztauchens induziert werden kann, welche die Schmelzbad-Metall-Reaktion fördert und so das Benetzungsbestreben verbessert. Die Festlegung der Zinkbadmetallurgie erfolgte auf Basis bereits vorliegender Ergebnisse (**Kapitel 5.2.1**) sowie verfügbarer Phasendiagramm und Literatur (**Kapitel 2.3.3, 2.3.4, Anhang A**). Als Bewertungsmaßstab wurden die Zinkbäder 2 (Zn-0,12%Al) und 3 (Zn-0,18%Al) (**Tabelle 5.3**) aus der Untersuchung zur Variation des Aluminiumanteil in der Zinkbadlegierung als Referenzen herangezogen. Diese erreichten innerhalb der dortigen Vergleichgruppe das höchste Benetzungsbestreben (**Abbildung 5.10**).

Auf Basis Zn-0,17%Al wurden jeweils Magnesium und Silizium zulegiert, um das Reduktionspotential der Zinkschmelze auf MnO zu erhöhen (→ hohe Sauerstoffaffinität Mg und Si, **Abbildung 2.2**) sowie Mangan, mit dem Ziel die δ -Phasenbildung zu verstärken (→ Veränderung Phasengleichgewichte durch Absenkung der peritektische Temperatur für den $\delta \rightarrow \zeta$ -Zerfall **Gleichung 2.31, Abbildung 2.15**). Die metallurgischen Zusammensetzungen der erprobten Zinkbäder sind in **Tabelle 5.6** angegeben.

Zinkbad	Al [gew-%]	Mg [gew-%]	Si [gew-%]	Mn [gew-%]	Fe [gew-%]	angestrebtes Ziel
Zn-Al-Mg	0,17	0,97	—	—	0,006	verstärkte Reduktion MnO
Zn-Al-Si	0,16	—	0,003	—	0,001	verstärkte Reduktion MnO
Zn-Al-Mn1	0,16	—	—	0,8	0,02	verstärkt δ -Phase (Zn(η)) im Gleichgewicht mit ζ)
Zn-Al-Mn2	0,18	—	—	2,6	0,13	verstärkt δ -Phase (Zn(η)) im Gleichgewicht mit δ)

Tabelle 5.6: Ergebnis der Schmelzbadanalyse der erprobten Zinkbäder anhand Funkenerosion-OES

Die Untersuchung erfolgte am Benetzungskraftsimulator mit Glühen im Standardglühzyklus bei 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂-Glühgasatmosphäre bei Taupunkt -50°C. Die Badtemperatur betrug stets 460°C und in der Badkammer herrschte eine N₂-Schutzgasatmosphäre mit TP -30°C.

Hierbei ist die quantitative Differenzierbarkeit von Kontaktwinkel und Benetzungskraft vorteilhaft hinsichtlich der Ergebnisbewertung. Weiterhin ist das benötigte Zinkbadvolumen gering, was das Untersuchungsvorhaben erleichtert. Die begrenzte Probengröße schränkt die Möglichkeiten zur Überzugcharakterisierung ein, gestattet aber eine metallographische Untersuchung der Grenz-/ Reaktionsschicht Stahl/ Überzug. Als Hilfe für die Phasenidentifizierung erfolgte ergänzend dazu eine XRD-Analyse.

Aufgrund der langen Gesamtauchzeit im Zinkbad bei der Benetzungskraftmessung von ~40s (**Abbildung 4.5**) konnte davon ausgegangen werden, dass der resultierende Überzug verstärkt von Fe-Zn-Phasen (δ , ζ , Γ , **Tabelle 2.3**) geprägt ist. Dies wird durch die nicht vorhandene Probenkühlung am Benetzungskraftsimulator noch zusätzlich unterstützt (\rightarrow diffusionsbedingtes Nachlegieren). Zur Minimierung dieses Störeffekts wurden die Proben zur Überzugscharakterisierung gesondert von der Benetzungskraftmessung am Benetzungskraftsimulator verzinkt. Anlagenbedingt ergab sich dadurch eine Tauchzeit von ~10s. Ein etwaiges Nachlegieren aufgrund nicht vorhandener Probenkühlung konnte nicht kompensiert werden.

Die erprobten Zn-Al-X-Bäder zeigten ein höheres oder vergleichbares Benetzungsbestreben im Vergleich zu den beiden Referenzen. Weiterhin deutet der Anstieg der Benetzungskraft (insbesondere der beiden manganlegierten Zinkbäder) auf eine vergleichsweise oder intensivere Phasenbildung hin (**Abbildung 5.22**, vergleiche auch **Abbildung 5.10**).

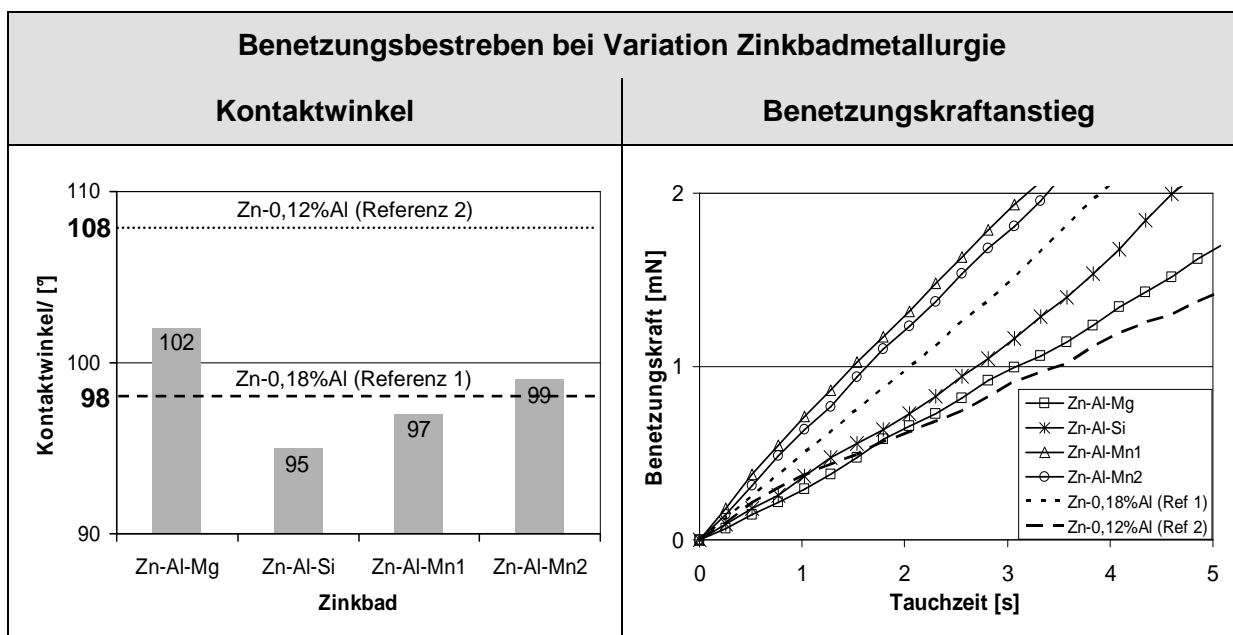


Abbildung 5.22: Ergebnis der Kontaktwinkelberechnung (nach 30s statischer Messphase) und des Benetzungskraftanstiegs (0-5s statische Messphase) bei Variation Zinkbadmetallurgie anhand Benetzungskraftmessung. Glühparameter: 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter N_2 bei TP -30°C

Die kombinierte Überzugscharakterisierung mittels Lichtmikroskop (LM) und XRD stellte eine in Abhängigkeit von der Zinkbadmetallurgie teils stark unterschiedliche Phasenbildung sowie -verteilung an der Grenzschicht Stahl/ Überzug bis hin zur Durchlegierung des Überzugs fest (Abbildung 5.23).

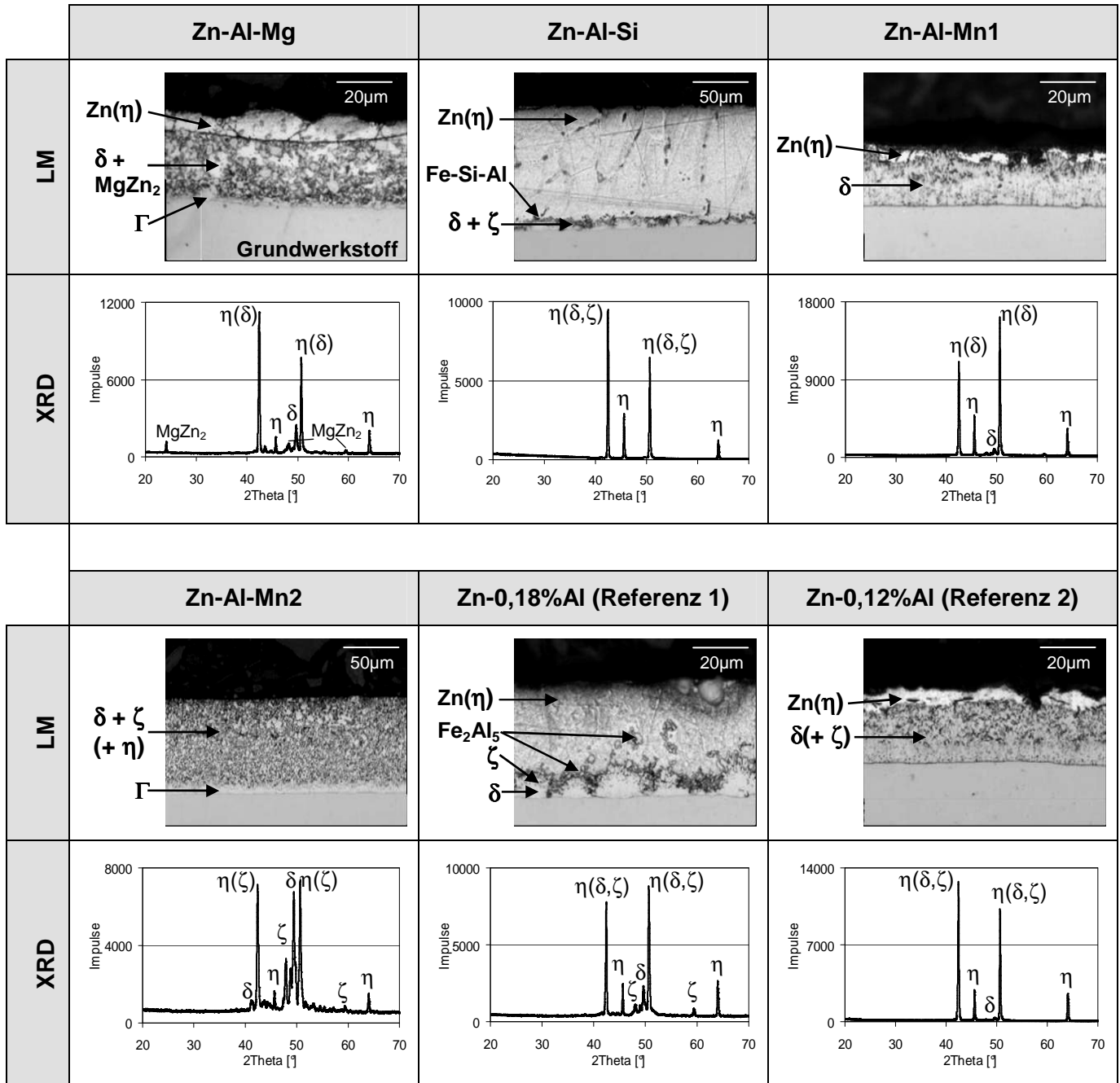


Abbildung 5.23: Ergebnis der Überzugscharakterisierung bei Variation der Zinkbadmetallurgie anhand LM und XRD. Glühparameter 800°C/ 60s unter 5 %H₂-N₂ bei TP -50°C. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter N₂ bei TP -30°C. Zu beachten: Verfahrensbedingt verstärkt Fe-Zn-Phasen (δ , ζ , Γ) aufgrund ~10s Tauchzeit im Zinkbad und nicht vorhandener Probenkühlung. Weiterhin abweichender Maßstab bei LM-Abbildung von Zn-Al-Si und Zn-Al-Mn2.

Bzgl. der qualitativen Phasenanalyse mittels XRD muss beachtet werden, dass bei hoher Überzugsdicke oder geringer Reaktionsschichtdicke einzelne Phasen nicht erfasst werden können (z.B. Fe_2Al_5 , Γ). Weiterhin werden bestimmte Phasen nicht eindeutig nachgewiesen, falls sich Reflexe mehrere Phasen im XRD-Spektrum überlagern. Dies gilt insbesondere für die δ - und ζ -Phasen und den Zink(η)-Mischkristall /181/182/183/184/.

Die Wirkung der jeweiligen Legierungszusätze lässt sich wie folgt beschreiben:

Mangan: Mangananteile im Zinkbad fördern die δ - und ζ -Phasebildung merklich. So ist der resultierende Überzug von Zn-Al-Mn1 (0,8gew-% Mn) vergleichbar Referenz 2 (Z+0,12gew-% Al). Bei Zinkbad Zn-Al-Mn2 (2,6gew-% Mn) legierte der Überzug sogar vollständig durch und stahlseitig formiert sich eine dünne Γ -Grenzschicht. Insgesamt dominiert die δ -Phase (**Gleichung 2.30, Abbildung 2.15**). Diese forcierte reaktive Benetzung unter Fe(Mn)-Phasenbildung korreliert mit dem raschen Anstieg der Benetzungskraft und dem zur Referenz 1 vergleichbaren Benetzungsbestreben.

Magnesium: Die Schmelzbad-Metall-Reaktion erfolgte unter zusätzlicher Bildung von MgZn_2 . Es bildete sich eine breite (δ + MgZn_2)-Legierungsschicht mit aufliegendem Zn(η)-Mischkristall und einer stahlseitigen Γ -Grenzschicht. Trotzdem zeigte das Benetzungsbestreben der Zn-Al-Mg-Schmelze einen gegenüber Referenzschmelze 1 großen Kontaktwinkel und der Anstieg der Benetzungskraft ist geringer. Dies lässt vermuten, dass die δ - und Γ -Bildung im Wesentlichen verzögert während der Abkühlphase aufgrund der Nachdiffusion von Eisen und Mangan aus dem Grundwerkstoff stattfand. Die Grenze zwischen (δ + MgZn_2) und Zn(η) stellt die Diffusionsfront dar.

Silizium: Es bildete sich ein Fe-Al-Si-Grenzschicht, welche im weiteren Versuchsverlauf durch δ - und ζ -Kristallisation von der Stahloberfläche teilweise abgelöst wurde. Der im Vergleich zu Referenz 1 geringere δ - und ζ -Phasenanteil auf der Stahloberfläche, lässt auf eine schnellere und effektivere Bildung einer diffusionshemmenden Grenzschicht auf Basis Fe-Al-Si gegenüber Fe_2Al_5 schließen. Der aufliegende Überzug besteht aus Zn(η)-Mischkristall. Im Vergleich der Kontaktwinkel erzielt das Zn-Al-Si-Bad das höchste Benetzungsbestreben. Dieses Ergebnis ist umso bemerkenswerter, berücksichtigt man den geringen Legierungsanteil von 0,003gew-% der verwendeten Zn-Al-Si-Schmelze. Die Benetzungskraft steigt zu Beginn der Messung lediglich mäßig an, gewinnt aber mit der Tauchzeit an Steigung.

Dabei ist zu beachten, dass die Fe-Al-Si-Phase röntgendiffraktometrisch nicht erfasst wurde. Das angereicherte Vorhandensein von Silizium in abgelösten Grenzschichtfragmenten belegt stattdessen eine zusätzliche EDX-Analyse (**Abbildung 5.24**).

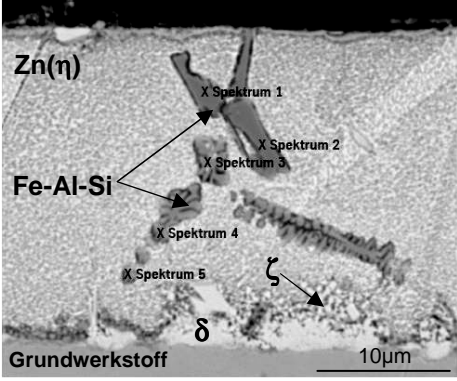
Silizium in abgelösten Fe-Al-Grenzschichtkristallen (→ Fe-Al-Si-Phase)					
Übersicht	EDX				
	Spektrum	Al [gew-%]	Si [gew-%]	Fe [gew-%]	Zn [gew-%]
	1	13,9	20,7	63,1	2,3
	2	14,1	20,7	64,0	1,2
	3	2,4	23,7	58,9	15,0
	4	2,9	20,5	57,4	19,2
	5	3,2	18,2	49,7	28,9

Abbildung 5.24: Ergebnis der chemischen Analyse von abgelösten Grenzschichtfragmente im Überzug nach Verzinken mit einem Zn-0,18%Al-0,003Si-Bad anhand EDX. Glühparameter 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei TP -50°C. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter N₂ bei TP -30°C. *Zu beachten: Verfahrensbedingt verstärkt Fe-Zn-Phasen (δ, ζ) aufgrund ~10s Tauchzeit im Zinkbad und nicht vorhandener Probenkühlung. Grenzschicht durch δ-, ζ-Kristallisation von Stahloberfläche abgelöst.*

Die Erweiterung der Zink-Aluminium-Badmetallurgie um Legierungsbeigaben von jeweils Magnesium (~1gew-%), Silizium (0,003gew-%) oder Mangan (0,8-2,6gew-%) führt zu einem vergleichbaren oder verbessertem Benetzungsbestreben gegenüber konventionellen Z- (*hier: Zn-0,18gew-%Al*) oder ZF-Schmelzen (*hier: Zn-0,12gew-%Al*). Dies gilt besonders für die erprobten Zn-Al-Si- und Zn-Al-Mn-Bäder (**Abbildung 5.22**). Dies lässt sich u.a. mit der erfolgreichen Intensivierung der Schmelzbad-Metall-Reaktion begründen (MgZn₂, Fe-Al-Si, verstärkt δ, **Abbildung 5.23** und **5.24**). Weiterhin könnte der Zusatz von stark sauerstoffaffinem Magnesium und Silizium die angestrebte, verstärkte MnO-Reduktion durch das Schmelzbad in-situ zur Schmelztauchreaktion bewirkt haben. Indiz dafür ist das gute Benetzungsbestreben anhand ermittelter Kontaktwinkel trotz geringem Benetzungskraftanstieg. Eine verstärkte MnO-Auflösung ins Zinkbad würde dem Benetzungskraftanstieg entgegenwirken trotz intensivierter Schmelztauchreaktion (**Abbildung 5.22**).

5.3.3 Reaktionsschichtbildung auf Oxidschicht

Nach Glühen im Temperaturbereich 700 – 900°C mit hohem Oxidationspotential (TP -15°C) stellt sich bei dem verwendeten hochmanganhaltigem Stahl eine zunehmende Zinkbenetzung ein, welche jedoch deutliche Mängel aufweist und keine Überzugshaftung gewährleistet (**Tabelle 5.4**, **Abbildung 5.11** und **5.12**). Erstaunlicherweise erfolgt diese

Benetzung reaktiv auf einer deckenden Schicht aus reinem MnO mit ausgeprägter Dicke unter Bildung von Fe_2Al_5 -Kristallen. Dabei reagiert das Badaluminium mit metallischem Eisen, welches nachweislich in der MnO-Schicht eingebettet vorliegt (**Abbildung 5.13** und **5.14**). Eine reaktive Benetzung durch eine aluminiumlegierte Zinkschmelze ist somit prinzipiell auf einer (Mangan-)Oxidschicht möglich. Daher wurde versucht, den Mengenanteil an metallischem Eisen in der MnO-Schicht zu erhöhen, um die reaktive Benetzung dahingehend zu verstärken, dass eine verbesserte Benetzung und Überzugshaftung resultiert.

Durch modifizierte Glühparameter konnte die Oxidations-/ Reduktionskinetik von Eisen und Mangan in soweit gesteuert werden, dass gegenüber konventionellem Glühen bei $800^\circ\text{C}/60\text{s}$ unter $5\%\text{H}_2\text{-N}_2$ mit TP -15°C ein markant größerer Mengenanteil mit allischem Eisens in der MnO-Schicht eingebettet vorliegt. Die Auswertung der XPS-Analysen nach **Abbildung 5.25** ergibt ein Steigerung des Fe/ Mn-Atomverhältnisses von $\sim 0,05$ auf $\sim 0,29$.

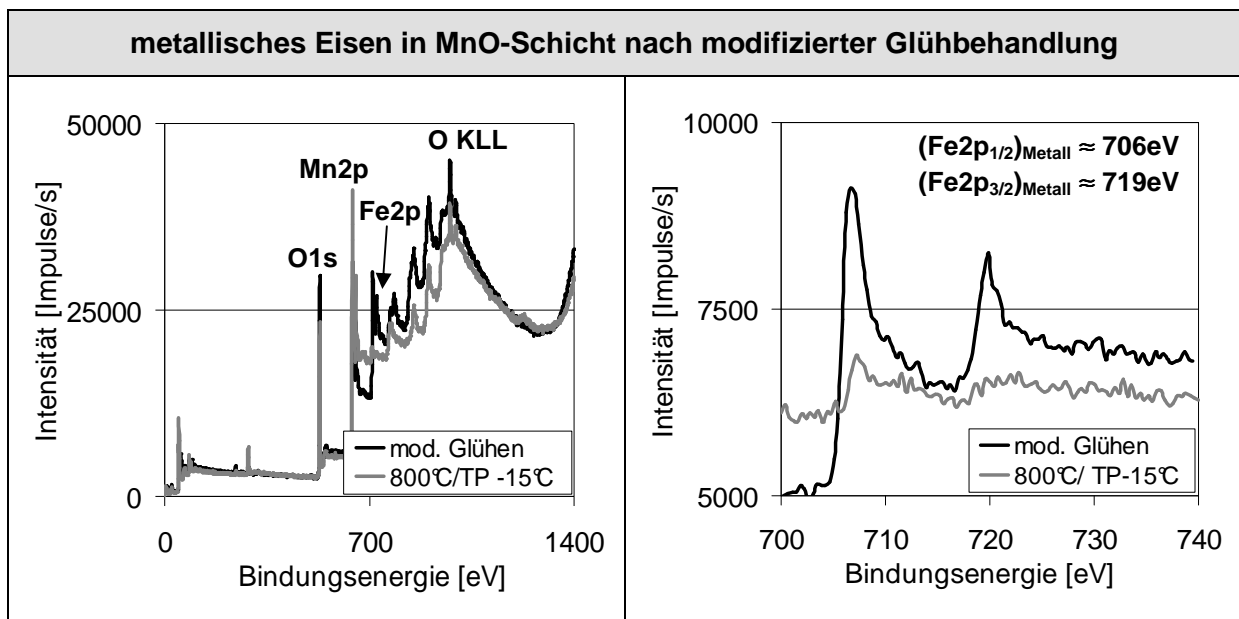


Abbildung 5.25: Ergebnis der chemischen Bindungsanalyse der Probenoberfläche nach modifizierter Glühbehandlung im Vergleich zu Glühen $800^\circ\text{C}/60\text{s}$ unter $5\%\text{H}_2\text{-N}_2$ und TP -15°C anhand XPS bei 10nm Sputtertiefe zur Entfernung organischer Verunreinigungen. Links: Gesamtspektrum. Rechts: Detail-Spektrum der Bindungsenergien von Eisen /180/

Im Verzinkungsversuch mit einem Al-reichen Zinkbad findet auf dieser mit metallischem Eisen angereicherten MnO-Schicht ($\text{MnO}\cdot\text{Fe}_{\text{metall}}$ -Schicht) eine reaktive Benetzung unter Bildung einer Fe_2Al_5 -Grenzschicht statt (**Abbildung 5.26**). Zwischen den Fe_2Al_5 -Kristallen und der MnO-Schicht besteht eine innige Verzahnung, was in Anbetracht der vorliegenden feinen Fe_2Al_5 -Kristallisation zusätzlich die Haftvermittlung unterstützt. Dies korreliert mit dem GDOES-Tiefenprofil. Hierbei zeigt sich an der Grenzschicht Stahl(MnO-Schicht)/ Überzug

nur eine geringe, allerdings breite, Aluminiumanreicherung, welche sich mit der MnO-Schicht (\rightarrow Sauerstoff-Anreicherung) überlagert. Im Gegensatz zu der Grenz-/Reaktionsschichtausbildung bei der Verzinkung blankgeglüheter Proben ist keinerlei ζ -Phase feststellbar (vergleiche **Abbildung 5.13** und **5.16**).

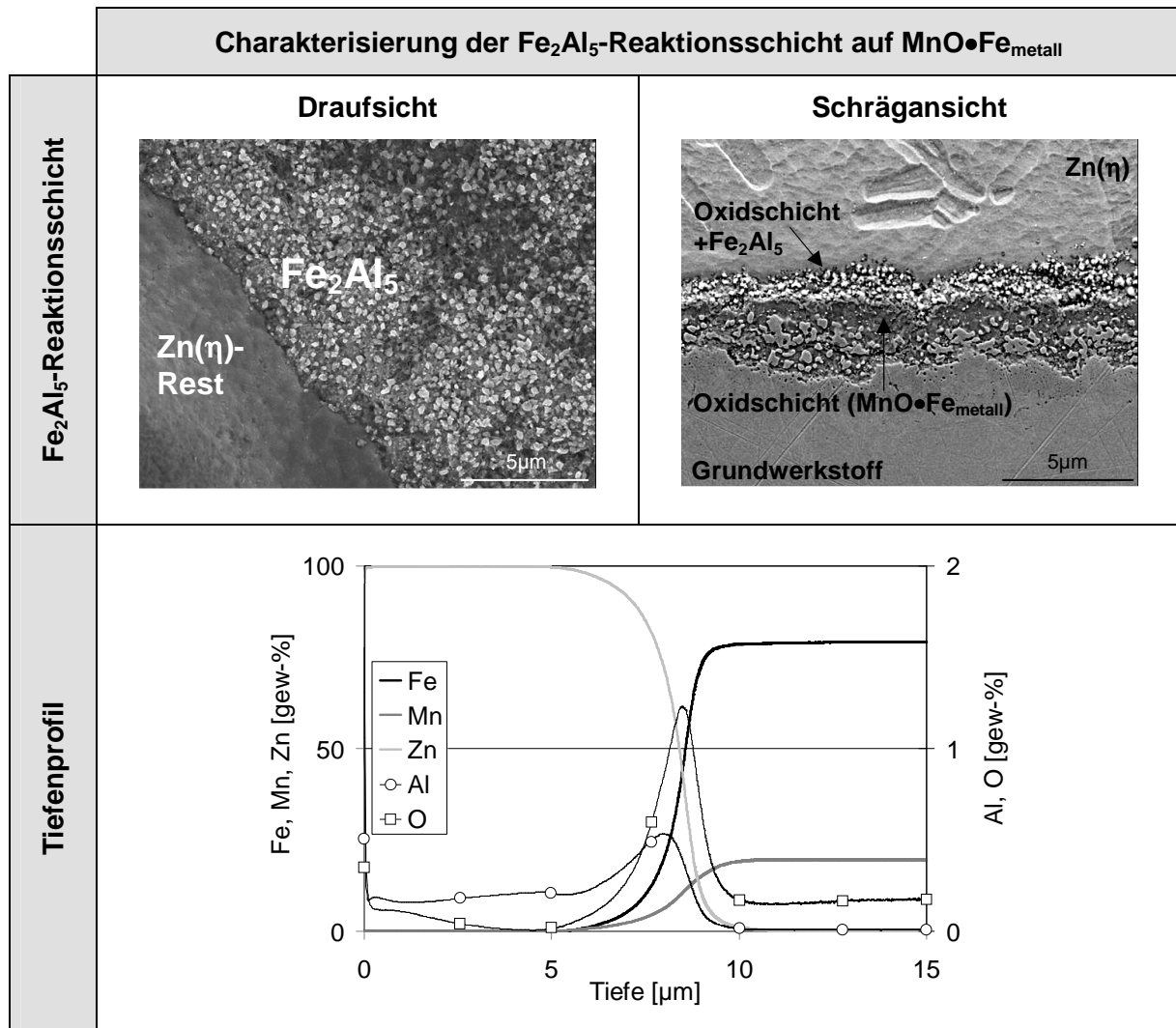


Abbildung 5.26: Ergebnis der Charakterisierung der Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung auf $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_{\text{metall}}$ nach modifizierter Glühbehandlung und Verzinken mit einem Al-reichen Z-Bad anhand GDOES-Tiefenprofil und FE-REM-Aufnahmen in 15° -Schrägansicht (SE 5kV, geätzt Nital 0,5%) und Draufsicht nach Überzugsablösung mit rauchender HNO_3 (SE 1kV Intense). Zinkbadparameter: 460°C Badtemp. unter $5\%\text{H}_2\text{-N}_2$ bei TP -50°C . *Zu beachten: Bei GDOES-Tiefenprofil Aluminium und Sauerstoff [gew-%] auf sekundärer Y-Achse*

Makroskopische Konsequenz dieser reaktiven Benetzung zwischen der $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_{\text{metall}}$ -Schicht und dem Zinkbad ist eine reproduzierbar gute Überzugsausbildung mit lediglich einzelnen Störstellen und gegebener Haftung (**Abbildung 5.27**, vergleiche **Abbildung 5.11**, **5.12** und **5.15**).

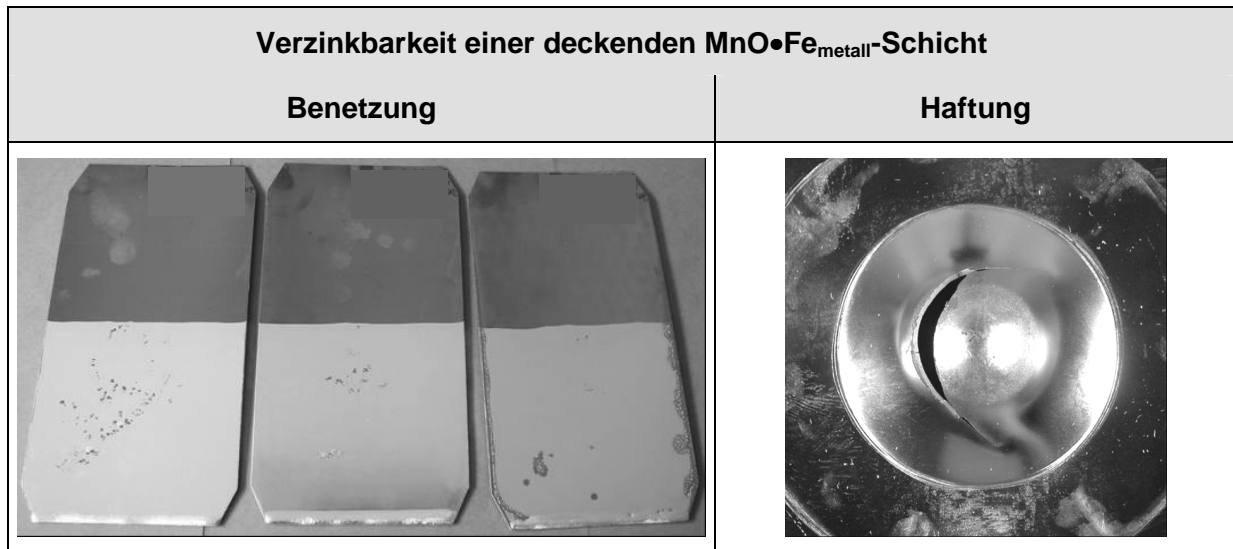


Abbildung 5.27: Ergebnis der Benetzung und Überzugshaftung nach modifizierter Glühbehandlung und Verzinken mit einem Al-reichen Z-Bad anhand optischer Bewertung und Kugelschlagtest. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C

Die TEM-Analyse einer aus dem Schichtverbund Überzug- Fe_2Al_5 - $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_{\text{metall}}$ -Grundwerkstoff präparierten FIB-Lamelle bestätigt, dass trotz einzelner Poren eine innige Verzahnung an den Grenzflächen von Fe_2Al_5 / $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_{\text{metall}}$ -Schicht und von $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_{\text{metall}}$ -Schicht/ Grundwerkstoff die Überzugshaftung unterstützt (**Abbildung 5.28**). Infolge der ausgeprägten externen Mangansegregation liegt als erste Kornlage des Grundwerkstoffs ein ferritischer Saum vor (vergleiche **Abbildung 5.9**).

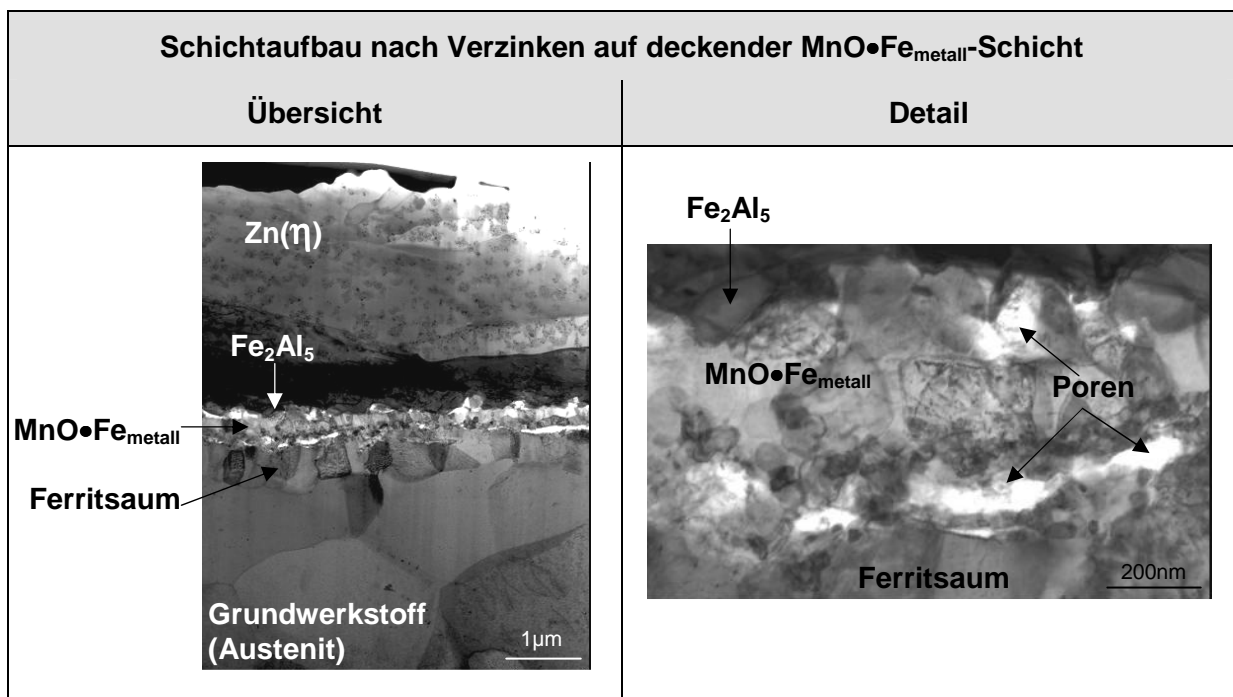


Abbildung 5.28: Ergebnis der Charakterisierung des Schichtverbunds nach modifizierter Glühbehandlung und Verzinken mit einem Al-reichen Zinkbad anhand TEM an einer senkrecht heraus präparierten FIB-Lamelle. Zinkbadparameter: 460°C B adtemp. unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C

6 Charakterisierung der wasserstoffinduzierten Rissbildung

6.1 Makroskopische Charakterisierung

6.1.1 Wasserstoffaufnahme

Parallel zu der Grundlagenuntersuchung des Glüh- und Verzinkungsverhaltens (siehe **Kapitel 5**) erfolgte die Charakterisierung der wasserstoffinduzierten verzögerten Rissbildung. Hierbei kommt der makroskopischen Teil-Charakterisierung die Aufgabe zu, zu klären, ob und wie ein Zusammenhang zwischen der Glühgas-Metall-Reaktion und der Neigung zum Werkstoffversagen existiert (**Abbildung 3.2** und siehe Versuchsplan in **Anhang B.2**).

Dazu sollte in einem ersten Schritt, die prozessbedingte Wasserstoffaufnahme an Glühproben mittels Trägergasheißextraktion erfasst werden. Geglüht wurde im Schmelztauchsimulator auf Basis des Standardglühzyklus (**Abbildung 4.2**) bei Variation von Taupunkt (-15°C, -30°C, -50°C) und Glühtemperatur (700°C – 1100°C) unter 5%H₂- und 50%H₂-N₂. Dies gestattet eine Gegenüberstellung zu der Beschreibung der Glühgas-Metall-Reaktion (siehe **Kapitel 5.1**). An drei Blechabschnitten pro Glühprobe wurde dabei der Gesamtwasserstoffgehalt $c_{ges}(H)$ bestimmt und gemittelt (**Abbildung 6.1**). Dieser fasst den interstitiell gelösten und an Fallen gebundenen Wasserstoffgehalt im Grundwerkstoff zusammen (**Gleichung 2.40**).

Aus **Abbildung 6.1** ist direkt ersichtlich, dass keine direkte Korrelation zwischen der Höhe des H₂-Anteils im Glühgas und dem absorbierten Gesamtwasserstoffgehalt $c_{ges}(H)$ besteht. Der Abgleich mit den **Tabellen 5.1** und **5.2** verknüpft das Messergebnis bzgl. $c_{ges}(H)$ vielmehr mit dem Resultat der Glühgas-Metall-Reaktion. Dieser Zusammenhang lässt sich in erster Näherung wie folgt interpretieren: Dominiert im Rahmen der Glühgas-Metall-Reaktion die Oxidation der Stahloberfläche, bildet sich schnell eine deckende Oxidschicht ausgeprägter Dicke. In diesem Fall resultiert eine vergleichsweise geringe Wasserstoffbeladung, was auf die absorptionshemmende Wirkung der Oxidbelegung rückzuführen ist /103/104/. Ergibt sich hingegen aus den Glühbedingungen keine deckende Oxidschicht, konkurriert offensichtlich die Wasserstoffabsorption (**Gleichung 2.37**) mit der Reduktionsreaktion (**Gleichung 2.26**). Eine dominante Reduktion der Probenoberfläche, gekennzeichnet durch eine minimale Oxidbelegung, „verbraucht“ scheinbar den adsorbierten Wasserstoff an der Oberfläche. Die Wasserstoffbeladung ist vergleichsweise gering (z.B.

1100°C/ TP -50°C). Im Gegensatz dazu führt bei aufg elockerter Oxidbelegung die wirksame, jedoch nicht effektive Reduktion zu einer deutlichen Wasserstoffaufnahme. Die Wasserstoffabsorption an den oxidfreien Oberflächenbereichen gewinnt gegenüber dem „Wasserstoffverbrauch“ infolge Oxidreduktion z.B. bei 1100°C/ TP -30°C unter 5%H₂-N₂ (Tabelle 6.1).

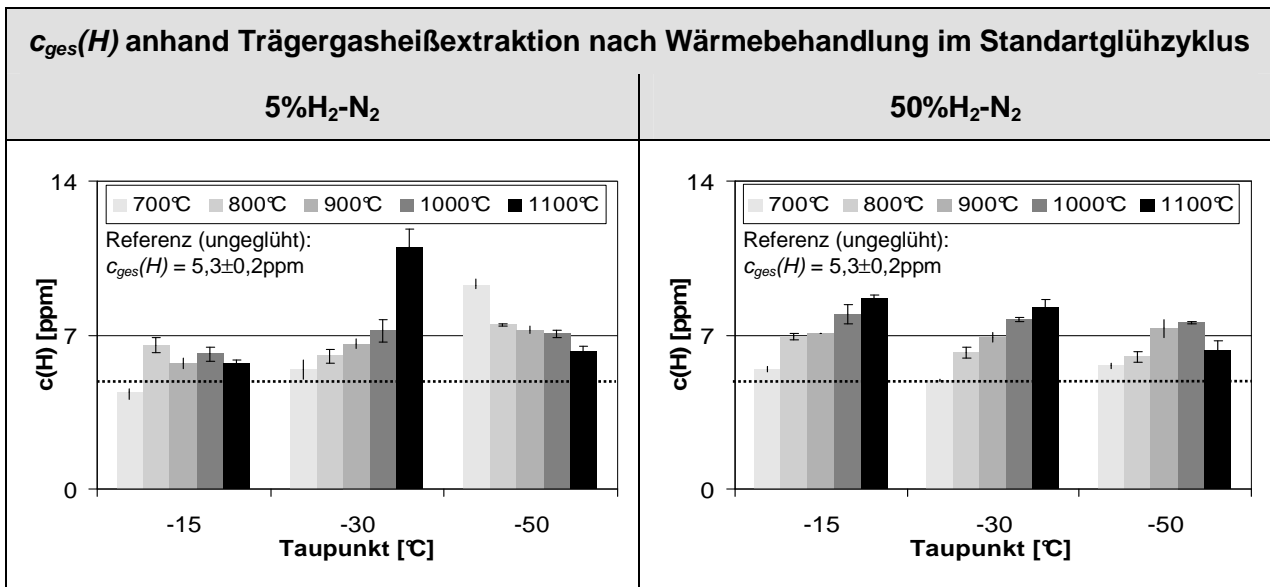


Abbildung 6.1: Ergebnis der Messung des Gesamtwasserstoffgehalts $c_{ges}(H)$ an Glühproben mit unterschiedlicher Glüh­temperatur und Taupunkt bei einer 5% H₂- und 50% H₂-N₂-Glühgasatmosphäre anhand Trägergasheißextraktion. Wasserstoffextraktion erfolgte stets bei 2500°C/ 70s.

prozessbedingte Wasserstoffaufnahme	
Glühgas-Metall-Reaktion	absorbierter Gesamtwasserstoff $c_{ges}(H)$
Oxidation dominierend → ausgeprägte Oxidschichtbildung	geringe Beladung
Reduktion wirksam, aber nicht effektiv → aufgelockerte Oxide	starke Beladung
Reduktion dominierend → keine/ kaum Oxide	geringe Beladung

Tabelle 6.1: grober Zusammenhang von Oxidbelegung infolge Glühgas-Metall-Reaktion mit absorbiertem Gesamtwasserstoffgehalt $c_{ges}(H)$

Zusammenfassend lässt sich aussagen, dass eine Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme vom Schmelztauchprozess nachweisbar ist. Die Menge an absorbiertem Wasserstoff wird dabei dominiert von der Oxidations-/ Reduktionsreaktion während des Glühens.

6.1.2 Neigung zur verzögerten Rissbildung

Neben der im Gefüge eingelagerten Wasserstoffkonzentration ist ein kritischer Zug-Eigenspannungszustand ein wesentliches Kriterium für das wasserstoffinduzierte Werkstoffversagen (**Abbildung 2.28**). Der Gesamtwasserstoffgehalt $c_{ges}(H)$ wurde bereits mittels Trägergasheißextraktion in Abhängigkeit der Prozessparameter bestimmt (**Abbildung 6.1**). In einem nächsten Schritt sollte anhand kritisch umgeformter Glühproben die Prozessabhangigkeit der Neigung zur verzögerten Rissbildung beurteilt werden.

Das Umformen erfolgte als Napfchentiefziehen mit einem Ziehverhaltnis $\beta=2,0$ bei 100mm Rondendurchmesser, was einen kritischen Zug-Eigenspannungszustand in der Napfzarge sicherstellt [22/26]. Die erzeugten Tiefziehnäpfchen wurden anschließend an Standardatmosphäre (Luft) ausgelagert. Die Dauer bis zur ersten, ohne optische Hilfsmittel erkennbaren, Rissöffnung galt dabei als Maß für die Rissneigung. Die Probenbleche wurden am Schmelztauchsimulator im Standardglühzyklus (**Abbildung 4.2**) bei Variation der Glühbedingungen rekristallisiert. Pro Gluhbedingung sollten zehn Tiefziehnäpfchen hergestellt werden.

Zunächst beschränkte sich die Untersuchung auf eine Probenserie (Serie 1) mit Glühen 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei Variation des Taupunkts (-15°C, -30°C, -50°C). Das Ergebnis zur Rissneigung gibt **Abbildung 6.2** wider. Für eine verbesserte Bewertbarkeit ist das Messergebnis bzgl. $c_{ges}(H)$ ergänzt (entnommen **Abbildung 6.1**).

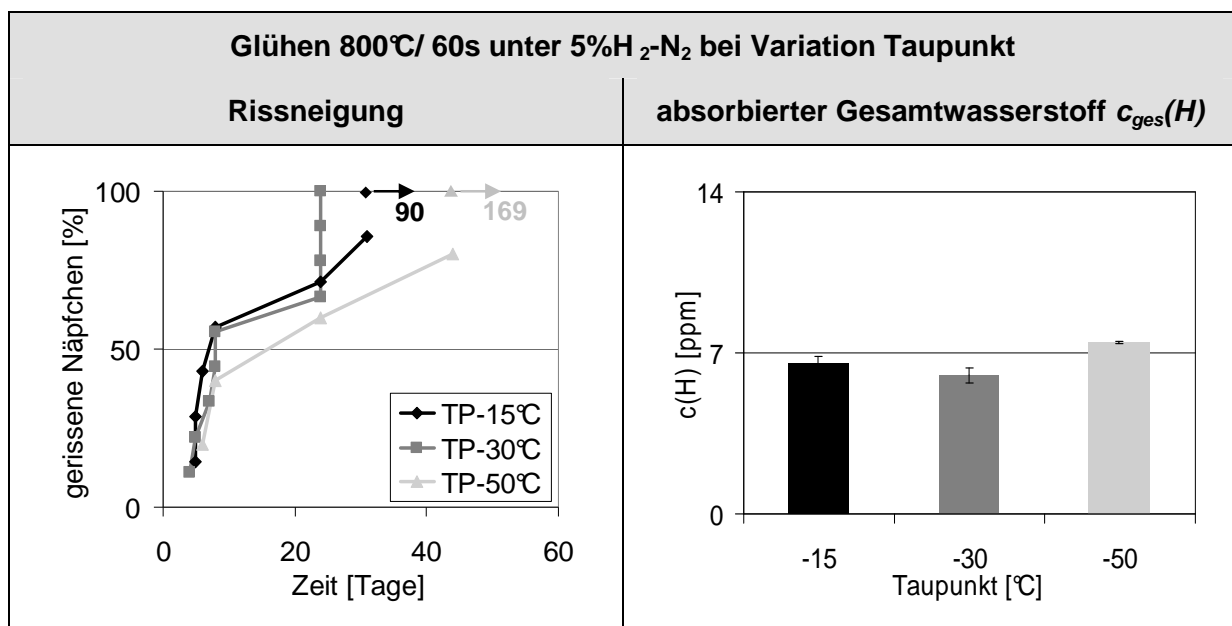


Abbildung 6.2: Ergebnis für die Neigung zur verzögerten Rissbildung nach Glühen 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei Variation des Taupunkts anhand Versagen Tiefziehnäpfchen während Auslagerung an Luft. Ergänzung: $c_{ges}(H)$ anhand Trägergasheißextraktion bei 2500°C/ 70s.

Grundsätzlich versagten alle ausgelagerten Näpfchen. Obwohl dabei der absorbierte Gesamtwasserstoffgehalt $c_{ges}(H)$ bei TP -50°C geringfügig höher liegt, tritt bei TP -15°C und insbesondere bei TP -30°C das Werkstoffversagen tendenziell früher ein. Diese Ergebnisgrundlage gab Anlass zu einer Ausdehnung des Versuchsprogramms. In drei zusätzlichen Probenserien erfolgte die Taupunktvariation bei gegenüber der Serie 1 abweichender Glühdauer, % H_2 im Glühgas und Glühtemperatur (**Tabelle 6.2**).

Serie	Glühparameter	Aussage
1	800°C/60s/5%H ₂ -N ₂ bei TP -15°C , -30°C , -50°C	Standart-Bedingungen
2	800°C/ 30s /5%H ₂ -N ₂ bei TP -15°C , -30°C , -50°C	Einfluss Glühdauer
3	800°C/60s/ 50% H ₂ -N ₂ bei TP -15°C , -30°C , -50°C	Einfluss % H_2 in Glühgas
4	900°C /60s/5%H ₂ -N ₂ bei TP -15°C , -30°C , -50°C	Einfluss Glühtemperatur

Tabelle 6.2: Ausgewählte Parametersätze bzgl. der Variation der Glühbedingungen für die Erfassung der Neigung zur verzögerten Rissbildung

Diese Selektion erlaubte die Einflussermittlung aller relevanten Glühparameter bei einem vertretbaren Untersuchungsumfang von insgesamt 120 Tiefziehnäpfchen.

WICHTIG ZU BEACHTEN: Die Probenherstellung und Auslagerung begann für die Serie 1 im Dezember 2007 und für die Serien 2 - 4 im Februar 2008. Bei letzteren setzte die Rissbildung erst nach circa 100 Tagen ein. Dies ist mit großer Wahrscheinlichkeit *nicht* auf eine geringere Rissneigung, sondern auf die jahreszeitlich bedingten Witterungsverhältnisse rückzuführen (→ Auslagerung an Standardatmosphäre). Daher findet hier die Ergebnisdarstellung der Serie 1 und der Serien 2 – 4 getrennt voneinander statt. Die Rissneigung der Näpfchen aus den Serien 2 – 4 ist in **Abbildung 6.3** analog dem Ergebnis der Serie 1 aufgetragen, inklusive dem gemessenen Gesamtwasserstoffgehalt $c_{ges}(H)$ als Ergänzung. Dabei lag $c_{ges}(H)$ für die Serien 3 und 4 bereits vor (**Abbildung 6.1**) und wurde für Serie 2 entsprechend nachgemessen (GDOES-Tiefenprofile für Serie 2 siehe **Anhang C.3**).

Wiederum versagten alle ausgelagerten Näpfchen. Dabei lässt die Rissneigung innerhalb der Serie 3 (800°C/ 60s unter 50%H₂-N₂) sowie Serie 4 (900°C/ 60s unter 5%H₂-N₂) im Prinzip keinerlei direkte Taupunktabhängigkeit erkennen. Lediglich bei der Serie 2 (800°C/ 30s unter 5%H₂-N₂) tritt mit TP -30°C vorzeitige Rissinitialisierung ein. Vergleichbar zu Serie 1 weist Serie 2 die längste Dauer bis zum Totalversagen trotz tendenziell stärkster Wasserstoffbeladung auf.

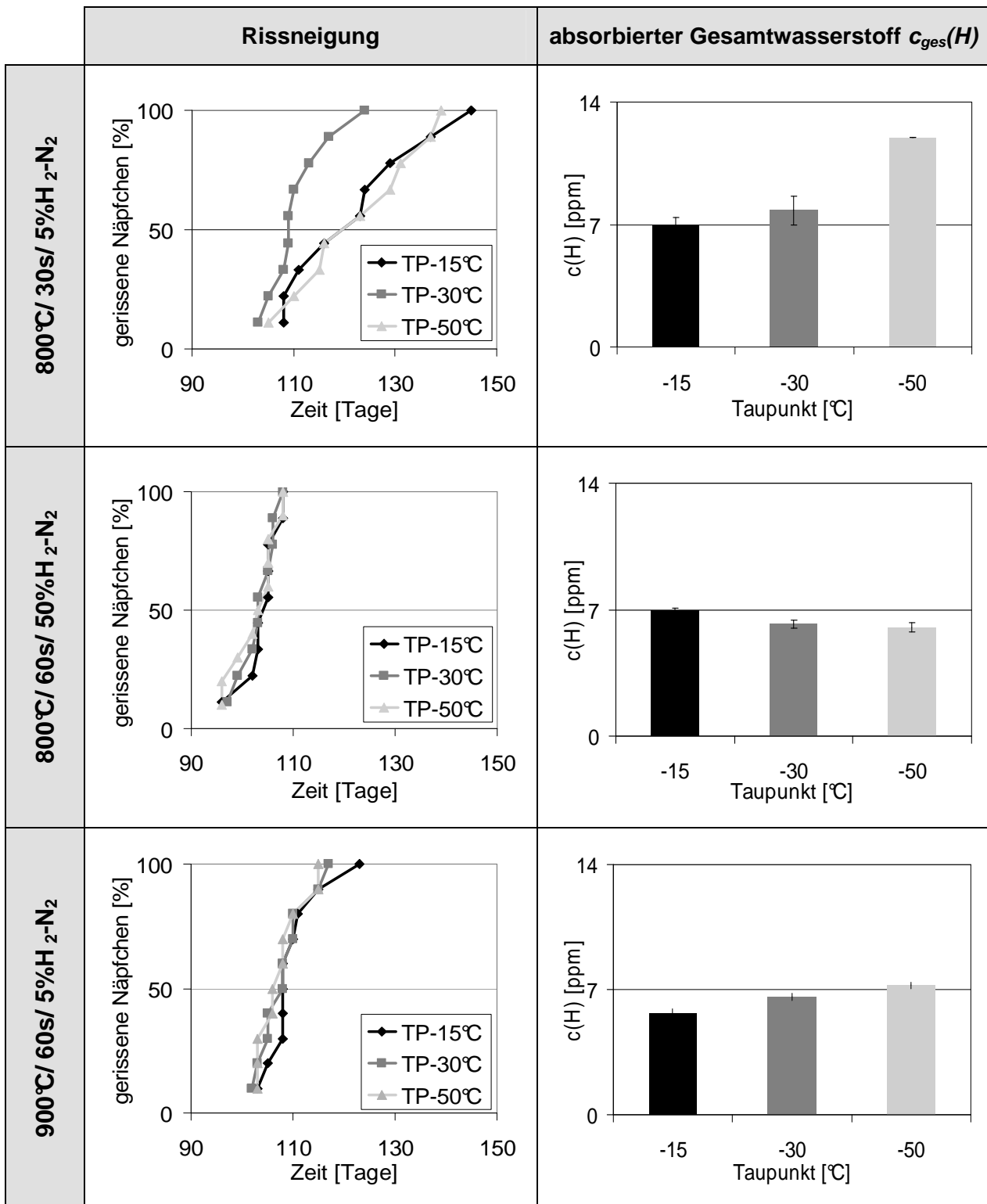


Abbildung 6.3: Ergebnis für die Neigung zur verzögerten Rissbildung bei Variation der Glühbedingungen anhand Versagen Tiefziehnäpfchen während Auslagerung an Luft. Ergänzung: $c_{ges}(H)$ anhand Trägergasheißextraktion bei 2500°C/ 70s.

Somit ist nach **Abbildung 6.2** und **6.3** *keine* einfache Korrelation zwischen der Inkubationszeit bis zum Sprödbruch und $c_{ges}(H)$ gegeben. Stattdessen lässt sich eine überlagernde Tendenz zunehmender Rissneigung mit Erhöhung des Oxidationspotentials

(→ Taupunkt) erkennen. Der Legierungsanteil an Mangan als eine bestimmende Größe für die (mechanischen) Werkstoffeigenschaften wird oberflächennah durch die Glühgas-Metall-Reaktion beeinflusst. Je höher das Oxidationspotential, desto ausgeprägter die externe Mangananreicherung. Dies induziert wiederum oberflächenah eine zunehmende interne Manganverarmung (**Abbildung 5.6**). Ein direkter Zusammenhang zwischen einer oberflächennahen Ferritbildung (**Abbildung 5.9**) und der Rissneigung (**Abbildung 6.2** und **6.3**) ist hingegen nicht zu erkennen (**Tabelle 6.2**).

Glühbedingungen		oberflächennaher Ferrit
Serie 1: 800°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂	TP -15°C	ja
	TP -30°C	ja
	TP -50°C	nein
Serie 2: 800°C/ 30s unter 5%H ₂ -N ₂	TP -15°C	ja
	TP -30°C	ja
	TP -50°C	nein
Serie 3: 800°C/ 60s unter 50%H ₂ -N ₂	TP -15°C	ja
	TP -30°C	ja
	TP -50°C	nein
Serie 4: 900°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂	TP -15°C	ja
	TP -30°C	nein
	TP -50°C	nein

Tabelle 6.3: Ergebnis der qualitativen Phasenanalyse im oberflächennahen Gefügebereich hinsichtlich Ferritnachweis bei Variation der Glühparameter anhand XRD

Zusammengefasst ist eine Prozessabhängigkeit der Rissneigung von der für die Schmelztauchveredelung unverzichtbaren Glühphase nachweisbar. Diese basiert neben der Wasserstoffabsorption vermutlich ebenfalls auf der Glühsegregation von Mangan. Im vorliegenden Untersuchungsrahmen dominiert folglich die Oxidations-/ Reduktionsreaktion die Neigung zur verzögerten Rissbildung.

6.2 Mikroskopische Charakterisierung

6.2.1 Oberflächennaher Gefügebereiche (Sub-Surface)

Aus der makroskopischen Charakterisierung anhand Trägergasheißextraktion und Näpftiefziehversuch geht hervor, dass sowohl die Konzentration des im Werkstoff gelösten Wasserstoffs als vermutlich auch die oberflächennahe Mangansegregation auf die Rissneigung Einfluss nehmen. Daraus ist ersichtlich, *wie* der Schmelztauchprozess die Rissneigung beeinflusst, nämlich über die Glühgas-Metall-Reaktion (**Kapitel 6.1**). Jedoch erschließt sich daraus keine Aussage *warum* bzw. durch welchen Mechanismus die Werkstoffschädigung initiiert wird. Diesen Sachverhalt aufzuklären, kam der mikroskopischen Teil-Charakterisierung zu, welche als Kern die Nanoindentation in-situ zur Wasserstoffbeladung (AFM-ECNI) beinhaltet.

Notwendige Voraussetzung einer aussagekräftigen Ergebnisbewertung stellt dabei eine detaillierte metallkundliche Charakterisierung der zu indentierenden Werkstoffzone – hier des oberflächennahen Gefügebereiches (Sub-Surface) – dar. Dafür wurde die bereits vorliegende Ergebnisgrundlage aus der Beschreibung der Glühgas-Metall-Reaktion (**Kapitel 5.1**) um eine EBSD-Untersuchung erweitert. Hierbei verlangen die anspruchsvolle Probenpräparation (Präparationsplan siehe **Anhang C.4**) und der hohe Analytaufwand eine Limitierung des Untersuchungsumfangs. Die Auswahl beschränkte sich auf zwei Glühproben, welche im Standardglühzyklus (**Abbildung 4.2**) mit 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei Taupunkt -15°C und -50°C gegläht wurden. Diese bilden somit die Extremfälle hinsichtlich sehr geringer sowie stark ausgeprägter Mangansegregation ab (**Abbildung 5.6**).

Der Vergleich von Struktur und Manganverteilung zwischen der Sub-Surface nach Glühen bei TP -15°C und TP -50°C ist als **Abbildung 6.4** gegeben (aufbauend auf **Abbildung 5.6** und **5.9**). Die Manganverteilung ist von besonderem Interesse, da Mangan das bestimmende Legierungselement bzgl. Struktur und Plastizitätsmechanismus darstellt (siehe **Kapitel 2.2**). Beide Glühproben weichen hinsichtlich Gefügestruktur und Zusammensetzung lediglich auf den ersten Mikrometern unmittelbar unterhalb der direkten Oberfläche (Surface) voneinander ab. Die ausgeprägte oberflächennahe Manganverarmung bei TP -15°C hat im Gegensatz zu TP -50°C die Formation eines schmalen Ferritsaums von ~1µm Breite zur Folge, was als einziger signifikanter Strukturunterschied festgestellt wird. Nach Glühen bei TP -50°C ist kein Ferrit nachweisbar. Die Proben differieren weder hinsichtlich Korngrößenverteilung noch Textur. Zu beachten ist, dass die Oxidschicht infolge der Präparation für die EBSD-Untersuchung nicht mehr vorliegt.

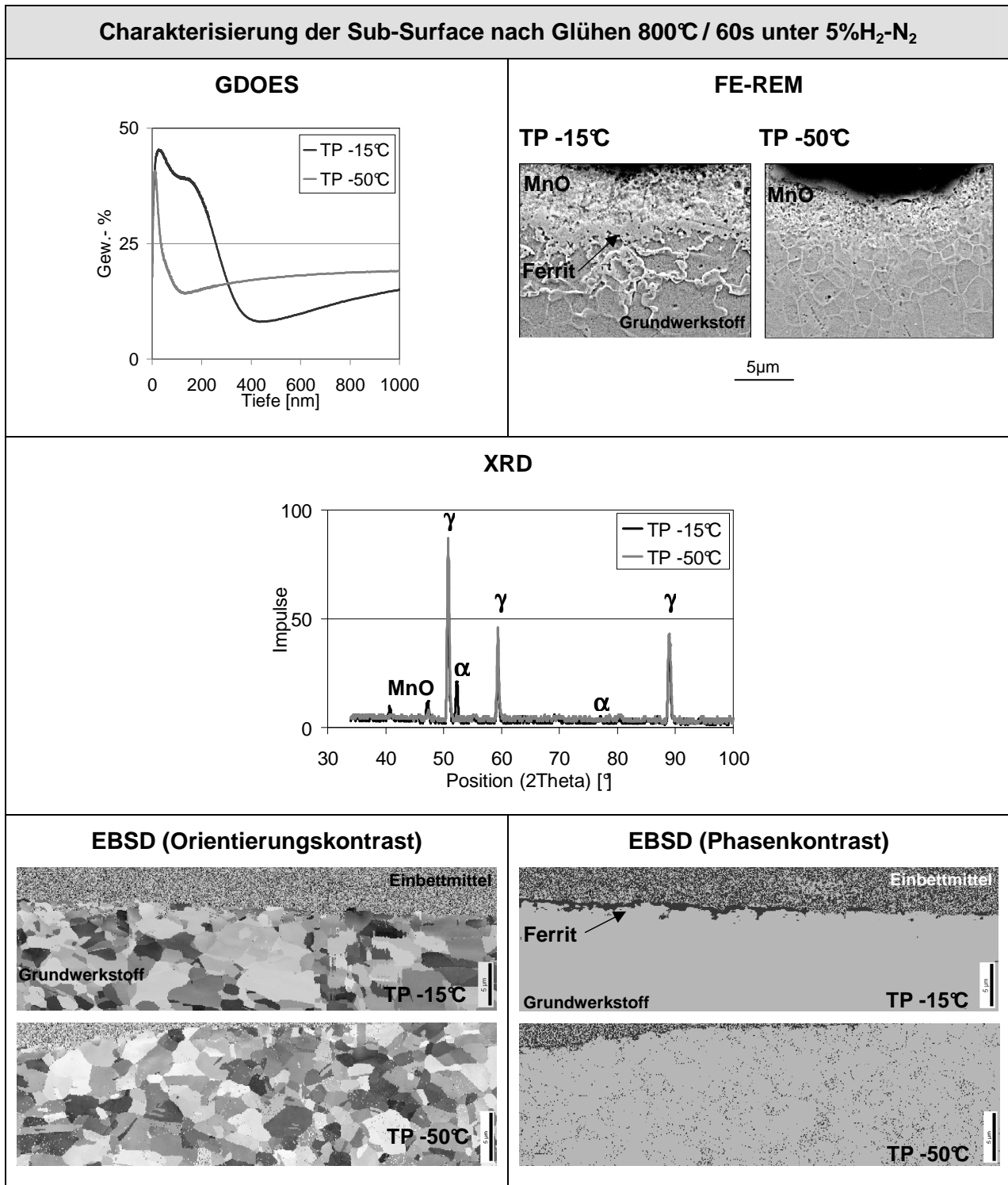


Abbildung 6.4: Ergebnis der Charakterisierung des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface) nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei Taupunkt -15°C und TP -50°C anhand GDOES-Tiefenprofil, FE-REM-Aufnahmen im 15°-Schrägschliff (5kV, geätzt Nital 3%), XRD und EBSD im Querschliff (Phasen- und Orientierungskontrast) Zu beachten: Oxidschicht nach Präparation für EBSD nicht mehr vorhanden.

Somit gilt im Folgenden das besondere Interesse der Mikroplastizität im oberflächennahen Gefügebereich ex- und in-situ zur Wasserstoffbeladung in Abhängigkeit der Mangansgregation.

6.2.2 Einfluss der Wasserstoffbeladung auf die Mikroplastizität

Der Einfluss der Wasserstoffbeladung auf die Mikroplastizität von X-IP®1000 wurde nach Glühen im Standardglühzyklus (**Abbildung 4.2**) mit 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei TP -15°C und TP -50°C bestimmt. Die Untersuchung der Mikroplastizität erfolgte am Querschliff des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface) mittels Nanoindentation *ex-situ* unter Luft und *in-situ* zur Wasserstoffbeladung unter Boratpufferlösung mit pH ≈ 8,5 bei angelegtem kathodischem Potential (AFM-ECNI, **Kapitel 4.3.3**). Als messbare Bewertungsgrößen dienten die Härte und das Pop-In-Verhalten bzw. deren Veränderung *in-situ* zur Wasserstoffbeladung. Die mechanische Probenpräparation entsprach selbiger für die EBSD-Untersuchung (**Anhang C.4**). Als Vorbereitung dazu fand im Rahmen der Master Thesis von *Kim /179/* die Erprobung der *ex-/ in-situ*-Nanoindentation am Grundwerkstoffgefüge bei verschiedenen Prüflasten und Indentergeometrien statt. Auf Basis dessen wurden die Parameter für eine Belastungskraftkurve gemäß **Abbildung 4.12** im Rahmen der vorliegenden Arbeit entsprechend **Tabelle 6.4** festgelegt.

Versuchsparameter Nanoindentation	
Geometrie Indenter	<i>Berkovich (Gleichung 4.4b: $A = 24,5 \cdot h_c^2$) /100/</i>
maximale Prüflast und Haltezeit	700µN für 3s
Belastungsrate	100µN*s ⁻¹
Entlastungsrate	100µN*s ⁻¹
kathodisches Potential <i>in-situ</i> -Messung	-1500mV

Tabelle 6.4: Versuchsparameter für die durchgeführte Nanoindentation

Das experimentelle Vorgehen visualisiert **Abbildung 6.5**. Zuerst wurde unter Luft (*ex-situ*) ein automatisierter 30x30µm Härtescan mit 15 Scanlinie zu 10 Indents von der direkten Oberfläche (Surface) bis in den Grundwerkstoff aufgenommen (Scan 1). Daraus folgt die grundlegende Ergebnisaussage, wie die Härte der Sub-Surface von der des Grundwerkstoffs abweicht (**Abbildung 6.6**). Nach Abschluss dessen, wurden in einem neu gewählten 10x10µm Gefügeausschnitt direkt unterhalb der Oberfläche gezielt 4 Scanlinien zu je 4 Scans zuerst *ex-situ* indentiert (Scan 2). Unmittelbar anschließend erfolgten die Flutung der Messzelle mit Boratpufferlösung und das Anlegen des kathodischen Potentials. Die *in-situ*-Nanoindentation (Scan 3) fand analog zu Scan 2 und innerhalb des Selben 10x10µm Gefügeausschnitt statt. Zur Erhöhung der Aussagekraft erfolgte die Platzierung der *in-situ*-Indents möglichst nah an die *ex-situ*-Indents (**Abbildung 6.6**).

Für Scan 2 und 3 musste eine längere Indenternadel benutzt werden, um unter Lösung zu indentieren. Daher besteht eine schlechte Vergleichbarkeit der gemessenen ex-situ-Härte als Absolutwert gegenüber Scan 1 (Kraft-Eindring-Kurven siehe **Anhang C.5**).

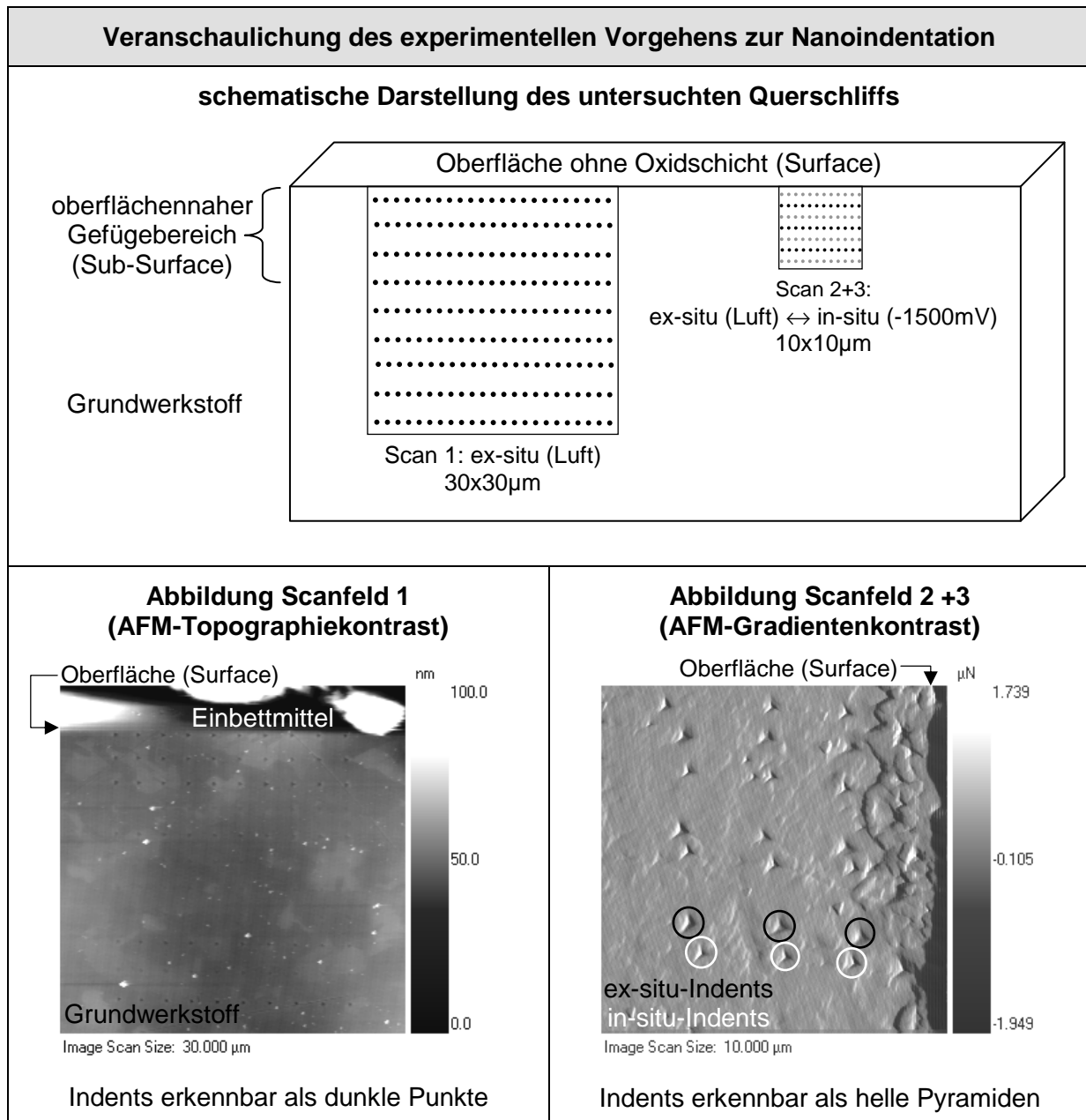


Abbildung 6.5: Schematisierte Darstellung des experimentellen Vorgehens zur Bestimmung der ex- und in-situ-Mikroplastizität im Querschliff des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface). Scanfeld 1 (30x30µm), Aussage: Unterschied ex-situ-Mikroplastizität Sub-Surface ↔ Grundwerkstoff. Anschließend Scanfeld 2 und 3 (10µmx10µm), Aussage: Unterschied ex-situ- ↔ in-situ-Mikroplastizität in Sub-Surface.

Visualisierung von Scan 1 anhand AFM-Topographiekontrast und von Scan 2 + 3 anhand AFM-Gradientenkontrast als Negativbild. *Unterschiedliche Abbildungsgröße zu beachten: Abbildung Scanfeld 1: 30x30µm, Abbildung Scanfeld 2 + 3: 10x10µm.*

Das Ergebnis für Scan 1 beider Glühproben gibt **Abbildung 6.6** wider. Nach Glühen bei TP -15°C fällt die Härte oberflächennah um ~29% ab, wohingegen bei TP -50°C das Härteniveau des Grundwerkstoff über den gesamten Messbereich gegeben ist. Die Härte korreliert damit mit der Manganverarmung in der Sub-Surface. Die Streuung erklärt sich über die von *Kim /179/* nachgewiesene Abhängigkeit der Härte von der Kornorientierung.

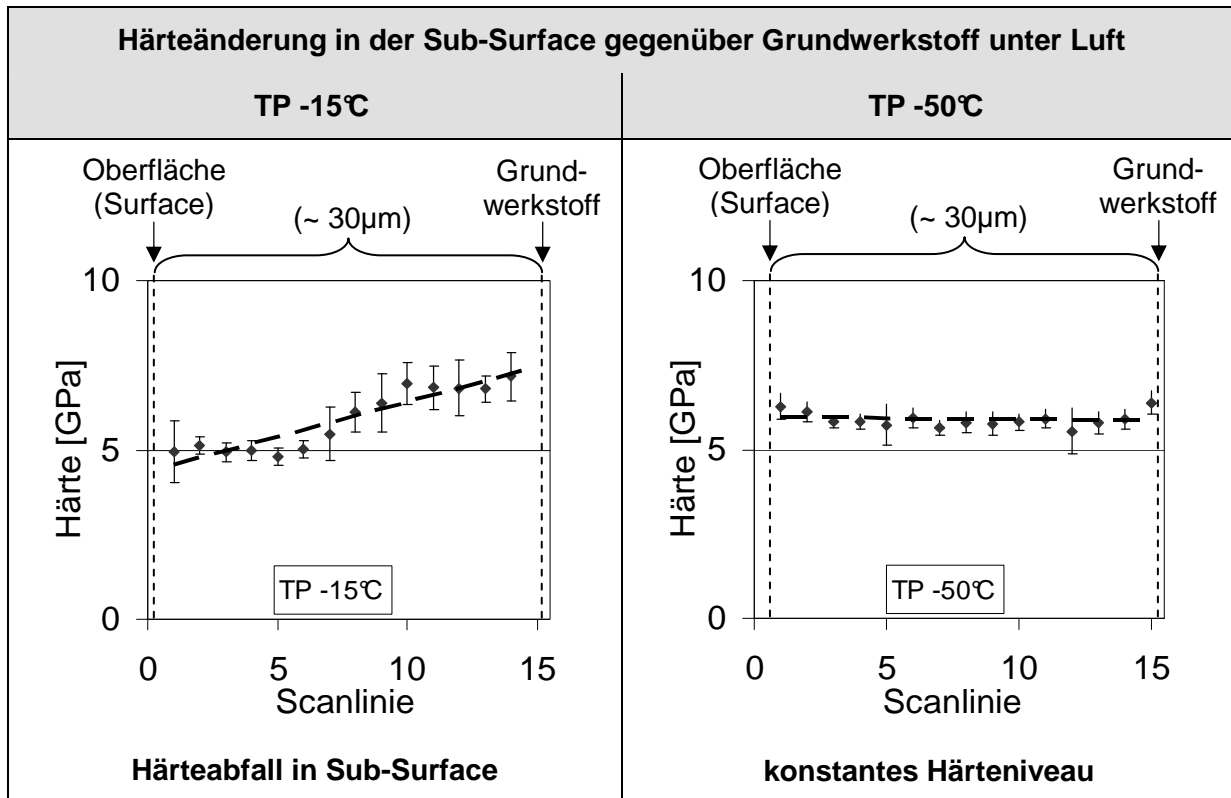


Abbildung 6.6: Ergebnis des Härteverlaufs im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) und im Grundwerkstoff nach Glühen 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -15°C und -50°C anhand NI unter Luft. Dargestellte Messpunkte jeweils als Mittelwert aus 10 Einzelmessungen mit Anzeige Standardabweichung und linearem Trend.

Die Ergebnisse aus Scan 2 und 3 als Vergleich zwischen ex-situ- und in-situ-Messung in der Sub-Surface bescheinigen nach Glühen bei TP -50°C eine wasserstoffinduzierte Aufhärtung und nach Glühen bei TP -15°C einen wasserstoffinduzierten Härteabfall (**Abbildung 6.7**). Der Tiefenbereich dieser Erweichung reicht dabei deutlich über die Gefügeveränderung auf der ersten Kornlage hinaus (vergleiche **Abbildung 6.4**).

Weiterhin erfolgte unter ex-situ-Bedingungen die homogene Versetzungsnukleation (Pop-In, **Abbildung 4.12** und **4.13**) bei TP -15°C deutlich seltener gegenüber TP -50°C allerdings bei vergleichbarer Aktivierungskraft. In-situ zur Wasserstoffbeladung wurde bei TP -15°C kein Pop-In mehr beobachtet, wohingegen bei TP -50°C eine geringfügige Verringerung der Pop-In-Häufigkeit bei gleichzeitiger Erhöhung der Pop-In-Aktivierungskraft eintrat (**Abbildung 6.8**).

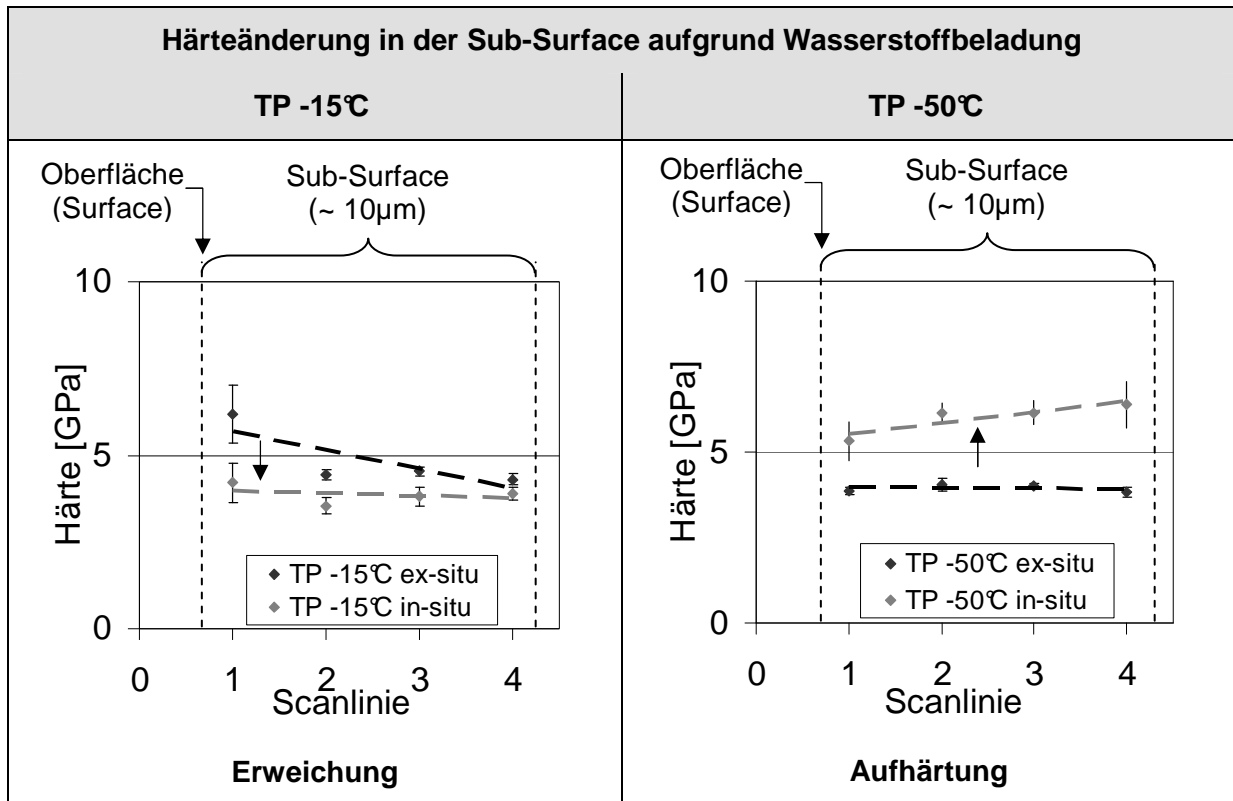


Abbildung 6.7: Ergebnis des Härteänderung im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) infolge Wasserstoffbeladung nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei TP -15°C und -50°C anhand NI unter Luft (ex-situ) und ECNI unter kathodischem Potential in Boratpufferlösung (in-situ). Dargestellte Messpunkte jeweils Mittelwert aus 4 Einzelmessungen mit Anzeige Standardabweichung und linearem Trend.

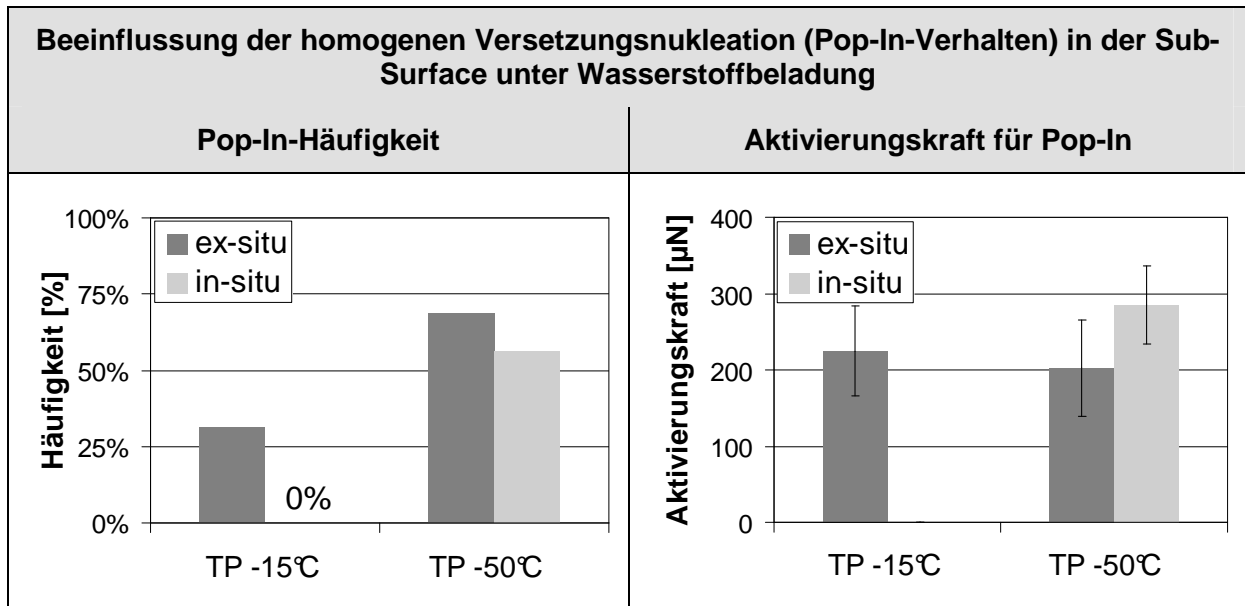


Abbildung 6.8: Ergebnis der Beeinflussung der homogenen Versetzungsnukleation (Pop-In-Verhalten) im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) infolge Wasserstoffbeladung nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei TP -15°C und -50°C anhand NI unter Luft (ex-situ) und ECNI unter kathodischem Potential in Boratpufferlösung (in-situ). Dargestellte Pop-In-Häufigkeit bezogen auf alle 16 Einzelmessungen in der Sub-Surface und Pop-In-Aktivierungskraft jeweils als Mittelwert aller Einzelmessungen mit Pop-In mit Anzeige Standardabweichung.

Zusammenfassend lässt sich somit feststellen, dass sich die Mikroplastizität im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) von X-IP®1000 unter Wasserstoffbeladung merklich verändert. Diese wasserstoffinduzierte Veränderung der Mikroplastizität erfolgt dabei uneinheitlich mit der Fallunterscheidung einer ausgeprägten oder vernachlässigbaren Mangansegregation. Vor diesem Hintergrund ist zu berücksichtigen, dass bereits die ex-situ-Nanoindentation eine Korrelation zwischen Mikroplastizität und glühbedingter Manganverarmung über einen Tiefenbereich größer der ersten Kornlage aufweist. Dies bestätigt, den bereits vermuteten Zusammenhang zwischen der Rissneigung und der Glühgas-Metall-Reaktion über die oberflächennahe Manganverarmung. Daher soll die vorliegende Untersuchung die wasserstoffinduzierte Veränderung der oberflächennahen Mikroplastizität von X-IP®1000 in Abhängigkeit der Mangansegregation unter Vernachlässigung von Struktureinflüssen diskutiert werden.

7 Diskussion

7.1 Einordnung der Ergebnisse

Die Intention der vorliegenden Arbeit stellte es dar, erstmals Grundlagen für die Schmelztauchveredelung von modernem, hochmanganlegiertem TWIP-Stahl unter Berücksichtigung der wasserstoffinduzierten Rissbildung zu beschreiben. Diese sollen als Basis einer aufbauenden, verständnisbasierten Verfahrensentwicklung für die großtechnische Erzeugung solcher Güten dienen. Dazu wurde in **Kapitel 3** die Zielsetzung wie folgt konkretisiert:

Beschreibung der Mechanismen der Oxidation-/ Reduktionsreaktion Stahloberfläche/ Glühgas sowie der Schmelztauchreaktion Stahloberfläche/ Zinkschmelze und
prozessorientierte Beschreibung der verzögerten Rissbildung nach Umformen durch
Charakterisierung der Wasserstoffaufnahme und der Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkungen im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface).

Als Lösungsweg wurden umfangreiche Glüh- und Verzinkungsversuche mit der Stahlmarke X-IP®1000, welche mit >20gew-% Mangan legiert ist, durchgeführt. Anschließend wurde sowohl die geglühte als auch die verzinkte Stahloberfläche mittels metallkundlicher und oberflächenanalytischer Verfahren hochauflösend charakterisiert. Dies schloss bewusst den oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) mit ein, welcher die Tiefenwirkungszone der Glühgas-Metall-Reaktion abbildet. Die angestrebte Untersuchung zur wasserstoffinduzierten Rissbildung erfolgte an ausgesuchten Glühproben mittels Trägergasheißeextraktion, Auslagerung von kritisch umgeformten Tiefziehnäpfen und in-situ Nanoindentation am Querschliff der Sub-Surface. Dadurch sollte ein Zusammenhang zwischen Prozess und Rissneigung sowohl über die Oberflächenreaktion (→ Wasserstoffaufnahme) als auch über die Tiefenwirkung der Glühgas-Metall-Reaktion (→ Veränderung der oberflächennahen Mikroplastizität) hergestellt werden.

Somit vereinigt vorliegende Untersuchung die eigentlich unterschiedlichen Herausforderungen hinsichtlich Schmelztauchveredelung und wasserstoffinduzierter Rissbildung von hochmanganlegiertem TWIP-Stahl zu einer integrierten Fragestellung. Diese Vorgehensweise ist in **Abbildung 3.2** schematisiert und als Versuchsplan in **Anhang B.1** hinterlegt. **Tabelle 7.1** fasst die wesentlichen Beobachtungsergebnisse nochmals zusammen. Interessanterweise stimmen diese oftmals nicht den eigentlichen Erwartungen, welche der gegebene Stand der Technik nahelegt, überein.

Beobachtungsergebnis	Eigentliche Erwartungen
Zinkbenetzung und Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung auf MnO -Schicht möglich.	Grundsätzlich <u>keine</u> Zinkbenetzung bei deckender Oxidschicht.
<u>Keine</u> Zinkbenetzung bei aufgelockerter Oxidschicht.	Zunehmende Zinkbenetzung bei aufgelockerter Oxidschicht.
Markantes Vorliegen von $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ -Phase <u>trotz</u> Vermeidung von externem MnO .	Vermeidung $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ -Phase im Zn-Überzug bei Vermeidung von externem MnO auf der Stahloberfläche
<u>Gehemmtes</u> Durchlegieren des Überzugs gegenüber unlegiertem Stahl.	Mn aus der Stahlliegierung fördert Durchlegieren des Überzugs beim Galvannealing
Oxidations-Reduktions-Kinetik der Stahloberfläche dominiert die prozessbedingte Wasserstoffbeladung	Prozessbedingte H-Beladung des Werkstoffs abhängig von $\%-\text{H}_2$ des Glühgases.
In-situ H-Beladung führt zu Aufhärtung <u>oder</u> Erweichung in der Sub-Surface in Abhängigkeit der Glühbedingungen	Aufhärtung des Werkstoffs bei in-situ H-Beladung
Neigung zur verzögerten Rissbildung vorrangig vorzeitig im Fall von Erweichung der Sub-Surface durch Glühbedingungen und Wasserstoffbeladung	Neigung zur verzögerten Rissbildung vorrangig abhängig von H-Beladung

Tabelle 7.1: Auflistung der wesentlichen Ergebnisse. Kernaussagen weichen teilweise stark von der Erwartungen ab, welche auf dem Stand der Technik basiert.

Die gewonnenen Ergebnisse gilt es im Folgenden zu diskutieren. Im Rahmen dessen sollen weiterhin Hypothesen vorgeschlagen werden, welche die Mechanismen der Glühgas-Metall- und der Schmelztauchreaktion als auch der Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkungen im Einklang mit den Beobachtungen formulieren. Aufgrund der Komplexität der Aufgabenstellung werden das Glüh- und Verzinkungsverhalten und die wasserstoffinduzierte Rissbildung zunächst getrennt voneinander diskutiert. Die eigentlich angestrebte, integrierte Betrachtung von Schmelztauchveredelung und wasserstoffinduzierter Rissbildung folgt im Anschluss daran. Diese Vorgehensweise der Ergebnisdiskussion veranschaulicht **Abbildung 7.1**.

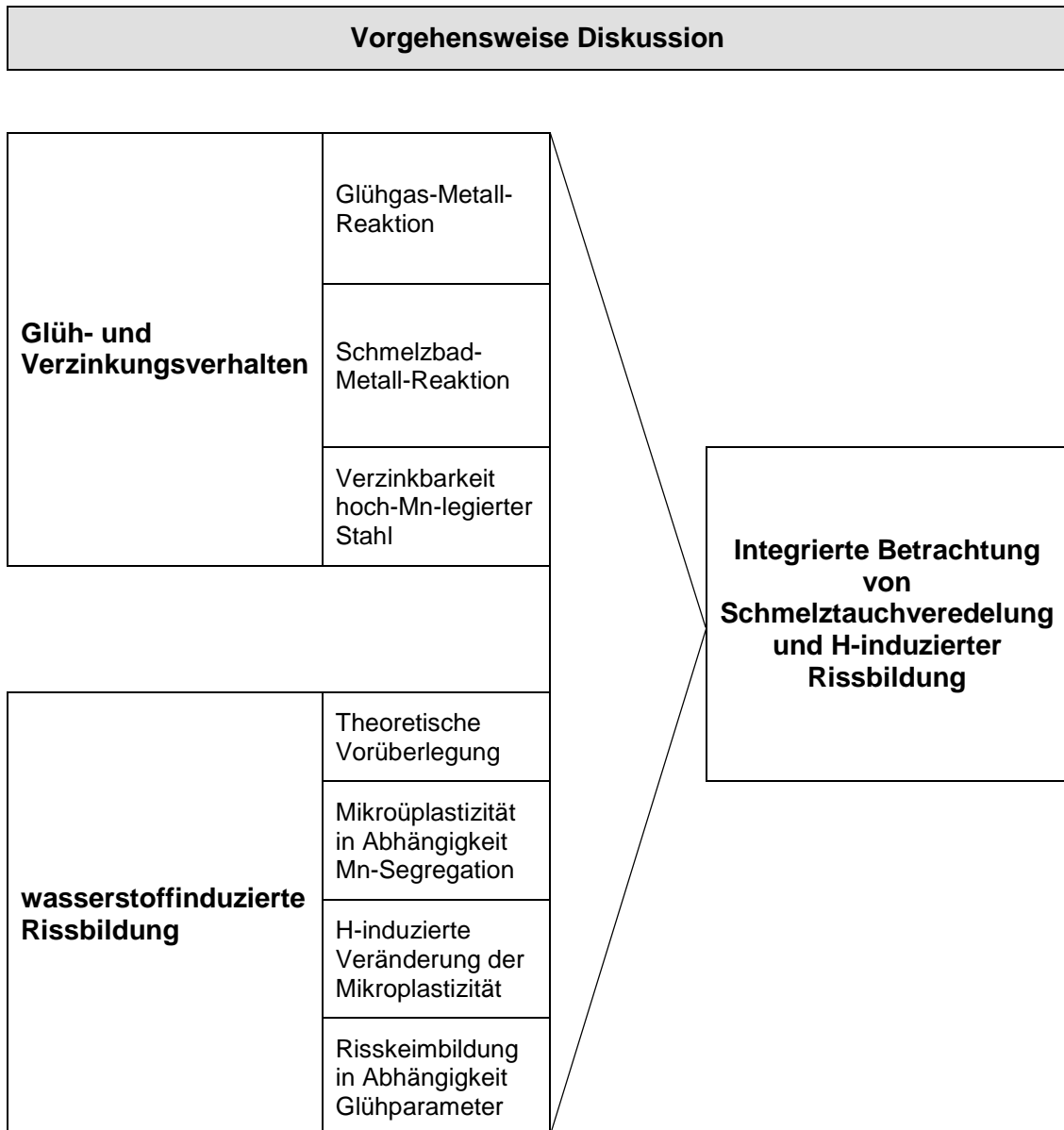


Abbildung 7.1: Vorgehensweise zur folgenden Diskussion der Untersuchungsergebnisse: Zuerst getrennte Diskussion des Glüh- und Verzinkungsverhaltens und der wasserstoffinduzierten Rissbildung. Anschließend integrierte Betrachtung von Schmelztauchveredelung und wasserstoffinduzierter Rissbildung.

7.2 Glüh- und Verzinkungsverhalten

7.2.1 Mechanismus der Glühgas-Metall-Reaktion

Kern der durchgeführten Untersuchungen stellte die Charakterisierung des Oxidations-/ Reduktionsverhaltens von hochmanganlegiertem X-IP[®]1000 zur Beschreibung der Glühgas-Metall-Reaktion in Abhängigkeit der Prozessbedingungen dar. Diese kann nicht nur direkt das Verzinkungsergebnis, sondern auch direkt/ indirekt die Neigung zur verzögerten, wasserstoffinduzierten Rissbildung beeinflussen. Es war zu beobachten, dass die Glühgas-Metall-Reaktion geprägt ist von einer ausgeprägten selektiven Oxidation der Legierungselemente Mangan und Silizium. Dabei besteht eine starke Abhängigkeit von den Prozessparameter Glühtemperatur, H₂-Anteil und Taupunkt der Glühgasatmosphäre. Der Taupunkt – als Maß für den Sauerstoffpartialdruck und somit für das Oxidations-/ Reduktionspotential der Glühgasatmosphäre – stellt hierbei den dominierenden Einflussfaktor dar (**Kapitel 5.1**).

Dieses Glühverhalten kann mit den stark unterschiedlichen Standardreaktionenthalpien G_R^0 für die Metall/ Metalloxidreaktionen (**Gleichung 2.12**) von Eisen, Mangan und Silizium im untersuchten Temperaturbereich erklärt werden /155/ (**Abbildung 7.2** und **Gleichung 7.1a, b, c**). Da sonstige Elemente aufgrund ihres geringen Legierungsanteils vernachlässigbar sind, soll im Folgenden X-IP[®]1000 als Fe-23%Mn-<0,5%Si-Modell idealisiert betrachtet werden.

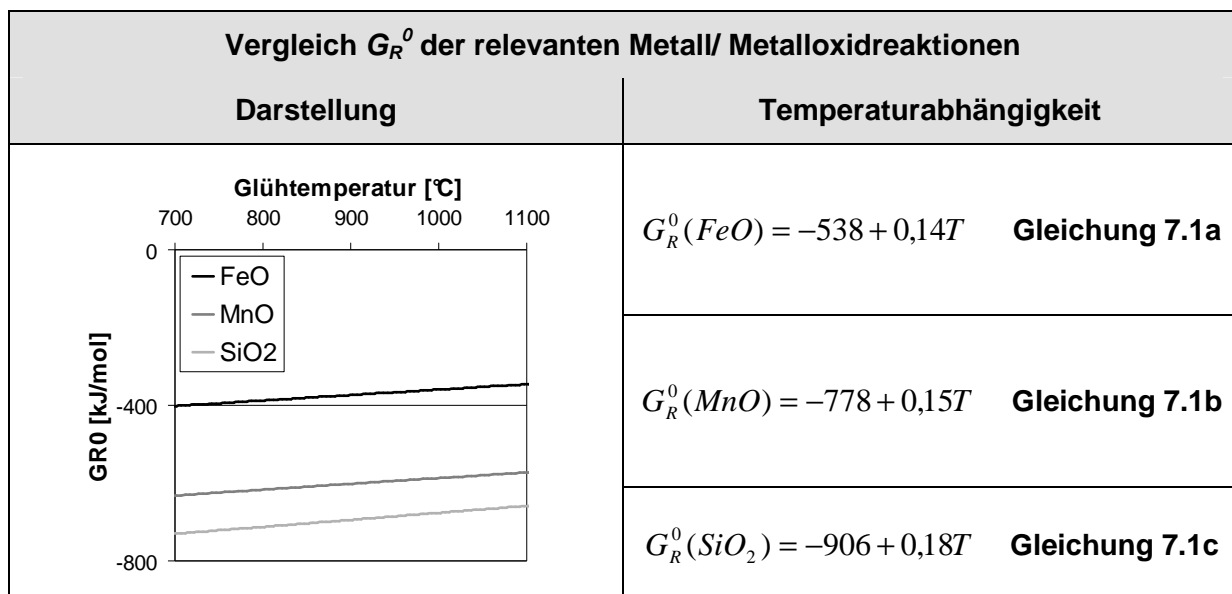


Abbildung 7.2: Vergleich der Standardreaktionsenthalpien G_R^0 der relevanten Metall/ Metalloxidreaktionen von Eisen, Mangan und Silizium im untersuchten Glühtemperaturbereich.

Gleichung 2.19 konkretisiert sich daher für den vorliegenden Fall zu

$$G_R^0(FeO) > G_R^0(MnO) > G_R^0(SiO_2) \quad \text{Gleichung 7.2}$$

Damit wäre die thermodynamische Voraussetzung für die beobachtete selektive Oxidation von Mangan und Silizium bei gleichzeitiger Reduktion von Eisenoxid gegeben. Die selektive Oxidation tritt bekanntlich ein, wenn in Abhängigkeit von den Glühparametern und G_R^0 die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R der jeweiligen Metall/ Metalloxidreaktion positiv ist ($\Delta G_R > 0$ bei **Gleichung 7.3**, siehe auch **Gleichung 2.15**).

$$\Delta G_R = G_R^0 + RT \ln \left(\frac{p(H_2O)^y}{p(H_2)^y} \right) \quad \text{Gleichung 7.3}$$

R = universelle Gaskonstante, $R \approx 8,314 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

T = Glühtemperatur [K]

$\frac{p(H_2O)^y}{p(H_2)^y}$ = Wasser/ Wasserstoffverhältnis der Glühgasatmosphäre im Oxidation-/ Reduktionsgleichgewicht Me/ Me_xO_y (siehe **Gleichung 2.26** und **2.27**)

Ist $\Delta G_R > 0$ gegeben, kann der Modus der selektiven Oxidation (extern oder intern) aus dem kinetischen Kriterium nach *Wagner* (**Gleichung 2.19**) abgeschätzt werden /33/. Unter Beachtung der stöchiometrischen Zusammensetzung des jeweiligen Oxids ergibt sich dieses Kriterium für den konkreten Fall der selektiven Mangan- und Siliziumoxidation von X-IP®1000 als **Gleichung 7.4** mit den Eingabewerten entsprechend **Tabelle 7.2** /34/93/. Hierbei folgt der jeweilige Diffusionskoeffizient D_γ aus **Gleichung 2.3** mit den entsprechenden Werten für $D_{0,\gamma}$ und Q in Abhängigkeit der Glühtemperatur.

$$n(Me) = \left[\frac{\pi \cdot g^* \cdot V \cdot n(O) \cdot \left(D_{0,\gamma}(O) \cdot \exp\left(-\frac{Q(O)}{RT}\right) \right)}{m \cdot V(MeO) \cdot \left(D_{0,\gamma}(Me) \cdot \exp\left(-\frac{Q(Me)}{RT}\right) \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gleichung 7.4}$$

V = Molvolumen der Legierung, *hier für Austenit*: $V = 7,299 \text{ [cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$ /93/

g^* = krit. Molenbruch des intern gebildeten Oxids zur externen Oxidation, $g^* \approx 0,3$ /34/

π = Kreiszahl, $\pi \approx 3,14$

		Mangan	Silizium	Sauerstoff
$n(Me)$	Stoffmengenanteil des Oxidants	0,23	<0,005	
$V(MeO)$	Molvolumen Oxid [$cm^3 \cdot mol^{-1}$]	13,02	26,12	
m	Verhältnis Sauerstoff-/ Metall in Oxid	1	2	
$D_{0,\gamma}$	Diffusionskonstante in Austenit [$cm^2 \cdot s^{-1}$]	0,16	0,77	0,64
Q	Aktivierungsenergie zur Diffusion [$J \cdot mol^{-1}$]	261,68	219,81	168,94

Tabelle 7.2: Angabe des Stoffmengenanteils von Mangan und Silizium bei X-IP®1000 und weiterer relevanter Daten bzgl. **Gleichung 7.4** /34/93/

Für diese Abschätzung sollte davon ausgegangen werden, dass an der Oxidation gemäß lediglich der Sauerstoff teilnimmt, welcher auf der Stahloberfläche auch adsorbiert vorliegt ($n(O) = n(O)_{ad}$ für **Gleichung 7.4**). *Huin et al.* /185/ folgend, berechnet sich die auf der Oberfläche adsorbierte Sauerstoffkonzentration $c(O)_{ad}$ aus dem Wasser/ Wasserstoffverhältnis der Glühgasatmosphäre entsprechend

$$\ln c(O)_{ad} = 4 - \frac{3690K}{T} + \ln \left(\frac{p(H_2O)}{p(H_2)} \right) \quad \text{Gleichung 7.5}$$

$c(O)_{ad}$ = adsorbierte Sauerstoffkonzentration

Bei 1bar Druck der Glühgasatmosphäre würde $p(H_2)$ direkt aus deren H_2 -Anteil folgen und $p(H_2O)$ aus dem Taupunkt gemäß **Gleichung 2.29**. Auf Basis von **Gleichungen 7.5** und zeigt **Abbildung 7.3**, dass $c(O)_{ad}$ ansteigt mit Minimierung von %- H_2 des Glühgases und Erhöhung der Glühtemperatur und des Taupunkts zu erwarten ist. Diese Abhängigkeit zeigt sich besonders deutlich bei einer Variation des Taupunkts. An dieser Stelle soll vorausgesetzt sein, dass $n(O)_{ad}$ die qualitativ entsprechende Abhängigkeit von den Glühparametern aufweist als $c(O)_{ad}$. Trifft dies zu, würde die Glühparameter-Abhängigkeit von $n(O)_{ad}$ – als das eigentliche Maß für das Oxidationspotential der Glühgas-Metall-Reaktion – die wesentlichen Ergebnisse der Glühversuche begründen.

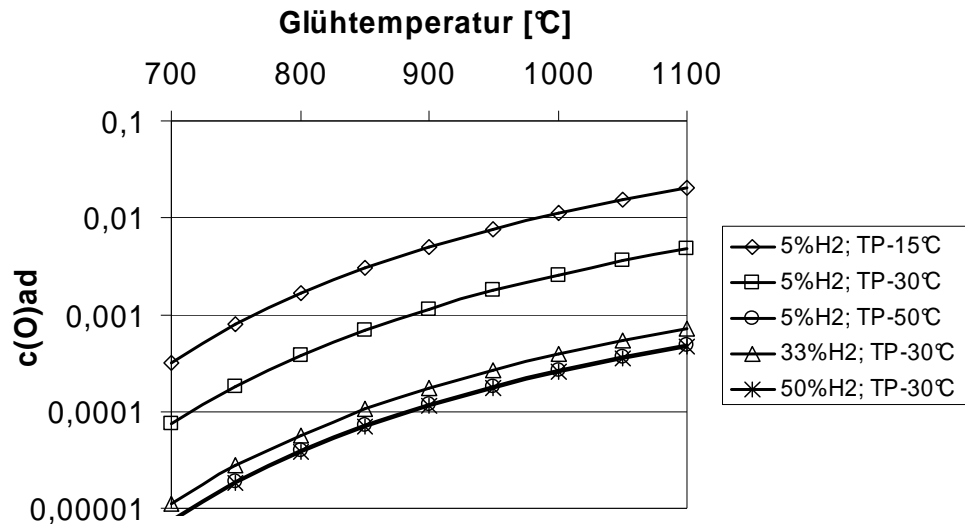


Abbildung 7.3: Adsorbierte Sauerstoffkonzentration $c(O)_{ad}$ bei ausgewählten Glühatmosphären und Variation der Glühtemperatur. Zu beachten: 5%H₂/ TP -50°C-Kurve und 50%H₂/ TP -30°C-Kurve liegen praktisch übereinander.

Auf die wesentlichen Untersuchungsergebnisse bezogen, folgt daraus:

- Der Taupunkt dominiert das Oxidations- bzw. Reduktionspotential der Glühgasatmosphäre. Die Erhöhung von %-H₂ des Glühgases wirkt lediglich unterstützend auf die Reduktion (**Tabelle 5.1, Abbildung 5.4 und 5.5**).
- Die Oxidschichtdicke wächst tendenziell mit zunehmender Glühtemperatur bei gleicher Glühatmosfera und dominierendem Oxidationspotential (**Abbildung 5.2**).
- Mit zunehmender Glühtemperatur steigt $n(O)_{ad}$ gering gegenüber der Zunahme von ΔG_o^R (vergleiche **Abbildung 7.2** mit **7.3**). Folglich steigt das Reduktionspotential der Glühgas-Metall-Reaktion mit Erhöhung der Glühtemperatur und gewinnt schließlich an Dominanz (**Tabelle 5.1, 5.2 und Abbildung 5.3**).
- Aufgrund $G_R^o(MnO) > G_R^o(SiO_2)$ erfordert die Vermeidung der selektiven Oxidation von Silizium ein stärkeres Reduktionspotential als die von Mangan.
- Infolge des hohen Legierungsanteils an Mangan, findet die selektive Manganoxidation stets extern statt ($n(Mn) \gg n(O)_{ad}$ für **Gleichung 7.4, Abbildung 5.6 und 5.7**).
- Die externe Mangananreicherung nimmt mit Erhöhung %-H₂ des Glühgases bei dominierender Oxidation zu (**Abbildung 5.7**).
- Silizium oxidiert bei hohem Taupunkt (-15°C) intern und bei mittlerem und tiefem Taupunkt (-30°C, -50°C) extern ($n(Si) < 0,005$ für **Gleichung 7.4 und Abbildung 5.6**).
- Als Folge dessen ändert sich in Abhängigkeit des Oxidations- bzw. Reduktionspotentials der Glühbedingungen die chemische Zusammensetzung der externen (Mn/ Si)-

Oxidbelegung zu Gunsten von Silizium mit Erhöhung des Reduktionspotentials (**Tabelle 7.3**). Eine (Mn/ Si)-Mischoxidverbindung konnte nicht bestätigt werden, sollte aber vor dem Hintergrund des Stands der Technik als /11/15/92/185/187/ wahrscheinlich angesehen.


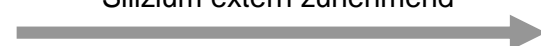
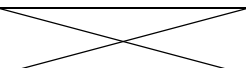
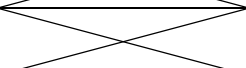
Oberflächenwirkung der Glühgas-Metall-Reaktion auf Oxidbelegung				
Reduktionspotential zunehmend 				
Silizium extern zunehmend 				
Oxidbelegung	deckend	deckend	aufgelockert	vernachlässigbar
Manganoxid	extern	extern	extern	
Siliziumoxid	intern	extern	extern	
Glühbedingungen (Beispiel)	800°C/ 5%H ₂ -N ₂ TP -15°C	800°C/ 5%H ₂ -N ₂ TP -30°C	1000°C/ 5%H ₂ -N ₂ TP -30°C	1100°C/ 5%H ₂ -N ₂ TP -50°C

Tabelle 7.3: Ergebnisbeispiel für die Oberflächenwirkung der Glühgas-Metall-Reaktion bei Variation der Glühbedingungen. Zunehmender Siliziumanteil bei gleichzeitig abnehmendem Belegungsgrad der externen Oxidbelegung durch Erhöhung des Reduktionspotentials (Moduswechsel der selektiven Oxidation von Mangan und Silizium in Abhängigkeit der Glühbedingungen).

Neben der chemischen Veränderung der Stahloberfläche (Surface) wurde weiterhin unter bestimmten, oxidativen Glühparametern eine Phasenumwandlung von Austenit zu Ferrit im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) detektiert (**Abbildung 5.9**). Davon ausgehend, dass die bereits diskutierte externe, selektive Manganoxidation an der direkten Oberfläche gemäß **Gleichung 2.17** ein Gefälle des chemischen Potentials von Mangan $\mu(Mn)$ hervorruft /188/189/, induziert diese einen kompensierenden Diffusionsstrom an gelösten Mangan (**Gleichung 2.4**). Dies steht im Einklang mit der gemessenen, lokalen Manganverarmung im oberflächennahen Gefügebereich (**Abbildung 5.6a**). Unterschreitet die in der Matrix gelöste Mangankonzentration einen kritischen Wert von ~3gew-%, destabilisiert die austenitische Matrix /190/191/192/ (Fe-Mn-Phasendiagramm siehe **Anhang A**). Somit kann im Fall einer ausgeprägten, lokal-oberflächennahen Manganverarmung von einer Phasenumwandlung der ersten Kornlage von Austenit zu Ferrit ausgegangen werden (**Abbildung 5.9**).

Dabei soll im Hinblick auf die Untersuchungsergebnisse gelten, dass je höher das herrschende Oxidationspotential der Glühgasatmosphäre, desto ausgeprägter die Mangansegregation an der Surface, desto höher der Phasenanteil an Ferrit in der Sub-Surface (**Abbildung 7.4**).

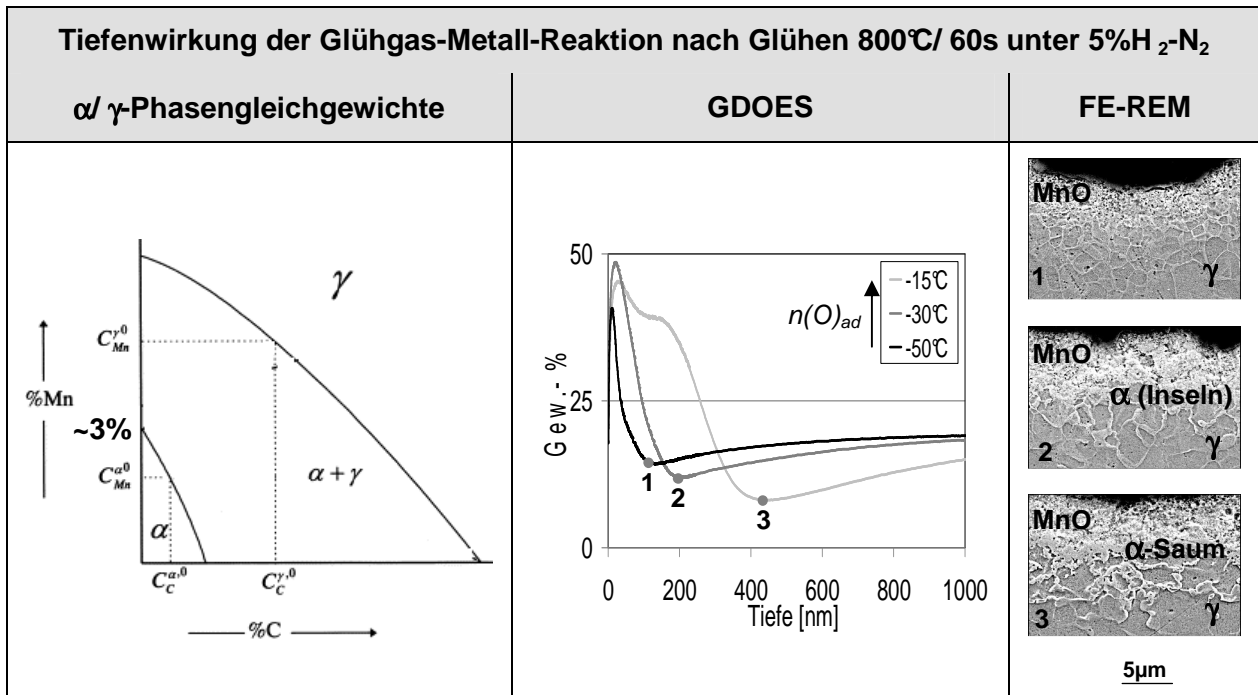


Abbildung 7.4: Ergebnisbeispiel für die Tiefenwirkung der Glühgas-Metall-Reaktion bei Glühen 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ und Variation des Taupunkts. Oberflächennahen Phasenumwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ aufgrund Mangansgregation infolge selektiver Oxidation anhand GDOES-Tiefenprofil und FE-REM-Aufnahmen in 15°-Schrägansicht (SE 10kV, geätzt Nit al 3%). Die α/γ -Phasengleichgewichte in Abhängigkeit von %-Mn verdeutlicht ein schematisches Phasendiagramm der Fe-Ecke im System Fe-Mn-C [192]. FE-REM-Aufnahmen inklusive XRD-Phasenanalyse siehe auch **Abbildung 5.9** und **6.4**.

Die Glühgas-Metall-Reaktion soll folglich neben dem bestimmenden Einfluss auf die chemische Zusammensetzung und Bindung (metallisch \leftrightarrow oxidisch) der Oberfläche eine Tiefenwirkung von einigen Mikrometern zugeordnet werden. Diese umfasst die Einflussnahme auf die chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Gefüges bis hin zur lokalen Ferritumwandlung (**Abbildung 7.5**).

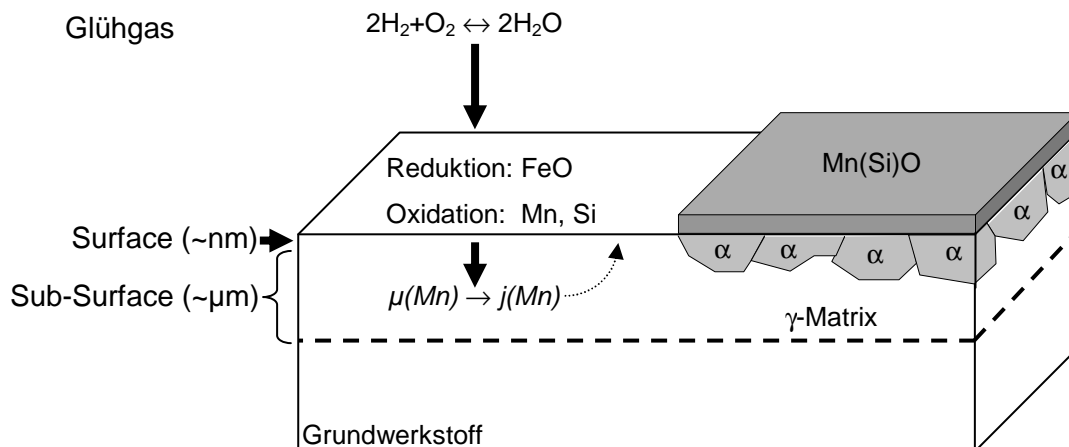


Abbildung 7.5: Schematische Darstellung der potentiellen Tiefenwirkung (Phasenumwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$) der Glühgas-Metall-Reaktion infolge ausgeprägter Mangansgregation aufgrund selektiver Oxidation

7.2.2 Mechanismus der Schmelztauchreaktion

Der Einfluss von gelöstem Mangan im Zinkbad auf die Phasengleichgewichte im Rahmen der Schmelztauchreaktion war bereits Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Im Gegensatz dazu ist jedoch der Einfluss von Mangan als Legierungselement des Stahlwerkstoffs auf die Schmelzbad-Metall-Reaktion nicht hinreichend bekannt (**Kapitel 2.3.4**). Daher wurde es als zwingend notwendig angesehen, neben der Glühgas-Metall-Reaktion auch die Schmelztauchreaktion von hochmanganlegiertem TWIP-Stahl zu beschreiben. Hierzu wurde anhand von Verzinkungsversuchen die Überzugsausbildung von X-IP[®]1000 grundlegend charakterisiert (**Kapitel 5.2** und **5.3.1**). Gegenüber unlegiertem IF-Stahl wurde hierbei eine signifikante Abweichung der Grenz- und Reaktionsschichtbildung festgestellt (**Abbildung 7.6**).

So ist ein applizierter Z-Überzug (Zn->0,15gew-%Al-Bad) gekennzeichnet durch eine gehemmte Fe₂Al₅-Reaktionsschichtbildung, wofür das verstärkte Auftreten von ζ(FeZn₁₃)-Phase als Indikator steht. Als Konsequenz kann eine beeinträchtigte Überzugshaftung vorliegen (**Tabelle 5.5**, **Abbildung 5.12** und **5.15**). Im Gegensatz dazu weist nach Galvannealing der ZF-Überzug (Zn-<0,15gew-%Al-Bad + Diffusionsglühen) zwar Haftung, jedoch einen unerwartet geringen δ(FeZn₁₀)-Phasenanteil auf (**Abbildung 5.20**). Dies deutet auf ein abgeschwächtes Durchlegieren während der nachgeschalteten Wärmebehandlung hin.

Das Auftreten von ζ-Phase bei der Applizierung eines Z-Überzugs als Beobachtung steht erstmal in guter Übereinstimmung zu den Aussagen des Stands der Technik bzgl. der Feuerverzinkung legierter Stähle mit ≤5gew-% Mn (**Abbildung 2.18**). Allerdings wird die ζ-Phasenbildung dort stets mit einer aluminothermischen MnO-Reduktion (**Gleichung 2.32**) begründet, welche über den resultierenden Verbrauch von Bad-Aluminium die Phasengleichgewichte zu Gunsten Fe-Zn-Verbindungen verschiebt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag die Stahloberfläche jedoch bei allen Verzinkungsversuchen nachweislich quasi-oxidfrei vor aufgrund effektiven Blankglühens (1100°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ mit TP -50°C). Insulare Restoxide an den Korngrenzen waren kaum vorhanden (**Abbildung 5.5** und **5.6c, f**), so dass eine Einflussnahme der Oxidbelegung auf die Schmelzbad-Metall-Reaktion vernachlässigt werden kann.

Damit impliziert die gewonnene Ergebnisgrundlage, dass das aktuell übliche Modell zur Beschreibung der Schmelztauchreaktion manganlegierter Stähle (→ aluminothermische MnO-Reduktion /84/93/96/) bei einer hochmanganlegierten Güte offensichtlich versagt. Alternativ wäre eine Teilhabe von (metallischem) Mangan aus der Stahllegierung an dem Mechanismus der Schmelztauchreaktion und an der Überzugsausbildung anzunehmen. Für die angestrebte Formulierung eines alternativen Modells, welches diese Hypothese auf Basis

der vorliegenden Beobachtungen beschreibt, soll der Werkstoff im Folgenden als Fe-23%Mn-Legierung vereinfacht betrachtet werden.

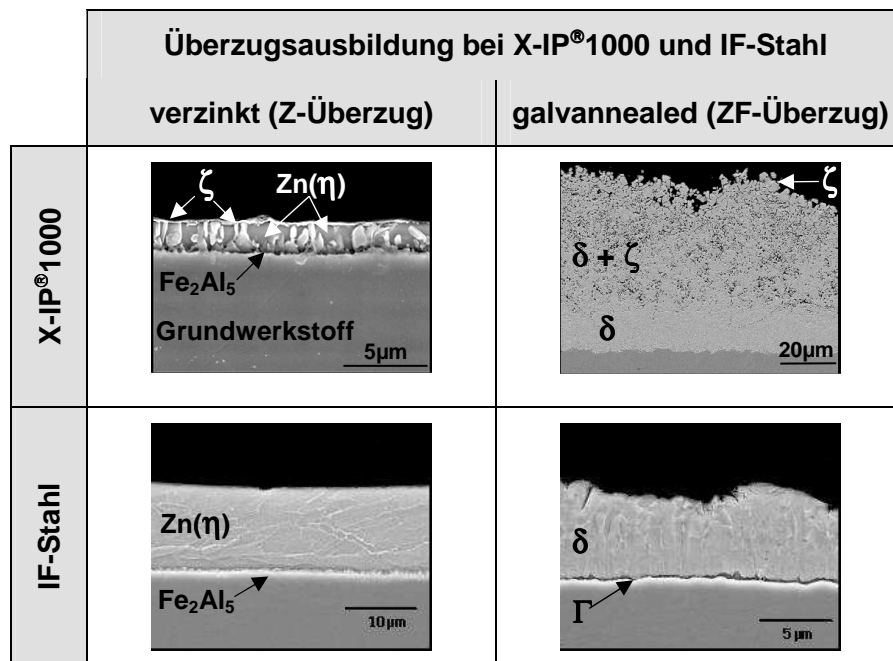


Abbildung 7.6: Vergleich der unterschiedlichen Überzugsausbildung zwischen hochmanganlegiertem X-IP®1000 und unlegiertem IF-Stahl nach Applizierung eines Z-Überzugs (Z-0,22%Al-Bad) und ZF-Überzugs (Z-0,14%Al-Bad + Diffusionsglühen 550°C/ 15s) anhand REM-Aufnahmen in Queransicht (SE 5kV, geätzt Nital 0,5%). Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5%H₂-N₂ bei TP -50°C. Zu beachten: Darstellung X-IP®1000+ZF als FE-REM-Aufnahme in 15°Schrägansicht (SE 5kV, geätzt Nital 0,5%) mit abweichendem Maßstab.

Die etablierte Vorstellung der Schmelztauchreaktion eines festen Stahlwerkstoffs mit einem schmelzflüssigen Zink(-Aluminium-)bad beschreibt die Festkörperauflösung in das Zinkbad in Konkurrenz zu der heterogenen Keimbildung und -wachstum einer intermetallischen Grenz- und Reaktionsschicht /63/64/69/193/ (**Abbildung 2.12**). Allgemein ist die Lösung von Legierungsatomen aus der Stahloberfläche in das Zinkbad gegeben durch einen Stofffluss $j(Me)_{Zn}$ /64/194/ entsprechend

$$j(Me)_{Zn} = k_{diss} \cdot \underbrace{(c(Me)_{Zn}^{sat} - c(Me)_{Zn})}_{\rightarrow \text{Triebkraft}} \quad \text{Gleichung 7.6}$$

$j(Me)_{Zn}$ = Stofffluss von Legierungsatomen (Me) in das Zinkbad [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

k_{diss} = Lösungskonstante [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

$c(Me)_{Zn}^{sat}$ = Sättigungskonzentration von Me im Zinkbad [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

$c(Me)_{Zn}$ = Ist-Konzentration von Me im Zinkbad [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

Dabei stellt die Differenz zwischen der Sättigungskonzentration und der Ist-Konzentration eines Legierungselementes im Zinkbad ($c(\text{Me})_{\text{Zn}}^{\text{sat}} - c(\text{Me})_{\text{Zn}}$) die Triebkraft für dessen Lösung aus der Stahloberfläche dar.

In Anlehnung an großtechnisch realistische Bedingungen fanden für vorliegende Arbeit stets eisengesättigte Zinkbäder Anwendung. Aus den daraus gegebenen Rahmenbedingungen (**Tabelle 7.4**, siehe auch **Abbildung 2.15**), soll eine gehemmte Lösung von Eisen und eine verstärkte Triebkraft für die Manganauflösung angenommen werden /88/ (**Gleichung 7.7**). Letzteres steht im Einklang mit den Ergebnisaussagen von *Wiester et al.* /89/ und *Dubois* /79/.

	$c(\text{Me})_{\text{Zn}}^{\text{sat}}$ [gew-%]	$c(\text{Me})_{\text{Zn}}$ [gew-%]	$c(\text{Me})_{\text{Zn}}^{\text{sat}} - c(\text{Me})_{\text{Zn}}$ [gew-%]
Eisen	0,035	0,035	0
Mangan	2,6	0	2,565

Tabelle 7.4: Vergleich der Sättigungskonzentration $c(\text{Me})_{\text{Zn}}^{\text{sat}}$ und Ist-Konzentration $c(\text{Me})_{\text{Zn}}$ und deren Differenz ($c(\text{Me})_{\text{Zn}}^{\text{sat}} - c(\text{Me})_{\text{Zn}}$) von Fe und Mn für die verwendeten Zn-Bäder (stets eisengesättigt) /88/

$$j(\text{Mn})_{\text{Zn}} \gg \underbrace{j(\text{Fe})_{\text{Zn}}}_{\rightarrow 0} \quad \text{Gleichung 7.7}$$

Trotz dieser anzunehmenden, erhöhten Triebkraft auf die Manganauflösung ergibt die nasschemische Überzugsanalyse, dass im Vergleich zur Grundwerkstoffzusammensetzung Mangan gegenüber im Überzug Eisen unterstöchiometrisch gelöst vorliegt (**Abbildung 7.7**, siehe auch **Abbildung 5.19**). Daher soll an dieser Stelle weiterhin eine verstärkte Schlackebildung von Mangan vermutet werden. Dies kann zusätzlich mit dem hohen Bindungsbestreben von Mangan zu Aluminium beispielsweise gemäß einer Reaktion



gerechtfertigt werden, welche die Bildung von zu MnAl_6 -Oberschlacke analog zu Fe_2Al_5 nahe legt /193/195/196/ (Mn-Al-Phasendiagramm siehe **Anhang A**).

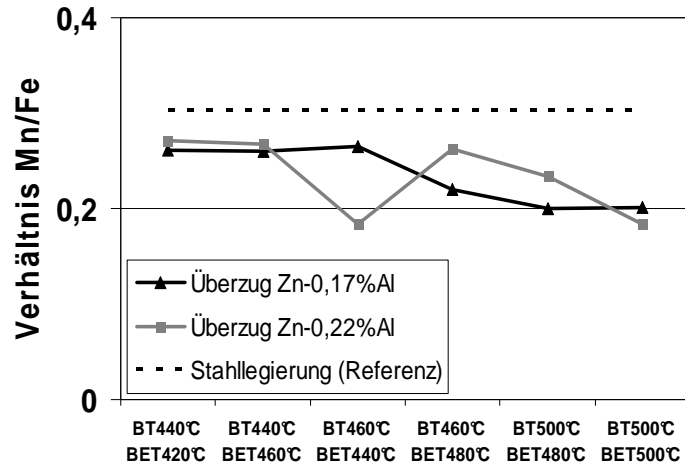


Abbildung 7.7: Ergebnis Mangan/ Eisen-Verhältnis im Zn(η)-Überzug bei Variation %-Al im Zinkbad, Zinkbad- (BT) und Bandedtauchttemperatur (BET) anhand ICP-OES am abgelösten Überzug. Referenz: Mangan/ Eisen-Verhältnis der Stahllegierung

Mit der bisher formulierten Werkstoffauflösung konkurriert die heterogene Keimbildung intermetallischer Reaktionsprodukte auf der Stahloberfläche. Die heterogene Formation eines stabilen Nukleationskeims verlangt eine Aktivierungsenergie $\Delta G(r^*)$, für die gilt /197/198/

$$\Delta G(r^*) = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta g^2} \cdot f(\Theta)$$

Gleichung 7.9

$\Delta G(r^*)$ = Aktivierungsenergie zur Bildung eines Nukleationskeims mit kritischem Radius r^* [J]

r^* = kritischer Keimradius für stabiles Keimwachstum mit $r^* = -2\gamma_{SL} \cdot \Delta g^{-1}$ [m]

γ_{SL} = Grenzflächenenergie Stahloberfläche/ Nukleationskeim, $\gamma_{SL} < 1$ [$\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$] /69/71/

Δg = Energiedifferenz durch Reaktion zum Nukleationskeim pro Volumeneinheit [$\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$]

$f(\Theta)$ = Einflussfaktor aufgrund heterogener Keimbildung, $0 \leq f(\Theta) \leq 1$

π = Kreiszahl, $\pi \approx 3,14$

Hierbei folgt Δg aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG_R des Reaktionsprodukts durch Normierung auf das Volumen. Aufgrund von $\Delta G_R(\text{Fe}_2\text{Al}_5) < \Delta G_R(\zeta\text{-FeZn}_{13})$ /70/, findet die Nukleation von Fe_2Al_5 gegenüber ζ -Phase thermodynamisch bevorzugt statt (**Tabelle 2.4**).

Hinsichtlich der Anzahl der stabilen Fe_2Al_5 -Nukleationskeime $N(Fe_2Al_5)$ gilt /69/197/

$$N(Fe_2Al_5) = n(Al)_{Zn}^{eff} \cdot \Omega \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G(r^*)_{het}}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 7.10}$$

$N(Fe_2Al_5)$ = Anzahl stabiler Fe_2Al_5 -Nukleationskeime mit $r > r^*$

$n(Al)_{Zn}^{eff}$ = effektiver Stoffmengenanteil des im Zinkbad gelösten Aluminiums

Ω = Anzahl möglicher Keimbildungsplätze

k = Boltzmann-Konstante, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} [J \cdot K^{-1}]$

T = Temperatur, hier: Bandeintauchtemperatur [K]

Gleichung 7.10 veranschaulicht, dass eine Herabsetzung von $n(Al)_{Zn}^{eff}$ durch eine potentielle $MnAl_6$ -Schlackebildung (**Gleichung 7.8**) infolge der vermuteten, verstärkter Manganauflösung (**Gleichung 7.7**) die Anzahl der stabilen Fe_2Al_5 -Nukleationskeime $N(Fe_2Al_5)$ auf der Stahloberfläche unmittelbar reduziert. Diese kinetische Hemmung der Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung als auch die näherungsweise $n(Al)_{Zn}^{eff}$ -Unabhängigkeit von $N(\zeta)$ würden in logischer Konsequenz das Auftreten von ζ -Phase bei der Feuerverzinkung von hochmanganlegiertem Stahl fördern (**Abbildung 7.8**).

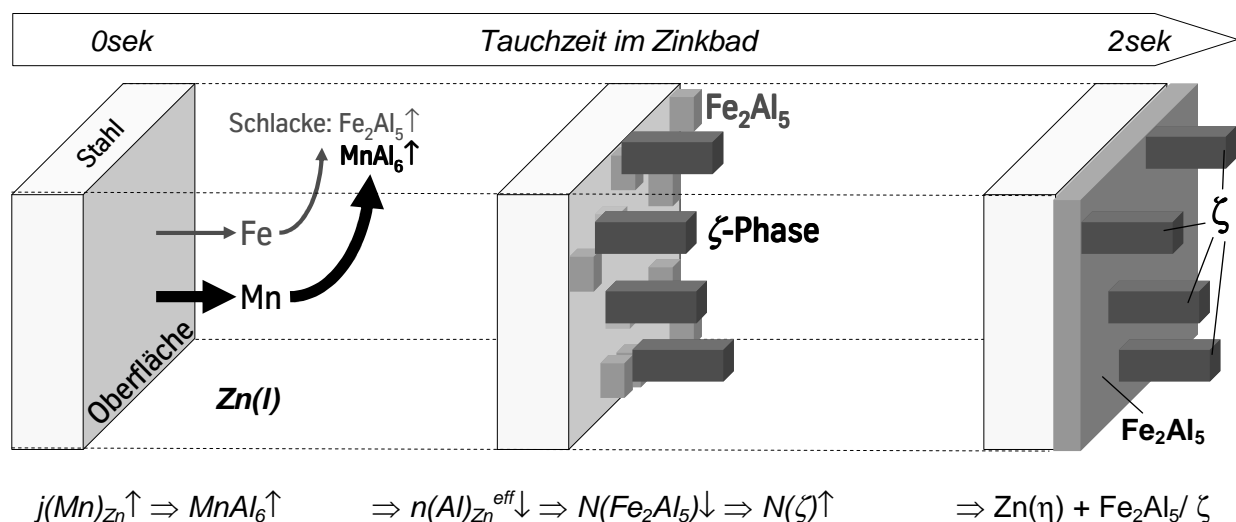


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Modells zum Mechanismus der Schmelztauchreaktion eines (hoch)manganlegierten Stahls in einem aluminiumlegierten Zinkbad (Z-Überzug)

Mit dieser vorgeschlagenen Modellvorstellung stimmt überein, dass experimentell eine Intensivierung der Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung durch Erhöhung von %-Al im Zinkbad ($n(\text{Al})_{\text{Zn}}^{\text{eff}} \uparrow$) oder der Bandeintauchtemperatur ($T \uparrow$) erzielt wurde (**Tabelle 5.5, Abbildung 5.17**). Entgegen dessen verbesserte sich erstaunlicherweise die Überzugshaftung bei Verzinken mit einem Zn-0,17%Al-Bad auch durch Absenken von Zinkbad- und Bandeintauchtemperatur auf 440°C Badtemperatur, trotz Verschlechterung des Benetzungsergebnisses (**Tabelle 5.5**). Als Begründung dazu soll ein zusätzlicher Verzahnungsbeitrag durch die ζ -Phase vorgeschlagen werden, welcher aufgrund der hierbei stark gehemmten Fe_2Al_5 -Kristallisation wirksam werden kann.

Zusammengefasst wurde somit ein neues Modell für die Feuerverzinkung von (hoch)manganlegierten Stahlkonzepten formuliert. Dieses basiert auf der vorgeschlagenen Hypothese, dass die ζ -Phasenbildung infolge der verstärkten Abbindung von Bad-Aluminium durch die ausgeprägte Dissoziation von metallischem Mangan aus der Stahllegierung in das Zinkbad verursacht wird. Das aktuell im Stand der Technik etablierte Modell einer aluminothermischen MnO-Reduktion in-situ zur Schmelztauchreaktion /84/93/96/186/207/244/246/ versagt offensichtlich bei hochmanganlegierten Güten. In wie weit, das hier postulierte Alternativ-Modell auch für legierte Stähle mit $\leq 5\text{gew}\%$ gilt, sollte Gegenstand weiteren Untersuchungen sein. Auf Basis der vorliegenden Arbeit ergeben sich zusätzliche Argumente, welche das Reduktionspotential von Aluminium auf MnO für die Dauer der Eintauchphase im Zinkbad als nicht effektiv bewerten:

- Die ζ -freie Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung im Fall der Benetzung auf einer deckenden $\text{MnO} \bullet \text{Fe}_{\text{metall}}$ -Schicht (**Abbildung 5.26**) und
- die Verschlechterung des Benetzungsbestrebens bei Erhöhung der Aluminiumkonzentration im Zinkbad von 0,3 – 1,08gew-% (**Abbildung 5.10**).

Zur Untermauerung des formulierten Modells würde der Nachweis einer erhöhten Mangan- oder MnAl_6 -Konzentration im Zinkbad dienen. Der korrekte Modellansatz zur Beschreibung der Schmelzbad-Metall-Reaktion ist von grundlegender Bedeutung für die Verfahrensentwicklung zur Schmelztauchveredelung (hoch)manganlegierter Stähle. Dies betrifft nicht nur das großtechnische Zinkbad-Management, sondern insbesondere die prozesssichere Darstellung einer ausreichenden Überzugshaftung.

Wie oben bereits erwähnt, verlangt die Sicherstellung der Überzugshaftung eine ausreichende Fe_2Al_5 -Grenzschichtausbildung, was durch Erhöhung von %-Al im Zinkbad bis 0,3gew-% sowie der Bad- und/ oder Bandeintauchtemperatur realisiert wurde (**Tabelle 5.5**). Die Reduzierung der Manganauflösung durch (Teil-)Sättigung des Zinkbads an Mangan (**Gleichung 7.6**, $c(\text{Mn})_{\text{Zn}} \uparrow \Rightarrow [c(\text{Mn})_{\text{Zn}}^{\text{sat}} - c(\text{Mn})_{\text{Zn}}] \downarrow \Rightarrow j(\text{Mn})_{\text{Zn}} \downarrow$) muss als Gegenmaßnahme ausgeschlossen werden. Die durchgeführte Erprobung von Zn-Al-Mn-Schmelzen zeigt eine

unerwünschte, signifikante Fe(Mn)-Zn-Legierungsbildung im Überzug (**Abbildung 5.22**). Grund hierzu stellt die Veränderung der Phasengleichgewichte zugunsten von ζ - und δ -Phase dar (**Abbildung 2.15**). Ebenfalls als nicht zielführend hinsichtlich Haftungsverbesserung wird die Erhöhung des Aluminiumanteils im Zinkbad auf $\geq 0,3\text{gew-\%}$ bewertet. Wie mittels Kontaktwinkelmessung aufgezeigt, verschlechtert sich die Benetzung von Zn- $\geq 0,3\text{Al}$ -Schmelzen gegenüber konventionellen Zinkbadlegierungen (**Abbildung 5.10**). Dies korreliert nach *Renaux /199/* mit dem Anstieg der Oberflächenspannung des Schmelzbads.

Die Effektivität der genannten Maßnahmen zur Intensivierung der Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung bei hochmanganlegiertem Stahl fasst **Tabelle 7.5** zusammen. Hierbei wird die gemessene Verbesserung des Benetzungsbestrebens durch Legierung des Zinkbads mit Magnesium und Silizium nicht berücksichtigt, da diesbezüglich eine erweiterte Formulierung der Schmelztauchreaktion notwendig erscheint */78/205/206/*. Die Ergebnisgrundlage der durchgeführten Überzugscharakterisierung an Benetzungskraftproben (**Abbildung 5.23**) ist dafür alleine nicht ausreichend und sollte am Schmelztauchsimulator zusätzlich validiert werden.

Intensivierung Fe_2Al_5-Reaktionsschichtbildung bei hochmanganlegiertem Stahl		
Maßnahme	Wirkung	Effektivität
Erhöhung Bad- und Bandeintauchtemperatur	Erhöhung Nukleationsrate von Fe_2Al_5 (und ζ)	gegeben
Erhöhung %-Al im Zinkbad ~ $\leq 0,3\text{gew-\%}$	Erhöhung Nukleationsrate von Fe_2Al_5 (und ζ)	gegeben
Erhöhung %-Al im Zinkbad > $0,3\text{gew-\%}$	Erhöhung Oberflächenspannung Zinkbad	nicht gegeben
(Teil-)Sättigung Zinkbad an Mangan	Verschiebung Phasengleichgewichte zugunsten ζ und δ	nicht gegeben

Tabelle 7.5: Maßnahmenvorschläge zur Intensivierung der Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung für die Feuerverzinkung von hochmanganlegiertem Stahl und deren Effektivität

Bei der Schmelztauchveredelung mit einem ZF-Überzug (Zn-0,14%Al) ist Haftung erst nach Diffusionsglühen (Galvannealing, 550°C/ 15s) gewährleistet, da sich erst dadurch eine Verzahnungsstruktur an der Grenze Stahl/ Überzug ausbildet. Erstaunlicherweise resultiert bei X-IP®1000+ZF Überzugshaftung trotz einer lediglich rudimentär ausgebildeten Verzahnungsstruktur (**Abbildung 7.9**, siehe auch **Abbildung 5.20** und **5.21**). Weiterhin

zeigen die **Abbildung 7.6** und **7.9**, dass im Gegensatz zu unlegiertem IF-Stahl der ZF-Überzug von X-IP[®]1000 keinerlei $\Gamma(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$ -Phase, dafür jedoch deutliche ζ -Phasenanteile aufweist. Dies lässt vermuten, dass bei X-IP[®]1000 eine vergleichsweise geringere Menge an Eisen während der Wärmebehandlung in den Überzug eindiffundierte /67/200/.

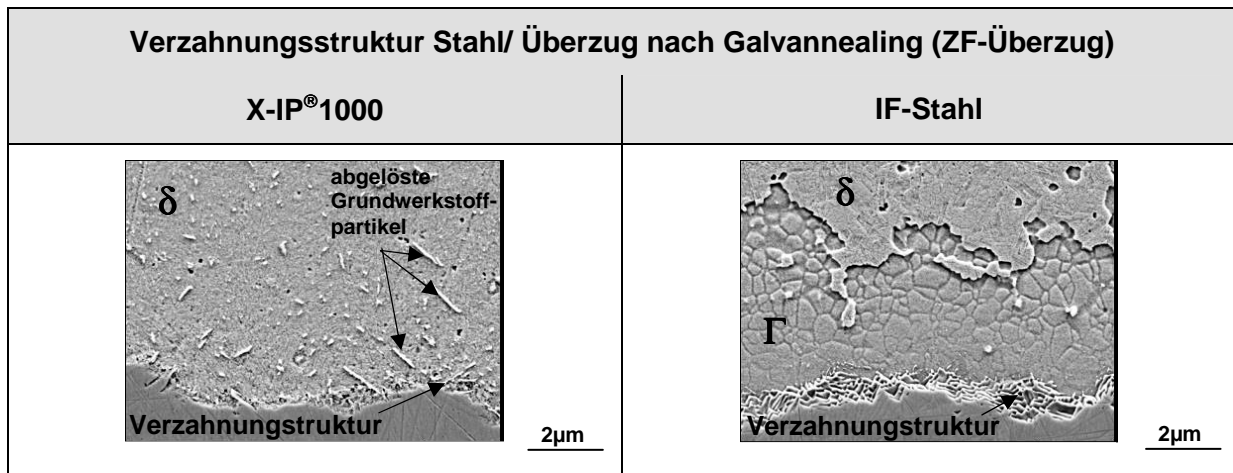


Abbildung 7.9: Vergleich der Grenzschicht Stahl/ ZF-Überzug (Zn-0,14%Al-Bad + Diffusionsglühen 550°C/ 15s) zwischen hochmanganlegiertem X-IP[®]1000 und unlegiertem IF-Stahl anhand FE-REM-Aufnahmen in 15°-Schrägansicht (SE 5kV, geätzt Nital 0,5%). Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5%H₂-N₂ bei TP -50°C

Betrachtet man das System Stahl/ Überzug vereinfacht als Diffusionsstab, lässt sich die Eisendiffusion während der Wärmebehandlung durch **Gleichung 7.11** als Lösung des 2. Fickschen Gesetzes (**Gleichung 2.2**) formal beschreiben /189/.

$$c(x,t) = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}(\text{Fe}) \cdot t}} \right) \right) \quad \text{Gleichung 7.11}$$

c_1 = $c(x,0)$, $x > 0$, $t = 0$, hier: Stoffmenge Eisen im Grundwerkstoff

c_2 = $c(x,0)$, $x < 0$, $t = 0$, hier: Stoffmenge Eisen im Überzug vor Diffusionsglühen

x = Abstand von Mantano-Ebene, hier: $x = 0$: Grenzfläche Stahl/ Überzug

t = Galvannealing-Dauer, hier: $t = 15\text{s}$

$D_{\text{eff}}(\text{Fe})$ = effektiver Diffusionskoeffizient von Eisen während Galvannealing [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

Hierbei ermöglicht das Angleichen der Funktionskurve an das entsprechende GDOES-Tiefenprofil von Eisen im ZF-Überzug die Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizients von

Eisen während des Galvannealings $D_{eff}(Fe)$. Daraus resultiert ein höhere effektive Eisenmobilität mit X-IP[®] als Substrat als mit IF-Stahl ($D_{eff}(Fe)^{X-IP} > D_{eff}(Fe)^{IF}$, **Abbildung 7.10**).

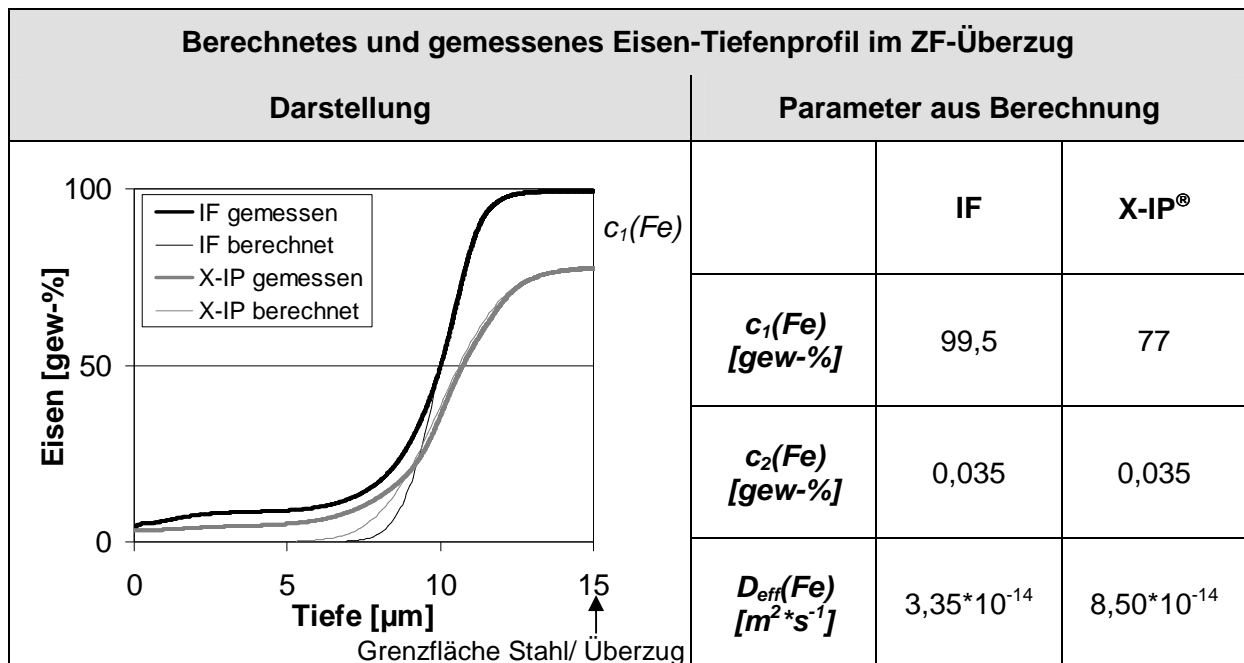


Abbildung 7.10: Vergleich zwischen (GDOES-)gemessenem und angefittem Eisen-Tiefenprofil im ZF-Überzug nach Verzinken mit einem Zn-0,14%Al-Bad und Diffusionsglühen (550°C/ 15s) bei X-IP[®]1000 und IF-Stahl. Angabe der Berechnungsparameter sowie des daraus ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten von Eisen $D_{eff}(Fe)$.

Aus der Gegenüberstellung nach **Abbildung 7.10** ist somit abzuleiten, dass der niedrige Eisenanteil im Grundwerkstoff $c_1(Fe)$ als Ausgangskonzentration der Diffusion den vergleichsweise geringen Eisengehalt im ZF-Überzug bei X-IP[®]1000 wahrscheinlich begründet. Das berechnete und gemessene Gefälle der Eisenkonzentration weichen mit größer werdendem Abstand von der Grenzfläche Stahl/ Überzug zunehmend voneinander ab. Als Begründung dazu soll genannt sein, dass **Gleichung 7.11** $D_{eff}(Fe)$ als konstant voraussetzt, was nicht den Realfall widerspiegelt. Real unterliegt der Diffusionskoeffizient von Eisen während des Galvannealings einer Dynamik, welche mit der Dynamik der Fe-Zn-Phasenbildung korreliert /60/201/, da die verschiedenen Fe-Zn-Phasen unterschiedliche Diffusionskoeffizienten für Eisen besitzen /202/. Die abgelösten Grundwerkstoffpartikel im Überzug von X-IP[®]1000 zeigen, dass während des Diffusionsglühens Zink zumindest teilweise schmelzflüssig vorlag (**Abbildung 7.9**). Im Allgemeinen trifft dies aufgrund der schnellen Bildung der oben genannten Fe-Zn-Phasen nicht zu und stellt offensichtlich einen weiteren Effekt der verzögerten Durchlegierung des Überzugs dar. Eine vollständige Durchlegierung des ZF-Überzugs eines hochmanganlegierten Werkstoffkonzepts sollte bei

Erhöhung der Galvannealing-Temperatur oder Verlängerung der Galvannealing-Dauer gewährleistet sein. Dies gilt es ebenfalls noch zu bestätigen.

Insgesamt belegen die Überzugscharakterisierungen sowohl nach Applizierung eines Z-Überzugs als auch eines ZF-Überzugs aussagekräftig, dass für (hoch)manganlegierten Stahl gegenüber unlegierten Güten eine abweichende Phasenbildung im Rahmen der Schmelztauchreaktion zu erwarten und zu beachten ist (**Abbildung 7.5**).

7.2.3 Verzinkbarkeit eines hochmanganlegierten Werkstoffkonzepts

Nach bisheriger Ansicht scheitert die Feuerverzinkung von hochmanganlegiertem Stahl an der ausgeprägten Oxidbildung der Legierungselemente während des Rekristallisationsglühens. Auf der Ergebnisgrundlage der durchgeführten Glüh- und Verzinkungsversuche (**Kapitel 5**) sollte diese Aussage stärker differenziert werden. In dem Sinn, dass die Zinkbenetzung bei hochmanganlegiertem X-IP[®]1000 vorrangig von der chemische Zusammensetzung des Oxids und der sich daraus ergebenden Oxidmorphologie dominiert wird und nicht von dem Grad der Oxidbelegung an sich (**Tabelle 7.6**).

	Taupunkt [°C]	Glühtemperatur [°C]				
		700	800	900	1000	1100
Oxidation Mangan	-15				nadel-förmig	kaum
	-30	deckend globular			aufge-lockert	
	-50					
Oxidation Silizium	-15	intern				extern
	-30	extern				kaum
	-50					
Benetzung	-15	mangelhaft		keine		
	-30	keine				Störungen
	-50				Störungen	gut

Tabelle 7.6: Schematisiertes Ergebnisbeispiel der Benetzung durch ein Zn-0,17%Al-Bad in Abhängigkeit der selektiven Oxidation von Mangan und Silizium bei Glühen unter 5% H_2 - N_2 und Variation von Glühtemperatur und Taupunkt. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C. Charakterisierung der Oxidation anhand d GDOES-Tiefenprofile und FE-REM-Aufnahmen in Draufsicht, Benetzungsaussage anhand optischer Bewertung

Als Erklärung des dominierenden Einflusses der selektiven Siliziumoxidation (Diskussion des Mechanismus der Glühgas-Metall-Reaktion siehe **Kapitel 7.1.1**) sowie der unterschiedlichen Oxidmorphologien auf die Verzinkbarkeit soll folgenden Interpretation vorgeschlagen werden (**Abbildung 7.11**):

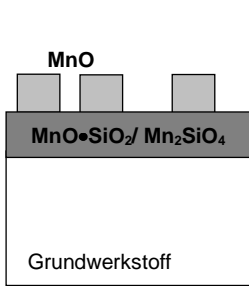
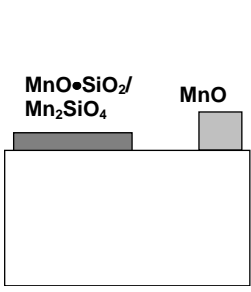
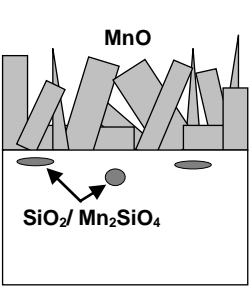
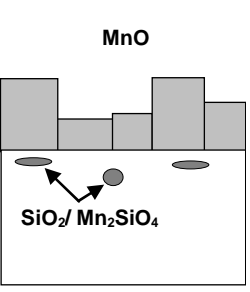
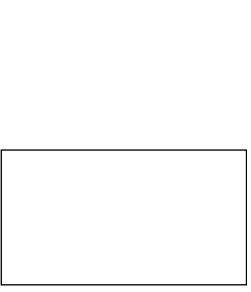
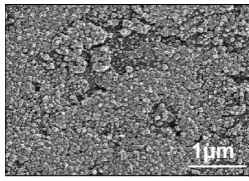
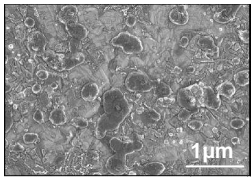
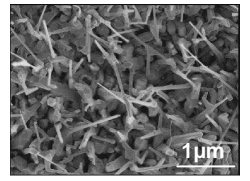
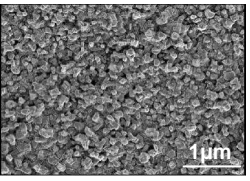
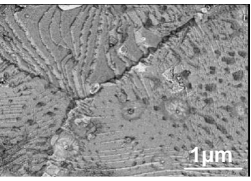
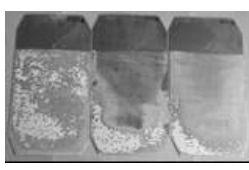

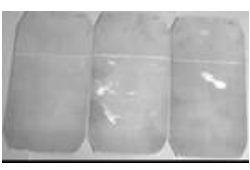

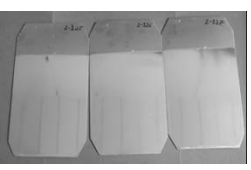
Benetzung in Abhängigkeit der dominierenden Oxidmorphologie				
Silizium extern flächige Oxide		Silizium intern Oxidnadeln		kaum Oxide
800°C/ TP -30°C	1000°C/ TP -30°C	1000°C/ TP -15°C	700°C/ TP -15°C	1100°C/ TP -50°C
				
				
				
keine Benetzung			mangelhafte Benetzung	Benetzung

Abbildung 7.11: Ergebnis der Benetzung durch ein Zn-0,17%Al-Bad auf den unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen nach 60s Glühen unter 5%H₂-N₂ bei Variation Glüh Temperatur und Taupunkt. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5%H₂-N₂ bei TP -50°C. Oxidmorphologie als schematische Darstellung in Queransicht und anhand FE-REM-Aufnahmen in Draufsicht (SE 1kV Inlense) sowie Benetzungsergebnis anhand optischer Bewertung.

Silizium bildet bekanntermaßen flächige Oxid- bzw. Mischoxide, welche nach dem Modell von *DeComan /97/98/* (**Abbildung 2.19**) nachweislich die Benetzung drastischer einschränken als das typischerweise globulare Manganoxid. Oxidiert Silizium extern (**Tabelle 7.3**), soll daher die Vorherrschaft einer flächigen Oxidmorphologie angenommen werden /187/, auch wenn darauf aufliegend globulare MnO-Kristalle oder lediglich eine aufgelockerte Gesamtoxidbelegung gegeben sind. Es findet hierbei keine Zinkbenetzung statt. Mit

Erhöhung des Oxidationspotentials der Glühgas-Metall-Reaktion oxidiert Silizium zunehmend intern, sodass statt flächiger (Mn/ Si)-Mischoxide eine deckende Schicht quasi reinen Manganoxids aufliegt. Dabei ist die Benetzung im Sonderfall einer nadelförmigen Oxidmorphologie ebenfalls ausbleibend (**Abbildung 5.1**). Dies impliziert, dass die Oxidnadeln gegenüber flüssigem Zink eine Wirkung ähnlich dem Lotus-Effekt /203/ ausüben könnten. Im Gegensatz dazu führt offensichtlich die Rauigkeit einer deckenden Schicht grob globularem Manganoxids zumindest eine mangelhafte Zinkbenetzung herbei. Dabei scheint die Reaktivität von dem in MnO eingebetteten metallischen Resteisens zu Aluminium aus der Zinkbadlegierung unterstützend zu wirken (**Abbildung 5.13** und **5.14**).

Aufbauend auf diesem Erkenntnisstand konnte im Labormaßstab mit modifizierten Glühbedingungen die (Mn-)Oxidschicht so konditioniert werden, dass die Verzinkung durch Intensivierung der Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung auf der Oxidschicht reproduzierbar erzielt wurde ($MnO \bullet Fe_{metall}$ -Schicht, **Kapitel 5.3.3**). Nach Beschichten mit einem Al-reichen Zinkbad entsprechen Benetzung und Überzughaftung selbigen auf oxidfreier Stahloberfläche nach Blankglühen (**Abbildung 7.12**, siehe auch **Abbildung 5.11**).

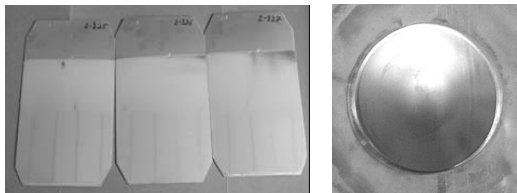
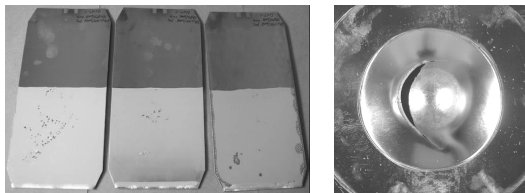
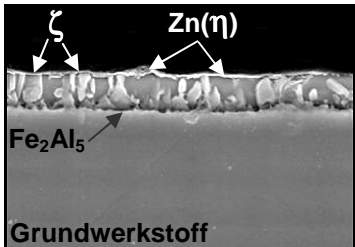
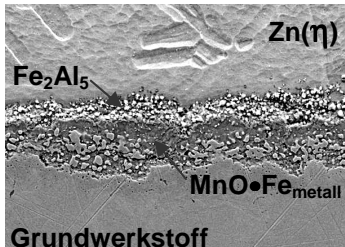
		Oberflächenkonditionierungen für die Verzinkung von hochmanganlegiertem Stahl	
		oxidfreie Oberfläche (Blankglühen 1100°C/ TP -50°C/ 5%H₂-N₂)	MnO•Fe_{metall}-Schicht (modifizierte Glühbedingungen)
Verzinkung			
Grenzschicht		 5µm	 5µm

Abbildung 7.12: Vergleich des Verzinkungsergebnisses von X-IP®1000 nach Blankglühen (oxidfreie Oberfläche) und nach modifizierter Glühbehandlung ($MnO \bullet Fe_{metall}$ -Schicht) anhand optischer Bewertung, Kugelschlagtest und Charakterisierung der Grenzschicht. Zinkbadparameter: Zn->0,2%Al-Bad mit 460°C Badtemperatur unter 5%H₂-N₂ bei TP -50°C. *Zu beachten:* Darstellung der Grenzschicht nach Blankglühen (links) als REM-Aufnahme in Queransicht und auf $MnO \bullet Fe_{metall}$ -Schicht (rechts) als FE-REM-Aufnahme in 15°Schrägsicht (jeweils SE 5kV, geätzt Nital 0,5%).

Dabei bietet die Verzinkung auf konditionierter $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_{\text{metall}}$ -Schicht alternativ zum Blankglühen deutlich Verfahrensvorteile hinsichtlich des Prozessparameterfensters, was **Abbildung 7.13** anhand der Gleichgewichte der relevanten Metall/ Metalloxydreaktionen in Abhängigkeit des Wasser/ Wasserstoffverhältnisses über die Glühtemperatur schematisch illustriert (berechnet mittels **Gleichung 2.24, 7.1** und **7.4**, siehe auch **Abbildung 7.2**).

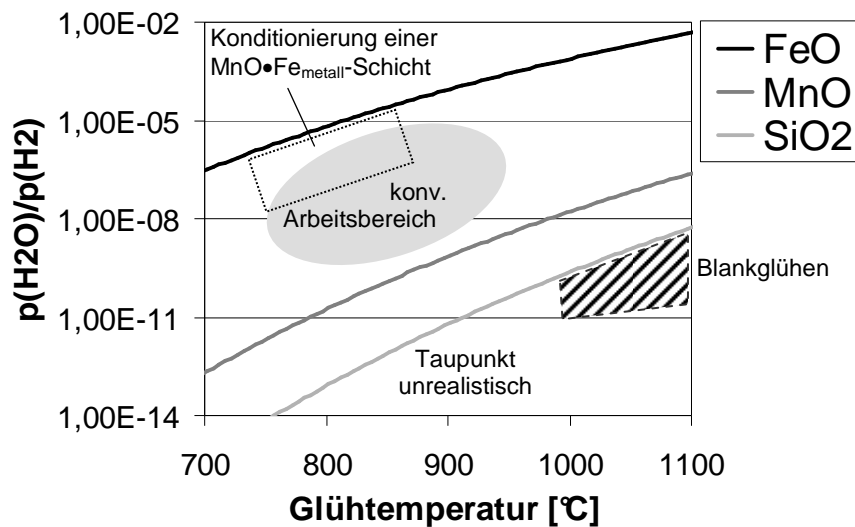


Abbildung 7.13: Schematische Gegenüberstellung der Prozessparameterfenster für die Feuerverzinkung auf $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_{\text{metall}}$ -Schicht und blankgeglühter Oberfläche von hochmanganlegiertem X-P®1000 anhand der Oxidations-/ Reduktionsgleichgewichtskurven von FeO/ Fe, MnO/ Mn und SiO_2 / Si in Abhängigkeit des Wasser/ Wasserstoffverhältnisses $[p(\text{H}_2\text{O})/ p(\text{H}_2)]$ über die Glühtemperatur.

Das Blankglühen von X-IP®1000 verlangt bei realistisch tiefem Taupunkt sehr hohe, anlagenuntypische Glühtemperaturen ($\geq 1000^{\circ}\text{C}$ / TP -50°C) aufgrund der oben dargestellten Notwendigkeit, nicht nur ein Reduktionspotential auf Mangan, sondern auch auf Silizium auszuüben (**Tabelle 7.3, 7.6** und **Abbildung 7.11**). Die Erhöhung des H_2 -Anteils der Glühgasatmosphäre von 5% auf 50% unterstützt die Reduktion hinsichtlich einer Absenkung der erforderlichen Glühtemperatur von 1100°C auf 1000°C unwesentlich (**Tabelle 7.6**). Neben der Schwervereinbarkeit dieser Glühbedingungen mit anlagentechnischen und betriebswirtschaftlichen Gesichtspunkten führt die hohe Rekristallisationstemperatur weiterhin zu einer starken Kornvergrößerung des Grundwerkstoffgefüges (**Abbildung 5.8**). Die angestrebten mechanischen Werkstoffeigenschaften sind folglich nicht realisierbar /204/. Im Gegensatz dazu ähneln die modifizierten Glühbedingungen zur Konditionierung einer $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_{\text{metall}}$ -Schicht hinsichtlich Glühtemperatur und Wasser/ Wasserstoff-Verhältnis anlagentypischen Gegebenheiten. Daher kann sowohl eine Grobkornbildung ausgeschlossen als auch ein vergleichsweise geringer Invest im Fall großtechnischer Umsetzung in Aussicht gestellt werden. Eine Beeinträchtigung der potentiellen Produkteigenschaften infolge der

modifizierten Glühbedingungen könnte u.U. aus der Mangansegregation einhergehend mit der Bildung eines Ferritsaums in der Sub-Surface resultieren (**Abbildung 5.28**).

Die reaktive Benetzung durch ein Zinkbad trotz deckend oxidiertes Stahloberfläche beschreiben bislang lediglich *Drillet* und *Bouleau* ebenfalls für einen hochmanganlegierten TWIP-Stahl /241/. Allerdings erfolgt hierbei die Schmelztauchreaktion nicht auf dem Oxid. Statt dessen wird die externe Manganoxidschicht bewusst in das Zinkbad (teil-)aufgelöst mit dem Ziel einer Grenz-/ Reaktionsschichtbildung, welche ausschließlich spröde Fe-Mn-Zn-Phasen (ζ , δ , Γ) umfasst.

7.3 Wasserstoffinduzierte Rissbildung im oberflächennahen Gefügebereich

7.3.1 Theoretische Vorüberlegung

Zur Charakterisierung des wasserstoffinduzierten Werkstoffversagens wurde die Neigung zur verzögerte Rissbildung und Wasserstoffaufnahme an ausgesuchten Glühproben mittels Näpfchentiefziehversuch und Trägergasheißextraktion bestimmt. Weiterhin fand eine Untersuchung der Mikroplastizität im oberflächennahen Werkstoffgefüge in Abhängigkeit der Glühbedingungen mittels in-situ Nanoindentation statt. So konnte der prozessbedingte Einfluss der Glühgas-Metall-Reaktion (Oberflächen- und Tiefenwirkung) auf die verzögerte Rissbildung von TWIP-Stahl (hier: Güte X-IP[®]1000) makro- und mikroskopisch bestimmt werden (**Kapitel 6**). Dabei muss beachtet werden, dass für die Bestimmung der Wasserstoffaufnahme stets der Gesamtwasserstoff der Stahlprobe extrahiert wurde. Eine orts aufgelöste Erfassung des Anreicherungsverhaltens von Wasserstoff im – für diese Arbeit – relevanten Tiefenwirkungsbereich der Glühgas-Metall-Reaktion (Sub-Surface) erfolgte nicht. Um diese Lücke in einer ersten Näherung ansatzweise zu schließen, wird folgende theoretische Vorüberlegung anhand lokaler Ungleichgewichte des chemischen Potentials angestellt:

Im Ausgangszustand vor Glühen soll der Werkstoff stark idealisiert als binäre Fe-Mn-Modelllegierung mit homogener austenitischer Struktur vorliegen. Es soll kein gelöster Wasserstoff im Atomgitter vorliegen und Kristallbaufehler sollen unberücksichtigt sein. Erst während der Glühbehandlung erfolgt die Absorption von Wasserstoff aus der Glühgasatmosphäre. Zeitgleich wird der Sub-Surface gelöstes Mangan durch externe, selektive Oxidation entzogen. In Abhängigkeit des Oxidationspotentials des Glühgases (\rightarrow Taupunkt) treten in der Sub-Surface unterschiedliche Phasen auf (**Abbildung 7.4**). Vereinfacht soll lediglich zwischen Mn-reichen Austenit (γ_1), Mn-armen Austenit (γ_2) und Ferrit (α) unterschieden werden (**Tabelle 7.7**).

Definierte Phase	Symbol	Oxidationspotential Glühgas niedrig \downarrow hoch
Mn-reicher Austenit	γ_1	
Mn-armer Austenit	γ_2	
Ferrit	α	

Tabelle 7.7: Berücksichtigte Phasen in der Sub-Surface nach Glühen in Abhängigkeit des Oxidationspotentials (\rightarrow Taupunkt) der Glühgasatmosphäre

Daraus resultiert, wie bereits in **Kapitel 2.1.4** erläutert, eine lokale Veränderung des chemische Potentials von Mangan μ_{Mn} . Betrachtet man das System als ideale Lösung, gilt

$$\mu_{Mn} = \mu_{Mn}^0 + RT \cdot \ln(n(Mn)) \quad \text{Gleichung 7.12}$$

μ_{Mn} = chemische Potential in gelöstem Mangan

μ_{Mn}^0 = chemisches Potential von Mangan in Reinform

$n(Mn)$ = Stoffmengenanteil an gelöstem Mangan

R = universelle Gaskonstante, $R = 8,319 \text{ [J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$

T = Temperatur [K]

Einhergehend damit verändert sich ebenso das chemische Potential μ der an Mangan veramten Phasen, da gilt

$$\mu = \sum_i \mu_i = \mu_{Fe} + \mu_{Mn} \quad \text{Gleichung 7.13}$$

μ = chemisches Potential einer Phase (hier: γ_1 , γ_2 , α)

Es resultieren in Abhängigkeit des Oxidationspotentials der Glühgasatmosphäre verschiedene Phasenkombinationen, an deren Phasengrenzfläche jeweils ein lokales Ungleichgewicht des chemischen Potentials $\text{grad}\mu$ vorliegt. In Anlehnung an die metallkundliche Charakterisierung der Sub-Surface (**Abbildung 5.6a** und **5.9**) sollen im Folgenden lediglich die Phasenkombinationen $\gamma_1 - \gamma_1$, $\gamma_2 - \gamma_1$ und $\alpha - \gamma_1$ mit deren unterschiedliche ausgeprägtem $\text{grad}\mu$ berücksichtigt werden (**Tabelle 7.8**).

Phasenkombination	$\text{grad}\mu$ am Phasenübergang	Oxidationspotential Glühgas niedrig ↓ hoch
$\gamma_1 - \gamma_1$	$\text{grad}\mu \approx 0$ ($\mu_{\gamma_1} = \mu_{\gamma_1}$)	
$\gamma_2 - \gamma_1$	$\text{grad}\mu \neq 0$ ($\mu_{\gamma_1} > \mu_{\gamma_2}$)	
$\alpha - \gamma_1$	$\text{grad}\mu \neq 0$ ($\mu_{\gamma_1} \gg \mu_{\alpha}$)	

Tabelle 7.8: Berücksichtigte Phasenkombinationen in der Sub-Surface nach Glühen und grobe Abschätzung des lokalen Ungleichgewichts des chemischen Potentials am Phasenübergang

Bezogen auf die prozessbedingte Glühdauer kann angenommen werden, dass $\text{grad}\mu$ durch den Diffusionsstrom von Mangan nicht vollständig ausgeglichen werden kann. Neben Mangan existiert nun allerdings auch diffusibler Wasserstoff gelöst im Atomgitter, welcher während der Glühdauer absorbiert wurde. **Gleichung 7.13** sollte daher modifiziert werden zu

$$\mu = \sum_i \mu_i = \mu_{Fe} + \mu_{Mn} + \mu_H \quad \text{Gleichung 7.14}$$

Ein System ist bekanntlich stets versucht, durch den Ausgleich von chemischen Potentialunterschieden seine Gesamtenergie zu minimieren (**Kapitel 2.1.1**). Daher soll an dieser Stelle vorgeschlagen werden, dass sich dieser gelöste und diffuse Wasserstoff vorzugsweise so anreichert, dass $\text{grad}\mu$ möglichst kompensiert wird. Aus dieser theoretischen Vorüberlegung auf Basis der Betrachtung lokaler Ungleichgewichte im chemischen Potential in der Sub-Surface nach Glühen wird folgende Hypothese vorgeschlagen werden:

Hypothese: Das lokale Anreicherungsverhalten von Wasserstoff im oberflächennahem Gefügebereich wird beeinflusst durch die glühbedingte Mangansegregation.

Liegt lediglich eine geringen Manganverarmung der Sub-Surface vor (Fall $\gamma_1 - \gamma_1$), soll ebenfalls in erster Näherung eine gleichverteilte Wasserstoffeinklagerung im Gefüge angenommen werden. Bei einer nennenswerten Manganverarmung des oberflächennahen Austenits (Fall $\gamma_2 - \gamma_1$), besteht an der Grenzfläche γ_2/γ_1 ein lokales Ungleichgewicht des chemischen Potentials μ . Daher soll zur Kompensation dessen, eine Wasserstoffanreicherung im Mn-armen Austenit angenommen werden. Für die Phasenkombination $\gamma_1 - \alpha$ müssen neben dieser thermodynamischen Überlegung, jedoch noch kinetische Faktoren berücksichtigt werden. Wasserstoff besitzt in Austenit ein deutlich höheres Lösungsvermögen als in Ferrit. Weiterhin überschreitet das Diffusionsvermögen von Wasserstoff in Ferrit selbiges in Austenit um Größenordnungen (**Tabelle 2.6**). Deshalb kann vermutet werden, dass im Fall einer Phasenkombination $\gamma_1 - \alpha$ Wasserstoff in γ_1 anreichert und α eher nur als Diffusionspfad wirkt [133]. Diese theoretischen Überlegungen sind in **Abbildung 7.14** schematisch illustriert. Generell wurde hierbei die (Eigen-) Spannungsabhängigkeit von μ (**Gleichung 2.44**) vernachlässigt. Eine experimentelle Überprüfung dieser Hypothese verlangt nach einer Möglichkeit der orts aufgelösten Messung der gelösten Wasserstoffkonzentration.

Phasenkombinationen in der Sub-Surface nach Glühen				
niedrig $\xrightarrow{\text{Oxidationspotential } (\rightarrow \text{Taupunkt) des Glühgases}}$ hoch				
$\gamma_1 - \gamma_1$		$\gamma_2 - \gamma_1$		$\alpha - \gamma_1$
Darstellung Phasenübergang	Sub-Surface			
Mn- Anreicherung				
μ ohne gelösten Wasserstoff				
Wasserstoff- anreicherung				
Aussage	keine nennenswerte Wasserstoffanreicherung		Wasserstoffanreicherung im Mn-armen Austenit	Wasserstoffanreicherung im Mn-reichen Austenit
	keine nennenswerte Wasserstoffanreicherung		Wasserstoffanreicherung im Mn-armen Austenit	Wasserstoffanreicherung im Mn-reichen Austenit

Abbildung 7.14: Schematische, stark idealisierte Darstellung zur theoretischen Abschätzung der lokalen Wasserstoffanreicherung anhand des lokalen Ungleichgewichts des chemischen Potentials μ aufgrund glühbedingter Mangansegregation für ausgesuchte Phasenkombinationen (γ_1 = Mn-reicher Austenit, (γ_2 = Mn-armer Austenit, α = Ferrit)

7.3.2 Abhängigkeit der Mikroplastizität von der Mangansegregation

Im Näpfchentiefziehversuch zeigen kritisch umgeformte Proben, welche unter erhöhtem Oxidationspotential der Glühgasatmosphäre wärmebehandelt wurde, einen geringeren

Widerstand gegenüber der verzögerten Rissbildung. Deshalb wurde die Mikroplastizität im oberflächennahen Gefüge (Sub-Surface), welches als Tiefenwirkungszone der Glühgas-Metall-Reaktion angesehen werden kann anhand Nanoindentation unter Luft (ex-situ) und in-situ zur Wasserstoffbeladung charakterisiert (**Kapitel 6.2**). Die untersuchten Proben wurden im Standardglühzyklus (**Abbildung 4.2**) bei 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei TP -15°C und TP -50°C gegläht. Dies bildet die Extremfälle einer geringen (TP -50°C) und stark ausgeprägten (TP -15°C) Mangansegregation mit Ferritumwandlung auf der ersten Kornlage ab (**Abbildung 7.3** und **7.4**). Ex-situ wurde eine Duktilisierung der Sub-Surface bei TP -15 °C beobachtet, was mit der starken Manganverarmung der Sub-Surface korreliert. In-situ verstärkt sich diese Duktilisierung. Davon betroffen ist nicht ausschließlich die ferritisierte erste Kornlage (**Abbildung 6.4**), sondern auch den sich darunter anschließenden Austenit. Dies impliziert eine wasserstoffinduzierte Erleichterung der Versetzungsbewegung einhergehend mit einer Erhöhung der Versetzungsdichte in der Sub-Surface nach Glühen bei TP -15°C /100/121/123/. Im Gegensatz dazu deuten entsprechen die Messergebnisse nach Glühen bei TP -50°C auf eine wasserstoffinduzierte Hemmung der Versetzungsbewegung in der Sub-Surface hin /124/125/126/127/134/, was qualitativ Untersuchungsergebnissen am Grundwerkstoff entspricht./179/ (**Abbildung 7.15, Tabelle 7.9**).

Veränderung Mikroplastizität unter in-situ-Wasserstoffbeladung		
	TP -15°C	TP -50°C
Härte	Erweichung	Aufhärtung
Pop-In	nicht vorhanden	erhöhte Aktivierungskraft
	⇒ Mobilisierung Versetzungen	⇒ Demobilisierung Versetzungen

Tabelle 7.9: Gegenüberstellung der veränderten Mikroplastizität unter in-situ-Wasserstoffbeladung am Querschliff des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface) nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei TP -15°C und TP -50°C anhand ECNI.

Das heißt, dass der während der in-situ-Nanoindentation nach Glühen bei TP -15°C in der Sub-Surface gemessene Härteabfall und die verringerte Pop-In-Häufigkeit gegenüber dem Grundwerkstoff bereits ex-situ vorliegen. Die Wasserstoffbeladung wirkt offensichtlich lediglich verstärkend (**Abbildung 7.16**). Daher sollen zuerst Härte und spontane Versetzungsnukleation als die beiden genutzten Kenngrößen der Mikroplastizität in Abhängigkeit von der glühbedingten Mangansegregation diskutiert werden.

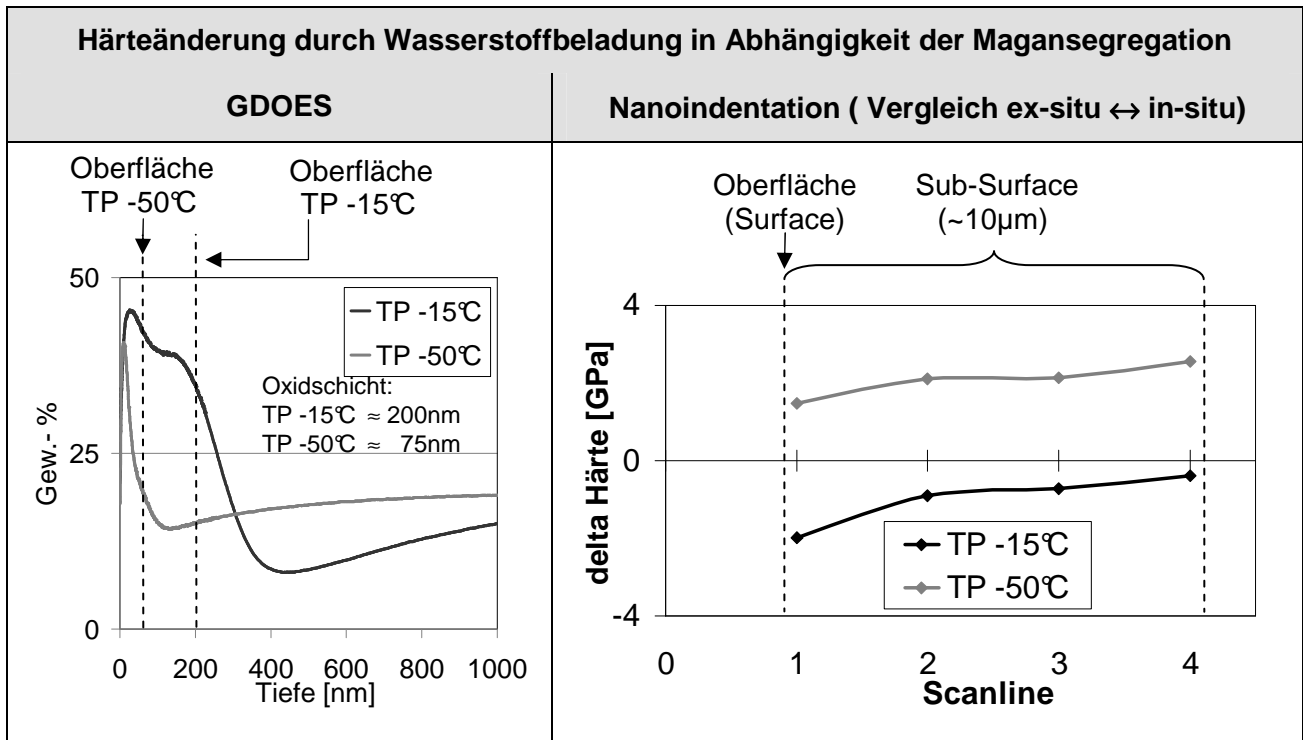


Abbildung 7.15: Absolute Härteänderung ΔH ($\Delta H = H_{in-situ} - H_{ex-situ}$) im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) infolge Wasserstoffbeladung im Fall unterschiedlich stark ausgeprägter Glühsegregation von Mangan. Hier nach Glühen 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -15°C und TP -50°C anhand GDOES sowie NI unter Luft (ex-situ) und ECNI unter kathodischem Potential in Boratpufferlösung (in-situ). Oxidschichtdicken **Abbildung 5.2** entnommen.

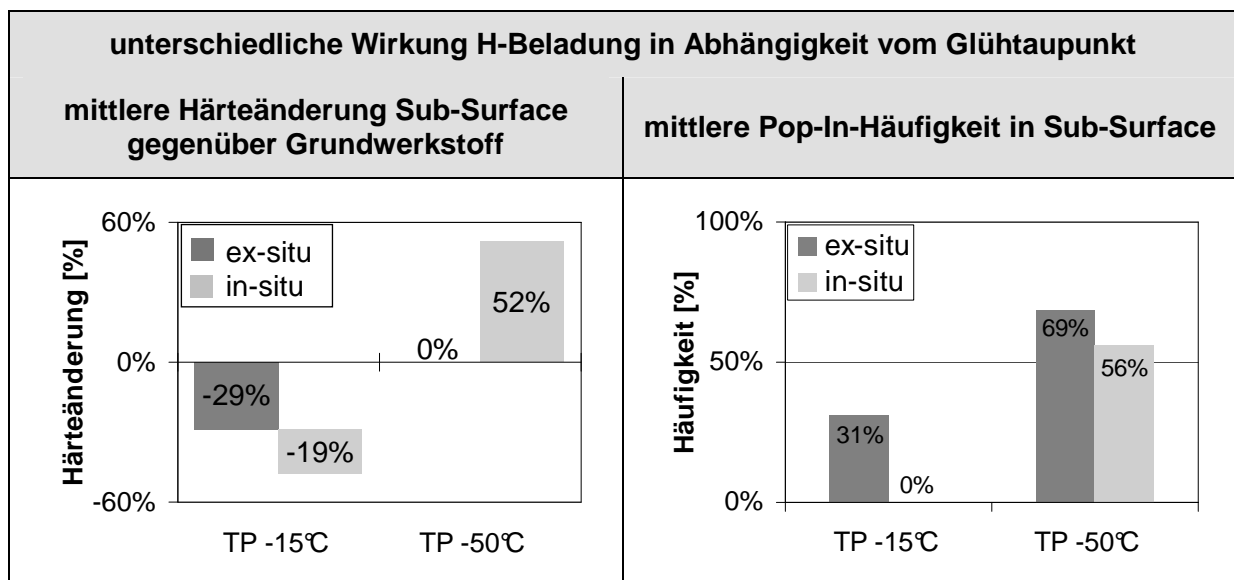


Abbildung 7.16: Verringerung der mittleren Härte und der Häufigkeit von homogener Versetzungsnukleation (Pop-In) im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) nach Glühen 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -15°C und TP -50°C anhand NI im Querschliff unter Luft (ex-situ) und ECNI unter kathodischem Potential in Boratpufferlösung (in-situ). Härteabfall und verringerte Pop-In-Häufigkeit bei TP -15°C gegenüber TP -50°C ex-situ gegeben und in-situ verstärkt.

Zur Vereinfachung dessen wird die Werkstofflegierung im Folgenden als Fe-23%Mn-Modell idealisiert betrachtet. Weiterhin sollen Struktureinflüsse vernachlässigt werden, da mittels ECNI weder ex-situ noch in-situ lokale Unterschiede der Mikroplastizität zwischen Ferrit und Austenit festzustellen waren. Die gemessene Härte H folgt analog der Werkstofffestigkeit aus der Höhe der für die Versetzungsbewegung auf der $\{111\}$ -Gleitebene zu überwindenden Schubspannung τ_0 /30/. Die Anzahl der homogenen Versetzungsnukleationen (Pop-Ins) $N(\text{Pop-In})$ verhält sich umgekehrt proportional zu der Versetzungsdichte ρ_{Ver} /173/ (**Kapitel 4.3.3**). Für τ_0 und $N(\text{Pop-In})$ sollen im Folgenden näherungsweise die formalen Zusammenhänge entsprechend **Gleichung 7.15** bzw. **Gleichung 7.16** gelten.

$$\tau_0 \geq \tau_P + \Delta\tau_{MK} \quad \text{Gleichung 7.15}$$

τ_0 = notwendige Schubspannung auf Gleitebene für Versetzungsbewegung [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]

τ_P = Peierls-Spannung [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]

$\Delta\tau_{MK}$ = Betrag der Mischkristallverfestigung [$\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$]

$$N(\text{Pop-In}) \sim \frac{1}{\sqrt{\rho_{\text{Ver}}}} \quad \text{Gleichung 7.16}$$

$N(\text{Pop-In})$ = Anzahl an Pop-Ins

ρ_{Ver} = Versetzungsdichte [m^{-2}]

Dabei kann davon ausgegangen werden, dass die Mangansegregation den Widerstand gegen die Versetzungsbewegung ($\rightarrow\tau_0$) und somit die Härte H über die Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ gemäß **Gleichung 7.17** direkt beeinflusst /208/.

$$\Delta\tau_{MK} = G \cdot k_{MK}^{0,5} \cdot \sqrt{n(\text{Mn})} \approx \frac{G}{100} \cdot \sqrt{n(\text{Mn})} \quad \text{Gleichung 7.17}$$

G = Schubmodul [GPa], hier: $G \approx 57\text{GPa}$

k_{MK} = Konstante zur Mischkristallverfestigung

$n(\text{Mn})$ = Stoffmengenanteil an gelöstem Mangan

In kfz-Kristallen wird ρ_{Ver} nennenswert von der Stapelfehlerenergie γ_{SFE} bestimmt, da entsprechend **Gleichung 2.22** sich die Aufspaltweite zweier *Shokley*-Partialversetzungen d_{PV} mit Verringerung von γ_{SFE} erhöht. Je größer d_{PV} , desto erschwerter das Quergleiten einer aufgespalteten Stufenversetzung /30/. Konsequenz dessen kann eine verstärkte Lokalisierung der Versetzungsbewegung auf den ursprünglichen Gleitebenen angenommen werden, welche als Quasi-Erhöhung von ρ_{Ver} wirken kann.

Wie bereits in **Kapitel 2.2.2** kurz dargestellten, besteht für γ_{SFE} eine Abhängigkeit von der chemischen Legierungszusammensetzung über die molare freie Enthalpiedifferenz zwischen Austenit und ϵ -Martensit $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ gemäß **Gleichung 7.18** /47/. Grundlage dieses thermodynamischen Zusammenhangs ist die Gleichbehandlung eines Stapelfehlers mit einem Nukleationskeim für ϵ -Martensit in Austenit /48/. Daher kann eine indirekte Beeinflussung von $N(Pop-In)$ durch die lokale Konzentration an gelöstem Mangan angenommen werden (siehe **Anhang C.6**).

$$\gamma_{SFE} = 2\rho_A \cdot \Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} + 2\gamma^{\gamma \rightarrow \epsilon} \quad \text{Gleichung 7.18}$$

γ_{SFE} = Stapelfehlerenergie [$J \cdot mm^{-2}$]

ρ_A = Packungsdichte der {111}-Gleitebene [$mol \cdot m^{-2}$], hier: $\rho_A = 2,987 \cdot 10^{-3} mol \cdot m^{-2}$ /209/

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ = Differenz der freien Enthalpien von Austenit und ϵ -Martensit [$J \cdot mol^{-1}$]

$\gamma^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ = Grenzflächenenergie Austenit/ ϵ -Martensit [$J \cdot mm^{-2}$], hier: $\gamma^{\gamma \rightarrow \epsilon} = 0,015 J \cdot mm^{-2}$ /48/

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ lässt sich für eine das binäre System Fe-Mn unter Nutzung verschiedener Quellen /209/211/212/213/ entsprechend **Gleichung 7.19 a – d** formulieren. $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ wurde hierbei aus der Austenit- und Martensitstarttemperatur in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung errechnet. Daraus lässt sich wiederum $\Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ als Differenz des Fe/ Mn-Wechselwirkungsparameters zwischen Austenit und ϵ -Martensit ableiten (siehe **Anhang C.6**).

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} = n(Fe)\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon} + n(Mn)\Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} + n(Fe) \cdot n(Mn)\Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \epsilon} \quad /209/211/ \quad \text{Gleichung 7.19a}$$

mit:

$$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \epsilon} = -821,85 + 1,685 \cdot T + 0,00222 \cdot T^2 \quad /209/212/ \quad \text{Gleichung 7.19b}$$

$$\Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = 3925,0 - 2,7 \cdot T + 0,00455 \cdot T^2 \quad /209/213/ \quad \text{Gleichung 7.19c}$$

$$\Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = -9135,5 + 15282,1 \cdot n(Mn) \quad /209/ \quad \text{Gleichung 7.19d}$$

n_i = Stoffmengenanteil eines Legierungselements

$\Delta G_i^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ = molare Enthalpiedifferenz eines Legierungselements zwischen γ - und ε -Phase

$\Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ = Differenz des Fe/ Mn-Wechselwirkungsparameters zwischen γ - und ε -Phase

T = Temperatur [K]

Aus diesen Zusammenhängen folgt, dass γ_{SFE} einer Fe-Mn-Legierung bei ~13%Mangan ein Minimum durchläuft, was ebenfalls von *Schumann /191/* berichtet wird. Den **Gleichungen 7.15 – 7.20** folgend, verringert sich die Mischkristallverfestigung $\Delta \tau_{MK}$ und die Stapelfehlerenergie γ_{SFE} lokal mit lokaler Verringerung des gelösten Stoffmengenanteils an Mangan $n(Mn)$. **Abbildung 7.17** illustriert dies für den konkreten Fall der erzeugten Glühproben nach Glühen mit TP -15°C und -50°C. Die entsprechende Berechnung erfolgte anhand der **Gleichungen 7.15** bzw. **7.18 und 7.19a – d** auf Datenbasis der GDOES-Tiefenprofile für Eisen und Mangan. Der als Oxidschicht abgeschätzte Tiefenbereich floss dabei nicht mit ein (Oxidschichtdicken bei TP -15°C \approx 200nm und bei TP -50°C \approx 75nm, siehe **Abbildung 7.15**). Weiterhin wurde für γ_{SFE} der Einfluss der Korngröße miteinbezogen /210/ (hier: $d_{KG} = 3,0 \mu m$, siehe **Anhang C.6, Gleichung C.13**). Aus dem entsprechenden Kurvenverlauf ist ersichtlich, dass Glühen bei TP -50°C sowohl $\Delta \tau_{MK}$ als auch γ_{SFE} lediglich gering beeinflusst. Im Vergleich dazu verringern sich bei TP -15°C $\Delta \tau_{MK}$ und γ_{SFE} infolge der hierbei glühbedingt ausgeprägten Mangansegregation jedoch deutlich.

Einhergehend mit der glühbedingten Verringerung von $\Delta \tau_{MK}$ und γ_{SFE} soll gemäß den **Gleichungen 7.15** und **7.16 – 7.19d** von einer lokal verringerten Härte H und Anzahl an spontanen Versetzungsnukleationen $N(Pop-In)$ ausgegangen werden. Diese Vermutung stimmt qualitativ gut mit den ex-situ-Messergebnissen zu H und $N(Pop-In)$ überein (vergleiche **Abbildung 6.6, 6.8** und **7.16**). Durch Glühen bei TP -15°C verarmt das oberflächennahe Gefüge infolge selektiver Oxidation an Mangan (**Kapitel 5.1** und **7.1.1**). Im Vergleich zum Grundwerkstoff und der Sub-Surface der TP -50°C-Probe reduziert sich dadurch sowohl die Mischkristallverfestigung $\Delta \tau_{MK}$ als auch die Stapelfehlerenergie γ_{SFE} nennenswert. **Gleichung 7.17** gehorchend, begründet dies den ex-situ-gemessenen Härteabfall der Sub-Surface nach Glühen bei TP -15°C. Da durch Glühen bei TP -50°C die oberflächennahe Manganverarmung deutlich geringer ausfällt, verbleibt die Härte der Sub-Surface auf Grundwerkstoffniveau. Des Weiteren begründet die oben getätigte Annahme

bzgl. einer Quasi-Erhöhung der Versetzungsdichte ρ_{Ver} infolge der glühbedingten Verringerung der Stapelfehlerenergie γ_{SFE} die beobachtete reduzierte Pop-In-Anzahl in dem manganverarmten Gefügebereich nach Glühen bei TP -15°C. Glühen bei TP -50°C verringert $N(Pop-In)$ hingegen nicht wesentlich (**Abbildung 6.4, 6.6 und 7.16**).

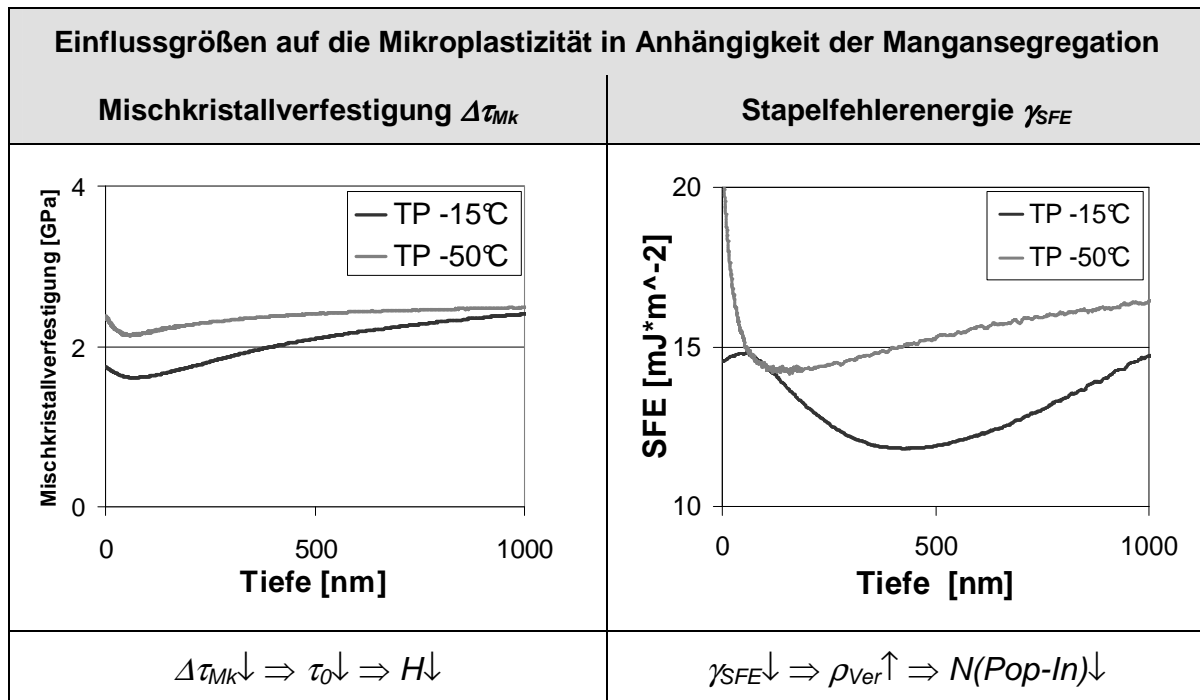


Abbildung 7.17: Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ und Stapelfehlerenergie γ_{SFE} im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) nach Glühen 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -15°C und TP -50°C auf Berechnungsbasis der GDOES-Tiefenprofile von Eisen und Mangan. *Zu beachten: GDOES-Datenbasis umfasst Gesamtgehalt an Mangan, nicht nur in Matrix gelösten Mangananteil*

Zusammenfassend lässt sich eine offensichtliche Einflussnahme von der oberflächennahen Mangansegregation infolge selektiver Oxidation in Abhängigkeit der Glühbedingungen mit der Mikroplastizität in der Sub-Surface bestätigen. Somit kann die Glühgas-Metall-Reaktion mit der oberflächennahe ex-situ-Mikroplastizität verknüpft werden. Die zusätzliche Veränderung der Mikroplastizität in-situ zur Wasserstoffbeladung und deren vermutete Abhängigkeit von der Mangansegregation gilt es aufbauend zu diskutieren.

7.3.3 Wasserstoffinduzierte Veränderung der Mikroplastizität

Für Mn-armen Austenit wurde in **Kapitel 7.3.2** argumentiert, die beobachtete Verringerung von ex-situ Härte und Pop-In-Anzahl über die Verringerung der Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ und der Stapelfehlerenergie γ_{SFE} zu begründen. Wasserstoffinduziert verändert sich die Mikroplastizität im oberflächennahen Gefügebereich abermals, jedoch uneinheitlich in

Abhängigkeit der Mangansegregation: Ist die Sub-Surface glühbedingt bereits erweicht (ausgeprägte Mangansegregation, TP -15°C), implizieren die Messergebnisse der ECNI eine zusätzliche Versetzungsmobilisierung. Liegt stattdessen eine Sub-Surface vor, welche durch die Glühgas-Metall-Reaktion kaum beeinflusst ist (geringe Mangansegregation, TP -50°C), deuten hingegen die Messergebnisse eine wasserstoffinduziert demobilisierte Versetzungsbewegung an (**Tabelle 7.9**). Daher erscheint die Diskussion zur wasserstoffinduzierte Veränderung der Mikroplastizität in Abhängigkeit der Manganseigerung essentiell für das Verständnis zur Abhängigkeit der verzögerten Riskeimbildung von den Glühbedingungen zu sein. Insbesondere da entsprechend der Vorüberlegung aus **Kapitel 7.3.1** Mn-armen Austenit als bevorzugter Anreicherungsstelle für gelösten Wasserstoff wirken könnte.

Gemäß dem Stand der Technik reichert sich nach erfolgter Absorption der nun im Atomgitter atomar gelöste Wasserstoff bevorzugt im Dilatationsfeld von Versetzungen als *Cottrell*-Wolken an (**Kapitel 2.4.1** und **2.4.2**, **Abbildung 2.22**). Die im Zuge dessen intensiviertere Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkung bewirkt lokal eine Reduzierung der Gitterkohäsionskraft F , des Schubmoduls G und der Stapelfehlerenergie γ_{SFE} (**Kapitel 2.4.3**, siehe auch **Anhang C.2**) /100/. Daraus folgt gemäß den **Gleichungen 7.16**, **7.17** und **7.18** eine wasserstoffinduzierte Beeinflussung der Schlüsselgrößen zur Beschreibung der Versetzungsmobilität entsprechend **Tabelle 7.10**. Dabei soll insbesondere von einer Aufweitung des Abstands zwischen zwei Partialversetzungen d_{PV} ausgegangen werden (siehe auch **Gleichung 2.22**). Das vorliegende Schrifttum unterstützt diese Annahme /126/128/.

Wasserstoffinduzierte Beeinflussung der Versetzungsbeweglichkeit und -nukleation		
Größe	Abhängigkeit	Wirkung
<i>Peierls</i> -Spannung τ_P	$\sim 2(1-\nu)^{-1} \cdot G$	Verringerung
Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$	$\sim 0,01 \cdot G$	
Aufspaltweite Partialversetzungen d_{PV}	$\sim (2+\nu)(24\pi(1-\nu))^{-1} \cdot G^* \gamma_{SFE}^{-1}$	Erhöhung

Tabelle 7.10: Wasserstoffinduzierte Einflussnahme auf *Peierls*-Spannung τ_P , Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ und Aufspaltweite von Partialversetzungen d_{PV}

Aufgrund der vergleichsweise schwachen, wasserstoffinduzierten Verringerung der Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ soll für die Schubspannung unter Wasserstoffbeladung τ^H_o , welche für eine Versetzungsbewegung überwunden werden muss, folgende Annahmen zutreffen: Ist die Matrix nicht an Mangan verarmt ($n(Mn)$ hoch), fungiert $\Delta\tau_{MK}$ unter

Wasserstoffbeladung als effektive Gegenkraft zur Versetzungsmobilisierung. Hierbei ist von einer zusätzlichen Bremswirkung $\Delta\tau_{Brems}^H$ der Wasserstoff-Cottrell-Wolken auszugehen. Liegt hingegen eine herabgesetzte Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ aufgrund vorliegender Manganverarmung vor ($n(Mn)$ niedrig), kann die wasserstoffinduzierte Reduzierung des Schubmoduls G die Versetzungsbewegung effektiv erleichtern [120/123]. Zusammenfassend soll die Abhängigkeit der aufzubringenden Schubspannung für die Versetzungsbewegung unter Wasserstoffbeladung τ_0^H von der Mischkristallverfestigung gemäß **Gleichung 7.20a** (vergleiche **Gleichung 7.15**) formuliert sein. Hierbei gilt zur Berücksichtigung des Einflusses der Mangansegregation die Fallunterscheidung entsprechend **Tabelle 7.11**.

$$\tau_0^H \geq \tau_P^H + \Delta\tau_{MK}^H + \Delta\tau_{Brems}^H \quad \text{Gleichung 7.20a}$$

mit:

$$\Delta\tau_{Brems}^H \sim 28 \frac{\Delta Q_{Ver}^H \cdot c_S(H)}{\bar{b}^3} \quad \text{Gleichung 7.20b}$$

τ_0^H = notwendige Schubspannung für Versetzungsbewegung unter H-Einfluss [$N \cdot mm^{-2}$]

τ_P^H = Peierls-Spannung unter H-Einfluss [$N \cdot mm^{-2}$]

$\Delta\tau_{MK}^H$ = Betrag der Mischkristallverfestigung unter H-Einfluss [$N \cdot mm^{-2}$]

$\Delta\tau_{Brems}^H$ = Bremswirkung auf Versetzungsbewegung durch H-Cottrell-Wolken [$N \cdot mm^{-2}$]

ΔQ_{Ver}^H = Bindungsenergie des getrappten Wasserstoffs an der Versetzung [$kJ \cdot mol^{-1}$], siehe **Tabelle 2.5**

$c_S(H)$ = Konzentration des interstitiell gelösten Wasserstoffs [$mol \cdot m^{-3}$]

H-Einfluss auf Versetzungsmobilität in Abhängigkeit Mangansegregation					
	$\Delta\tau_{MK}^H$	$\Delta\tau_{Brems}^H$	τ_P^H	τ_0^H	gemessene Wirkung
$n(Mn)$ hoch	hoch	>0	< τ_P	> τ_0	~52% Aufhärtung
$n(Mn)$ niedrig	niedrig	0	< τ_P	< τ_0	~19% Erweichung

Tabelle 7.11: Abhängigkeit der Schubspannung für die Versetzungsbewegung unter Wasserstoffeinfluss τ_0^H von der Mangansegregation anhand des Stoffmengenanteils an gelöstem Mangan $n(Mn)$. Wirkung als mittlere prozentuale Härteänderung zwischen in-situ- und ex-situ-Nanoindentation aus **Abbildung 7.14** entnommen.

Diese Hypothese für die Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkungen erklärt qualitativ die gemessene, gegensätzliche Veränderung von der ex-situ- zur in-situ-Mikroplastizität zwischen den Sub-Surfaces nach Glühen bei TP -15°C und TP -50°C schlüssig. So könnte die Herabsetzung der Pop-In-Häufigkeit um 13% mit der lokalisierten Versetzungsbewegung infolge der wasserstoffinduzierten Erhöhung der Aufspaltweite d_{PV} erklärt werden. Dementsprechend wäre das Ausbleiben von Pop-Ins in der Sub-Surface nach Glühen bei TP -15°C Konsequenz einer Versetzungslokalisierung aufgrund der kombinierten Erhöhung von d_{PV} infolge Wasserstoffbeladung und Manganverarmung (siehe auch **Abbildung 7.17**). Insbesondere soll hierbei angenommen werden, dass die hohe Mischkristallverfestigung im Fall einer gegebenen hohen Mangankonzentration ($n(Mn)$ hoch) eine effektive Gegenkraft zur wasserstoffinduzierten Versetzungsmobilisierung darstellt. Die dadurch begünstigte Bremswirkung der Wasserstoff-Cottrell-Wolken ($\Delta\tau_{Brems}^H > 0$) würde mit der gemessenen deutlichen Aufhärtung nach Glühen bei TP -50°C im Einklang stehen.

Zusammenfassend konnte somit ein Interpretationsmodell vorgeschlagen werden, welches den beobachteten Prozesseinfluss auf die wasserstoffinduzierte Veränderung der Mikroplastizität im oberflächennahen Gefügebereich von X-IP®1000 offensichtlich schlüssig erklärt: Das Eintreten einer Versetzungsmobilisierung oder -demobilisierung entscheidet sich dabei anhand der lokalen Legierungszusammensetzung infolge Glühsegregation (**Tabelle 7.9, Abbildung 7.16**). In diesem Zusammenhang konnten die Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ und die Stapelfehlerenergie γ_{SFE} als Schlüsselgrößen identifiziert werden (**Tabelle 7.8**). Zum Vergleich wurde eine wasserstoffinduzierte Duktilitätsabnahme und -zunahme in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung und Defektdichte für α -Eisen z.B. von *Feleflí et al.* /215/216/, *Gourmelon* /217/ und *Cornet et al.* /218/ beschrieben.

7.3.4 Risseimbildung in Abhängigkeit der Glühparameter

Die Rissneigung von hochmanganlegiertem X-IP®1000 zeigt sich deutlich abhängig von den Glühparametern. Dabei verringern anscheinend Rekristallisationsglühen mit einer oxidativen Glühgasatmosphäre (\rightarrow Mn-armer Austenit in der Sub-Surface) den anschließende Widerstand gegen verzögerte Rissbildung nach Umformen (**Abbildung 6.2 und 6.3**). Für eine verständnisbasierte Begründung wurden bislang der Einfluss der oberflächennahen Mangansegregation auf die ex-situ-Mikroplastizität und die Veränderung dieser Mikroplastizität in-situ zur Wasserstoffbeladung diskutiert. Der glühbedingte Manganentzug aus der Sub-Surface duktilisiert die dortigen Austenitkörner und lokalisiert offensichtlich die Versetzungsbewegung. Dieser Effekt verstärkt sich unter Wasserstoffeinfluss. Im Gegensatz dazu wird die Versetzungsbewegung in Mn-reichem Austenit wasserstoffinduziert gehemmt

(Versetzungsmobilisierung \leftrightarrow Versetzungsdemobilisierung, **Tabelle 7.9**). Daher wurde vorgeschlagen, die Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ und die Stapelfehlerenergie γ_{SFE} als Schlüsselgrößen der Versetzungsmobilität ex- und in-situ zur Wasserstoffbeladung anzusehen. Beide hängen wesentlich von der in der Matrix gelösten Mangankonzentration ab, welche oberflächennah durch das Oxidationspotential der Glühgasatmosphäre bestimmt wird (**Kapitel 7.2.1**). Zusätzlich kann γ_{SFE} durch gelösten Wasserstoff verringert werden. Aufgrund der beobachteten uneinheitlichen Veränderung von Härte und spontaner Versetzungsnukleation (Pop-In) in der Sub-Surface in-situ zur Wasserstoffbeladung zwischen Proben die bei TP -15°C und TP -50°C im Standardglühzyklus gegläht wurden, sollen dementsprechend unterschiedliche Mechanismen der wasserstoffinduzierten Riskeimbildung in Abhängigkeit der oberflächennahen Mangankonzentration angenommen werden. Dies bestätigt weiterhin die Grundannahme aus **Kapitel 3**, hinsichtlich einer wasserstoffinduzierten Rissinitialisierung als Oberflächen- bzw. oberflächennahen Effekt.

Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse und der Rückschlüsse der bisherigen Diskussion soll folgende Interpretation der Riskeimbildung in Abhängigkeit der Glühbedingungen vorgeschlagen werden: Ist der Legierungsanteil an Mangan auch oberflächennah auf Grundwerkstoffniveau gegeben (*hier*: nach Glühen bei TP -50°C, $\rightarrow n(Mn)$ hoch), wirkt die Mischkristallverfestigung als effektive Gegenkraft zu einer wasserstoffinduzierten Versetzungsmobilisierung. Stattdessen erzeugen die Wasserstoff-Cottrell-Wolken eine zusätzliche Bremskraft auf die Versetzungsbewegung, woraus eine Aufhärtung resultiert (**Gleichung 7.20a, b, Tabelle 7.11**). Daher soll in diesem Fall die wasserstoffinduzierte Gitterkohäsion der Matrixatome als Schädigungsmechanismus gesehen werden (HEDE-Mechanismus, *Hydrogen Enhanced Decohesion* /114/119/, **Kapitel 2.4.3**). Hingegen liegt infolge einer oberflächennahen Manganverarmung die Sub-Surface bereits ex-situ gegenüber dem Grundwerkstoff duktilisiert vor. Die Mischkristallverfestigung fällt als effektive Gegenkraft aus (*hier*: nach Glühen bei TP -15°C, $\rightarrow n(Mn)$ niedrig, **Abbildung 7.15 und 7.16**). Durch Schwächung der elastischen Wechselwirkungen zwischen den Versetzungen verstärken die Wasserstoff-Cottrell-Wolken die bereits glühbedingt gegebene Duktilisierung der Sub-Surface. Dabei erfolgt diese wasserstoffinduzierte Versetzungsmobilisierung zunehmend lokalisiert aufgrund der ebenfalls reduzierten Stapelfehlerenergie (**Gleichung 7.14 bis 7.16**). Beide Effekte begünstigen die duktile Riskeimbildung (HELP-Mechanismus, *Hydrogen Enhanced Localized Plasticity* /120/126/, **Kapitel 2.4.3**).

Auf der Ergebnisbasis der vorliegenden Arbeit wird dementsprechend davon ausgegangen, dass die intrinsischen Eigenschaften des Austenits maßgebend für die wasserstoffinduzierte Rissinitialisierung sind. Dabei gilt es zwingend zwischen „Mn-reichen“ Austenit (Versagen durch HEDE) und glühbedingt duktilisierten, „Mn-armen“ Austenit (Versagen durch HELP) zu differenzieren (**Tabelle 7.12**). Hingegen kann die Auslagerungsdauer bis zum

Bruchversagen nicht wesentlich mit dem Vorliegen eines Zweitphasenanteils an oberflächennahem Ferrit in Zusammenhang gebracht werden (**Tabelle 6.3**). Die Ergebnisse zur Rissneigung nach Glühen bei TP -15°C der Serie 1 (**Abbildung 6.2**) und Serie 2 (**Abbildung 6.3**) geben sogar Grund zu der Annahme, dass die Bildung eines geschlossenen Ferritsaums auf der ersten Kornlage (**Abbildung 6.4**) die Rissneigung hemmt. Dies lässt vermuten, dass eine geschlossene Ferritisierung als Puffer zwischen dem duktilisierten „Mn-armen“ Austenit und der Stahloberfläche als Wasserstoffquelle wirkt.

Wasserstoffinduzierte Mikroplastizitätsveränderung und Riskeimbildung		
	TP -15°C (ausgeprägte Manganverarmung der Sub-Surface)	TP -50°C (geringe Manganverarmung der Sub-Surface)
Härte	Erweichung	Aufhärtung
Pop-In	nicht vorhanden	erhöhte Aktivierungskraft
	⇒ Mobilisierung Versetzungen	⇒ Demobilisierung Versetzungen
	HELP-Mechanismus	HEDE-Mechanismus

Tabelle 7.12: Ableitung des jeweils dominierenden Mechanismus der wasserstoffinduzierten Riskeimbildung aus der Veränderung der Mikroplastizität unter in-situ Wasserstoffbeladung am Querschliff des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface) nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei TP -15°C und TP -50°C anhand ECNI. TP -15°C: Mobilisierung Versetzungen ⇒ HELP-Mechanismus dominant. TP -50°C: Demobilisierung Versetzungen ⇒ HEDE-Mechanismus dominant.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Riskeimbildung (HEDE oder HELP) die lokale Anreicherung einer kritischen Wasserstoffkonzentration voraussetzt. Diese sollte desto schneller erreicht sein, je höher die Konzentration an prozessbedingt absorbiertem Wasserstoff $c_{ges}(H)$ ist. Trotzdem kann innerhalb des Untersuchungsrahmens keine direkte Korrelation zwischen $c_{ges}(H)$ und der Inkubationszeit bis zum Spröbruch erkannt werden (**Abbildung 6.2** und **6.3**). Dieser Sachverhalt unterstellt der oberflächennahen Mikroplastizität eine dominierende Rolle bzgl. des Rissversagens. Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass lediglich die Gesamtwasserstoffkonzentration der Probe erfasst wurde. Hinsichtlich der lokalen Wasserstoffkonzentration oder der Konzentration an diffusionsfähigen Wasserstoff wurde nicht differenziert. Anhand der theoretischen Vorüberlegung durch Betrachtung der lokalen Ungleichgewichte des chemischen Potentials (**Kapitel 7.3.1**) sollte jedoch der rissempfindlichere Mn-arme Austenit als bevorzugter Ort für die Wasserstoffanreicherung angesehen werden. Die oben beschriebene Modellvorstellung

bzgl. der Risskeimbildung an einem technologisch vorliegenden Kerb fasst **Abbildung 7.18** schematisch zusammen.

Aufgrund der geringen Diffusibilität des absorbierte (Prozess-)Wasserstoffs H_{ab} im Austenitgitter bei Raumtemperatur besitzen Korrosionsreaktionen als Wasserstoffquelle (**Gleichung 2.34**) hinsichtlich der Dauer bis zum Rissversagen besondere Beutung. Insbesondere da für diesen (Korrosions-)Wasserstoff H_{kor} die Möglichkeit besteht, direkt am Kerbgrund absorbiert zu werden. Basierend auf der vorliegenden Ergebnisgrundlage wird für hochmanganlegierten X-IP®1000 eine beschleunigte Rissinitialisierung unter vorherrschendem HELP- gegenüber HEDE-Mechanismus zugeordnet (**Abbildung 6.2** und **6.3**). Daraus folgt, dass der Schmelztauchprozess das Rissversagen durch die Duktilisierung der Sub-Surface (→ Erzeugung Mn-armen Austenits, Förderung HELP-Rissinitialisierung) beschleunigen könnte. Da die Duktilisierung der Sub-Surface mit der oberflächennahen Manganverarmung korreliert, wird diese durch oxidative Glühbedingungen gefördert. Stark oxidative Glühparameter lassen hingegen die erste Kornlage geschlossen ferritisieren. Dem soll eine Pufferwirkung auf die Inkubationszeit bis zur Risskeimbildung zugesprochen werden.

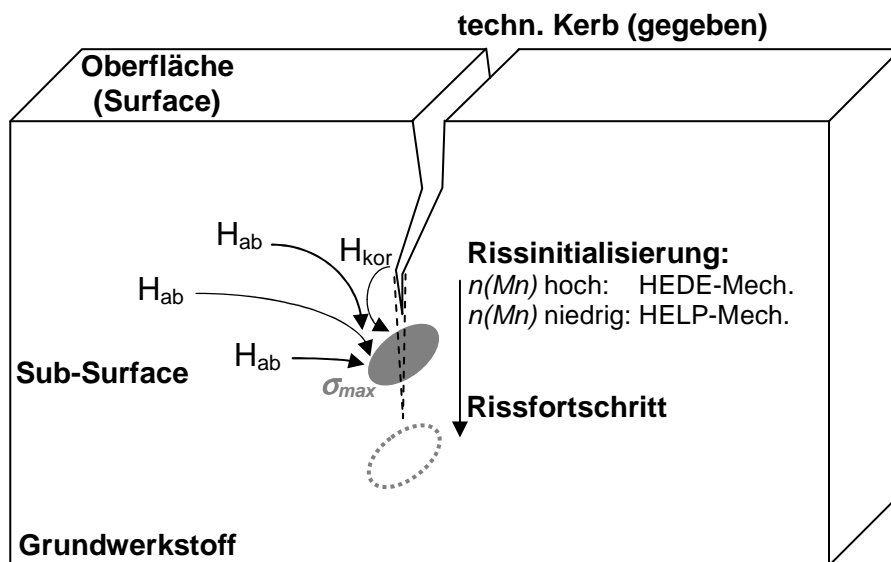


Abbildung 7.18: Schematische Darstellung der wasserstoffinduzierten Risskeimbildung:

- 1.) Anreicherung zu einer kritischen Wasserstoffkonzentration aus gelöstem (Prozess-)Wasserstoff H_{ab} und Korrosionswasserstoff H_{kor} im elastisch geweiteten Gitterbereich vor dem Kerbgrund.
- 2.) Rissinitialisierung infolge wasserstoffinduzierter Reduzierung in Abhängigkeit des oberflächennah gelösten Stoffmengenanteils an Mangan $n(Mn)$. $n(Mn)$ hoch: HEDE-Mechanismus dominant, $n(Mn)$ niedrig: HELP-Mechanismus dominant.

Die Trägergasheißextraktion zeigt, dass ein hohes Oxidationspotential ebenso wie ein hohes Reduktionspotential der Glühbedingungen die prozessbedingte Wasserstoffaufnahme verringert (**Abbildung 6.1** und **Tabelle 6.1**). Dies wurde damit begründet, dass die Ad- und Absorption von Wasserstoff aktive, oxidfreie Oberflächenbereiche voraussetzt und gleichzeitig mit der „wasserstoffverbrauchenden“ Oxidreduktion konkurriert. Diese Begründung gewinnt an Plausibilität, berücksichtigt man, dass im Gegensatz zu Stickstoff lediglich die Wassermoleküle der Glühgasatmosphäre die Ad-/ Absorptionsplätze für Wasserstoff blockieren. Jedoch reagieren diese an der Stahloberfläche selber gemäß **Gleichung 2.34** unter Freisetzung atomaren Wasserstoffs /101/220/221/222/. **Abbildung 7.19** veranschaulicht die Einflussnahme der Glühbedingungen auf die Wasserstoffabsorption. Der Messwert der prozessbedingten Wasserstoffabsorption in Abhängigkeit von der Glühtemperatur weicht im qualitativen Verlauf merklich von dem nach **Gleichung 2.39b** berechneten Wert ab. Daraus sollte in erster Näherung eine besonders kritische Bewertung von Glühbedingungen, welche über die selektive Manganoxidation die Duktilisierung der Sub-Surface fördern und gleichzeitig die Wasserstoffabsorption erleichtern, erfolgen (**Abbildung 7.20**).

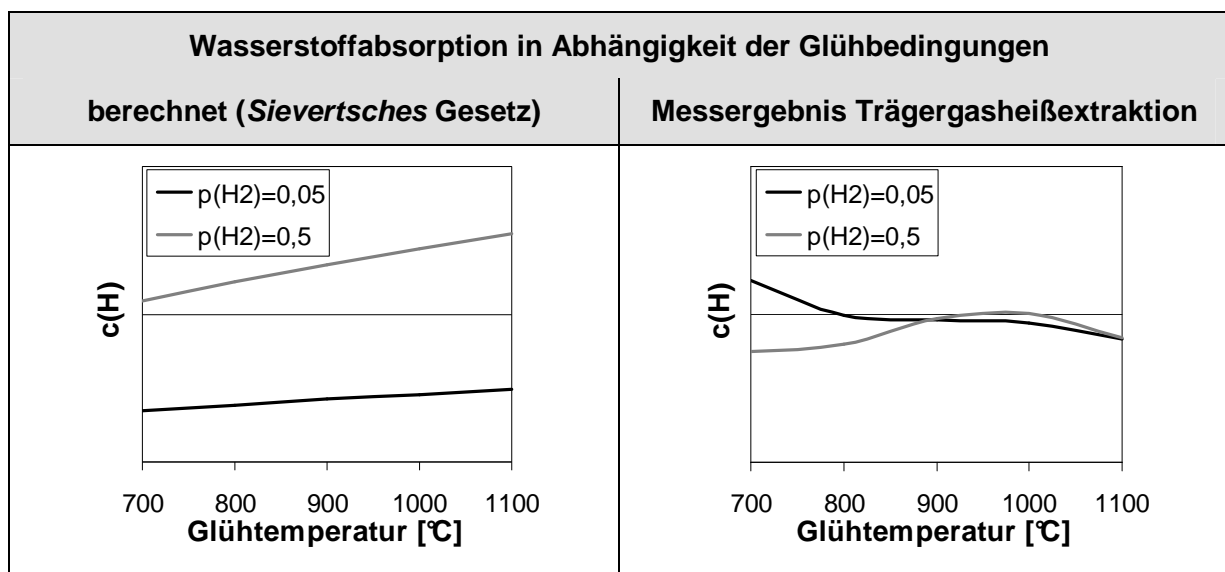


Abbildung 7.19: Qualitativer Vergleich zwischen berechneter absorbiertes Wasserstoffkonzentration und Messergebnis der Trägergasheißextraktion für 0,05 und 0,5bar Wasserstoffpartialdruck $p(H_2)$ bei 1bar Gesamtdruck der N_2 - H_2 -Glühgasatmosphäre nach Glühen 60s mit TP -50°C und Variation der Glühtemperatur. Abweichung aufgrund Überlagerung der Ad-/ Absorption von Wasserstoff durch die Oxidations-/ Reduktionsreaktionen an der Stahloberfläche.

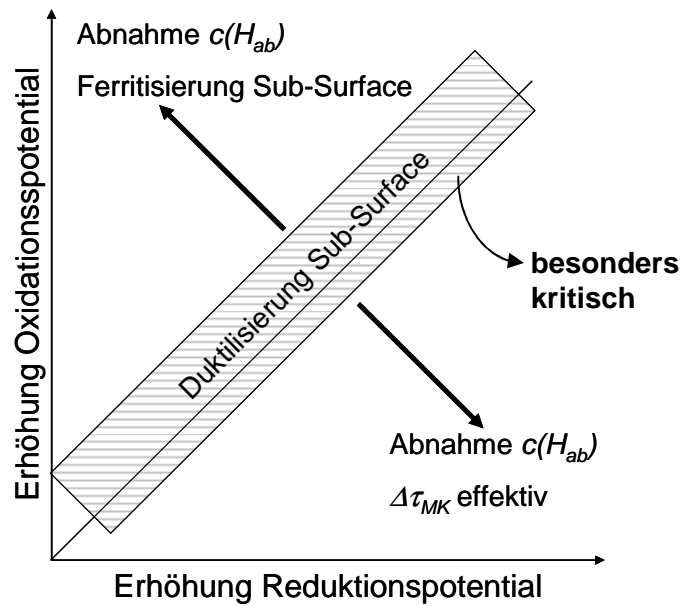


Abbildung 7.20: Schematische Bewertung der Abhängigkeit der wasserstoffinduzierten Risskeimbildung von den Glühparametern. Besonders kritisch: Glühparameter, welche infolge selektiver Manganoxidation den oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) duktilisieren (\rightarrow Schwächung der Mischkristallhärtung $\Delta\tau_{MK}$) und welche die Wasserstoffabsorption ($\rightarrow c(H_{ab})$) vergleichsweise schlecht hemmen. Rissneigung tendenziell abnehmend mit Erhöhung des Reduktionspotential oder starker Erhöhung des Oxidationspotentials der Glühgas-Metall-Reaktion.

Zusammenfassend belegt die skalenübergreifend als auch prozessorientiert durchgeführte Charakterisierung der verzögerten Rissbildung, dass der Schmelztauchprozess die wasserstoffinduzierte Risskeimbildung merklich beeinflussen kann. Begründen lässt sich dies einerseits mit der prozessbedingten Wasserstoffbeladung und insbesondere andererseits durch die Abhängigkeit der Mikroplastizität im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface, $\sim\mu\text{m}$) von der Glühsegregation von Mangan. Letztere bestimmt den dominierenden Mechanismus der Risskeimbildung (HEDE/ HELP) über die Abhängigkeit der Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ und der Stapelfehlerenergie γ_{SFE} von der chemischen Zusammensetzung. Literaturquellen bestätigen die hier vertretene These einer beschleunigten Rissinitialisierung bei vorherrschendem HELP- gegenüber HEDE-Mechanismus. So beobachteten *Ulmer et al.* /126/ für Edelstähle unter Wasserstoffbeladung und *Hamada et al.* /223/ für hochmanganlegierte TWIP-Stähle unter zyklischer Belastung die Verringerung des Risswiderstands mit abnehmender Stapelfehlerenergie γ_{SFE} . Als Ursache wurde jeweils eine stärkere Ausprägung von Gleitbändern aufgrund erleichterter und lokalisierter Versetzungsbewegung angesehen und als Ort der Risskeimöffnung die Schnittstellen der Gleitbänder mit den Korn- und Zwillingsgrenzen identifiziert (**Abbildung 2.27**). Korngrenzen vor dem Kerbgrund unterstellt *Inoue et al.* /132/ allgemein eine beschleunigende Wirkung auf die Rissöffnung. Weiterhin besitzen diese Korngrenzen nach *Tomota et al.* /219/ im Fall von Fe-Mn-Legierung grundsätzlich eine vergleichsweise geringe Trennfestigkeit.

7.4 Integrierte Betrachtung von Schmelztauchveredelung und wasserstoffinduzierter Rissbildung

Bisher wurde für hochmanganlegierten X-IP®1000 die Schmelztauchveredelung mit Zink und die wasserstoffinduzierte Rissbildung unabhängig voneinander dargestellt. Beide Aspekte verbindet jedoch als Schnittstelle dieselbe Glühgas-Metall-Reaktion während des Rekristallisationsglühens. Diese beeinflusst sowohl das Beschichtungsergebnis als auch die Rissneigung infolge einer Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkung wesentlich (**Abbildung 7.21**, als Zusammenführung von **Abbildung 7.5** und **7.18**).

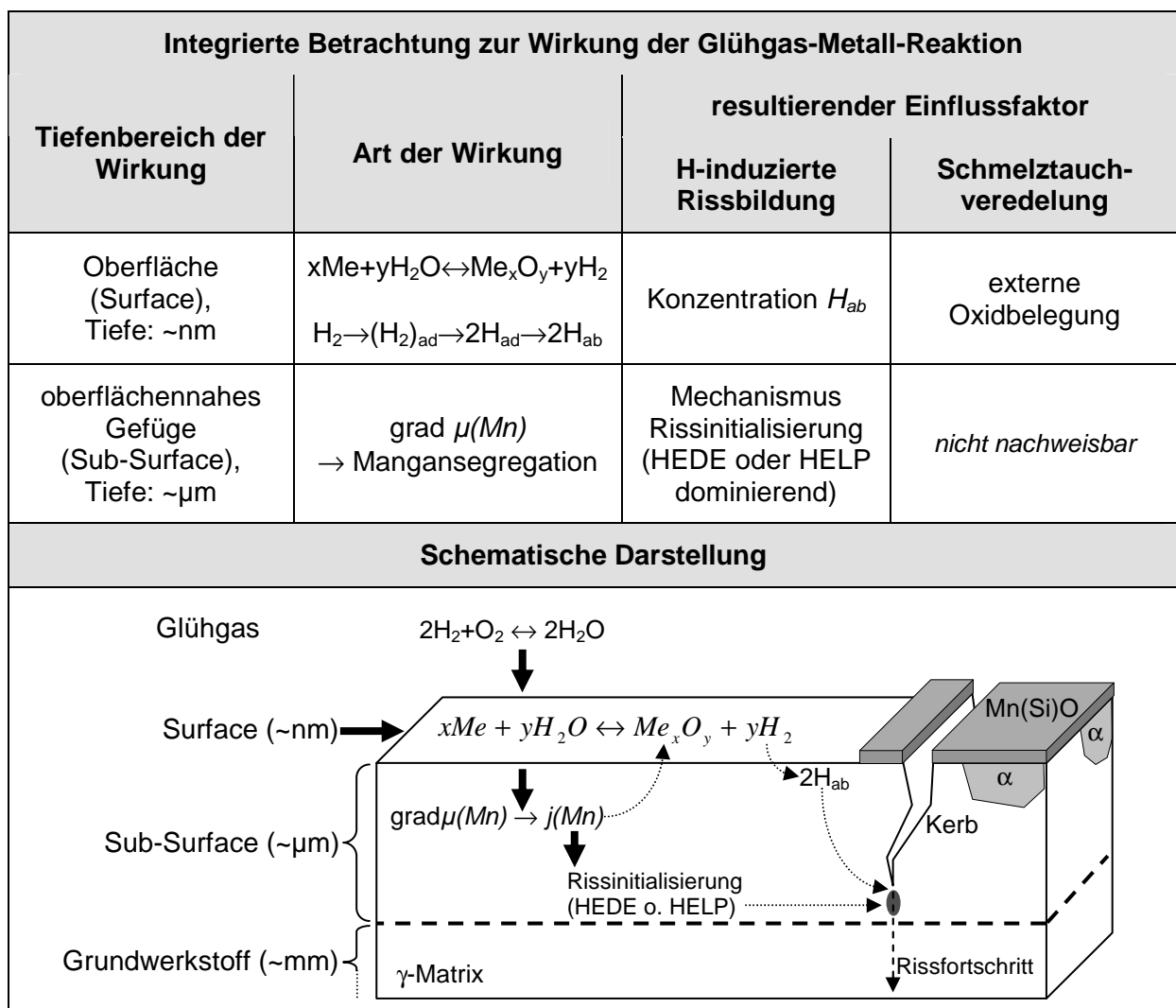


Abbildung 7.21: Glühgas-Metall-Reaktion während des Rekristallisationsglühens als verbindende Schnittstelle zwischen dem Oxidations-/ Reduktionsverhalten und der wasserstoffinduzierten Rissneigung von hochmanganlegiertem X-IP®1000. Beschreibung und schematische Darstellung von Wirkung und Einflussfaktoren im nm- und μ m-Tiefenbereich der Oberfläche.

Die Reaktion der Stahloberfläche (Surface) mit einer großtechnisch üblichen N_2 - H_2 -Glühgasatmosphäre umfasst die Wasserstoffabsorption (**Gleichung 2.33**) zeitgleich zur

Metall-/ Metalloxydreaktion (**Gleichung 2.12**). In diesem Zusammenhang konkretisiert sich die Sub-Surface als die Tiefenwirkungszone der Glühgas-Metall-Reaktion, welche durch die Glühsegregation der selektiv oxidierenden Legierungselemente geprägt ist (**Abbildung 7.4**). Im Rahmen dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dass die reaktive Zinkbenetzung vorrangig eine Stahloberfläche (Surface) verlangt, welche ausreichend metallisches Eisen zur Bildung einer Fe_2Al_5 -Grenzschicht als Haftvermittler besitzt (**Abbildung 5.13**). Ist dies gewährleistet, benetzt die Zinkschmelze nicht nur eine oxidfreie Stahloberfläche, sondern erstaunlicherweise auch eine deckende Schicht aus reinem Manganoxid mit grob globularer Morphologie (**Tabelle 7.6, Abbildung 5.26 und 7.11**).

Des Weiteren soll davon ausgegangen werden, dass X-IP[®]1000 gegenüber der verzögerten Rissneigung nach Umformen wesentlich an Robustheit gewinnt durch Vermeidung einer oberflächennahen Gefügeduktilisierung (→ Vermeidung Mn-armen Austenits in der Sub-Surface (**Abbildung 7.20, Tabelle 7.12**). Allerdings versagen alle zu Tiefziehnäpfchen umgeformte Glühproben während der Auslagerung an Büroatmosphäre. Daran bestätigt sich nochmals die hohe Empfindlichkeit von TWIP-Stählen des Legierungsbasis Fe-Mn-C gegenüber der Wasserstoffschädigung /21/23/26/.

Die Oxidations-/ Reduktionsreaktionen von Eisen, Silizium und insbesondere die von Mangan steuern sowohl die chemische Zusammensetzung und Morphologie der Oberfläche als auch die oberflächennahe Manganverarmung und die prozessbedingte Wasserstoffabsorption. Dies begründet die Schlüsselposition der Glühgas-Metall-Reaktion als das verbindende Glied zwischen Zinkbenetzung und wasserstoffinduzierter Rissneigung. Dabei besteht eine starke Abhängigkeit von den Prozessparametern Glühtemperatur sowie H_2 -Anteil und Taupunkt der Glühgasatmosphäre infolge der stark unterschiedlichen Standardreaktionsenthalpien G_R^0 (**Abbildung 7.2**). Der Taupunkt stellt hierbei die dominierende Prozessgröße dar (**Gleichung 2.29 und 7.3 bis 7.5**). Dementsprechend folgt, dass die Anpassung der Glühparameter zwecks gezielter Konditionierung einer reaktiven Oberfläche für die Schmelztauchveredelung zwangsläufig die Rissneigung beeinflusst und umgekehrt. **Abbildung 7.22** veranschaulicht dies anhand der Gleichgewichte der relevanten Metall-/ Metalloxydreaktionen in Abhängigkeit des Wasser-/ Wasserstoffverhältnisses der Glühgasatmosphäre über die Glühtemperatur. Dargestellt sind die Prozessfenster der vorgestellten Laborkonzepte für die Feuerverzinkung von hochmanganlegiertem X-IP[®]1000. Denen gegenüber steht der dominierende Mechanismus der wasserstoffinduzierten Risskeimbildung in Abhängigkeit der oberflächennahen Manganverarmung (vergleiche **Abbildung 7.13 und 7.20**).

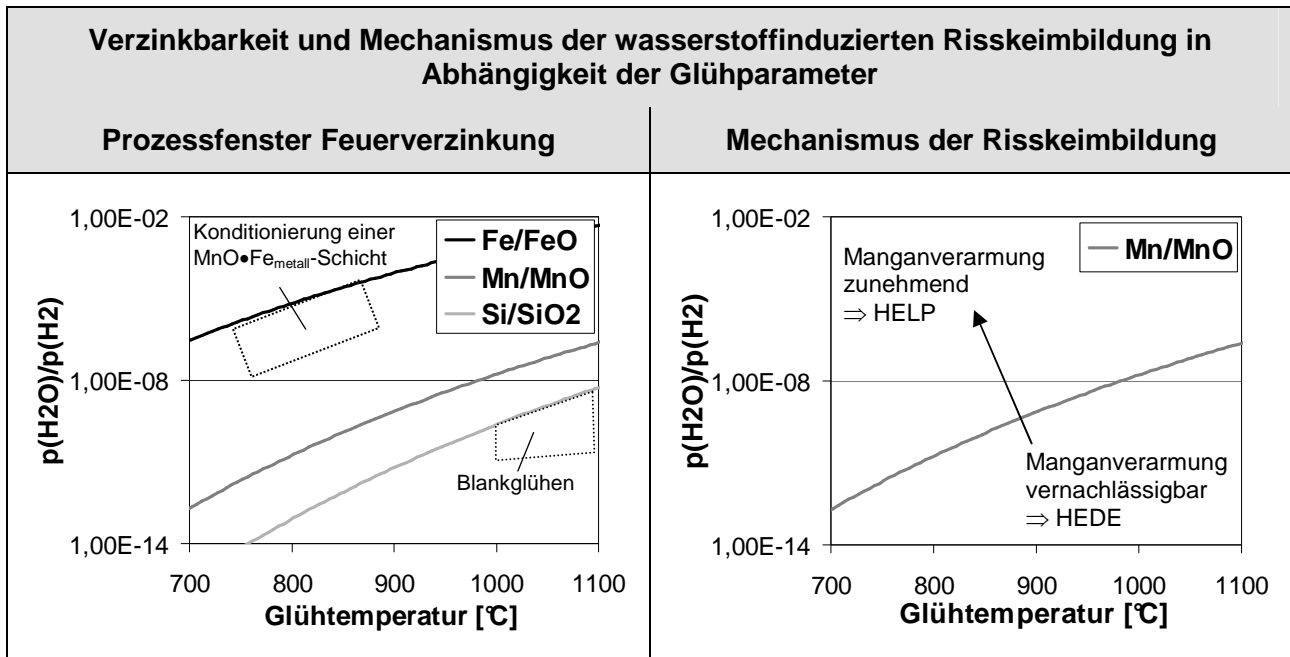


Abbildung 7.22: Schematische Gegenüberstellung der Prozessfenster zur Feuerverzinkung und des Mechanismus der wasserstoffinduzierten Risseimbildung im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) für hochmanganlegiertem X-P[®]1000 bei Variation von Glühtemperatur sowie %H₂ und Taupunkt der Glühgasatmosphäre. Darstellung anhand Gleichgewicht der jeweils relevanten Metall-/Metalloxydreaktionen in Abhängigkeit des Wasser/ Wasserstoffverhältnisse $[p(\text{H}_2\text{O})/ p(\text{H}_2)]$ über die Glühtemperatur.

Bzgl. der beiden im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Laborkonzepte für die Feuerverzinkung von hochmanganlegiertem X-IP[®]1000 (**Abbildung 7.11**) impliziert dies folgende Aussagen: Die Konditionierung einer oxidfreien Stahloberfläche durch Blankglühen bei 1100°C/ 60sek mit TP -50°C vermeidet nachweislich die Glühseigerung von Mangan bei zu erwartender geringer Wasserstoffbeladung (**Abbildung 5.6** und **6.1**). Diese Glühbehandlung bei sehr hohem Reduktionspotential auf die Legierungselemente erfüllt somit prinzipiell die oben geforderten Kriterien zur Minimierung der Empfindlichkeit gegenüber der Wasserstoffschädigung. Eine Erprobung der Rissneigung von blankgeglühten Tiefziehnapfchen fand aufgrund der massiven Kornvergrößerung infolge der hohen Rekristallisationstemperatur nicht statt (**Abbildung 5.8**). Da auf Basis dessen die angestrebten mechanischen Werkstoffeigenschaften nicht gegeben sind /204/, würde es einem entsprechenden Untersuchungsergebnis analog **Kapitel 6.1** an der notwendigen Vergleichbarkeit und somit Aussagekraft fehlen. Erwartungsgemäß sollte sich die Inkubationszeit bis zum Bruchversagen verlängern. Die Einflussnahme einer modifizierte Glühbehandlung zwecks Konditionierung einer reaktionsfähigen MnO•Fe_{metall}-Schicht auf die Rissneigung ist ebenfalls noch zu evaluieren. Aufgrund der schnellen Bildung einer deckenden Oxidschicht ausgeprägter Dicke soll ebenfalls eine geringe prozessbedingte Wasserstoffbeladung angenommen werden. Allerdings verarmt die Sub-Surface wesentlich an Mangan, was den rissbeschleunigenden HELP-Mechanismus begünstigt.

Da die Zielsetzung eine prozessorientierte Beschreibung der wasserstoffinduzierten Rissbildung nach Umformen beinhaltete, erfolgte die Untersuchung lediglich an Tiefziehnäpfchen aus Glühproben. Verzinkten Proben wurden nicht geprüft. Aufgrund der dargestellten Bedeutung einer Korrosionsreaktion als Wasserstoffquelle (**Abbildung 7.18**) nach Formgebung sollte jedoch angenommen werden, dass ein Zinküberzug die Rissneigung minimiert. Allgemein wird der Applizierung eines metallischen Überzugs als Korrosionsschutz eine Verbesserung der Resistenz von hochfester Stahlbauteile gegenüber wasserstoffinduzierter Werkstoffschädigung zugeschrieben. Der Überzug kann dabei als kathodischen Schutz oder lediglich als Barriere gegenüber Umwelteinflüssen wirken /136/146/149/150/151/. Diese Schutzwirkung setzt jedoch einen störungsfreien Überzug voraus, da ansonsten der Wasserstoffangriff unmittelbar an diesen Störstellen erfolgt kann /224/225/226/227/.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Herausforderungen der Schmelztauchveredelung und der wasserstoffinduzierten verzögerten Rissbildung von hochmanganlegiertem TWIP-Stahl als integrierte Fragestellung untersucht. Hierfür bestand Zugang zu modernsten Laboranlagen sowohl für die Schmelztauchs simulation am Dortmunder OberflächenCentrum GmbH als auch für die in-situ-Nanoindentation am Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften und Methodik der Universität des Saarlandes. Die Aufgabe bestand darin, grundlegende Reaktions- und Wechselwirkungsmechanismen an der Stahloberfläche prozessorientiert zu formulieren und so für eine aufbauende Verfahrensentwicklung nutzbar zu machen. Der Lösungsweg umfasste umfangreiche Glüh- und Verzinkungsversuche und die hochauflösende Charakterisierung der Mikroplastizität im oberflächennahen Gefügebereich. Dabei orientierte sich der Versuchsplan stark an großtechnischen Prozessbedingungen. Als Versuchswerkstoff diente stets die betrieblich erzeugte, voll-austenitische TWIP-Stahlgüte X-IP[®]1000 (Fe-Mn-C-Basis, **Tabelle 2.2**).

Zusammengefasst beschreibt sich das Glüh- und Verzinkungsverhalten von X-IP[®] wie folgt:

- Die Glühgas-Metall-Reaktion wird dominiert von der selektiven Oxidation von Mangan und Silizium. Es besteht eine ausgeprägte Abhängigkeit des Belegungsgrads der Oberfläche mit Oxiden sowie der chemischen Zusammensetzung und Morphologie dieser Oxide von den Prozessparametern Glühtemperatur sowie H₂-Anteil und Taupunkt der Glühgasatmosphäre. Dies begründet sich mit den stark unterschiedlichen freien Standardreaktionsenthalpien ΔG_R^0 von Eisen, Mangan und Silizium. Den dominierenden Prozessparameter stellt der Taupunkt dar (**Tabelle 7.3** und **7.6**).
- Während des anschließenden Eintauchens in ein Zinkbad mit großtechnisch üblicher Metallurgie (Zn-0,12 – 0,22%Al) verlangt die Benetzung durch Zink eine blankgeglühte Stahloberfläche, frei jeglicher Oxide. Erstaunlicherweise resultiert Zinkbenetzung ebenfalls auf einer grob globularen Schicht aus reinem MnO, in welcher als Artefakt metallisches Eisen eingebettet vorliegt (→ sogenannte MnO•Fe_{metall}-Schicht, **Abbildung 7.11** und **Tabelle 7.6**).
- Blankglühen zur Vermeidung externer Mangan- und Siliziumoxide verlangt ein sehr hohes Reduktionspotential, das bei einem realistisch tiefen Taupunkt (hier: TP = -50°C) nur durch eine deutliche Erhöhung der Glühtemperatur auf ~1100°C realisierbar ist. Die Erhöhung

- des H₂-Anteils der Glühgasatmosphäre bis 50% wirkt lediglich unterstützend (**Tabelle 5.1** und **5.2**).
- Nach Blankglühen ist die Struktur eines applizierten Zinküberzugs (Z-Überzug) stets gekennzeichnet durch eine $\zeta(\text{FeZn}_{13})$ -Phasenbildung in Konkurrenz zur Fe₂Al₅-Grenzschichtformation. Dies wurde mit der Abbindung von Zinkbadaluminium zu Schlacke infolge der verstärkten Dissoziation von metallischem Mangan aus der Stahllegierung in das Zinkbad begründet. Mangelnde Überzugshaftung resultiert, falls die Fe₂Al₅-Grenzschichtbildung nicht ausreichend stattfindet (**Abbildung 7.8**).
 - Daher empfehlen sich als Maßnahmen für die Sicherstellung der Haftung eines Z-Überzugs die Gewährleistung einer Aluminiumkonzentration im Zinkbad >0,2gew-% und/oder die Erhöhung der Zinkbadtemperatur. Beides forciert die Fe₂Al₅-Nukleationskeimbildung effektiv (**Tabelle 5.5, Abbildung 7.7**). Jedoch wird dies limitiert durch die tendenzielle Abnahme des Benetzungsbestrebens ab einer Aluminiumkonzentration im Zinkbad $\geq 0,3\text{gew-\%}$ infolge zunehmender Oberflächenspannung (**Abbildung 5.10**).
 - Im Gegensatz zum Blankglühen unter hohem Reduktionspotential entsteht eine verzinkbare, deckende MnO•Fe_{metall}-Schicht mit grob globularer Morphologie bei großtechnisch realistischen Glühbedingungen, die stark oxidierend auf Silizium, oxidierend auf Mangan und reduzierend auf Eisen wirken (**Tabelle 5.4** und **7.2**). Mittels modifizierter Glühbedingungen resultiert infolge der Erhöhung des Fe_{metall}-Anteils in der MnO-Deckschicht eine reproduzierbar gute Benetzung und Haftung eines Z-Überzugs. Dem zugrunde liegt die Bildung einer deckenden Fe₂Al₅-Grenzschicht als Haftvermittler zwischen der MnO•Fe_{metall}-Schicht und dem aufliegenden Zn(η)-Mischkristall. Offensichtlich wirkt hierbei die innige Verzahnung der Fe₂Al₅-Kristalle mit der MnO•Fe_{metall}-Schicht als auch die der MnO•Fe_{metall}-Schicht mit dem Grundwerkstoff weiterhin haftunterstützend (**Abbildung 5.25, 5.26, 5.27** und **5.28**).
 - Die ζ -Phase bildet sich ausschließlich bei der Feuerverzinkung einer (blankgeglühten) oxidfreien Oberfläche, nicht bei einer MnO•Fe_{metall}-Schicht. Daher wird die Verringerung der effektiven Badaluminiumkonzentration auf eine Schlackereaktion mit dem in das Zinkbad gelöste, metallische Mangan rückgeführt (**Gleichung 7.8**), anstatt auf eine aluminothermischen MnO-Reduktion gemäß **Gleichung 2.32** /84/93/96/186/207/244/. Diese These zur Ineffektivität des Reduktionspotentials von gelöstem Aluminium gegenüber MnO innerhalb der typischen Eintauchdauer bestätigt weiterhin die Abnahme des Benetzungsbestrebens mit Erhöhung der Badaluminiumkonzentration auf $\geq 0,3\text{gew-\%}$ (**Abbildung 5.10** und **5.13**).

- Die Unterdrückung der Mangandissoziation und somit der ζ -Phasenbildung im Z-Überzug durch eine Mangansättigung des Zinkbads als nahe liegende Maßnahme scheidet aus. Die Bildung von Fe(Mn)-Phasen (δ , ζ , Γ) intensiviert sich bei Verwendung eines manganlegierten Zinkbads aufgrund der Phasengleichgewichte des Systems Fe-Mn-Zn deutlich (**Abbildung 2.15** und **5.23**).
- Im Gegensatz dazu verbessert das Legieren von stark sauerstoffaffinem Magnesium oder Silizium zu dem Zinkbad das Benetzungsbestreben. Hierbei ist anhand der Überzugscharakterisierung auf eine Intensivierung der Schmelztauchreaktion zu schließen. Es liegt offensichtlich ein effektiveres Reduktionspotential auf die oxidierte Stahloberfläche vor (**Abbildung 5.22**, **5.23** und **5.24**).
- Trotz der verstärkten Wirkung von gelöstem Mangan im Zinkbad auf die Fe-Zn-Phasenbildung im Überzug, findet die Galvannealing-Kinetik von blankgeglühtem X-IP[®]1000 gegenüber unlegiertem IF-Stahl gehemmt statt (\rightarrow Erzeugung ZF-Überzug). Als Ursache dazu wurde der vergleichsweise niedrige Eisenanteils des Grundwerkstoffs als Ausgangskonzentration der Eisendiffusion in den Überzug herausgearbeitet (**Abbildung 7.6** und **7.10**).
- Die Glühgas-Metall-Reaktion besitzt eine Tiefenwirkungszone im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface, μm -Skala), welche charakterisiert ist durch die ausgeprägte Glühsegregation der Legierungselemente. Dies betrifft insbesondere eine zunehmende oberflächennahe Manganverarmung der lokalen austenitischen Matrix mit zunehmendem Oxidationspotential bis hin zur Ferritumwandlung auf der ersten Kornlage (**Abbildung 7.4** und **7.5**).

Parallel dazu wurde anhand von Glühproben nachgewiesen, dass die Glühbedingungen die verzögerten Rissbildung merklich beeinflussen. Die Abhängigkeit des makroskopischen Bauteilversagens vom Schmelztauchprozess konnte hierbei mit der Einflussnahme des Prozesses auf die oberflächennahe, mikroskopische Werkstoffplastizität verknüpft werden.

- Während der Glühphase absorbiert der Werkstoff (Prozess-)Wasserstoff. Die absorbierte (Prozess-)Wasserstoffkonzentration verringert sich dabei tendenziell bei effektiver Oxidreduktion (\rightarrow „Wasserstoffverbraucher“) und bei schneller Oxidschichtbildung (\rightarrow Absorptionsbarriere, **Abbildung 6.1** und **Tabelle 6.1**).
- Liegt keine nennenswerte Glühsegregation an Mangan vor, ist davon auszugehen, dass der oberflächennahe, Mn-reiche Austenit wasserstoffinduziert durch spröde Risskeimbildung versagt (HEDE-Mechanismus). Diese Ansicht stimmt mit dem Stand der Technik überein, welcher bislang die Wechselwirkungen im Grundwerkstoff darstellt /26/179/ (**Abbildung 7.16** und **Tabelle 7.12**).

- Im Gegensatz dazu ist oberflächennah eine wasserstoffinduzierte Versetzungsmobilisierung zu beobachten, falls infolge einer ausgeprägten Mangan-Glühsegregation die Sub-Surface duktilisiert vorliegt (**Abbildung 7.16** und **Tabelle 7.12**). Daher soll für Mn-armen Austenit in der Sub-Surface die duktile Risskeimbildung als Mechanismus des wasserstoffinduzierten Werkstoffversagens (HELP-Mechanismus) angesehen werden.
- Verzögerte Rissbildung am Tiefziehnapf tritt tendenziell vorzeitig ein, falls eine oberflächennahe Manganverarmung infolge oxidativen Rekristallisationsglühens erfolgte (→ Mn-armer Austenit in Sub-Surface). Somit scheint sich die Inkubationszeit bis zur wasserstoffinduzierten Risskeimbildung mit anschließendem Sprödbbruch bei dominierendem HELP- gegenüber HEDE-Mechanismus zu verkürzen (**Abbildung 6.2, 6.3** und **7.20**).
- Eine eindeutige Korrelation zwischen der Dauer bis zum Rissversagen und der gemessenen Gesamtkonzentration an prozessbedingt absorbiertem Wasserstoff ist hingegen nicht erkennbar. Eine angestellte theoretische Überlegung deutet jedoch darauf hin, dass sich gelöster Wasserstoff bevorzugt in Mn-armen Austenit anreichert infolge eines lokalen Ungleichgewichts des chemischen Potentials. Dies könnte die lokale Anreicherung einer kritischen Wasserstoffkonzentration beschleunigen (**Abbildung 7.15**).
- Weiterhin soll vermutet werden, dass ein glühbedingt geschlossener Ferritsaum auf der ersten Kornlage die Rissinitialisierung verzögert. Dies könnte auf einer Pufferwirkung zwischen dem rissanfälligem Austenit und der direkten Stahloberfläche (Surface) als Wasserstoffquelle beruhen (**Abbildung 6.2, 6.3, 6.4** und **7.20**).

Sowohl das Verzinkungsergebnis als auch die Rissneigung werden somit wesentlich von derselben Glühgas-Metall-Reaktion während des Rekristallisationsglühens bestimmt. Eine integrierte Beschreibung erfordert zwingend die Berücksichtigung der Metall/Metalloxidreaktionen zeitgleich zur Wasserstoffabsorption an der direkten Oberfläche (Surface) und ebenso der Tiefenwirkung als Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Sub-Surface (**Abbildung 7.21**). Folglich nimmt die Anpassung der Glühparameter zwecks gezielter Konditionierung einer reaktiven Oberfläche für die Schmelztauchveredelung zwangsläufig Einfluss auf die verzögerte Rissbildung und umgekehrt (**Abbildung 7.22**).

9 Fazit und Ausblick

Das Fazit der vorliegenden Arbeit umfasst im Wesentlichen drei Aussagen:

- Eine reaktive Zinkbenetzung und –haftung unter Bildung einer Fe_2Al_5 -Grenzschicht lässt sich prinzipiell auch auf einer deckenden Manganoxidschicht erzielen, was eine verständnisbasierte Oberflächenkonditionierung voraussetzt (\rightarrow Erzeugung einer $\text{MnO}\cdot\text{Fe}_{\text{metall}}$ -Schicht). Hierbei wird weiterhin das Auftreten spröder Fe-Zn-Phasen im Überzug vermieden. Dieser Verfahrensansatz bedeutet einen Paradigmenwechsel gegenüber der gängigen Lehrmeinung, welche pauschal eine Unterbindung der haftungsvermittelnden Schmelztauchreaktion durch eine stark oxidierte Stahloberfläche beschreibt.
- Bei der Feuerverzinkung von (hoch)manganlegiertem Stahl, der nach Blankglühen eine oxidfreie Oberfläche aufweist, muss sowohl bei einem Z- als auch bei einem ZF-Überzug eine negative Beeinflussung der Phasenbildung im Überzug erwartet und beachtet werden. Im Fall des Z-Überzugs bilden sich unerwünschte Fe-Zn-Phasen und die Ausbildung einer Fe_2Al_5 -Reaktionsschicht erfolgt gehemmt. Somit versagt das bislang postulierte Modell einer aluminothermische MnO-Reduktion im Rahmen der Schmelztauchreaktion manganlegierter Stähle offensichtlich bei einer hochmanganlegierten Güte. Daher wurde ein Alternativmodell zum Mechanismus der Schmelztauchreaktion formuliert. Dieses begründet die Bildung spröder Fe-Zn-Phasen mit der verstärkten Lösung von metallischem Mangan aus der Stahllegierung in das Zinkbad und der damit einhergehenden Abbindung von Badaluminium zu Schlacke.
- Der Schmelztauchprozess beeinflusst die Neigung zur verzögerten Rissbildung von TWIP-Stahl durch die Oberflächen- und Tiefenwirkung der Glühgas-Metall-Reaktion. Dabei erfolgt die Rissinitialisierung vorzeitig im Fall einer glühbedingten Duktilisierung des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface, $\sim\mu\text{m}$).

Die dargelegte Verständnisgrundlage nutzt nicht nur der angestrebten Verfahrensentwicklung zur großtechnischen Feuerverzinkung hochmanganlegierter TWIP-Stähle, sondern bietet auch Übertragungspotential bzgl. des Glüh- und Verzinkungsverhaltens zukünftiger Mehrphasenstahlkonzepte mit $>2\text{gew}\%$ an Mangan. Weiterhin wurde aufgezeigt, dass eine prozessbedingte, lokale Veränderung der mikroskopischen Werkstoffeigenschaften im oberflächennahen Gefügebereich die makroskopischen Produkteigenschaften wesentlich bestimmen kann. In diesem

Zusammenhang erwies sich die (in-situ-)Nanoindentation als das entscheidende Instrument, die Tiefenwirkung der Glühgas-Metall-Reaktion zu charakterisieren. Umgekehrt soll dem Schmelztauchprozess prinzipiell ein unausgeschöpftes Potential zugesprochen werden, über die Tiefenwirkung der Glühgas-Metall-Reaktion gezielt die Eigenschaften der Sub-Surface positiv zu konditionieren. Daher empfehlen sich für diesen Übergangsbereich zwischen Oberflächen- und Werkstofftechnik eine vertiefte Beschreibung der Reaktionsmechanismen.

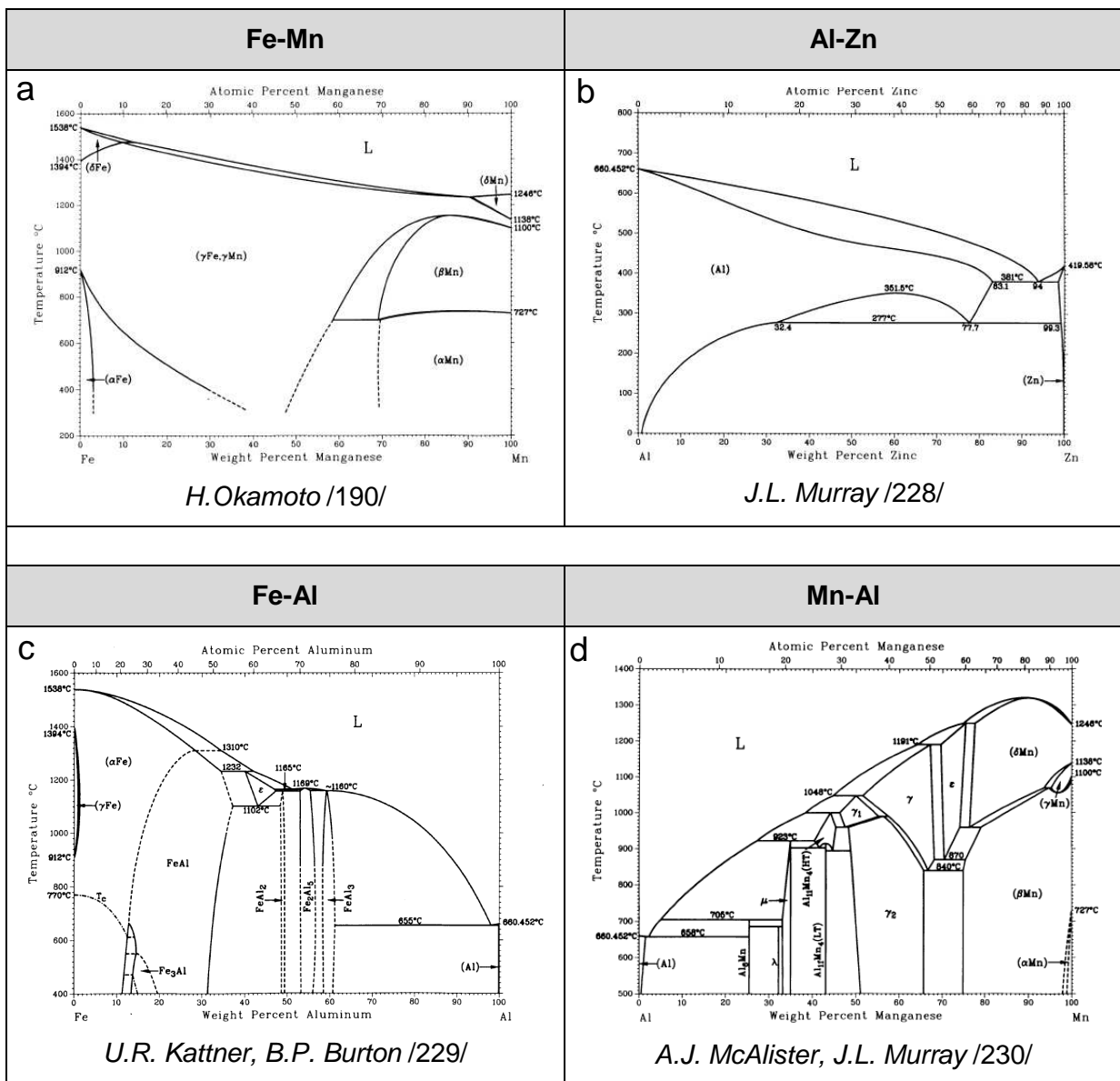
Die Charakterisierung der Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkung im oberflächennahen Gefügebereich statt im Grundwerkstoff zur Beschreibung der verzögerten Rissbildung erwies sich als zielführend. Allerdings bleiben weiterhin entscheidende Fragestellungen offen, die bedeutsam für das Gesamtverständnis der Wasserstoffschädigung sind. Z.B. nach dem Einfluss der Kornorientierung oder dem exakten Ort der Risskeimöffnung usw. Für eine prozessorientierte Aussage soll auch hierzu ein Untersuchungsansatz, welcher den oberflächennahen Werkstoffzustand berücksichtigt, empfohlen sein. Als hilfreiches Werkzeug könnte sich dabei die vertiefte Beschreibung der lokalen Ungleichgewichte des chemischen Potentials erweisen. Es kann bestätigt werden, dass die spezifischen Werkstoffeigenschaften von TWIP-Stahl auf Legierungsbasis Fe-Mn-C dessen Empfindlichkeit gegenüber der wasserstoffinduzierten Werkstoffschädigung begründen. Diesbezüglich könnten sich aluminiumlegierte Konzepte oder solche, deren oberflächennahe Mikroplastizität nicht so empfindlich gegenüber lokalen Schwankungen der chemischen Legierungszusammensetzung reagiert, als vorteilhafter darstellen /242/243/.

Anhang

A Phasendiagramme

A.1 Binäre Phasendiagramme

Die in **Abbildung A.1** wieder gegebenen binären Phasendiagramme dienen zur Veranschaulichung der Austenitstabilisierung durch Mangan (a, Fe-Mn) und des Lösungsvermögens von Legierungselementen im Zinkbad (b, Al-Zn/ f, Zn-Mn/ g, Zn-Mg und h, Zn-Si) sowie der Beschreibung der Phasengleichgewichte im Rahmen der Schmelztauchreaktion (c, Fe-Al/ d, Mn-Al/ e, Zn-Fe, f, Zn-Mn).



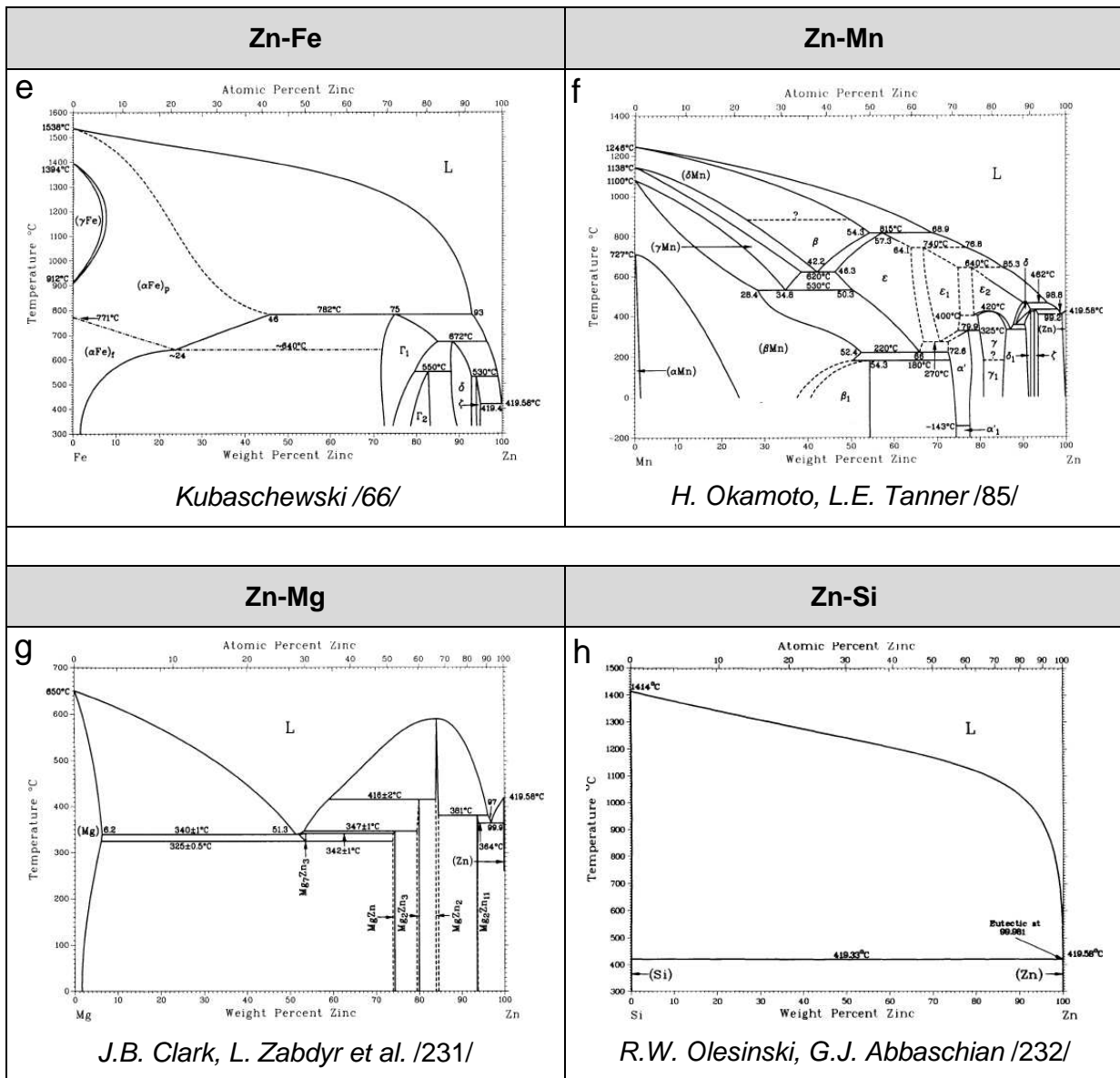


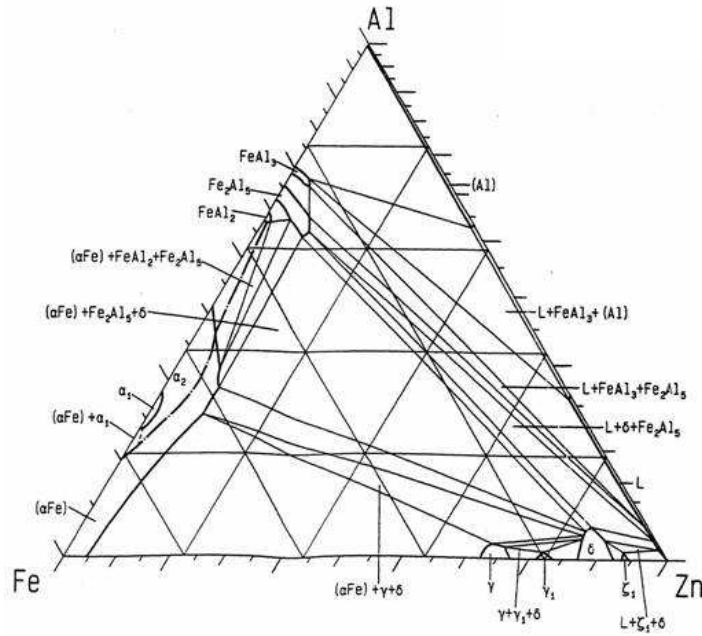
Abbildung A.1: genutzte binäre Phasendiagramme

A.2 Ternäre Phasendiagramme

Des Weiteren wurden zur Beschreibung der Phasengleichgewichte im Rahmen der Schmelztauchreaktion folgende isothermen Schnitte ternärer Phasendiagramme zu Hilfe gezogen (**Abbildung A.2**).

Fe-Al-Zn (450°C)

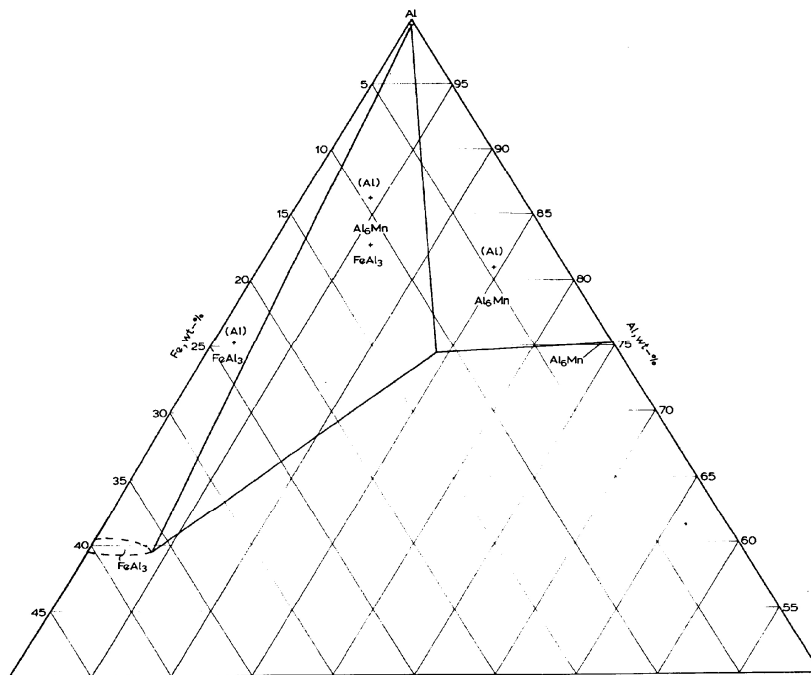
a



P. Perrot, J.C. Tissier et al. /233/

Al-Ecke Fe-Mn-Al (600°C)

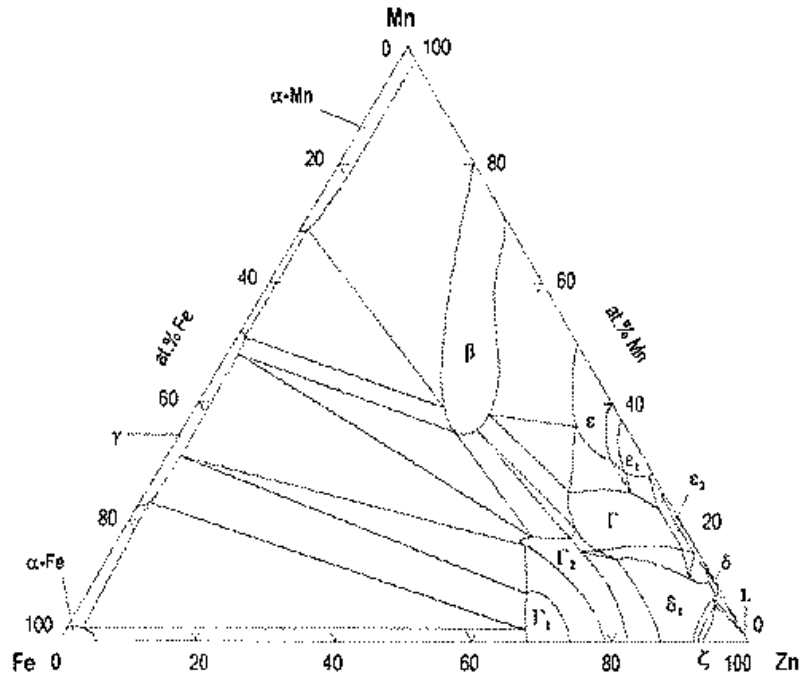
b



V.G. Rivlin /195/

Fe-Mn-Zn (450°C)

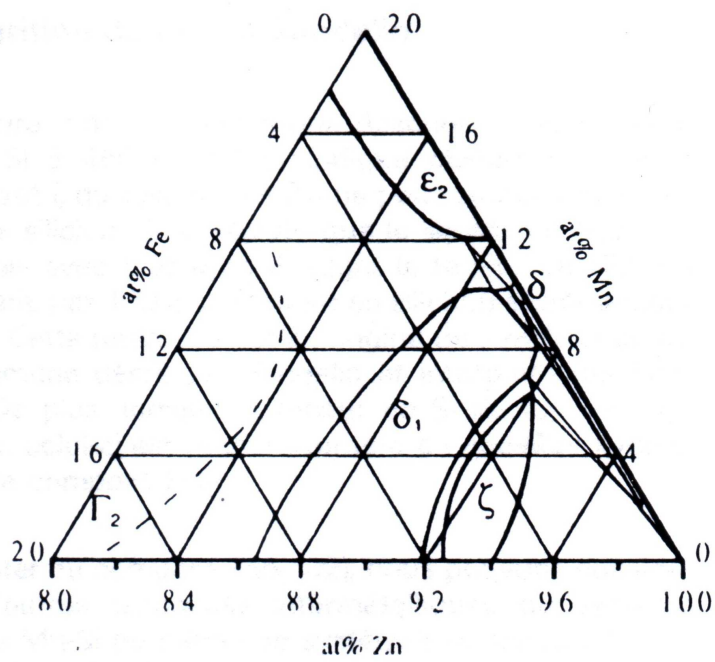
C



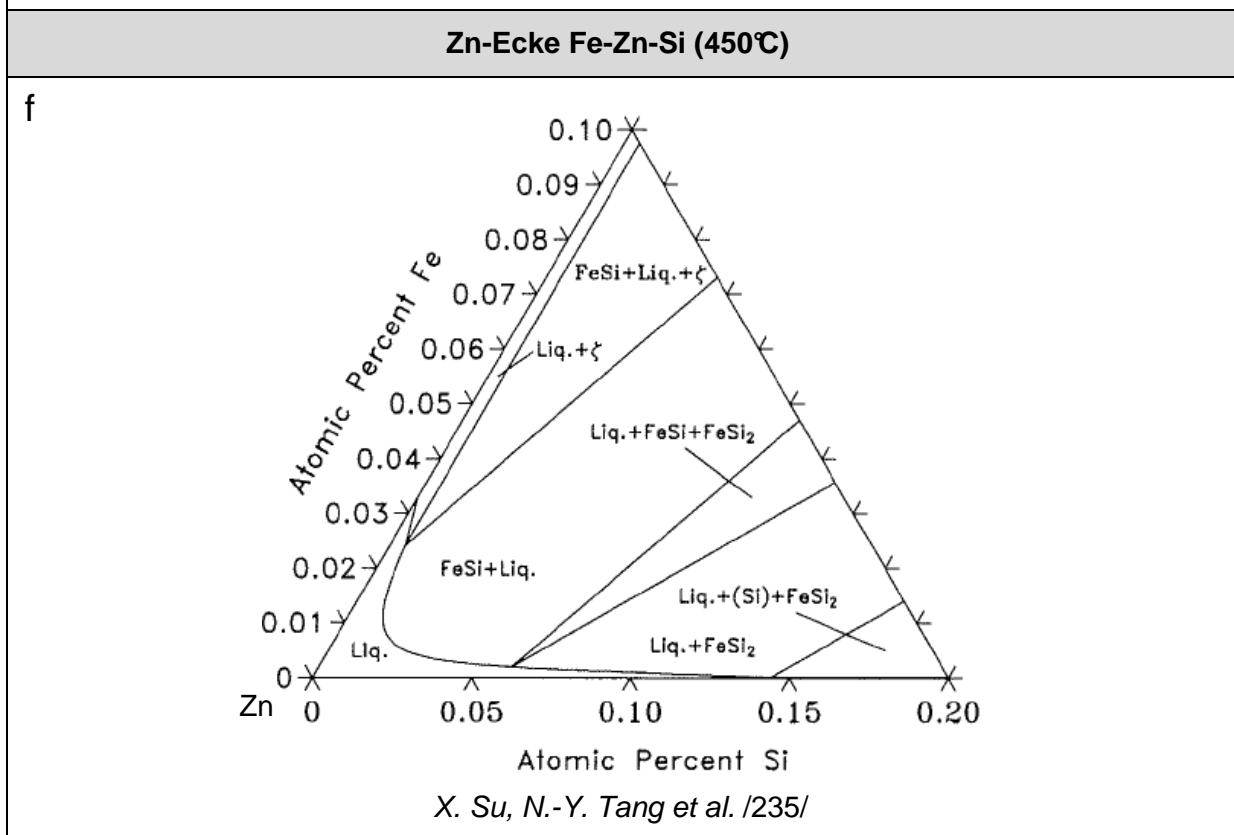
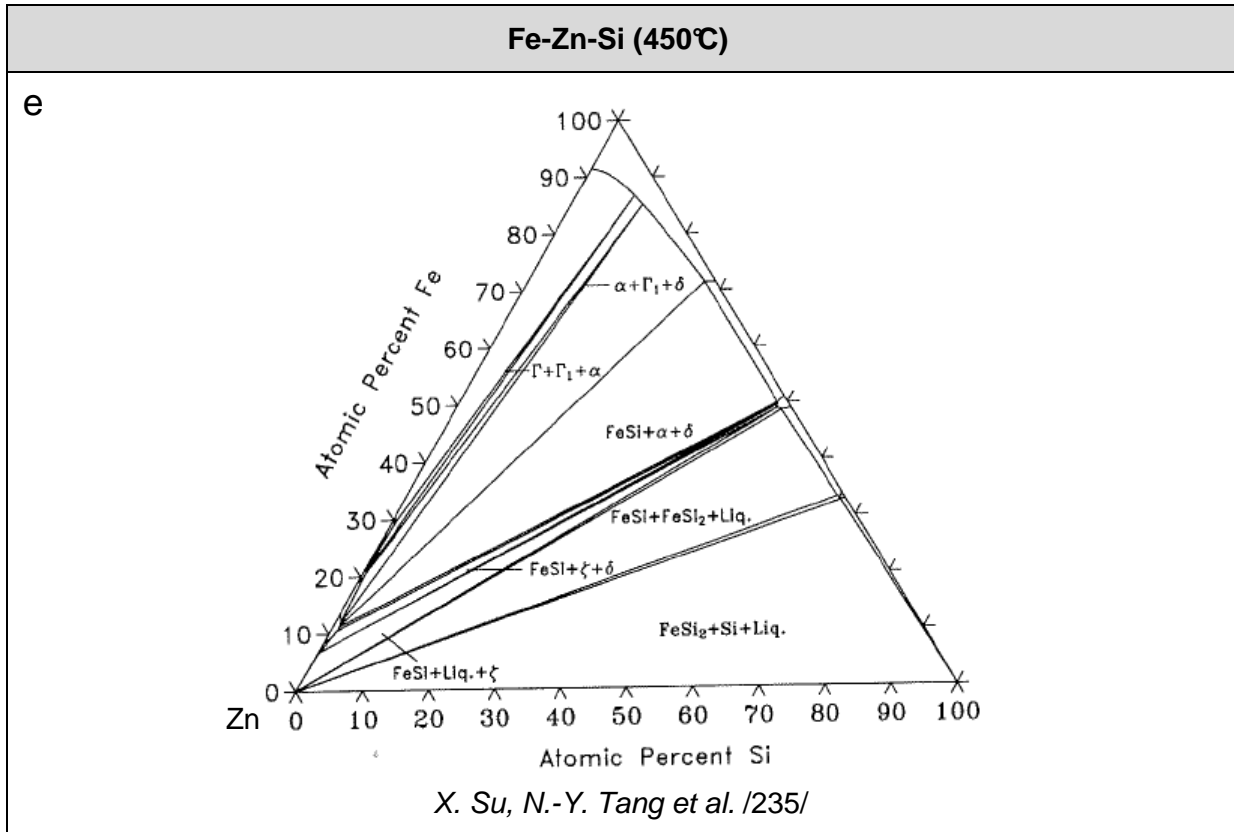
G. Reumont, G. Dupont et al. /88/

Zn-Ecke Fe-Mn-Zn (450°C)

d



G. Reumont, G. Dupont et al. /234/



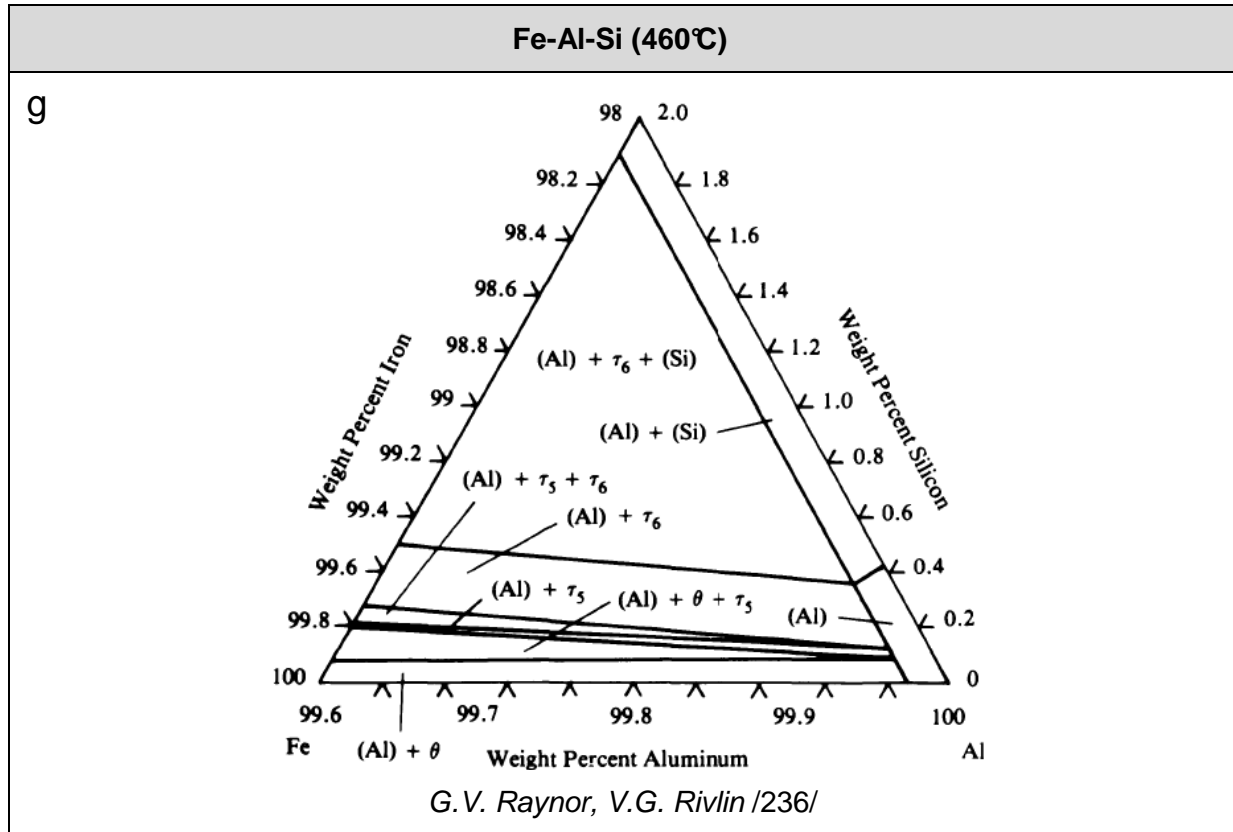


Abbildung A.2: genutzte isotherme Schnitte ternärer Phasendiagramme im für die Feuerverzinkung üblichen Temperaturbereich von 450°C – 500°C. Zu beachten: isothermer Schnitt der Al-Ecke im System Fe-Mn-Al (b) bei 600°C

B Ergänzungen zum Glüh- und Verzinkungsverhalten

B.1 Allgemeine Ergänzungen

Vergleich Theorie und Praxis bzgl. Glühgas-Metall- und Schmelztauchreaktion:

	Theorie	Praxis	
Glühgas-Metall-Reaktion	<i>Richardson-Ellingham-Diagramm:</i> Ox.-/ Red.-Reaktion im Gleichgewicht Reinphasenreaktion <i>Oxidationskinetik nach Wagner:</i> ungestörter Einkristall homogenes Glühgas	inhomogene Temperaturführung inhomogene Gasverteilung im Ofen inhomogene Badmetallurgie mit Ober- und Unterschlackebildung hohe Abkühlgeschwindigkeiten	Prozess
Schmelztauchreaktion	Phasendiagramme geben Gleichgewichte wieder homogene Badmetallurgie, -temperatur	Mehrstofflegierung mit Wechselwirkungen zwischen Legierungskomponenten Korn-/ Phasengrenzen und Versetzungen als Diffusionspfade Einfluss Oberflächenrauigkeit, Restoxide und Korngrenzen auf Reaktionsschichtbildung	Werkstoff

Tabelle B.1: Beispielhafter Vergleich der wesentlichen Unterschiede zwischen theoretischen Modellen und Realbedingungen im Schmelztauchprozess (Glühgas-Metall- und Schmelztauchreaktion) *Zu beachten: genannte Aufzählung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit!*

Standardglüh- und Verzinkungsparameter und Versuchsplan für die Parametervariation:

Für den Standardglühzyklus gemäß **Abbildung 4.2** definierten Standard-Prozessparameter sind in **Tabelle B.2** hinterlegt. Falls im Folgenden für den jeweiligen Prozessparameter nicht anders genannt, wurden stets der entsprechende Wert gemäß **Tabelle B.2** eingestellt. **Abbildung B.2** gibt den Versuchsplan für die Variation der Prozessparameter im Rahmen der Glüh- und Verzinkungsversuche wieder.

Prozessparameter	Standard
Glühgas	N ₂ -5%H ₂
Taupunkt Glühgas	-30°C
Heizen	10K*s ⁻¹
Rekristallisationsglühen	800°C/ 60s
Abkühlen	~40K*s ⁻¹
Überaltern	480°C/ 30s
Schutzgas Zinkkessel	N ₂ -5%H ₂
Taupunkt Schutzgas	-50°C
Zinkbadtemperatur	460°C
Bandeintauchtemperatur	480°C
Al in Zinkbad	0,22%
Verweilzeit im Zinkbad	2s
Endabkühlen	~40K*s ⁻¹

Tabelle B.2: Definition Standardparameter für den Glüh- und Verzinkungszyklus entsprechend **Abbildung 4.2** in Anlehnung an anlagetypische Prozessparameter

Kern der experimentellen Vorgehensweise bildete die Variation von Glüh-temperatur, %-H₂ und Taupunkt. Diese sind bedeutsam für die Beschreibung der Oxidations-/Reduktionsmechanismen an der Werkstoffoberfläche hinsichtlich selektiver Oxidation und Gefügeveränderung. Weiterhin lässt sich daraus der Einfluss der Oxidbelegung der Stahloberfläche auf Benetzung und Haftung durch eine Zinkschmelze und die Reaktionsschichtbildung beschreiben. Als Vorbereitung dieser Verzinkungsversuche wurde anhand Benetzungskraft- und Kontaktwinkelmessungen der Al-Anteil im Zinkbad optimiert.

Die Variation des Aluminiumanteils im Zinkbad ergab darüber hinaus eine Aussage bzgl. des Reduktionspotentials von im Zinkbad gelöstem Aluminium auf Manganoxid.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse sollte an ausgewählten Versuchsparemtern, welche die Zinkbenetzung reproduzierbar sicherstellen, eine Variation der Zinkbad- und Bandeintauchtemperatur erfolgen. Dies lieferte eine detailliertere Aussage zur Kinetik der Reaktionsschichtbildung.

Auf Basis der daraus gewonnenen Erkenntnisse sollten gezielt „modifizierte“ Prozessbedingungen erprobt werden, welche im günstigen Fall als Verfahrensansatz empfohlen werden können.

Schmelztauchsimulation

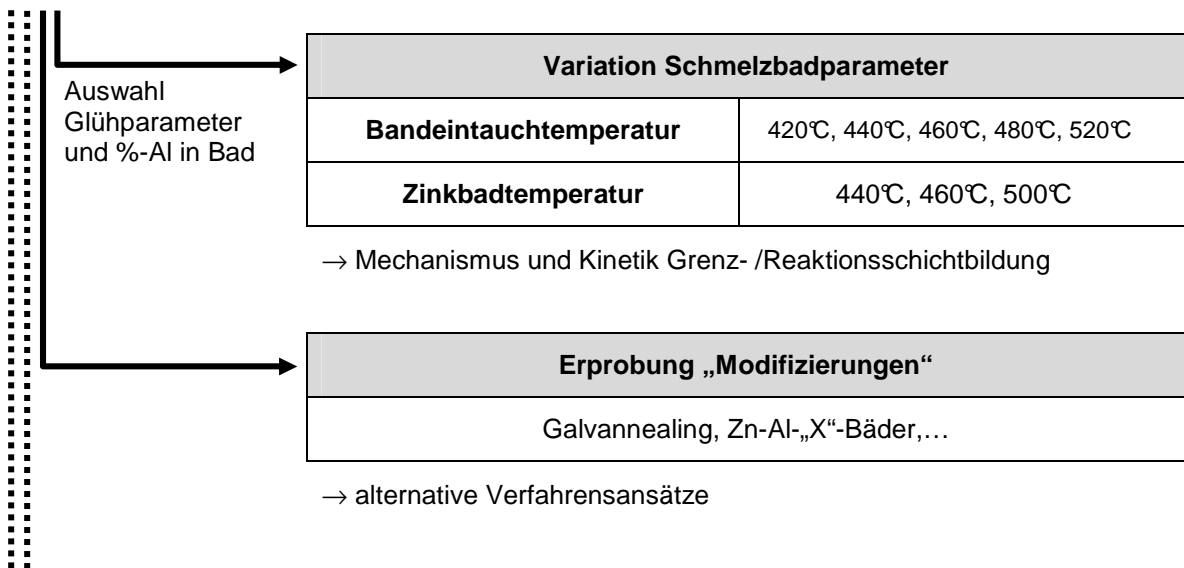
Glüh- und Verzinkungsversuche	
Glühgas	N ₂ -5%H ₂ / -50%H ₂ , N ₂ -33%H ₂ nur für Glühung
Taupunkt Glühgas	-15°C, -30°C, -50°C
Heizen	—
Rekristallisationsglühen	700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C

Variation Aluminiumanteil im Zinkbad
0,05%, 0,12%, 0,17%, 0,22%, 0,30%, 0,40%, 0,60%, 0,80%, 1,00%



- Mechanismus Glühgas-Metall-Reaktion
- (oberflächennahe) Gefügeveränderung
- Benetzung und Haftung in Abhängigkeit Oxidbelegung
- Grenz-/ Reaktionsschichtbildung

- Optimierung Zinkbadmetallurgie
- Reduktionspotential Bad-Al



Charakterisierung verzögerte Rissbildung

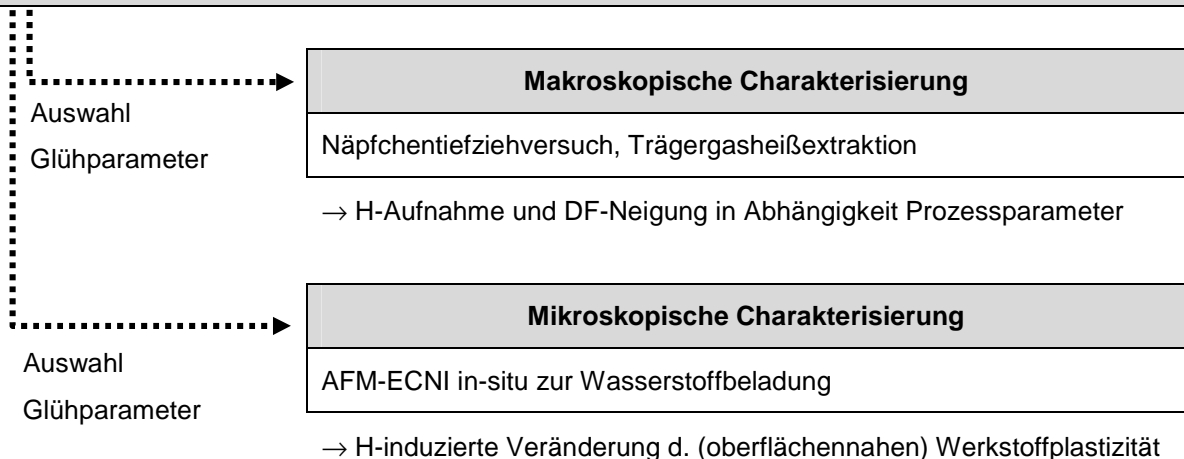


Abbildung B.1: Versuchsplan zur Variation der Prozessparameter

Die Charakterisierung der verzögerten Rissbildung fand an ausgewählten Glühproben statt. Eine makroskopische Charakterisierung als Nüpfchentiefziehversuch und Trägergasheißextraktion sollte dabei zuerst die Neigung zur verzögerten Rissbildung in Abhängigkeit anlagetypischer Prozessparameter herleiten und so diese mit der Glühgas-Metall-Reaktion verknüpfen.

Die sich daraus ergebenden Zusammenhänge wurden anschließend als mikroskopische Charakterisierung auf eine werkstoffwissenschaftliche Basis gestellt. Hierzu fanden eine exakten Beschreibung des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface) und die Veränderung der dortigen Werkstoffplastizität unter Wasserstoffbeladung statt.

B.2 Oxidbelegung bei Variation der Glühparameter anhand FE-REM

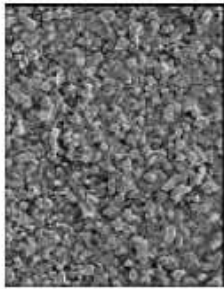
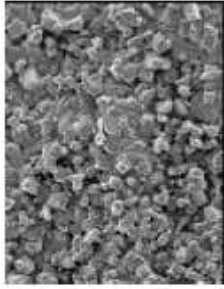

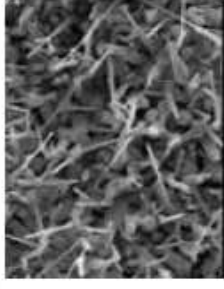
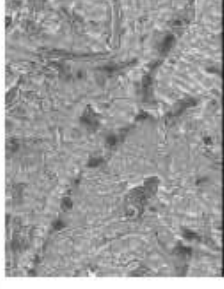
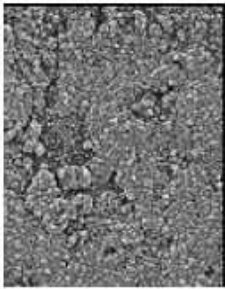
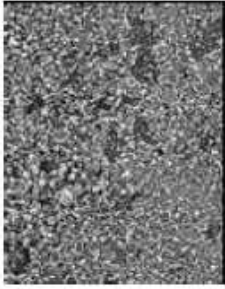
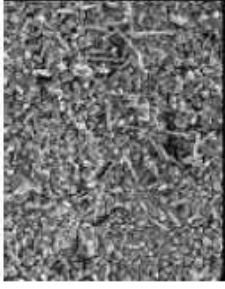
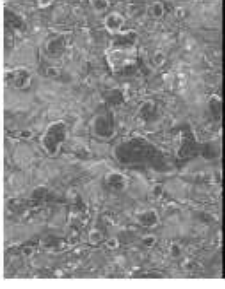
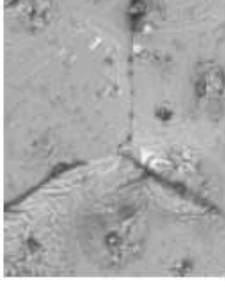
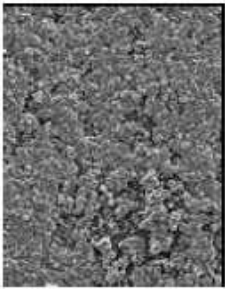
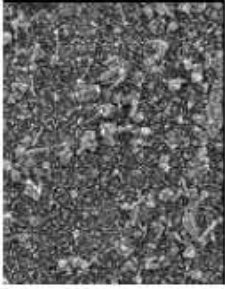
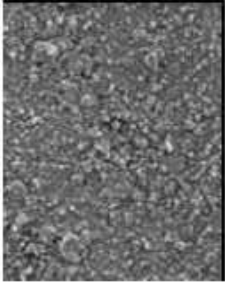
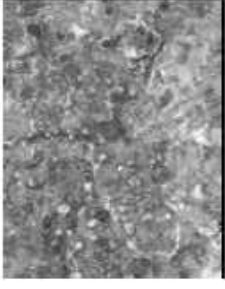
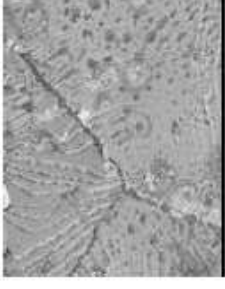
		5% H_2 - N_2 -Glühgasatmosphäre				
		700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
TP -15°C						
TP -30°C						
TP -50°C						

Abbildung B.2: Ergebnisse der Oberflächenbelegung mit Oxiden infolge der Glühgas-Metall-Reaktion nach 60s Glühen bei Variation von Glühtemperatur und Taupunkt unter 5% H_2 - N_2 anhand FE-REM in Draufsicht (SE 1kV Intense)

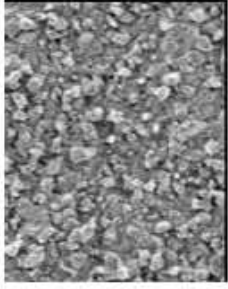
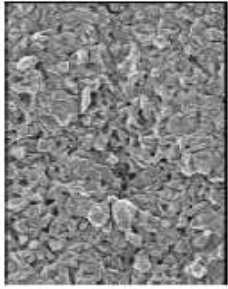
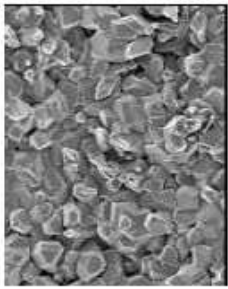
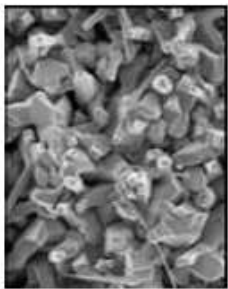
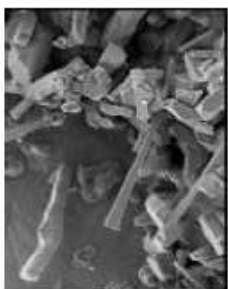
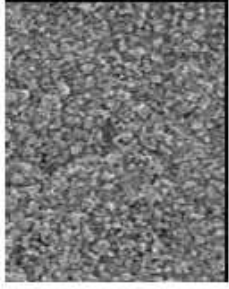
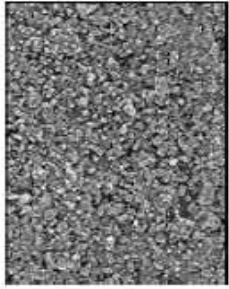
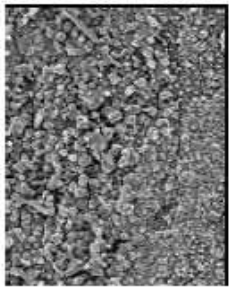
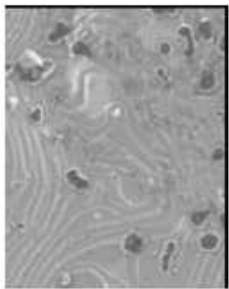
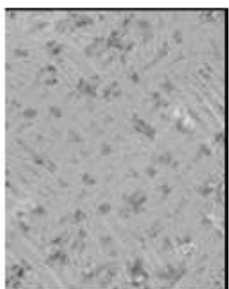
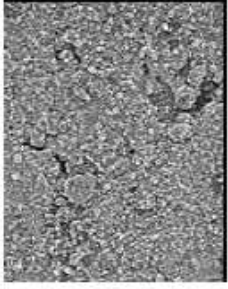
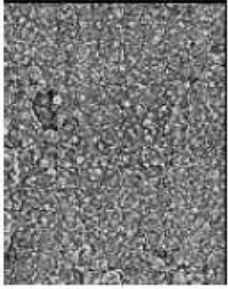
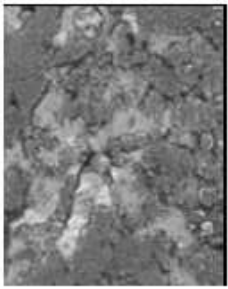
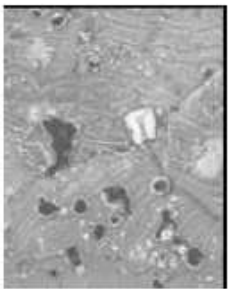
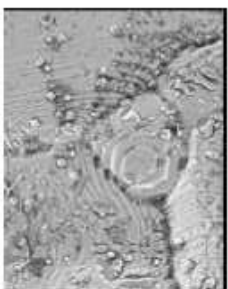
		33% H_2 - N_2 -Glühgasatmosphäre				
		700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
TP -15°C						
TP -30°C						
TP -50°C						

Abbildung B.3: Ergebnisse der Oberflächenbelegung mit Oxiden infolge der Glühgas-Metall-Reaktion nach 60s Glühen bei Variation von Glühtemperatur und Taupunkt unter 33% H_2 - N_2 anhand FE-REM in Draufsicht (SE 1kV Intense)

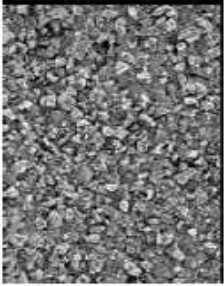
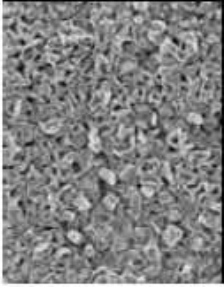
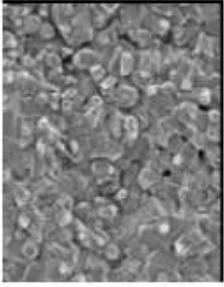
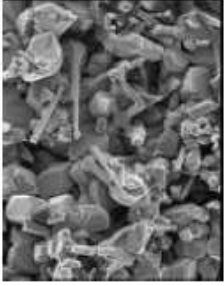

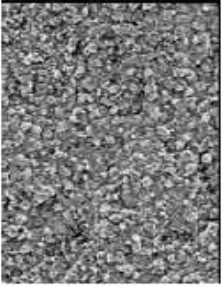
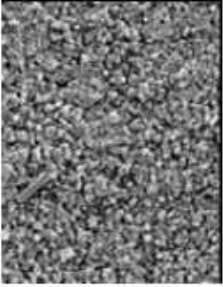
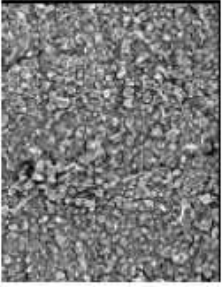
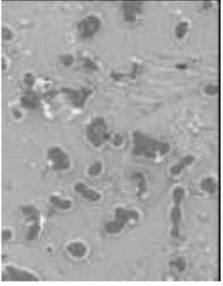
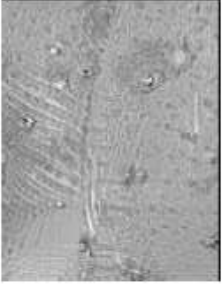
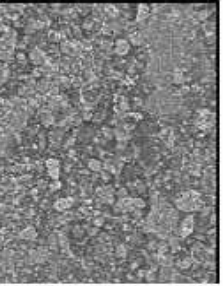
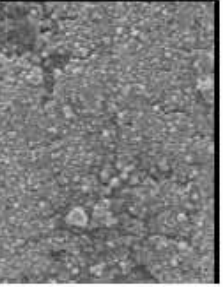
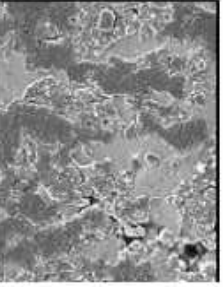
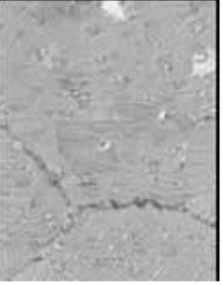
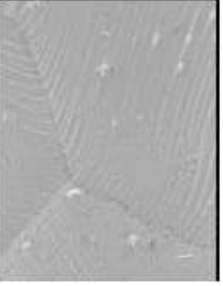
		50% H_2 - N_2 -Glühgasatmosphäre				
		700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
TP -15°C						
TP -30°C						
TP -50°C						

Abbildung B.4: Ergebnisse der Oberflächenbelegung mit Oxiden infolge der Glühgas-Metall-Reaktion nach 60s Glühen bei Variation von Glühtemperatur und Taupunkt unter 50% H_2 - N_2 anhand FE-REM in Draufsicht (SE 1kV Intense)

B.3 Oberflächenanreicherung infolge selektiver Oxidation bei Variation der Glühparameter anhand GDOES-Tiefenprofile

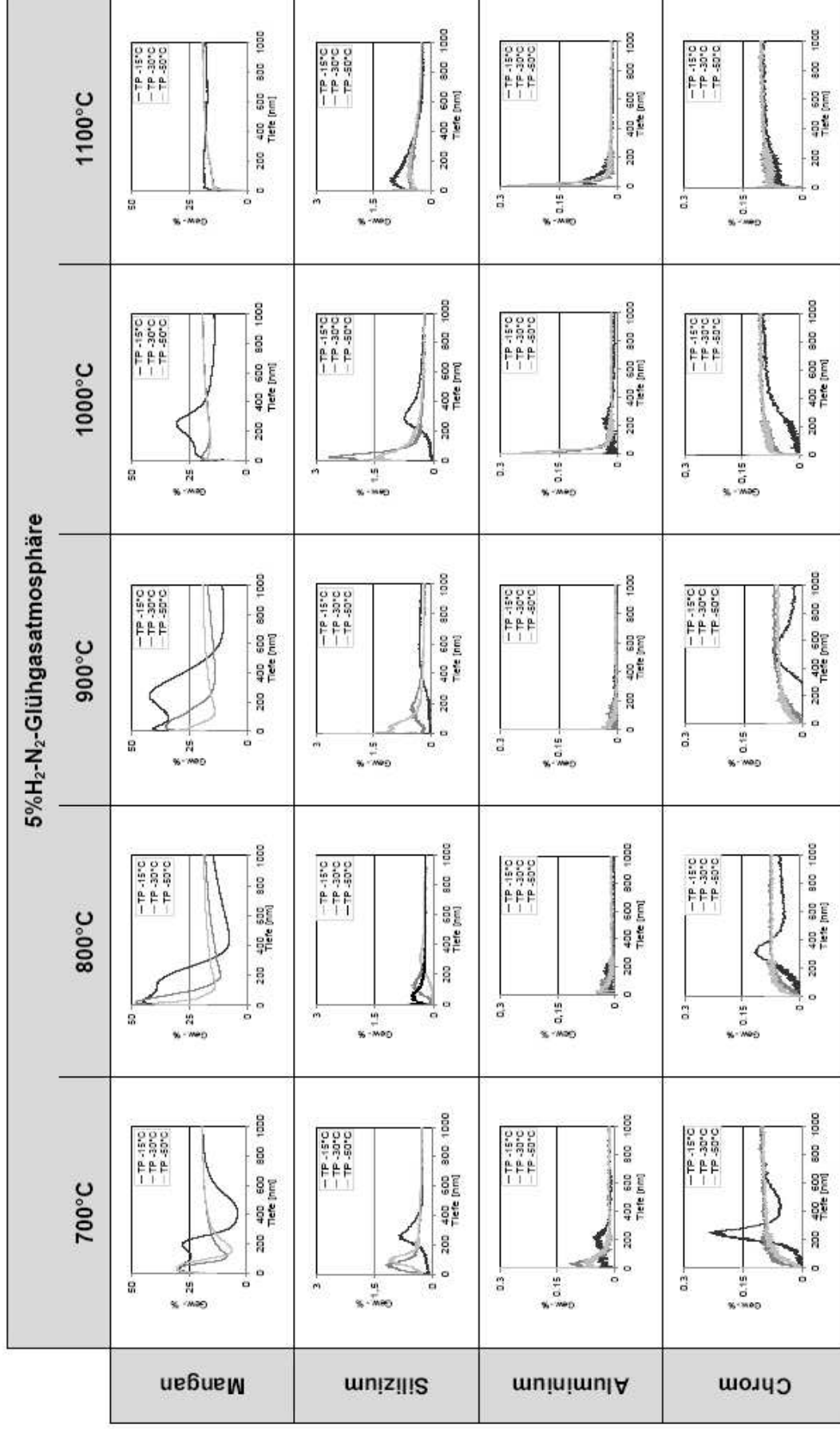


Abbildung B.5: Ergebnisse der Oberflächenanreicherung infolge selektiver Oxidation nach 60s Glühen bei Variation von Glühtemperatur und Taupunkt unter 5% H_2 - N_2 anhand GDOES-Tiefenprofile

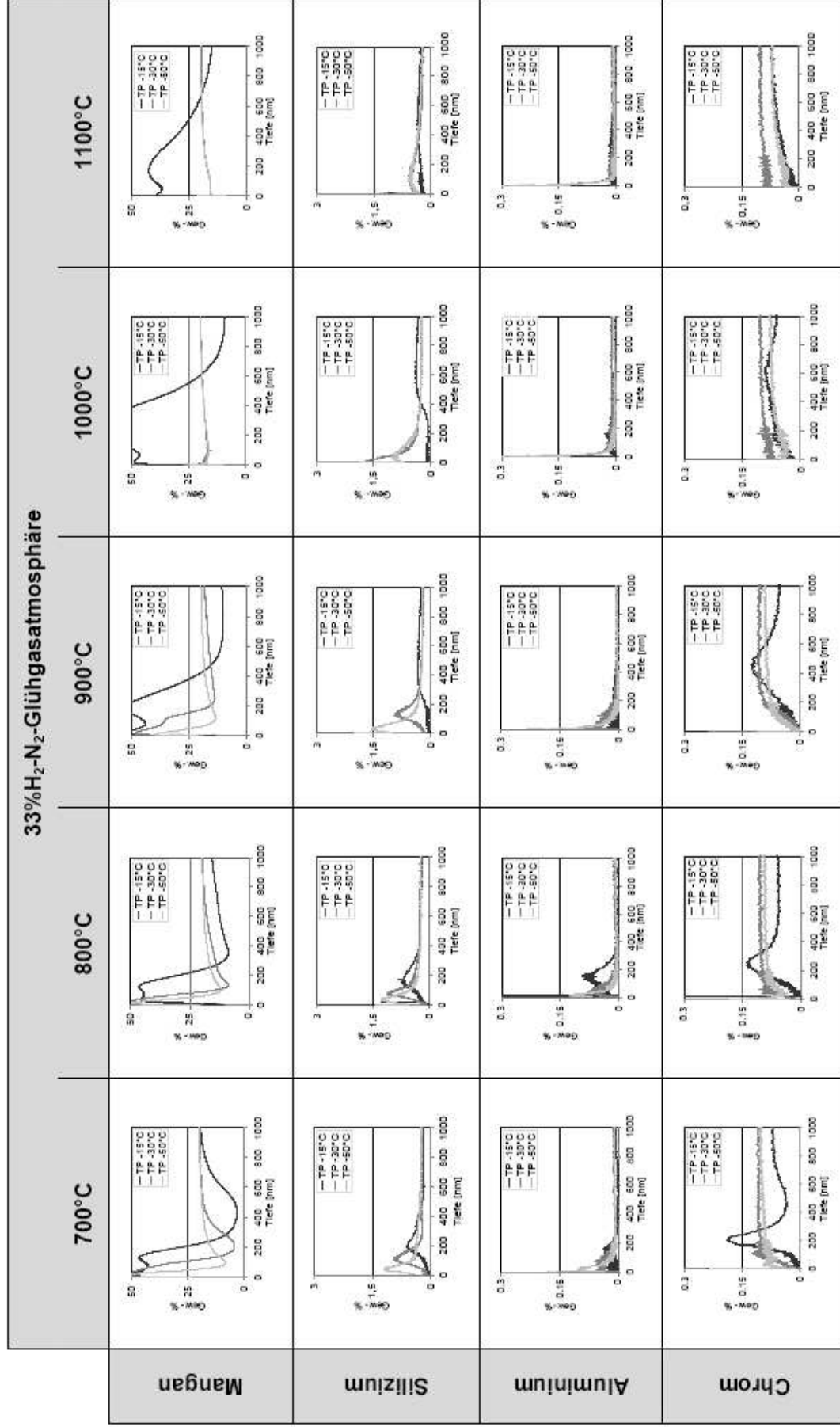


Abbildung B.6: Ergebnisse der Oberflächenanreicherung infolge selektiver Oxidation nach 60s Glühen bei Variation von Glüh Temperatur und Taupunkt unter 33% H_2 - N_2 anhand GDOES-Tiefenprofile

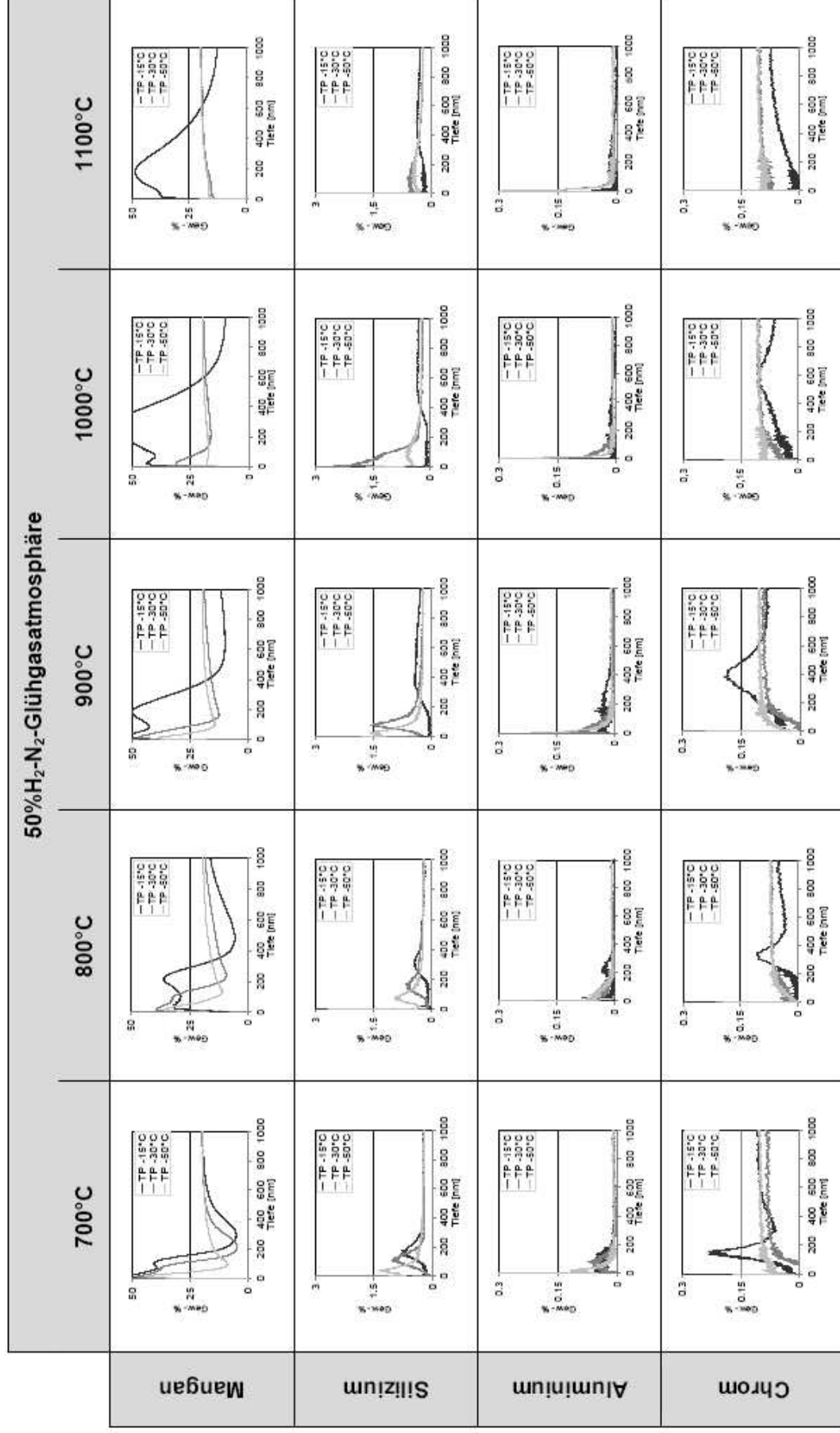


Abbildung B.7: Ergebnisse der Oberflächenanreicherung infolge selektiver Oxidation nach 60s Glühen bei Variation von Glüh Temperatur und Taupunkt unter 50% H₂-N₂ anhand GDOES-Tiefenprofile

B.4 Abschätzung Oxidschichtdicke anhand GDOES-Tiefenprofile

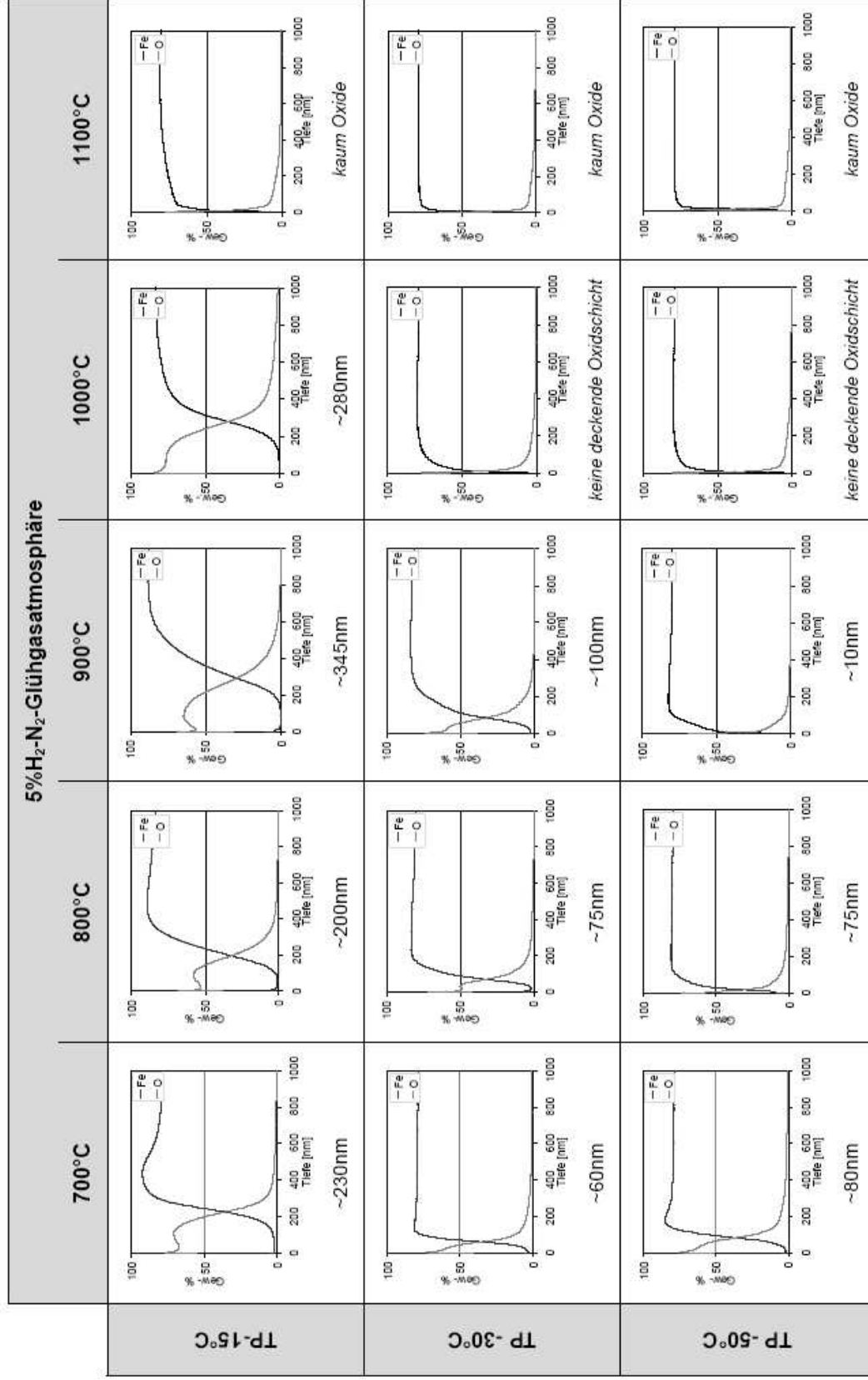


Abbildung B.8: Ergebnisse zur Abschätzung der Oxidschichtdicke nach 60s Glühen bei Variation von Glüh Temperatur und Taupunkt unter 5% H₂-N₂ anhand GDOES-Tiefenprofile gemäß **Abbildung 4.2.**

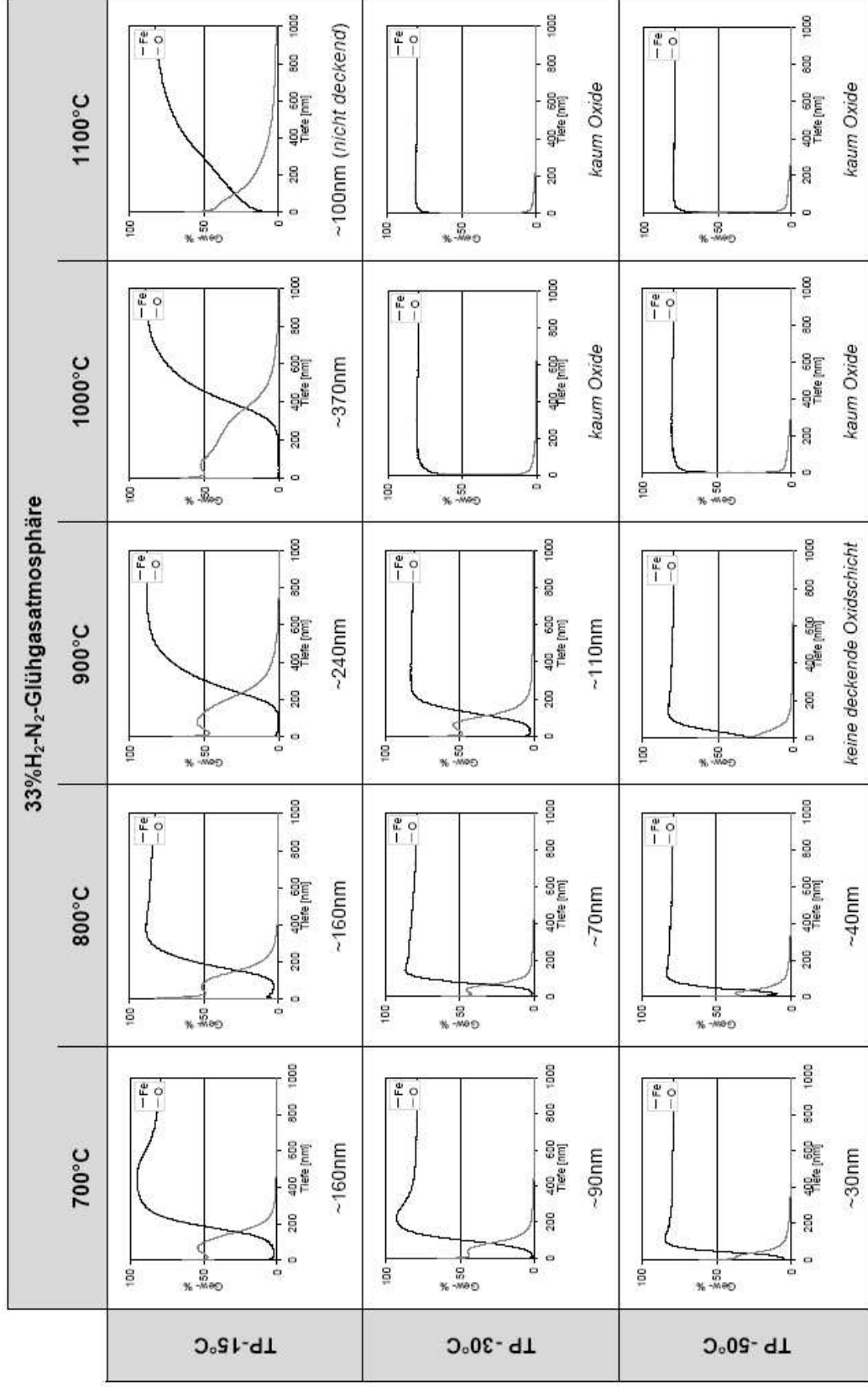


Abbildung B.9: Ergebnisse zur Abschätzung der Oxidschichtdicke nach 60s Glühen bei Variation von Glühtemperatur und Taupunkt unter 33% H₂-N₂ anhand GDOES-Tiefenprofile gemäß **Abbildung 4.2.**

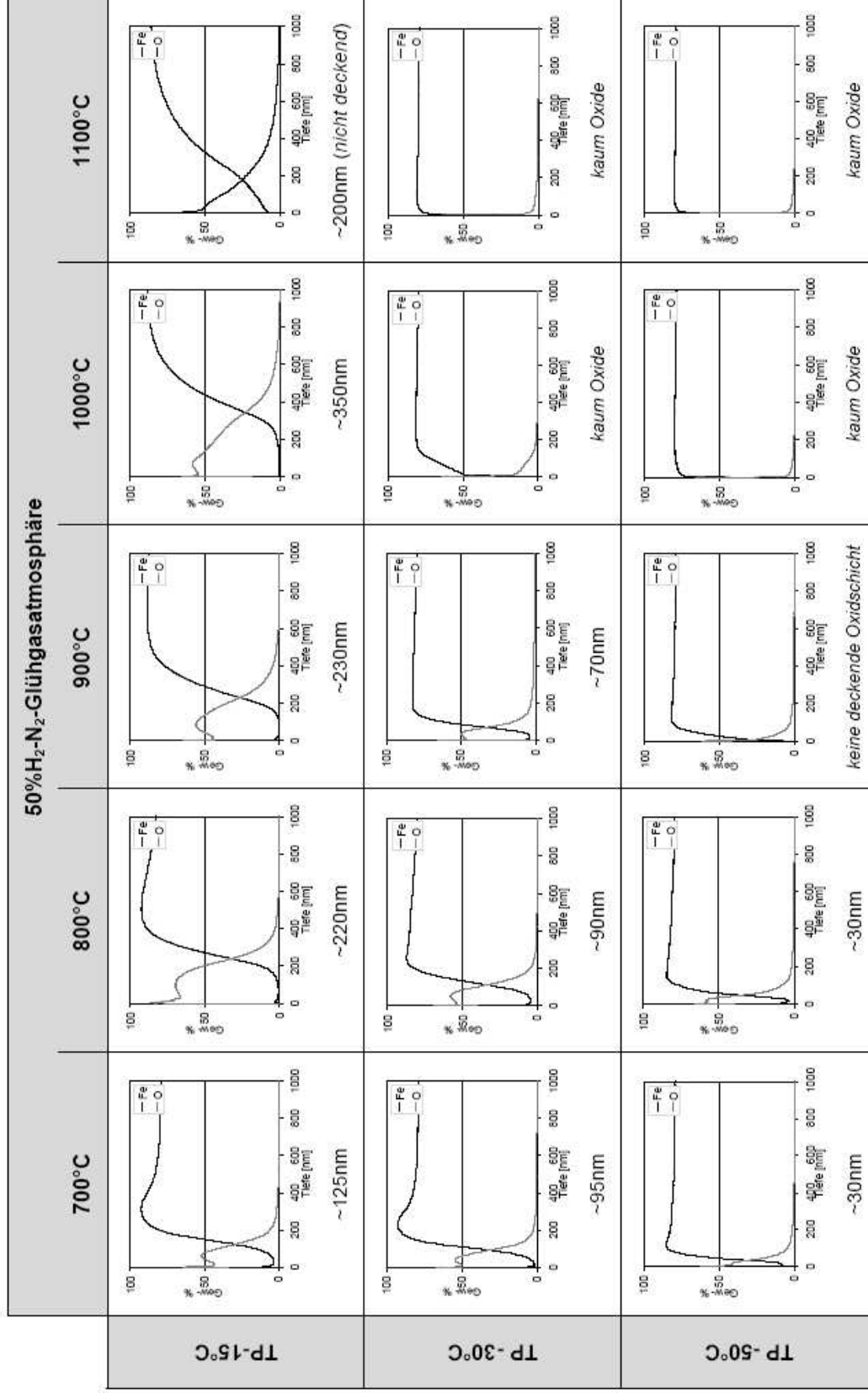


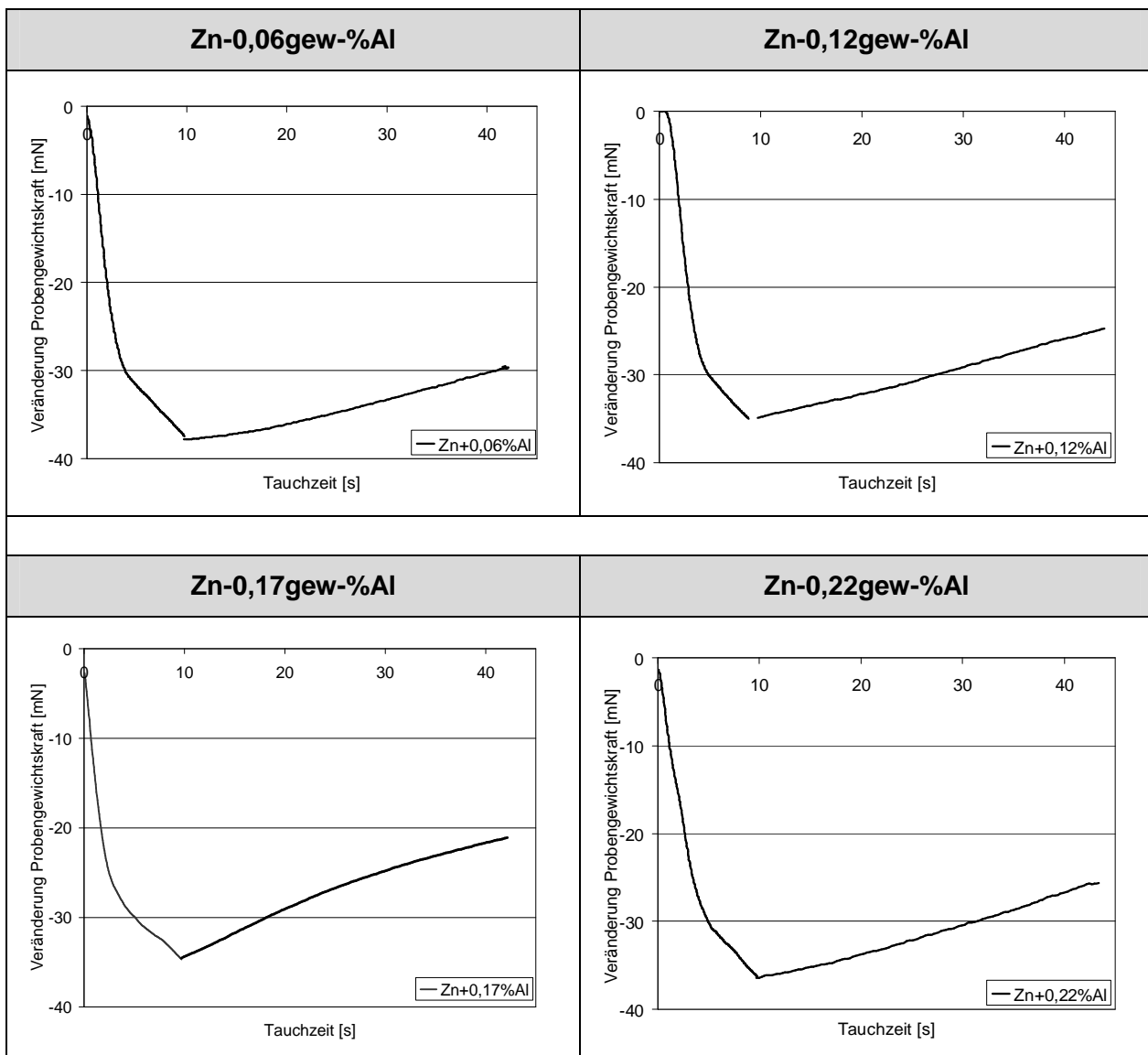
Abbildung B.10: Ergebnisse zur Abschätzung der Oxidschichtdicke nach 60s Glühen bei Variation von Glüh Temperatur und Taupunkt unter 50% H_2 - N_2 anhand GDOES-Tiefenprofile gemäß **Abbildung 4.2**.

B.5 Benetzungskraftkurven

Anbei die am Benetzungskraftsimulator gemessene Verläufe der Probengewichtskraft ΔF_G während der gesamten Tauchzeit im Zinkbad aus dynamischer und statischer Messphase.

Abbildung B.8 zeigt die entsprechenden Kraftverlaufskurven bzgl. der Variation des Aluminiumanteils im Zinkbad (**Kapitel 5.2.1**) und **Abbildung B.9** diese bzgl. der Variation der Zinkbadmetallurgie (**Kapitel 5.3.2**).

Jede dargestellte Messkurve basiert auf 3 Einzelmessungen, welche gemittelt wurden.



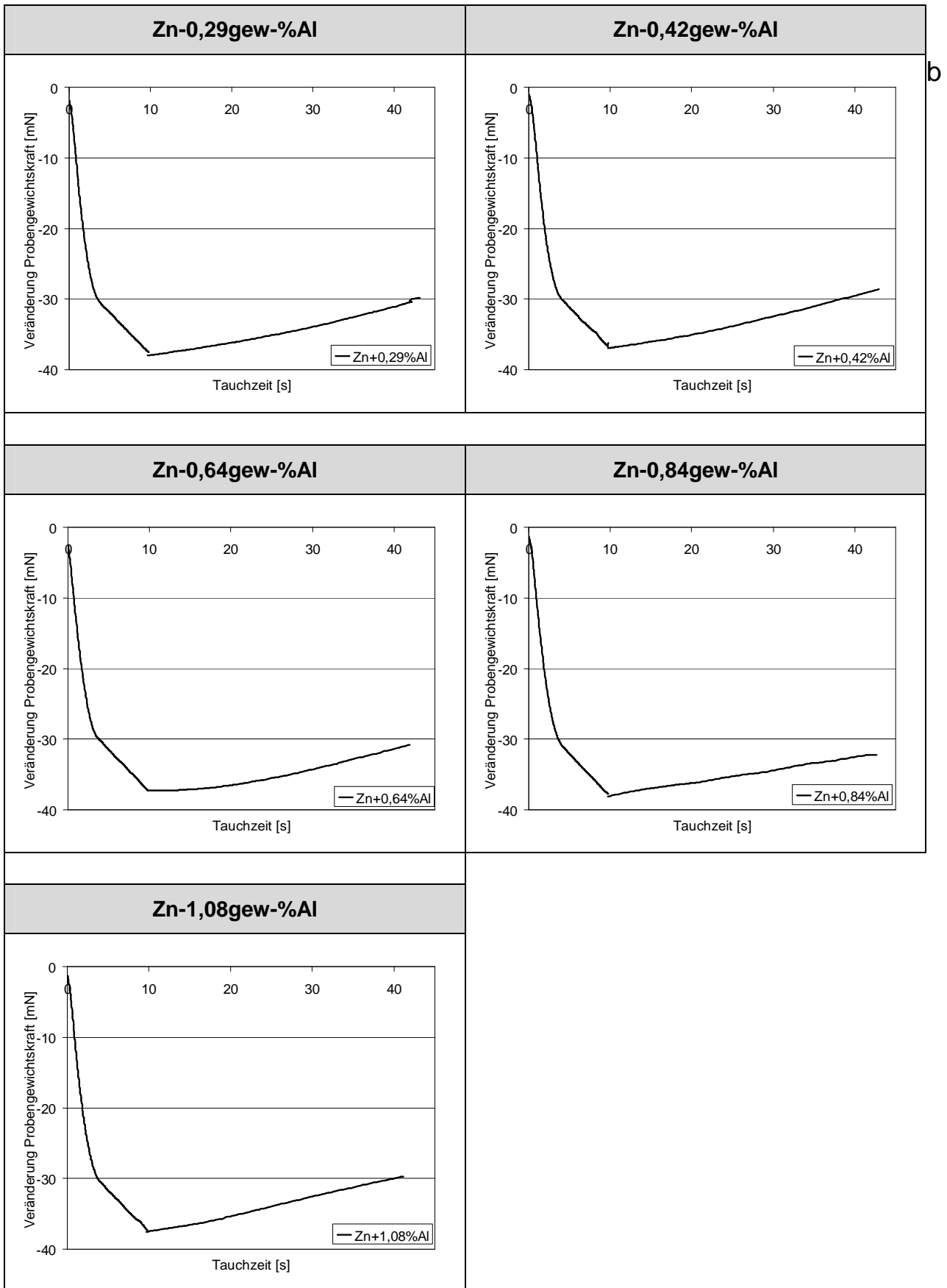


Abbildung B.11: Ergebnisse der Benetzungskraftmessung bei Variation Aluminiumanteil im Zinkbad. Glühparameter: 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei TP-50°C. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter N₂ bei TP -30°C

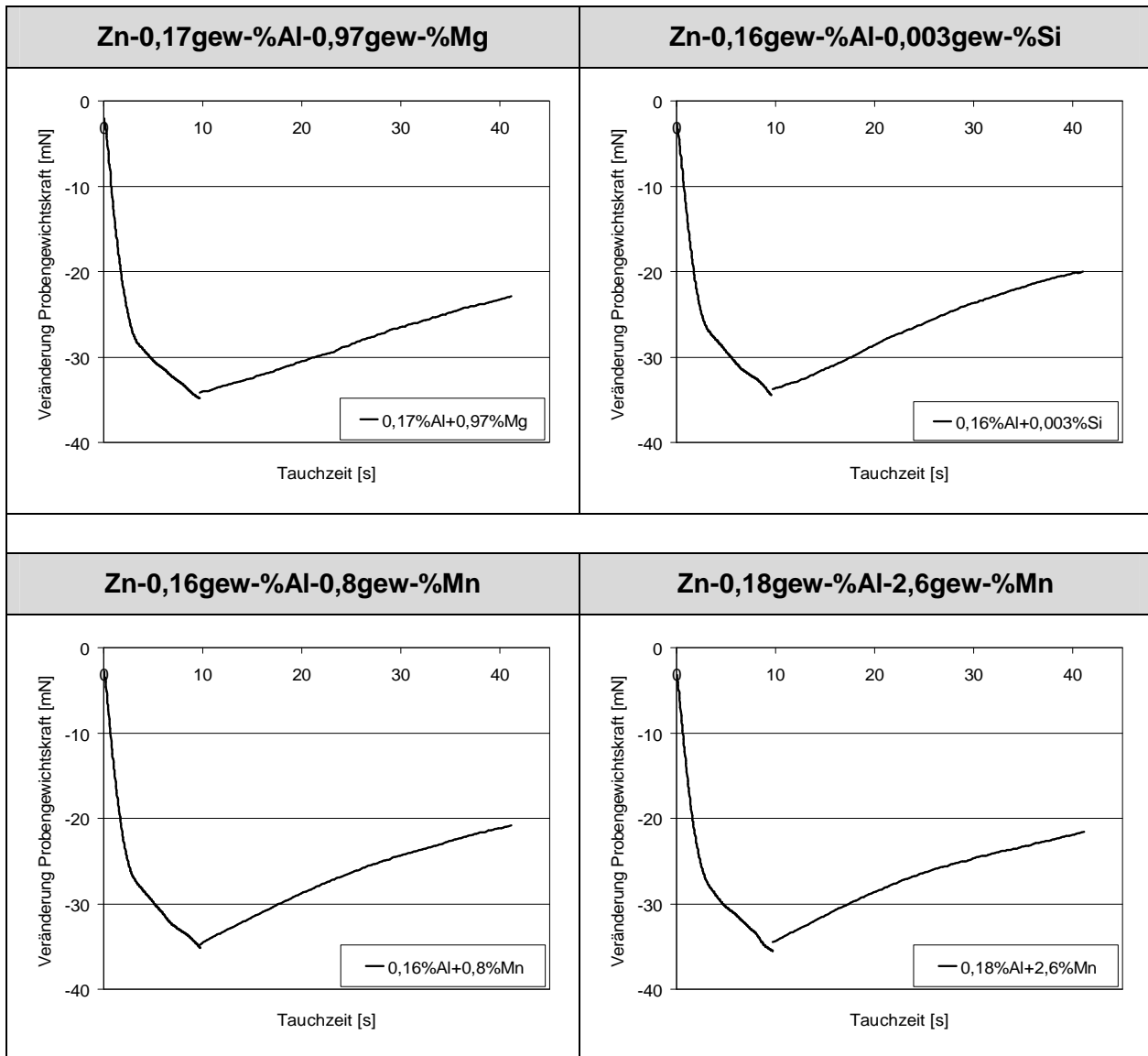


Abbildung B.12: Ergebnisse der Benetzungskraftmessung bei Variation Zinkbadmetallurgie. Glühparameter: 800°C/ 60s unter 5%H₂-N₂ bei TP-50°C. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter N₂ bei TP -30°C

B.6 Benetzungsergebnis mit 0,17gew-% Aluminium im Zinkbad bei Variation der Glühparameter




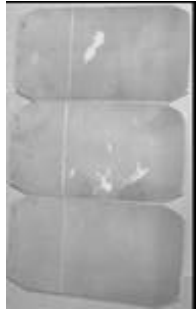




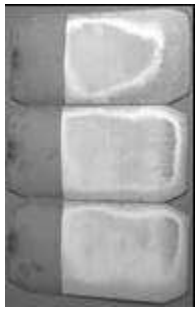




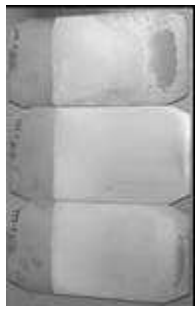

		5% H_2 - N_2 -Glühgasatmosphäre				
		700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
TP -15°C						
TP -30°C						
TP -50°C						

Abbildung B.13: Ergebnisse der Benetzung durch ein Zn-0,17gew-%Al-Bad bei Variation von Glühtemperatur und Taupunkt unter 5% H_2 - N_2 mit 60s Haltezeit bei Glühtemperatur. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5% H_2 - N_2 , 480°C Badeintauchtemperatur

50% H_2 - N_2 -Glühgasatmosphäre					
	700°C	800°C	900°C	1000°C	1100°C
TP -15°C					
TP -30°C					
TP -50°C					

Abbildung B.14: Ergebnisse der Benetzung durch ein Zn-0,17gew-%Al-Bad bei Variation von Glühtemperatur und Taupunkt unter 5% H_2 - N_2 mit 60s Haltezeit bei Glühtemperatur. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5% H_2 - N_2 , 480°C Bandedtauchttemperatur

B.7: Einfluss Zinkbad- und Bandedeintauchtemperatur auf Benetzung, Haftung und Überzugsbildung bei 0,17gew-% und 022gew-% Aluminium im Zinkbad

Ergebnisse Benetzung und Haftung:

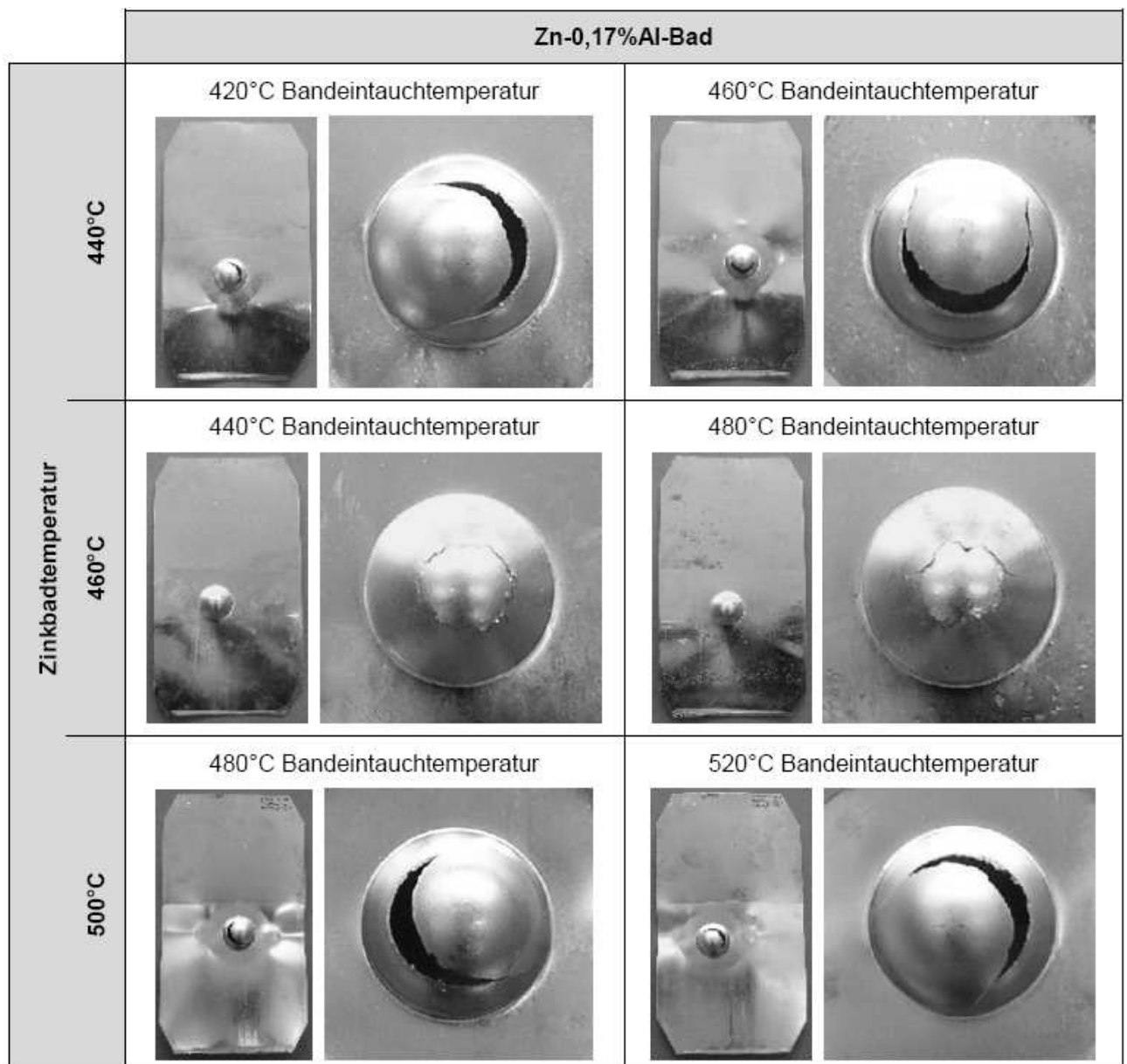


Abbildung B.15: Benetzung und Haftung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C und Verzinken mit einem Zn-0,17%Al-Bad bei Variation Badtemperatur (BT) und Bandedeintauchtemperatur (BET) anhand optischer Begutachtung und Kugelschlagtest

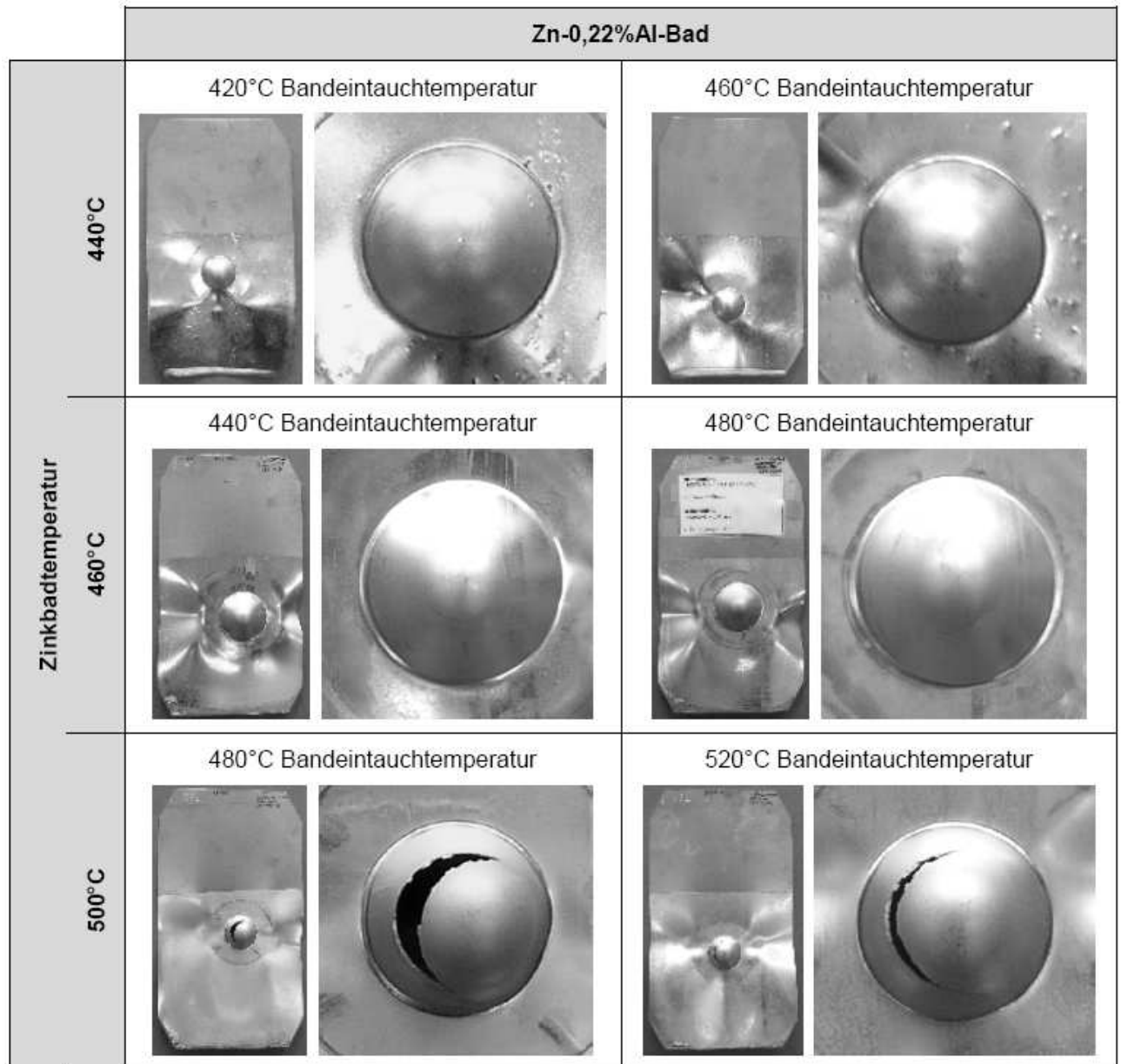


Abbildung B.16: Benetzung und Haftung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C und Verzinken mit einem Zn-0,22%Al-Bad bei Variation Badtemperatur (BT) und Bandeintauchtemperatur (BET) anhand optischer Begutachtung und Kugelschlagtest

Überzugscharakterisierung:

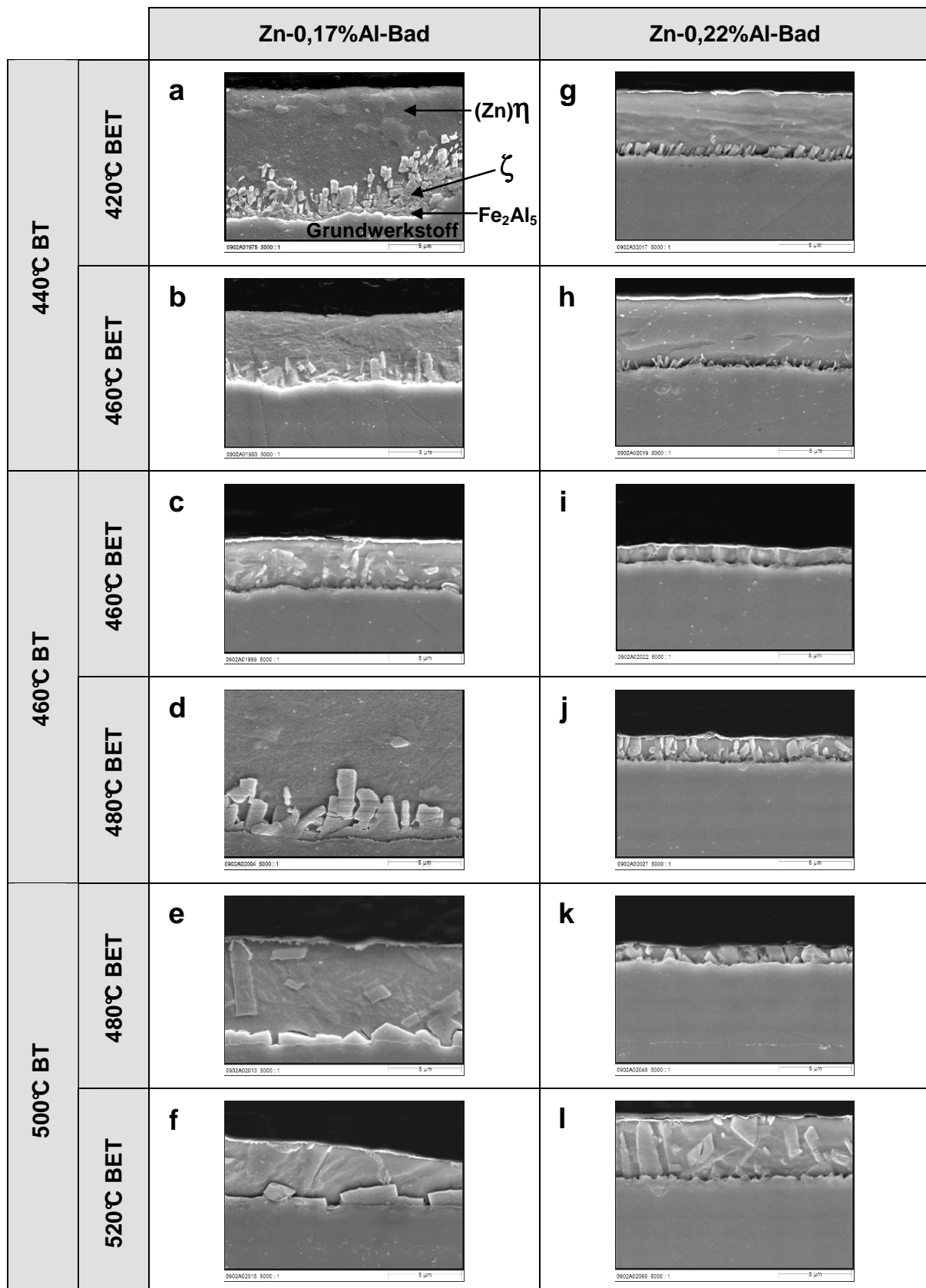


Abbildung B.17: Ergebnis der Charakterisierung der Reaktionsschichtbildung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei Taupunkt -50°C und Verzinken bei Variation %-Al im Zinkbad, Zinkbad- (BT) und Bändeintauchtemperaturen (BET) unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C anhand REM-Aufnahmen in Queransicht. *Zu beachten: Streuung der Überzugsdicke.*

C Ergänzungen zur wasserstoffinduzierten Rissbildung

C.1 Übersicht an Literaturangaben zur effektive Diffusion von Wasserstoff

Diffusionskoeffizient [cm ² *s ⁻¹]	Literaturquelle	Bemerkung	
10 ⁻⁴	/108/		<i>D_L(H)</i> in α-Eisen
4*10 ⁻⁴	/106/	bei 200°C	
3,5*10 ⁻⁵	/105/		
7,5*10 ⁻⁵	/103/		
1,22*10 ⁻⁶	/237/	Pipeline-Stahl	<i>D_{eff}(H)</i> in Stahlwerkstoffen
1,5*10 ⁻⁶	/238/	hochfester Stahl	
4,24*10 ⁻⁷	/103/	C-Stahl	
4,7*10 ⁻⁷	/111/	elast. Dehnung (ε ≤ 0,9*R _e)	
10 ⁻⁸	/111/	plast. Umformung (φ ≤ 60%)	
4*10 ⁻¹⁰	/104/	FeO	<i>D_{eff}(H)</i> in FeO

Tabelle C.1: Übersicht verschiedener Literaturangaben für den Diffusionskoeffizienten von interstitiell gelöstem Wasserstoff *D_L(H)* und den effektiven Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff *D_{eff}(H)* bei Raumtemperatur in Stahl

C.2 Ergänzungen zur Wasserstoff-Werkstoff-Wechselwirkung

Wechselwirkung mit Gitteratomen (HEDE): Aus der Wechselwirkung von gelöstem Wasserstoff mit den Atomen des Wirtsgitters reduziert sich deren Gitterkohäsionskraft *F*. Diese steht mit der Oberflächenenergie γ_0 , welche zur Bildung einer neuen Oberfläche durch Werkstofftrennung aufgebracht werden muss in folgendem Zusammenhang:

$$\int_{z_0}^{\infty} F(z) dz = \frac{2}{n} \cdot \gamma_0$$

Gleichung C.1

F = Kohäsionskraft der Gitteratome [N]

z = Atomabstand [mm]

z_0 = Atomabstand in Gleichgewichtslage [mm]

n = Anzahl der Atome pro Einheitsfläche

γ_0 = Oberflächenenergie [$\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$]

Die aufzubringende Oberflächenenergie γ_0 beeinflusst direkt die Trennfestigkeit σ_{krit} gemäß der *Griffith*-Gleichung.

$$\sigma_{krit} = \sqrt{\frac{E \cdot \gamma_0}{\pi \cdot z}} \quad \text{Gleichung C.2}$$

σ_{krit} = Trennfestigkeit am Kerb [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$]

E = E-Modul [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$]

π = Kreiszahl, $\pi \approx 3,14$

z = Atomabstand [mm]

Somit reduziert eine Schwächung der Gitterkohäsionskraft F die Trennfestigkeit des Werkstoffs σ_{krit} über die Reduzierung der Oberflächenenergie γ_0 . Die Rissinitialisierung erfolgt, wenn σ_{krit} unter den Betrag der anliegenden Zug(eigen)spannung σ_0 fällt.

Wechselwirkung mit freier Oberfläche: Die Adsorption von Wasserstoff auf einer freien Oberfläche reduziert deren der Energie entsprechend /115/

$$\gamma'_{OH} = \gamma_0 - \left(\frac{n \cdot R \cdot T \cdot \ln(1 + k \cdot a(H_{ad}))}{N} \right) \quad \text{Gleichung C.6}$$

γ'_{OH} = Oberflächenenergie in Abhängigkeit der adsorbierten Wasserstoffmenge [$\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$]

γ_0 = Oberflächenenergie [$\text{J} \cdot \text{mm}^{-2}$]

n = Anzahl der adsorbierenden Bindungsstellen

R = universelle Gaskonstante, $R = 8,319 \text{ [J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

T = Temperatur [K]

k_{ad} = Konstante aus Adsorptionsisotherme

$a(H_{ad})$ = Aktivität des adsorbierten Wasserstoffs, $a(H_{ad}) = \frac{c(H_{ad})}{c_0(H_{ad})}$ mit

$c(H_{ad})$ = Konzentration des adsorbierten Wasserstoffs [$\text{mol} \cdot \text{mm}^{-3}$]

$c_0(H_{ad})$ = Konzentration des adsorbierten Wasserstoffs bei $p(H_2) = 1 \text{ bar}$

N = Avogadro-Zahl, $N = 6,023 \cdot 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$

Die *Griffith*-Gleichung lautet in diesem Fall (vergleiche **Gleichung C.2**) in diesem Fall

$$\sigma_{krit} = \sqrt{\frac{E \cdot \gamma'_{OH}}{\pi \cdot L}} \quad \text{Gleichung C.7}$$

σ_{krit} = Trennfestigkeit am Kerb [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$]

E = E-Modul [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$]

π = Kreiszahl, $\pi \approx 3,14$

L = Kerblänge [mm]

Daraus folgt, dass adsorbierter Wasserstoff die Trennfestigkeit σ_{krit} vergleichbar der Gitterdekoheäsion über die Reduzierung der Oberflächenenergie γ_0 verringert. Die Rissinitialisierung erfolgt, wenn σ_{krit} unter den Betrag der anliegenden Zug(eigen)spannung σ_0 fällt.

C.3 Ergänzungen zur makroskopischen Charakterisierung der wasserstoffinduzierten verzögerten Rissbildung

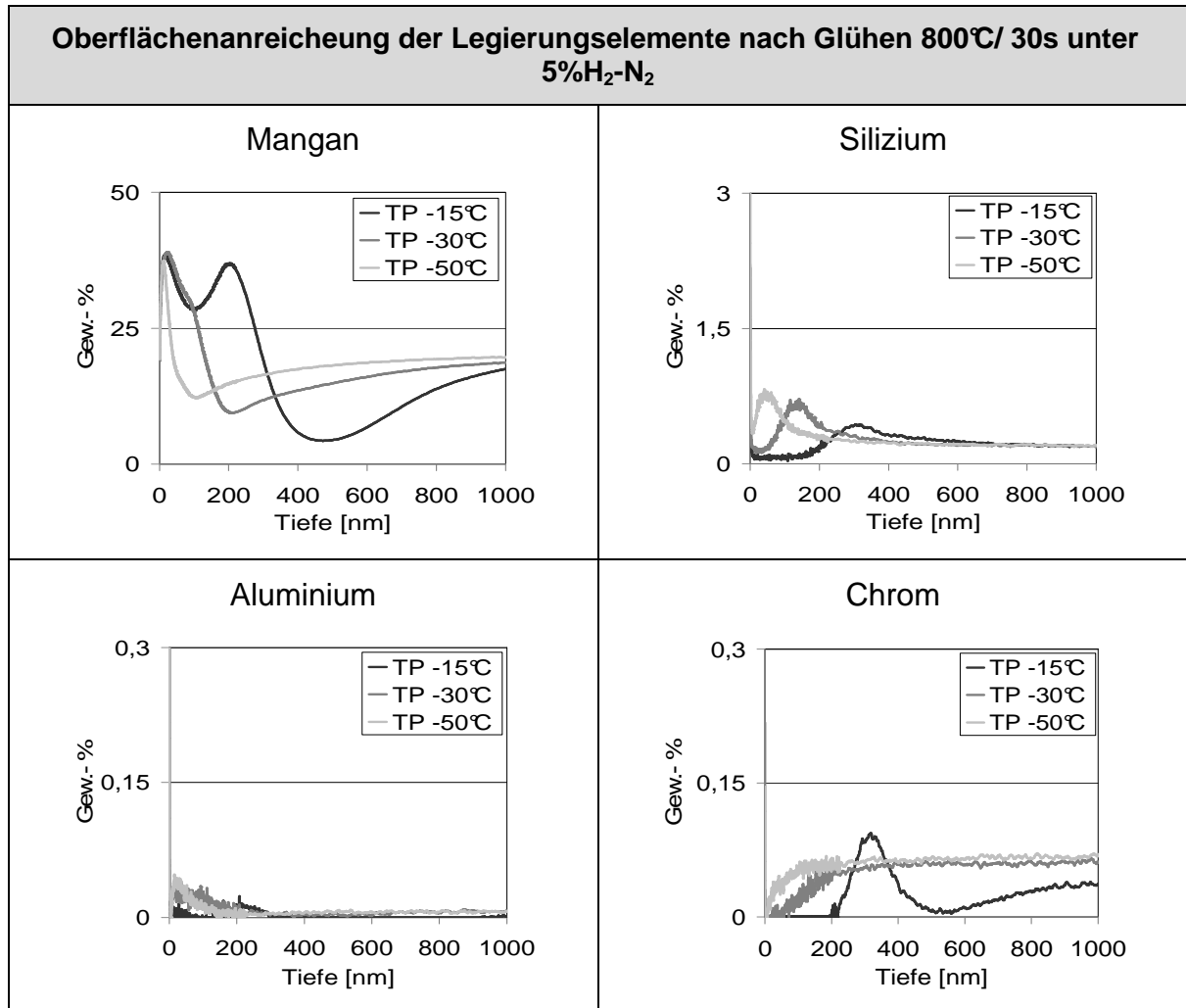


Abbildung C.1: Ergebnis der Oberflächenanreicherung von Mangan, Silizium Aluminium und Chrom infolge selektiver Oxidation nach Glühen bei 800°C/ 30s unter 5%H₂-N₂ anhand GDOES-Tiefenprofile.

C.4 Präparationsplan für mikroskopische Charakterisierung

	Schleif-/ Poliermittel	Schleif-/Polierstufe
Schleifen	SiC-Papier 150U/ min 3-5min	600
		800
		1200
		2400
Polieren	Diamantsuspension	6 μ m
		3 μ m
		1 μ m
Finalpolitur	Al ₂ O ₃ -Suspension	0,04 μ m

Tabelle C.2: Präparationsplan für die EBSD-Analytik und Nanoindentation /239/

C.5 Kraft-Eindring-Kurven

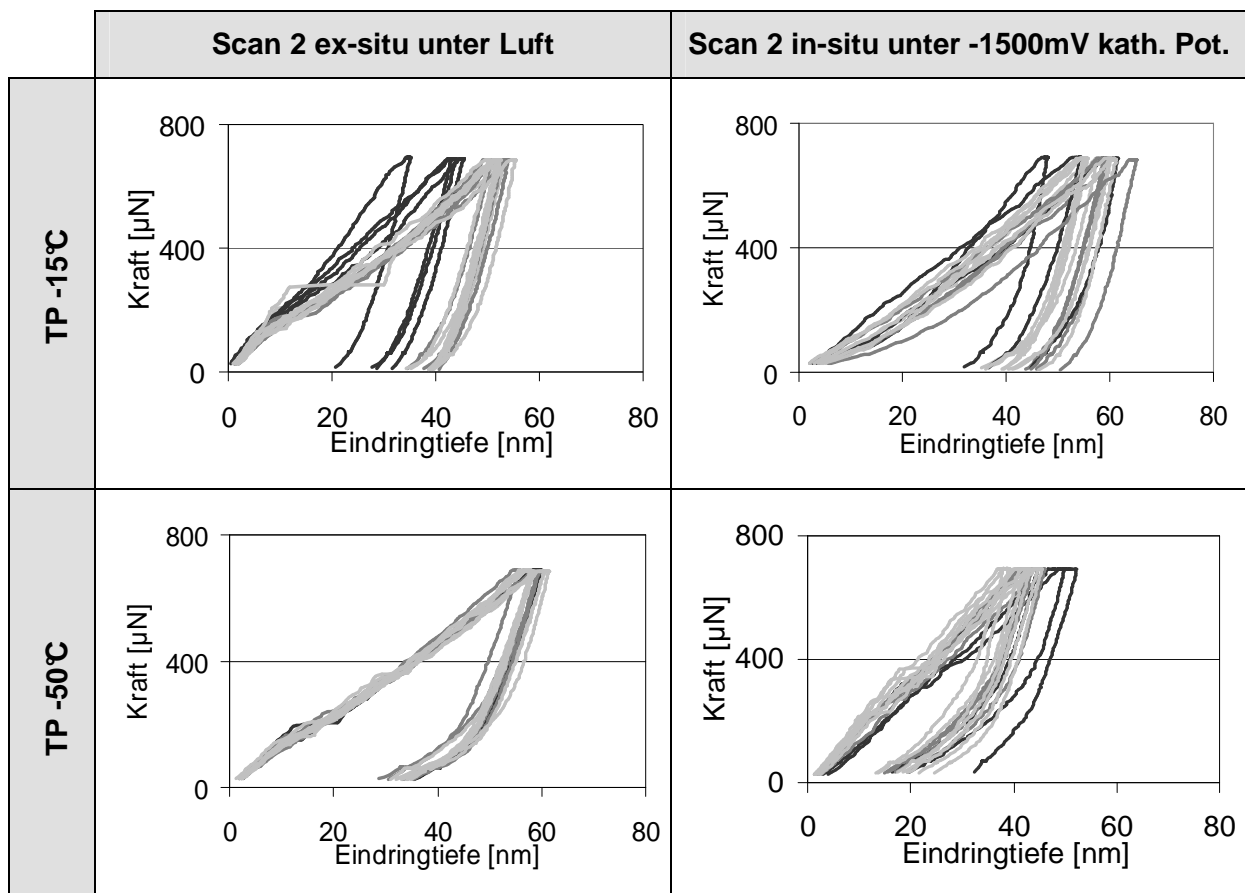


Abbildung C.2: Kräfteindringkurven der Nanonindentation im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) aus Scans 2 (ex-situ unter Luft) und Scan 3 in-situ zur Wasserstoffbeladung (-1500mV kath. Potential). Scanlinie 1 als schwarze Kurven, Scanlinie 2 als dunkelgrauen Kurven und Scanlinie 3 und 4 als hell graue Kurven.

C.6 Ergänzung zur Abhängigkeit der Stapelfehlerenergie von der chemischen Zusammensetzung einer Legierung

Ausgangspunkt der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Abhängigkeit der Stapelfehlerenergie γ_{SFE} mit der chemischen Legierungszusammensetzung stellt das thermodynamische Modell nach *Olsen* und *Cohen* /48/ dar. Dieses beschreibt die thermodynamischen Eigenschaften eines Stapelfehlers in einer austenitischen Fe-Cr-Ni-Legierung gleich denen eines Nukleationskeims (Embryos) einer Zweitphase (hier: ϵ -Martensit). Dabei wird zunächst zwischen einem intrinsischen und einem extrinsischen Stapelfehler unterschieden. Ein intrinsischer Stapelfehler entsteht durch die Bewegung einer einzelnen Partialversetzung auf einer dichtest gepackten Ebene. Das Gleiten von zwei Partialversetzungen auf einander folgenden dichtest gepackter Ebenen spannt einen extrinsischen Stapelfehler auf. Dabei soll ein intrinsischer Stapelfehler als hexagonaler ϵ -Martensitkeim gelten und ein extrinsischer Stapelfehler als Zwilling. Beide weisen nach diesem Modell eine Dicke von jeweils zwei Atomlagen auf (**Abbildung C.3**).

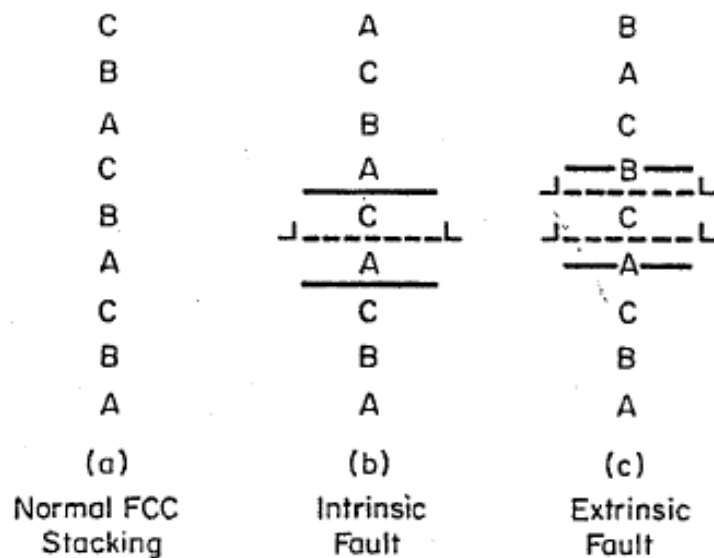


Abbildung C.3: Schematische Darstellung eines intrinsischen und extrinsischen Stapelfehlers in Austenit nach *Olsen* und *Cohen* /48/.

Durch die Betrachtung sowohl des intrinsischen als auch des extrinsischen Stapelfehlers als Zweitphasenkeim besitzen beide nicht nur eine Oberflächenenergie $\gamma^{\gamma \rightarrow \epsilon}$, sondern auch eine Volumenenergie. Die Volumenenergie setzt sich hierbei zusammen aus einem chemischen Anteil $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ als molare, freie Enthalpiedifferenz zwischen Ursprungsphase und Nukleationskeim und der Verzerrungsenergie des Kristallgitters E^{Zer} . Daraus resultiert für die Gesamtenergie des Stapelfehlers γ_{SFE} :

$$\gamma_{SFE} = n \cdot \rho_A \cdot (\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + E^{Zer}) \cdot 2\gamma^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \quad \text{Gleichung C.9}$$

γ_{SFE} = Stapelfehlerenergie [$J \cdot mm^{-2}$]

ρ_A = Packungsdichte der {111}-Gleitebene [$mol \cdot m^{-2}$], hier: $\rho_A = 2,987 \cdot 10^{-3} mol \cdot m^{-2} / 209/$

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ = Differenz der freien molaren Enthalpien von Austenit und ε -Martensit [$J \cdot mol^{-1}$]

E^{Zer} = Verzerrungsenergie Austenit/ ε -Martensit

$\gamma^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ = Grenzflächenenergie Austenit/ ε -Martensit [$J \cdot mm^{-2}$], hier: $\gamma^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = 0,015 J \cdot mm^{-2} / 48/$

Hierbei soll E^{Zer} klein gegenüber γ_{SFE} und somit vernachlässigbar sein ($E^{Zer} < 0,001 \cdot \gamma_{SFE}$). ρ_A und $\gamma^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ werden als konstant angesehen. Darauf basiert die Formulierung der Stapelfehlerenergie γ_{SFE} einer Fe-Mn-C-Legierung nach *Adler, Olsen et al. /47/*, auf welche sich in dieser Arbeit bezogen wurde (**Gleichung 2.23** und **7.18**).

$$\gamma_{SFE} = 2\rho_A \cdot \Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + 2\gamma^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \quad /47/ \quad \text{Gleichung C.8}$$

Wird die Temperatur neben ρ_A und $\gamma^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ ebenfalls als konstant angesehen, hängt nach **Gleichung C.8** γ_{SFE} nur von der chemischen Legierungszusammensetzung ab ($\rightarrow \Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$). $\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ lässt sich für eine Fe-Mn-X-Legierung experimentell bestimmen. Dazu werden Modelllegierungen in einem Dilatometer einem Aufheiz-/ Abkühlzyklus ausgesetzt, woraus die Martensit- und Austenitstarttemperatur ($Ms^{\gamma \rightarrow \varepsilon} / As^{\varepsilon \rightarrow \gamma}$) in Abhängigkeit des Legierungsanteils bestimmt wird. $\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ resultiert aus /211/

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \approx \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + \left(\frac{\partial}{\partial T} \cdot \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \right) \cdot (1 - n(Mn) - n(X)) \cdot \frac{\Delta T_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon}}{n(X)} \quad \text{Gleichung C.9a}$$

$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ = Differenz der freien molaren Enthalpien von Austenit und ε -Martensit für Reineisen [$J \cdot mol^{-1}$] /212/248/

$\Delta T_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ = Differenz gegenüber $T_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ mit Zulegieren von n(Mn) [K]

mit

$$T_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = \frac{(Ms^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + As^{\varepsilon \rightarrow \gamma})}{2} \quad /247/ \quad \text{Gleichung C.9b}$$

$M_s^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ = Martensitstarttemperatur [K]

$A_s^{\varepsilon \rightarrow \gamma}$ = Austenitstarttemperatur [K]

Idealisiert man die Legierung zu einer regulären Lösung, folgt für $\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ ein Zusammenhang zu den jeweiligen molaren freien Enthalpien von Austenit und ε -Martensit entsprechend **Gleichung C.10a – c**. Hierbei soll nur das binäre System Fe-Mn Berücksichtigung finden und der Stoffmengenanteil von Eisen und Mangan in Austenit und ε -Martensit gleich sein [211/.

$$G^\gamma = G_{Fe}^\gamma \cdot n(Fe)^\gamma + G_{Mn}^\gamma \cdot n(Mn)^\gamma + \Omega_{FeMn}^\gamma \cdot n(Fe)^\gamma \cdot n(Mn)^\gamma + RT \cdot \left(n(Fe)^\gamma \cdot \ln n(Fe)^\gamma + n(Mn)^\gamma \cdot \ln n(Mn)^\gamma \right) \quad \text{Gleichung C.10a}$$

$$G^\varepsilon = G_{Fe}^\varepsilon \cdot n(Fe)^\varepsilon + G_{Mn}^\varepsilon \cdot n(Mn)^\varepsilon + \Omega_{FeMn}^\varepsilon \cdot n(Fe)^\varepsilon \cdot n(Mn)^\varepsilon + RT \cdot \left(n(Fe)^\varepsilon \cdot \ln n(Fe)^\varepsilon + n(Mn)^\varepsilon \cdot \ln n(Mn)^\varepsilon \right) \quad \text{Gleichung C.10b}$$

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = G^\varepsilon - G^\gamma = n(Fe) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + n(Mn) \Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + n(Fe) \cdot n(Mn) \Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \quad \text{Gleichung C.10c}$$

$n_i^{\gamma/\varepsilon}$ = Stoffmengenanteil eines Legierungselements in Austenit oder ε -Martensit

$G_i^{\gamma/\varepsilon}$ = molare freie Enthalpie eines Legierungselements in Austenit oder ε -Martensit [J* mol^{-1}]

$\Omega_{FeMn}^{\gamma/\varepsilon}$ = Fe/ Mn-Wechselwirkungsparameter in Austenit oder ε -Martensit

$\Delta \Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ = Differenz des Fe/ Mn-Wechselwirkungsparameters zwischen γ - und ε -Phase

T = Temperatur [K]

Gleichung C.10c fand in der Diskussion als **Gleichung 7.19a** Anwendung. Auf Basis von Dilatationsmessungen leiteten *Blackburn, Kaufman et al.* $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ [212/ und *Breedis* und *Kaufman* $\Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ [213/ aus $\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ ab [209/.

$$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = -821,85 + 1,685 \cdot T + 0,00222 \cdot T^2 \quad \text{Gleichung C.11a}$$

$$\Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = 3925,0 - 2,7 \cdot T + 0,00455 \cdot T^2 \quad \text{Gleichung C.11b}$$

Eine Abschätzung von $\Delta\Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ kann über oben genannte Zusammenhänge mit $T = T_0^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ und $\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = 0$ erfolgen /211/. Für diese Arbeit wurde hierzu die relativ aktuelle Berechnung von Lee und Choi /209/ gewählt, welche angibt

$$\Delta\Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon} = -9135,5 + 15282,1 \cdot n(Mn) \quad \text{Gleichung C.12}$$

Mittels Dilatationsmessungen bestimmten Takaki, Hideshi et al. /210/ experimentell $\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ bei Proben unterschiedlicher Korngröße, aber gleicher Legierungszusammensetzung (Fe-15%Mn). Daraus abgeleitet, kann **Gleichung C.8** um den Einfluss der Korngröße erweitert werden zu /209/

$$\gamma_{SFE} = 2\rho_A \cdot \left[\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + \left(170,06 \cdot \exp\left(-\frac{d_{KG}}{18,55}\right) \right) \right] + 2\gamma^{\gamma \rightarrow \varepsilon} \quad \text{Gleichung C.13}$$

d_{KG} = Korngröße [μm]

Gleichung C.13 wurde genutzt, die Stapelfehlerenergie γ_{SFE} in Abhängigkeit der Manganverarmung in der Sub-Surface zu berechnen (**Abbildung 7.17**).

Verzeichnisse

Abbildungsverzeichnis

	Seite
1.1 Duktilität und Festigkeit von TWIP-Stahl im Vergleich zu konventionellen und hoch-/höchstfesten Stählen anhand Bruchdehnung und Zugfestigkeit („Stahlbanane“) /23/	2
2.1 Schematische Darstellung unterschiedlicher Möglichkeiten zur Legierungsbildung	6
2.2 <i>Richardson-Ellingham</i> -Diagramm /32/	9
2.3 Schematisches Tiefenprofil bei externer und interner Oxidation von B in A–B /33/	10
2.4 Guillet-Diagramm /40/	13
2.5 Gefügeschaubild des Systems Fe-Mn-C	14
2.6 Schematische Darstellung eines Zwillings /30/	15
2.7 Zwillingssysteme und Atombewegung bei Zwillingsbildung in kfz-Gitter /30/	15
2.8 Schematische Darstellung einer modernen Feuerbeschichtungsanlage	20
2.9 Zn-reichen Seite des Fe-Zn-Phasendiagramms /66/	23
2.10 Fe-Zn-Legierungsschicht anhand LM-Aufnahme und schematischer Darstellung /63/	24
2.11 Detailansicht der Zn-reichen Ecke des isothermen Schnitts im Fe-Al-Zn-Phasendiagramm bei 450°C /70/	25
2.12 Schematische Darstellung der Legierungsschichtbildung von Stahl mit einer aluminiumlegierten Zinkschmelze /63/	26
2.13 Phasengleichgewichte der Schmelztauchreaktion im System Zn-Fe-Al in Abhängigkeit des Aluminium- und Eisengehalts im Zinkbad bei 450°C /70/	27
2.14 Vergleich großtechnisch erzeugter Z- und ZF-Überzüge	28
2.15 Zn-reichen Ecke des isothermen Schnitts im Fe-Mn-Zn-Phasendiagramm bei 450°C	29
2.16 Benetzungsstörungen beim Feuerverzinken eines Mn-legierten Mehrphasenstahls aufgrund selektiver externer Oxidation der Legierungselemente /16/	30
2.17 Globulare MnO-Partikel (hell) auf der Oberfläche einer Fe-1,58%Mn-Modelllegierung nach Glühen bei 800°C/ 60s in einer 5%H ₂ -N ₂ -Atmosphäre bei Taupunkt -30°C /91/	31
2.18 Fe ₂ Al ₅ +ζ-Phase als Reaktionsschicht zwischen einem Fe-3,0%Mn-Stahl und einem Zn-0,2%Al-Bad anhand REM-Aufnahme in Draufsicht /96/	32
2.19 Schematische Darstellung in der Beeinträchtigung des Benetzungsverhalten durch eine Zn-Schmelze zwischen flächigen und globularen Oxiden /97/96/	33
2.20 Keine Benetzung bei der Schmelztauchsimulation an einem Fe-22%Mn-Stahl mit einem Zn-0,22%Al-Bad hier nach Glühen bei 800°C/60s in einer 5%H ₂ -N ₂ -Atmosphäre bei Taupunkt -30°C.	34

2.21	Einflussfaktoren auf die wasserstoffinduzierte Rissbildung /100/23/	35
2.22	Schematische Darstellung des Anreicherungs- und Bindungsverhalten von gelöstem Wasserstoff im Metallgitter	39
2.23	Schematische Darstellung der Riskeimbildung im Werkstoffinneren im Bereich höchster elastischer Spannung vor einem Kerbgrund /101/.	43
2.24	Schematische Darstellung des Wasserstofftransports durch Versetzungsbewegung mit Wasserstoffanreicherung an Ausscheidungen /117/.	44
2.25	Verringerung des Versetzungsabstands in einem Pile-Up vor einer Korngrenze bei CrNi-Stahl infolge Wasserstoffbeladung /123/	45
2.26	Aufgerissene Zwillingsgrenze mit Gleitbändern in meta-stabilem CrNi-Stahl anhand REM-Aufnahme /126/	46
2.27	Verzögerte Rissbildung nach Umformen an einem Tiefziehnapf aus X-IP® 1000	49
3.1	Darstellung der Diskrepanz zwischen theo. Modellierung und Versuchsergebnis bzgl. der Oxidations-/ Reduktionsreaktion einer Fe-23%Mn-Legierung.	51
3.2	Vorgehensweise für das Erreichen der angestrebten Zielaussage	52
4.1	Schmelztauchsimulator <i>Iwatani Surtec Typ V</i> am DOC®	53
4.2	Standardglüh- und Verzinkungszyklus als schematische Darstellung des Zeit-Temperatur-Verlaufes in Anlehnung an anlagetypische Prozessparameter	55
4.3	Schematischer Zusammenhang von den Oberflächenenergien des Festkörpers γ_s und der Flüssigkeit γ_l mit der Grenzflächenenergie γ_{s-l} bei aufliegendem Tropfen	56
4.4	Benetzungskraftsimulator am DOC® mit Auszug der relevanten technischen Daten	57
4.5	Messprinzip Benetzungskraftsimulator	58
4.6	Ergebnisbeispiele für die Überzugshaftung anhand Kugelschlagtest	59
4.7	Schematische Darstellung der unterschiedlichen Möglichkeiten zur Werkstoff- und Oberflächencharakterisierung mittels am REM /62/	60
4.8	Schematische Darstellung der Reflexion einer Welle an einem Kristallgitter	62
4.9	Beispieldarstellungen von GDOES-Tiefenprofilen	63
4.10	Beispieldarstellung der Abschätzung der Oxidschichtdicke anhand GDOES	64
4.11	Schematische Darstellung des Näpftiefziehversuchs	67
4.12	Messprinzip Nanoindentation	68
4.13	schematische Darstellung der homogenen Versetzungnukleation (Pop-In)	70
4.14	<i>Hysitron Triboscope</i> AFM-NI und schematische Darstellung der Messzelle	71
5.1	Ergebnisbeispiele einer deckenden Oxidschicht nach 60s Glühen in einer 5%H ₂ -N ₂ -Atmosphäre bei ausgewählten Glühbedingungen.	74

5.2	Ergebnis zur Oxidschichtdicke nach 60s Glühen bei Variation Glühtemp., TP und %-H ₂ anhand Abschätzung aus GDOES-Tiefenprofile.	74
5.3	Ergebnis zur Abnahme Oxidbelegung der Oberfläche nach 60s Glühen durch Erhöhung der Glühtemperatur mit 5%H ₂ -N ₂ und TP -50°C	75
5.4	Ergebnis zur Abnahme Oxidbelegung der Oberfläche nach 60s Glühen durch Erhöhung des H ₂ -Anteils der Glühgasatmosphäre bei 900°C Glühtemp. und TP-50°C	75
5.5	Ergebnis zur Abnahme der Oxidbelegung der Oberfläche nach 60s Glühen durch Verringerung des Taupunkts bei 1100°C Glühtemperatur mit 5%H ₂ -N ₂	76
5.6	Ergebnisbeispiele für die Mangan- und Siliziumanreicherung infolge selektiver Oxidation in Abhängigkeit des Taupunkts nach 60s Glühen mit 5%H ₂ -N ₂	77
5.7	Ergebnis der externen Anreicherung von Mangan und Silizium nach 60s Glühen bei Variation Glühtemperatur sowie %-H ₂ und TP anhand GDOES-Tiefenprofile.	78
5.8	Ergebnis der Gefügebeurteilung des Grundwerkstoffs in Abhängigkeit der Glühtemperatur nach 60s Glühen anhand LM-Aufnahmen	79
5.9	Ergebnis der Charakterisierung des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface). Ferritbildung in Abhängigkeit des Taupunkts nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ anhand FE-REM-Aufnahmen	80
5.10	Ergebnis der Kontaktwinkelberechnung und des Benetzungskraftanstiegs bei Variation Aluminiumanteil im Zinkbad anhand Benetzungskraftmessung.	82
5.11	Ergebnisbeispiele der Benetzung durch ein Zn-0,17%Al-Bad in Abhängigkeit der Oxidbelegung nach 60s Glühen bei ausgewählten Glühbedingungen unter 5%H ₂ -N ₂ anhand optischer Bewertung und FE-REM in Draufsicht (SE 1kV Inlense). Oxidschichtdicke aus GDOES-Tiefenprofil abgeschätzt.	84
5.12	Ergebnis der Überzugshaftung bei mangelnder und störungsfreier Zinkbenetzung durch ein Zn-0,17%Al-Bad bei unterschiedlichen Glühbedingungen unter 5%H ₂ -N ₂ und 60sek Glühdauer anhand Kugelschlagtest.	85
5.13	Ergebnis der Charakterisierung der Reaktionsschichtbildung bei mangelnder und störungsfreier Zinkbenetzung durch ein Zn-0,17%Al-Bad nach 60s Glühen unter 5%H ₂ -N ₂ bei unterschiedlicher Glühtemperatur und Taupunkt anhand GDOES-Tiefenprofile und FE-REM-Aufnahmen (SE 5kV, geätzt Nital 0,5%).	86
5.14	Ergebnis der chemischen Bindungsanalyse der Probenoberfläche nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ und TP -15°C anhand XPS	86
5.15	Ergebnisbeispiele für die Überzugshaftung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C und Verzinken mit einem Zn-0,17%Al-Bad und Zn-0,22%Al-Bad bei Standard-Eintauchparametern anhand Kugelschlagtest.	88
5.16	Ergebnisbeispiele für die Charakterisierung der Reaktionsschichtbildung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C und Verzinken bei Variation %-Al im Zinkbad und ausgewählten Zinkbad- und Bandeintauchtemperaturen unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C anhand REM-Aufnahmen in Queransicht.	89
5.17	Ergebnis der Charakterisierung der Reaktionsschichtbildung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C und Verzinken bei Variation %-Al im Zinkbad, Zinkbad- und Bandeintauchtemperatur unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C anhand GDOES-Tiefenprofile für Aluminium.	90

5.18	Ergebnis der Charakterisierung der Reaktionsschichtbildung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C und Verzinken bei Variation %-Al im Zinkbad und Standart-Eintauchparametern unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C anhand FE-REM-Aufnahmen in Draufsicht nach Überzugsablösung	91
5.19	Ergebnis der chemischen Überzugscharakterisierung für Eisen und Mangan nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C und Verzinken bei Variation %-Al in Zinkbad, Zinkbad- und Bandentauchtemperatur unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C anhand ICP-OES am abgelösten Zn(η)-Überzug	92
5.20	Ergebnis der Überzugscharakterisierung zur Beschreibung des Galvannealing-Verhaltens nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C als Vergleich zwischen Verzinken (Zn+0,14%Al) und Galvannealing (Zn+0,14%Al + Diffusionsglühen 550°C/ 15s) anhand Kugelschlagtest, GDOES-Tiefenprofile und FE-REM-Aufnahmen im 15°Schrägschliff	94
5.21	Ergebnis der Grenzschnittcharakterisierung zur Beschreibung des Galvannealing-Verhaltens nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C als Vergleich zwischen Verzinken (Zn+0,14%Al) und Galvannealing (Zn+0,14%Al + Diffusionsglühen 550°C/ 15s) anhand FE-REM-Aufnahmen im 15°Schrägschliff	95
5.22	Ergebnis der Kontaktwinkelberechnung und des Benetzungskraftanstiegs bei Variation Zinkbadmetallurgie anhand Benetzungskraftmessung.	97
5.23	Ergebnis der Überzugscharakterisierung bei Variation der Zinkbadmetallurgie anhand LM und XRD.	98
5.24	Ergebnis der chemischen Analyse von abgelösten Grenzschnittfragmente im Überzug nach Verzinken mit einem Zn-0,18%Al-0,003Si-Bad anhand EDX.	100
5.25	Ergebnis der chemischen Bindungsanalyse der Probenoberfläche nach modifizierter Glühbehandlung im Vergleich zu Glühen 800°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ und TP -15°C anhand XPS	101
5.26	Ergebnis der Charakterisierung der Fe ₂ Al ₅ -Reaktionsschichtbildung auf MnO•Fe _{Metall} nach modifizierter Glühbehandlung und Verzinken mit einem Al-reichen Z-Bad anhand GDOES-Tiefenprofil und FE-REM-Aufnahmen in 15°Schrägsicht	102
5.27	Ergebnis der Benetzung und Überzugshaftung nach mod. Glühbehandlung und Verzinken mit einem Al-reichen Z-Bad anhand opt. Bewertung und Kugelschlagtest.	103
5.28	Ergebnis der Grenzschnittcharakterisierung nach modifizierter Glühbehandlung und Verzinken mit einem Al-reichen Zinkbad anhand TEM einer senkrecht ausgetrennten FIB-Lamelle Bewertung und Kugelschlagtest.	103
6.1	Ergebnis der Messung des Gesamtwasserstoffgehalts $c_{ges}(H)$ bei Variation Glühtemperatur und TP unter 5%H ₂ - und 50%H ₂ -N ₂ anhand Trägergasheißextraktion	105
6.2	Ergebnis für die Neigung zur verzögerten Rissbildung nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei Variation des Taupunkts anhand Versagen Tiefziehnäpfchen während Auslagerung an Büroatmosphäre	106
6.3	Ergebnis für die Neigung zur verzögerten Rissbildung bei Variation der Glühbedingungen anhand Versagen Tiefziehnäpfchen während Auslagerung an Büroatmosphäre.	108
6.4	Ergebnis der Charakterisierung des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface) nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei Taupunkt -15°C und TP -50°C anhand GDOES-Tiefenprofil, FE-REM-Aufnahmen im 15° Schrägschliff, XRD und EBSD (Phasen- und Orientierungskontrast)	111

6.5	Schematisierte Darstellung des experimentellen Vorgehens zur Bestimmung der ex- und in-situ-Mikroplastizität im Querschliff des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface).	113
6.6	Ergebnis des Härteverlaufs im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) und im Grundwerkstoff nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -15°C und -50°C anhand NI unter Luft.	114
6.7	Ergebnis des Härteänderung im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) infolge Wasserstoffbeladung nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -15°C und -50°C anhand NI unter Luft (ex-situ) und ECNI unter kathod. Potential (in-situ).	115
6.8	Ergebnis der Beeinflussung der homogenen Versetzungsnukleation (Pop-In-Verhalten) im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) infolge Wasserstoffbeladung nach Glühen 800°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -15°C und -50°C anhand NI unter Luft (ex-situ) und ECNI unter kathod. Potential (in-situ).	115
7.1	Vorgehensweise zur folgenden Diskussion der Untersuchungsergebnisse: Zuerst getrennte Diskussion des Glüh- und Verzinkungsverhaltens und der wasserstoffinduzierten Rissbildung. Anschließend integrierte Betrachtung von Schmelztauchveredelung und wasserstoffinduzierter Rissbildung.	119
7.2	Vergleich der Standardreaktionsenthalpien G_R^0 der Metall/ Metalloxidreaktionen von Eisen, Mangan und Silizium im untersuchten Glühtemperaturbereich.	120
7.3	Adsorbierte Sauerstoffkonzentration $c(O)_{ad}$ bei ausgewählten Glühatmosferaen und Variation der Glühtemperatur.	123
7.4	Ergebnisbeispiel für die Tiefenwirkung der Glühgas-Metall-Reaktion bei Glühen 800°C/60s unter 5%H ₂ -N ₂ und Variation des Taupunkts. Oberflächennahen Phasenumwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ aufgrund Mangansegregation infolge selektiver Oxidation anhand GDOES-Tiefenprofil und FE-REM	125
7.5	Schematische Darstellung der potentiellen Tiefenwirkung der Glühgas-Metall-Reaktion infolge ausgeprägter Mangansegregation aufgrund selektiver Oxidation	125
7.6	Vergleich der unterschiedlichen Überzugsbildung zwischen hochmanganlegiertem X-IP®1000 und unlegiertem IF-Stahl nach Schmelztauchveredelung mit einem Z- und einem ZF-Überzug anhand FE-REM	127
7.7	Ergebnis Mangan/ Eisen-Verhältnis im Zn(η)-Überzug bei Variation %-Al im Zinkbad, Zinkbad- und Bandeintauchtemperatur anhand ICP-OES am abgelösten Überzug.	129
7.8	Schematische Darstellung des Mechanismus der Schmelztauchreaktion eines (hoch)manganlegierten Stahls in einem aluminiumlegierten Zinkbad (Z-Überzug)	130
7.9	Vergleich der Grenzschicht Stahl/ ZF-Überzug zwischen hochmanganlegiertem X-IP®1000 und unlegiertem IF-Stahl anhand FE-REM	133
7.10	Vergleich zwischen (GDOES-)gemessenem und angefittetem Eisen-Tiefenprofil im ZF-Überzug bei X-IP®1000 und IF-Stahl. Angabe der Berechnungsparameter sowie des daraus ermittelten effektiven Diffusionskoeffizienten von Eisen $D_{eff}(Fe)$.	134
7.11	Ergebnis der Benetzung durch ein Zn-0,17%Al-Bad auf den nachgewiesenen unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen nach 60s Glühen unter 5%H ₂ -N ₂ bei Variation Glühtemperatur und Taupunkt. Oxidmorphologie als schematische Darstellung in Queransicht und anhand FE-REM-Aufnahmen in Draufsicht sowie Benetzungsergebnis anhand optischer Bewertung.	136

7.12	Vergleich des Verzinkungsergebnisses von X-IP®1000 nach Blankglühen (oxidfreie Oberfläche) und nach modifizierter Glühbehandlung (MnO•Fe _{metall} -Schicht) anhand opt. Bewertung, Kugelschlagtest und Charakterisierung der Grenzschicht (FE-REM)	137
7.13	Schematische Darstellung der Prozessparameterfenster für die Feuerverzinkung auf MnO•Fe _{metall} -Schicht und blankgeglühter Oberfläche	138
7.14	Schematische, stark idealisierte Darstellung zur theoretischen Abschätzung der lokalen Wasserstoffanreicherung anhand des lokalen Ungleichgewichts des chemischen Potentials μ aufgrund glühbedingter Mangansegregation für ausgesuchte Phasenkombinationen (γ_1 = Mn-reicher Austenit, γ_2 = Mn-armer Austenit, α = Ferrit)	143
7.15	Absolute Härteänderung ΔH ($\Delta H = H_{in-situ} - H_{ex-situ}$) im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) infolge Wasserstoffbeladung im Fall unterschiedlich stark ausgeprägter Glühsegregation von Mangan. Anhand GDOES und ECNI.	145
7.16	Verringerung der mittleren Härte und der Pop-In-Häufigkeit im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) anhand ECNI	145
7.17	Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ und Stapelfehlerenergie γ_{SFE} im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) auf Basis der GDOES-Tiefenprofile von Fe und Mn	149
7.18	Schematische Darstellung der wasserstoffinduzierten Risskeimbildung	155
7.19	Schematische Darstellung der Abhängigkeit des dominierenden Mechanismus der wasserstoffinduzierten Risskeimbildung in Abhängigkeit der Glühparameter	156
7.20	Qualitativer Vergleich zwischen berechneter absorbiertes Wasserstoffkonzentration und Messergebnis der Trägergasheißextraktion für 0,05 und 0,5bar Wasserstoffpartialdruck $p(H_2)$ bei 1bar Gesamtdruck der N ₂ -H ₂ -Glühgasatmosphäre nach Glühen 60s mit TP -50°C und Variation der Glüh temperatur. Abweichung aufgrund Überlagerung der Ad-/ Absorption von Wasserstoff durch die Oxidations-/ Reduktionsreaktionen an der Stahloberfläche.	157
7.21	Integrierte Betrachtung der Glühgas-Metall-Reaktion bzgl. Oxidations-/ Reduktionsverhalten und der wasserstoffinduzierten Rissneigung	158
7.22	Schematische Gegenüberstellung der Prozessfenster zur Feuerverzinkung und des Mechanismus der wasserstoffinduzierten Rissbildung	160
A.1	genutzte binäre Phasendiagramme	I - II
A.2	genutzte isotherme Schnitte ternärer	III - VI
B.1	Versuchsplan zur Variation der Prozessparameter	IX
B.2	Oberflächenbelegung mit Oxiden infolge der Glühgas-Metall-Reaktion nach 60s Glühen bei Variation von Glüh temperatur und TP unter 5%H ₂ -N ₂ anhand FE-REM	XI
B.3	Oberflächenbelegung mit Oxiden infolge der Glühgas-Metall-Reaktion nach 60s Glühen bei Variation von Glüh temperatur und TP unter 33%H ₂ -N ₂ anhand FE-REM	XII
B.4	Oberflächenbelegung mit Oxiden infolge der Glühgas-Metall-Reaktion nach 60s Glühen bei Variation von Glüh temperatur und TP unter 50%H ₂ -N ₂ anhand FE-REM	XIII
B.5	Oberflächenanreicherung infolge selektiver Oxidation nach 60s Glühen bei Variation von Glüh temperatur und TP unter 5%H ₂ -N ₂ anhand GDOES-Tiefenprofile	XIV

B.6	Oberflächenanreicherung infolge selektiver Oxidation nach 60s Glühen bei Variation von Glüh­temperatur und TP unter 33% H_2 - N_2 anhand GDOES-Tiefenprofile	XV
B.7	Oberflächenanreicherung infolge selektiver Oxidation nach 60s Glühen bei Variation von Glüh­temperatur und TP unter 50% H_2 - N_2 anhand GDOES-Tiefenprofile	XVI
B.8	Abschätzung der Oxidschichtdicke nach 60s Glühen bei Variation von Glüh­temperatur und TP unter 5% H_2 - N_2 anhand GDOES-Tiefenprofile	XVII
B.9	Abschätzung der Oxidschichtdicke nach 60s Glühen bei Variation von Glüh­temperatur und TP unter 33% H_2 - N_2 anhand GDOES-Tiefenprofile	XVIII
B.10	Abschätzung der Oxidschichtdicke nach 60s Glühen bei Variation von Glüh­temperatur und TP unter 50% H_2 - N_2 anhand GDOES-Tiefenprofile	XIX
B.11	Benetzungskraftmessung bei Variation Aluminiumanteil im Zinkbad. Glühparameter: 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP-50°C. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter N_2 bei TP -30°C	XX - XXI
B.22	Ergebnisse der Benetzungskraftmessung bei Variation Zinkbadmetallurgie. Glühparameter: 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP-50°C. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter N_2 bei TP -30°C	XXII
B.13	Ergebnisse der Benetzung durch ein Zn-0,17gew-%Al-Bad bei Variation von Glüh­temperatur und TP unter 5% H_2 - N_2 mit 60s Haltezeit bei Glüh­temperatur. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5% H_2 - N_2	XXIII
B.14	Ergebnisse der Benetzung durch ein Zn-0,22gew-%Al-Bad bei Variation von Glüh­temperatur und TP unter 5% H_2 - N_2 mit 60s Haltezeit bei Glüh­temperatur. Zinkbadparameter: 460°C Badtemperatur unter 5% H_2 - N_2	XXIV
B.15	Benetzung und Haftung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C und Verzinken mit einem Zn-0,17%Al-Bad bei Variation Badtemperatur und Bandeintauchtemperatur anhand optischer Begutachtung und Kugelschlagtest	XXV
B.16	Benetzung und Haftung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C und Verzinken mit einem Zn-0,22%Al-Bad bei Variation Badtemperatur und Bandeintauchtemperatur anhand optischer Begutachtung und Kugelschlagtest	XXVI
B.17	Ergebnis der Charakterisierung der Reaktionsschichtbildung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -50°C und Verzinken bei Variation %-Al im Zinkbad, Zinkbad- und Bandeintauchtemperaturen anhand REM	XXVII
C.1	Oberflächenanreicherung infolge selektiver Oxidation nach Glühen bei 800°C/ 30s unter 5% H_2 - N_2 anhand GDOES-Tiefenprofile.	XXXI
C.2	Kraft-Eindring-Kurven der Nanonindentation im oberflächennahen Gefügebereich (Sub-Surface) aus Scans 2 und Scan 3	XXXII
C.3	Schematische Darstellung eines intrinsischen und extrinsischen Stapelfehlers in Austenit nach <i>Olsen</i> und <i>Cohen</i>	XXXIII

Tabellenverzeichnis

	Seite
2.1 Einfluss der spezifischen Stapelfehlerenergie γ_{SFE} auf den Modus des Deformationsmechanismus /19/	16
2.2 Vergleich mechanische Eigenschaften verschiedener TWIP-Stähle	18
2.3 Übersicht der Fe-Zn-Phasen /60/67	24
2.4 Vergleich der freien Bildungsenthalpien der für die Schmelztauchreaktion im System Fe-Zn-Al relevanten intermetallischer Phasen bei 450°C /70/	25
2.5 Einteilung der Wasserstofffallen (Traps) anhand der Bindungsenergie	39
2.6 Vergleich von interstitieller Löslichkeit $c(H)$ und interstitiellem Diffusionskoeffizienten D_L von gelöstem Wasserstoff zwischen Ferrit (α -Eisen) und Austenit (CrNi-Stahl)	42
2.7 Kriterien der verzögerten Rissbildung nach Umformen	48
4.1 Auszug der relevanten technischen Daten des Schmelztauchsimulators am DOC [®]	54
5.1 schematisierte Ergebnisdarstellung der Oberflächenbelegung mit Oxiden infolge der Glühgas-Metall-Reaktion bei Variation der Glühparameter anhand FE-REM-Aufnahmen	72
5.2 grobe Einteilung zur Wirkung der Glühgas-Metall-Reaktion nach der Glühtemperatur	73
5.3 Analyseergebnis der verwendeten Zn-Bäder anhand Funkenerosion-OES	81
5.4 schematische Ergebnisdarstellung der Benetzung nach 60s Glühen in Abhängigkeit von Glühtemperatur und Taupunkt unter 5%H ₂ - und 50%H ₂ -N ₂ anhand optischer Bewertung	83
5.5 Benetzung und Haftung nach Blankglühen 1100°C/ 60s unter 5%H ₂ -N ₂ bei TP -50°C und Verzinken mit einem Zn-0,17%Al-Bad und Zn-0,22%Al-Bad bei Variation Badtemperatur und Badeintauchtemperatur anhand optischer Begutachtung und Kugelschlagtest	88
5.6 Schmelzbadanalysen der erprobten Zn-Bäder anhand Funkenerosion-OES	96
6.1 grober Zusammenhang von Oxidbelegung infolge Glühgas-Metall-Reaktion mit absorbiertem Gesamtwasserstoffgehalt $c_{ges}(H)$	105
6.2 Ausgewählte Parametersätze bzgl. der Variation der Glühbedingungen für die Erfassung der Neigung zur verzögerten Rissbildung	107
6.3 Ergebnis der qualitativen Phasenanalyse im oberflächennahen Gefügebereich hinsichtlich Ferritnachweis bei Variation der Glühparameter anhand XRD	109
6.4 Versuchsparameter für die durchgeführte Nanoindentation	112
7.1 Auflistung der wesentlichen Ergebnisse. Kernaussagen weichen teilweise stark von der Erwartungen ab, welche auf dem Stand der Technik basiert	118
7.2 Angabe des Stoffmengenanteils von Mangan und Silizium bei X-IP [®] 1000 und weiterer relevanter Daten/34/	122

7.3	Zusammensetzung der Oxidbelegung infolge Moduswechsel der selektiver Oxidation von Mangan und Silizium in Abhängigkeit der Glühbedingungen	124
7.4	Vergleich der Sättigungskonzentration $c(Me)_{Zn}^{sat}$ und Ist-Konzentration $c(Me)_{Zn}$ und deren Differenz ($c(Me)_{Zn}^{sat} - c(Me)_{Zn}$) von Fe und Mn für die verwendeten Zn-Bäder	128
7.5	Maßnahmenvorschläge zur Intensivierung der Fe_2Al_5 -Reaktionsschichtbildung für die Feuerverzinkung von hochmanganlegiertem Stahl und deren Effektivität	132
7.6	Schematisiertes Ergebnisbeispiel der Benetzung durch ein Zn-0,17%Al-Bad in Abhängigkeit der selektiven Oxidation von Mangan und Silizium bei Glühen unter 5% H_2 - N_2 und Variation von Glühtemperatur und TP. Charakterisierung der Oxidation anhand GDOES-Tiefenprofile und FE-REM, Benetzung anhand opt. Bewertung	135
7.7	Berücksichtigte Phasen in der Sub-Surface nach Glühen in Abhängigkeit des Oxidationspotentials (\rightarrow Taupunkt) der Glühgasatmosphäre	140
7.8	Berücksichtigte Phasenkombinationen in der Sub-Surface nach Glühen und grobe Abschätzung des lokalen Ungleichgewichts des chemischen Potentials am Phasenübergang	141
7.9	Veränderte Mikroplastizität unter in-situ-Wasserstoffbeladung am Querschliff des oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface) nach Glühen 800°C/ 60s unter 5% H_2 - N_2 bei TP -15°C und TP -50°C anhand ECNI.	144
7.10	Wasserstoffinduzierte Einflussnahme auf <i>Peierls</i> -Spannung τ_P , Mischkristallverfestigung $\Delta\tau_{MK}$ und Aufspaltweite von Partialversetzungen d_{PV}	150
7.11	Abhängigkeit der Schubspannung für die Versetzungsbewegung unter Wasserstoffeinfluss τ_o^H von der Mangansegregation anhand des Stoffmengenanteils an gelöstem Mangan $n(Mn)$.	151
7.12	Ableitung des jeweils dominierenden Mechanismus der wasserstoffinduzierten Risskeimbildung aus der Veränderung der Mikroplastizität unter in-situ Wasserstoffbeladung im oberflächennahen Gefügebereichs (Sub-Surface)	154
B.1	Beispielhafter Vergleich der wesentlichen Unterschiede zwischen theoretischen Modellen und Realbedingungen im Schmelztauchprozess <i>Zu beachten: genannte Aufzählung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit!</i>	VII
B.2	Definition Standartparameter für den Glüh- und Verzinkungszyklus	VIII
C.1	Übersicht verschiedener Literaturangaben für den Diffusionskoeffizienten von interstitiell gelösten Wasserstoff $D_L(H)$ und den effektiven Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff $D_{eff}(H)$ bei Raumtemperatur in Stahl	XXVIII
C.2	Präparationsplan für die EBSD-Analytik und Nanoindentation /239/	XXXII

Schrifttum

- 1 Friedrich H.E./ Goede M.F. et al: Bauweise für neue Fahrzeugkonzepte im Spannungsfeld von Leichtbau und Kostenattraktivität, Konferenz-Einzelbericht, Tag der Karosserie, 2003
- 2 Vollrath K.: Moderne Stahlblechwerkstoffe für optimierte Kfz-Karosserien, Zeitschriftenbeitrag, Konstruktion, Fachteil Ingenieur-Werkstoffe,5(2005), S. IW5-6
- 3 Schwarz W./ Furken L et al: Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen von schmelztauchveredeltem Band und Blech, Zeitschriftenbeitrag, Stahl und Eisen, 113(1993)5, S.57-65
- 4 Maaß P./ Peißler P.: Handbuch Feuerverzinken, Buch, ISBN 3-342-00485-1, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1993
- 5 Moxley D./ Christison A.: Developments in Automotive Quality Hot-Dip Galvanizing Lines, Konferenz-Einzelbericht, Seaisi Annual Conference, 1998
- 6 Patberg L./ Hoffmann O.: Konzepte für Stahlleichtbau, Konferenz-Einzelbericht, 16. Aachener Kolloquium Fahrzeug- und Motorentechnik, 2007
- 7 Kiese J.: New Lightweight Steels for Automotive Applications - Potential and Risk, Konferenz-Einzelbericht, International Symposium on Niobium Microalloyed Sheet Steel for Automotive Application, 2006
- 8 Mehrkens M./ Fröber J.: Modern Multi-Phase Steels in the BIW of the Porsche Cayenne, Zeitschriftenbeitrag, Steel Grips, 1(2003)4, S.249-251
- 9 Lüdke B./ Pfestorf M.: Functional Design of a "Lightweight Body in White" - How to Determine Body in White Materials According to Structural Requirements, Konferenz-Einzelbericht, International Symposium on Niobium Microalloyed Sheet Steel for Automotive Application, 2006
- 10 Hoffmann O.: Herausforderungen an Werkstoffe im Karosseriebau, Konferenz-Einzelbericht, Tag der Karosserie, 2007
- 11 Parezanovic I./ Frenznick M. et al: A Mechanical Study of Wetting and Dewetting during Hot Dip Galvanising of High Strength Steels, EU-Report EUR 21993, ISBN 92-79-01648-2, 2004
- 12 Loison D./ Cornu M.J. et al: New Methodological Approach to Selective Oxidation, EU-Report 21144, ISBN-92-894-8099-8, 2004
- 13 Drillet P/ Zermount K et al: Selective Oxidation of High Si, Mn and Al Steel Grade during Recrystallization Annealing and Steel/ Zn Reactivity, Konferenz-Einzelbericht, Galvatech 2004
- 14 Schuhmacher B./ Heller T. et al: Recent Development of High Strength Steels with Zinc or Zinc Alloy Coating in Europe, Konferenz-Einzelbericht, Galvatech 2007
- 15 Leuschner R.: Reaktionsmechanismen von Legierungselementen beim rekristallisierenden Glühen zur Schmelztauchveredelung von Mehrphasenstählen, Dissertation, RWTH Aachen, ISBN 978-3-8322-6613-4, 2007
- 16 Norden M./ Nothacker G.: Innovation in der Verfahrenstechnik für feuerverzinkte Mehrphasenstähle, Konferenz-Einzelbericht, ThyssenKrupp Steel Autotag, 2008
- 17 Norden M./ Warnecke W. et al: Innovatives Verfahren für innovative Stahlkonzepte - Feuerbeschichtete Mehrphasenstähle, Zeitschriftenbeitrag, ThyssenKrupp Techforum, 1(2008), S.11-15

- 18 Kim Y.G./ Kim T.W. et al: High-Strength Formable Automotive Structural Steel, Konferenz-Einzelbericht, International Symposium of Automotive and Engine Technology, 1993
- 19 Gräßel O.: Entwicklung und Charakterisierung neuer TRIP/ TWIP Leichtbaustähle auf der Basis Fe-Mn-Al-Si, Dissertation, Technische Universität Clausthal, ISBN 3-89720-404-5, 2000
- 20 Hofmann H./ Becker J.U. et al: X-IP[®]1000: Properties of an Austenitic Super High Strength High Manganese Steel - Status and Outlook, Konferenz-Einzelbericht, 2nd International Conference for Steels in Cars and Trucks, 2008
- 21 Wurm A. :Ermittlung umformtechnischer Verfahrensgrenzen und Potentialbewertung neuer hochfester Karosseriestähle, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, ISBN 978-3-86012-324-9, 2007
- 22 Hora P./ Hochholdinger B. et al: Tiefziehprozesse mit TRIP- und TWIP-Stählen und ihre simulative Beherrschung, Konferenz-Einzelbericht, 22. Aachener Stahlkolloquium, 2007
- 23 Becker J.U./ Hoffmann H.: Entwicklungsstand und Perspektiven X-IP[®]-Stahl, Konferenz-Einzelbericht, ThyssenKrupp Steel Autotag 2008
- 24 Kuntz M.: Verformungsmechanismen hochmanganlegierter austenitischer TWIP-Stähle, Dissertation, TU Stuttgart, ISBN 987-3-89959-691-5, 2007
- 25 Meyer L./ Frommeyer G.: Mikrostrukturentwicklung und Formänderungsverhalten hochmanganhaltiger TRIP/ TWIP-Stähle unter komplexer Beanspruchung, Buchbeitrag, Erweiterung der Formgebungsgrenzen bei Umformprozessen/ Abschlussbericht zum DFG-Schwerpunktprogramm 1074, ISBN 3-86130-416-3, Verlagshaus Mainz GmbH, 2005
- 26 Ratte E.: Wasserstoffinduzierte verzögerte Rissbildung austenitischer Stähle auf CrNi(Mn)- und Mn-Basis, Dissertation, RWTH Aachen, ISBN 978-3-8322-6272-3, 2007
- 27 Hofmann H./ Frommeyer G. et al: Herstellung, Eigenschaften und Oberflächenveredelung neuer hochfester supraduktiler TWIP/ TRIP-Leichtbaustähle für verstärkende und crashstabile Fahrzeugkomponenten, Abschlussbericht Forschungsvorhaben 03N33110 des Bundesministeriums für Bildung und Forschung, 2005
- 28 Altgassen Ch.: X-IP-Stähle - Eine neue Herausforderung für die Oberflächenveredelung?, Konferenz-Einzelbericht, 6. Fachsymposium Oberflächentechnik, 2005
- 29 Atkins P.: Physikalische Chemie, Buch, ISBN 3-527-30236-0, Wiley-VHC, 2001
- 30 Gottstein G.: Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Buch, ISBN 3-540-41961-6 Springer Verlag, 2001
- 31 Rahmel A./ Schwenk W.: Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, Buch, ISBN 3-527-25683-0, Verlag Chemie GmbH, 1977
- 32 Froberg M.: Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen, Buch, ISBN 3-342-00533-5, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1981
- 33 Wagner C.: Reaktionstypen bei der Oxydation von Legierungen, Zeitschriftenbeitrag, Zeitschrift für Elektrochemie, 63(1959)7, S.772-782
- 34 Shastry C.R./ Rotole J.A. et al: Characterisation of Selective Oxidation of Alloying Elements in an Advanced High Strength Steel From Theoretical and Experimental Viewpoint, Konferenz-Einzelbericht, Galvatech 2007
- 35 Loison D./ Huin D. et al: Selective Oxidation of Fe-Mn Alloy: Surface Characterisation and Modelling, Konferenz-Einzelbericht, Galvatech 2001

-
- 36 Huin D./ Saint-Raymond H.: Selective Oxidation during Annealing of Steel: A Comparison between Modelling and Experimental Results, Konferenz-Einzelbericht, Galvatech 2004
- 37 Swaminathan S./ Spiegel M.: Thermodynamic and Kinetic Aspects on the Selective Surface Oxidation of Binary, Ternary and Quarternary Model Alloys, Zeitschriftenbeitrag, Applied Surface Science, 253(2007), S.4607-4619
- 38 Beppler E./ Fichte R. et al: Mangan, Buchbeitrag, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 16, Verlag Chemie, 1978
- 39 Schumann H.: Metallographie, Buch, ISBN 3-342-00009-0, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
- 40 Schumann H.: Martensitische Umwandlung in austenitischen Mangan-Kohlenstoff-Stählen, Zeitschriftenbeitrag, Neue Hütte, 17(1972)10, S.605-609
- 41 Dahl W.: Eigenschaften und Anwendungen von Stählen, Buch, ISBN 3-86073-125-4, Wissenschaftsverlag Mainz in Aachen, 1993
- 42 Roberts W.N.: Deformation Twinning in Hadfield Steel, Zeitschriftenbeitrag, Transactions of the Metallurgical Society of AIMI, 230(1964), S.372-377
- 43 Sato K./ Ichinose M. et al: Effects of Deformation Induced Phase Transformation and Twinning on the Mechanical Properties of Austenitic Fe-Mn-Al-Alloys, Zeitschriftenbeitrag, ISIJ International, 29(1989)10, S.868-877
- 44 Remy L./ Pineau A.: Twinning and Strain-induced f.c.c - h.c.p. Transformation in the Fe-Mn-Cr-C System, Zeitschriftenbeitrag, Material Science and Engineering, 28(1977), S.99-107
- 45 Scott C./ Allain S.: The Development of a new Fe-Mn-C Austenitic Steel for Automotive Applications, Zeitschriftenbeitrag, La Revue de Métallurgie – CIT, 6(2006), S.293-302
- 46 Allain S/ Chateau J.-P. et al: Constitutive Model of the TWIP Effect in a Polycrystalline High Manganese Content Austenitic Steel, Zeitschriftenbeitrag, Steel Research, 73(2002)6/7, S.299-302
- 47 Adler P.H./ Olsen G.B. et al: Strain Hardening of Manganese Hadfield Steel, Zeitschriftenbeitrag, Metallurgical Transactions A, 17A(1986)10, S.1725-1737
- 48 Olsen G.B./ Cohen M.: A General Mechanism of Martensitic Nucleation: Part I: General Concepts and the FCC → HCP Transformation, Zeitschriftenbeitrag, Metallurgical Transactions A, 7(1976)12, S.1897-1904
- 49 Kim T.W./ Kim G.Y.: Properties of Austenitic Fe-25Mn-1Al-0,3C Alloy for Automotive Structural Applications, Zeitschriftenbeitrag, Material Science and Engineering A, 160(1993), S.13-15
- 50 Kim G.Y./ Han J.M. et al: Composition and Temperature Dependence of Tensile Properties of Austenitic FeMnAlC Alloys, Zeitschriftenaufsatz, Material Science and Engineering A, 114(1989), S.51-59
- 51 Grässel O/ Frommeyer G: Neue hochfeste und extrem duktile TRIP/ TWIP-Stähle, Konferenz-Einzelbericht, Zweites Industriekolloquium SFB 362 „Fertigen in Feinblech“, 2000
- 52 Frommeyer G./ Gräsel O.: Leichtbaustahl und seine Verwendung, Patentschrift, WO 1 999 001 585 A1, 1999
- 53 Hofmann H./ Güglü S. et al: Properties of Light Steels with Induced Plasticity (L-IP® Steels), Konferenz-Einzelbericht, Proceedings of the International Deep Drawing Project Group, 2004

- 54 Allain S./ Chateau J.P. et al: A Physical Model of the Twinning-Induced Plasticity Effect in a High Manganese Austenitic Steel, Zeitschriftenbeitrag, Material Science and Engineering A, 387-389(2004), S.143-147
- 55 Jahn A./ Weiß A. et al: Austenitische Leichtbaustähle - Eigenschaften und Anwendung von TRIP/ TWIP Stählen, Konferenz-Einzelbericht, 14. Internationaler Studententag der Metallurgie, 2007
- 56 Kim S./ Cho J. et al: Development of TWIP Steel for Automotive Application, Konferenz-Einzelbericht, 3rd International Steel Conference on New Developments in Metallurgical Process Technologies, 2007
- 57 Redeker C.F./ Rohrberg D. et al: Metallurgical Methods for the Production of Steels with high Manganese Contents in the Range of 12 to 25 %WT, Konferenz-Einzelbericht, 2nd CSM-VDEh-Seminar on Metallurgical Fundamentals, 2007
- 58 Bäumer A.: Verfestigungsverhalten von hochmanganlegierten Stählen mit TWIP-Effekt, Dissertation, RWTH Aachen, ISBN 978-3-8322-8053-6, 2009
- 59 Hamada A.S./ Karjalainen L.P. et al: Constitutive Behaviour of Two High-Mn-Al TWIP Steels at Hot Rolling Temperatures, Zeitschriftenbeitrag, Canadian Metallurgical Quarterly 46(2007)1, S.47-56
- 60 Etzold U.: Untersuchung zur Bildung der Überzugsstruktur und der ZnFe-Phasen bei der Erzeugung von feuerverzinkten Stahlfeinblech in Galvannealed-Ausführung, Dissertation, TU Clausthal, 1994
- 61 Grabke H.J./ Leroy V.: Segregation of the Surface of Steels in Heat Treatment and Oxidation, Zeitschriftenbeitrag, ISIJ International, 35(1995), S.95-113
- 62 Wuttke Th.: Untersuchung der Verzinkbarkeit von höherfesten Stählen in der Schmelztauchsimmulation in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der Glühgasatmosphäre, Diplomarbeit (gesperrt), Fachhochschule Münster, 2007
- 63 Horstmann D.: Der Ablauf der Reaktionen zwischen Eisen und aluminiumhaltigen Zinkschmelzen, Bericht, Gemeinschaftsausschuss Verzinken e.V. (hrsg.), 1975
- 64 Giorgi M.-L./ Guillot J.-B.: Theoretical Model of the Interface Reactions between Solid Iron and Liquid Zinc-Aluminium Alloy, Zeitschriftenbeitrag, Journal of Material Science, 40(2005), S.2263-2268
- 65 Biele P.: Der Einfluß von Aluminium und Eisen auf die Zinkbadmetallurgie und die Schichtlegierungsbildung beim kontinuierlichen Feuerzinken von Stahlband, Dissertation, RWTH Aachen, ISBN: 3-8265-0393-7, 1994
- 66 Kubaschewski O.: Fe-Zn-Phasendiagramm, Buchbeitrag, Binary Alloy Phase Diagramm, ISBN 0-87170-403-X, 2001
- 67 Etzold U./ Reitz U. et al: Metallkundliche Charakterisierung des ZnFe-Legierungsüberzuges von Galvannealed-Feinblech, Zeitschriftenbeitrag, Praktische Metallographie, 45(2008)4, S.173-181
- 68 Dubois M.: Al Content in Intermetallic and Free Zinc on Industrial Galvanizing Sheets, Zeitschriftenbeitrag, La Revue de Métallurgie, 102(2005)4, S.307-314
- 69 O'Dell S./ Charles J. et al: Modelling of Iron Dissolution during Hot Dip Galvanizing of Strip Steel, Zeitschriftenbeitrag, Materials Science and Technology, 20(2004)2, S.251-256
- 70 Kaye M.H./ Thompson W.T. et al: The Zn-rich Corner of the Zn-Al-Fe Diagramm for Use in Continuous Galvanizing, Konferenz-Einzelbericht, Materials Science and Technology, 2005

-
- 71 Tang N.: Thermodynamics and Kinetics of Alloy Formation in Galvanized Coatings, Konferenz-Einzelbericht, Zinc-Based Coatingsystems: Production and Performance, Proceedings of the International Symposium, held at the TMS Annual Meeting, 1998
- 72 Gauthier M./ Ajersch F. et al: Phase Transformation Mechanisms of Intermetallic Particles Suspended in Hot-Dip Galvanizing and Galvannealing Baths, Konferenz-Einzelbericht, Galvatech 2001
- 73 Schubert P/ Schulz W.D.: Zur Wirkung von Zusätzen zur Zinkschmelze auf die Schichtbildung beim Feuerverzinken, Zeitschriftenbeitrag, Materials and Corrosion, 53(2002)9, S.663-672
- 74 Katzung W./ R. Ritting et al: Einfluß der Legierungselemente Al, Pb und Sn in der Zinkschmelze auf das Verzinkungsverhalten von Stählen, Zeitschriftenbeitrag, Metall, 50(1996)1, S.34-38
- 75 Thiele M./ Schulz W.D. et al: Schichtbildung beim Feuerverzinken zwischen 435°C und 620°C in konventionellen Zink-Schmelzen - eine ganzheitliche Darstellung, Zeitschriftenbeitrag, Materials and Corrosion, 57(2006)11, S. 852-867
- 76 Foct J./ Avettand-Fenoel M-N.: The Alloying Elements Tool Box Useful For Hot-Dip Galvanizing, Konferenz-Einzelbericht, Galvatech 2007
- 77 Schaumann-Peter U.: Untersuchungen zur Beeinflussung des Abriebverhaltens von Galvannealed-Überzügen durch Änderung der Zinkbadzusammensetzung, Dissertation, TU Clausthal, 2004
- 78 Bordignon L./ v.d. Eynde X. et al: Zinc Wetting on High Strength Steels, Konferenz-Einzelbericht, Galvatech 2007
- 79 Dubois M.: Mn in the Galvanised Coating, Konferenz-Einzelbericht, TMS Annual Meeting, 1998
- 80 Reumont G./ Foct J. et al: New Possibilities for the Galvanising Process: The Addition of Manganese and Titanium to the Zinc Bath, Konferenz-Einzelbericht, Intergalva 2000
- 81 Kawagushi H./ Hirose Y.: Structural Control of Galvannealed Alloy Layer by Adding Mn to the Galvanizing Bath, Konferenz-Einzelbericht, TMS Annual Meeting, 1993
- 82 Sommer J./ Warnecke W. et al: ZMg EcoProtect® - a New Type of Alloy Coating for Automotive Applications, Konferenz-Einzelbericht, 2nd International Conference for Steels in Cars and Trucks, 2008
- 83 Warnecke W./ Angeli G. et al: Leistungsspektrum moderner Zink-Magnesium-Schmelztauchüberzüge, Zeitschriftenbeitrag, Stahl und Eisen, 129(2009)6, S. 53-56
- 84 Bellhouse E.M./ McDermid J.R.: Analysis of the Fe-Zn Interface of Galvanized High Al – low Si TRIP Steels, Zeitschriftenbeitrag, Materials Science and Engineering A, 491(2008), S.39-46
- 85 Okamoto H./ Tanner L.E.: Mn-Zn-Phasendiagramm, Buchbeitrag, Binary Alloy Phase Diagramm, ISBN 0-87170-403-X, 2001
- 86 Brown P.J: The Structure of the Zeta-Phase in the Transition Metal-Zinc Alloy Systems, Zeitschriftenbeitrag, Acta Crystallographica, 15(1962), S.608-612
- 87 Su C.W./ Lee J.W. et al: The Effect of Hot-Dipped Aluminium Coatings on Fe-8Al-30Mn-0,8C Alloy, Zeitschriftenbeitrag, Surface and Coatings Technology, 202(2008), S.1847-1852
- 88 Reumont G./ Dupont G.: The Fe-Zn-Mn System at 450°C, Zeitschriftenbeitrag, Zeitschrift für Metallkunde, 86(1995)9, S.608-613
-

- 89 Wiester H.-J./ Horstmann D.: Der Angriff eisengesättigter Zinkschmelzen auf manganhaltiges Eisen, Zeitschriftenbeitrag, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 26(1955)3, S.199-204
- 90 Zhang L./ Bensinger T.R.: Hot Dip Galvannealing of Interstitial Free Steel Strengthened by Manganese, Konferenz-Einzelbericht, Galvatech 1995
- 91 Luther F./ Dimiyati A. et al: Surface Conditioning of a Cold Rolled Dual-Phase Steel by Annealing in Nitriding Atmospheres Prior to Hot-Dip Galvanizing, Zeitschriftenbeitrag, Advanced Engineering Materials, 9(2007)4, S.274-279
- 92 Martinez C.: In-situ Untersuchung der selektiven Oxidbildung in (Mn, Si)-Fe-Legierungen geglüht unter N₂-H₂-Atmosphären, Dissertation, RWTH Aachen, ISBN 3-8322-4486-7, 2005
- 93 Khnodker R./ Mertens A. et al: Effect of Annealing Atmosphere on the Galvanizing Behavior of a Dual-Phase Steel, Zeitschriftenbeitrag, Material Science and Engineering A, 463(2007), S.157-165
- 94 Staudte J.: Surface Conditioning of High Strength Steels for Improved Hot-Dip Coating Behaviour, Dissertation, RWTH Aachen, ISBN 3-8322-1354-6, 2002
- 95 Parezanović I.: Selective Oxidation and Segregation in Commercial Steels and Model Alloys, Dissertation, RWTH Aachen, http://darwin.bth.rwth-aachen.de/opus3/volltexte/2006/1386/pdf/Parezanovic_Ivana.pdf, 2006
- 96 Merguerian R.J./ McDermid J.R.: Characterizing Reactive Wetting Kinetics of High-Mn Dual-Phase Steels in Hot-Dip Galvanizing Baths, Konferenz-Einzelbericht, Materials Science and Technology 2007
- 97 DeCooman B.C.: The Surface and Subsurface Structure of Continuously Annealed Sheet Steel: Implications of Galvannealing and Galvanizing, Zeitschriftenbeitrag, Transactions of the Indian Institute of Metals, 59(2006)5, S.769-786
- 98 Mahieu J., Claessens S. et al: Galvanizing of AHSS: Influence of the Surface and Sub-Surface of Si-, Al- and P-alloyed TRIP-aided Steel after Intercritical Annealing, Konferenz-Einzelbericht, Material Science and Technology, 2004
- 99 Meurer M./ Leuschner R. et al: Verfahren zum Beschichten eines 6-30 Gew.% Mn enthaltenden warm- oder kaltgewalzten Stahlbands mit einer metallischen Schutzschicht, Patentschrift, DE 10 2006 039 307 B3, 2008
- 100 Barnoush A.: Hydrogen Embrittlement, Revisited by in situ Electrochemical Nanoindentation, Dissertation, Universität des Saarlandes, http://deposit.d-nb.de/cgi-bin/dokserv?idn=988982099&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=988982099.pdf, 2007
- 101 Wendler-Kalsch E.: Der Wasserstoff als Reaktionspartner bei Korrosionsvorgängen, Buchbeitrag, Wasserstoff und Korrosion, ISBN 3-923623-03-8, 2000
- 102 Bockris J./ McBreen J. et al: The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into α -Iron, Zeitschriftenbeitrag, Journal of the Electrochemical Society, 112(1965)10, S.1025-1031
- 103 Juilfs G.: Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedriglegierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 2000
- 104 Schomberg K./ Grabke J.: Hydrogen Permeation through Oxide and Passive Films on Iron, Zeitschriftenbeitrag, Steel Research 67(2006)12, S.565-572
- 105 Orani R.A.: Hydrogen in Metals, Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Zeitschriftenbeitrag, Acta Metallurgica, 18(1970), S.147-157

-
- 106 Nelson H. Hydrogen Embrittlement, Buchbeitrag, Treatise on Materials and Technology, Vol. 25, ISBN 0-12-341825-9 S.275-359, 1983
- 107 Wessel A./ Erdman-Jesnitzer F.: Wasserstoffversprödung kubisch-flächenzentrierter Werkstoffe, Buchbeitrag, Wasserstoff und Korrosion, ISBN 3-923623-03-8, 2000
- 108 Grabke H.-J./ Riecke E.: Absorption and Diffusion of Hydrogen in Steels, Zeitschriftenbeitrag, Materiali in Tehnologije, 34(2000)6, S.1-43
- 109 Luppó M.I./ Ovejero-García J.: The Influence of Microstructure on the Trapping and Diffusion of Hydrogen in a Low Carbon Steel, Zeitschriftenbeitrag, Corrosion Science, 32(1991), S. 1125-1136
- 110 Pundt A./ Kirchheim R.: Hydrogen in Metals: Microstructural Aspects, Zeitschriftenbeitrag, Annual Review of Material Research, 36(2006), S. 555-608
- 111 Juilfs G./ Dietzel W.: Wasserstoffdiffusion in einem höherfesten Stahl unter mechanischer Beanspruchung, Report, GKSS 98/E/64, 1998
- 112 Schwarz W./ Zitter H.: Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Eisenlegierungen, Zeitschriftenbeitrag, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 36(1965)5, S.343-349
- 113 Riecke E./ Grabke H.-J.: Einflüsse von Legierungselementen auf die Korrosion und Wasserstoffaufnahme von Eisen in Schwefelsäure - Teil1: Permeation, Diffusion und Löslichkeit von Wasserstoff in binären Eisenlegierungen, Zeitschriftenbeitrag, Werkstoffe und Korrosion, 36(1985), S.435-441
- 114 Oriani R.A.: A Mechanistic Theory of Hydrogen Embrittlement of Steel, Zeitschriftenbeitrag, Bericht der Bundesgesellschaft, 768(1972), S.848-857
- 115 Tromans D.: On Surface Energy And The Hydrogen Embrittlement of Iron and Steels, Zeitschriftenbeitrag, Acta Metallurgica et Materialia, 42(1994)6, S.2043-2049
- 116 Bastien P./ Azou P.: Effect of Hydrogen on the Deformation Fracture and Iron and Steel in Simple Tension, Konferenz-Einzelbericht, 1st World Metallurgical Congress, 1951
- 117 Tien J.K./ Thompson A.W. et al: Hydrogen Transport by Dislocations, Zeitschriftenbeitrag, Metallurgical Transactions A, 7(1976), S.821-829
- 118 Borchers Ch./ Michler Th. et al: Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Stainless Steel, Zeitschriftenbeitrag, Advanced Engineering Materials, 10(2008)2, S.11-23
- 119 Troiano A.R.: The Role of Hydrogen and other Interstitielles in the Mechanical Behavior of Metals, Zeitschriftenbeitrag, Transactions ASM, 52(1960), S.54-80
- 120 Beachem C.D.: A New Model for Hydrogen-Assisted Cracking (Hydrogen "Embrittlement"), Zeitschriftenbeitrag, Metallurgical Transactions, 3(1972), S.437-451
- 121 Barnoush A./ Vehoff H.: Electrochemical Nanoindentation: A New Approach to Probe Hydrogen/ Deformation Interaction, Zeitschriftenbeitrag, Scripta Materialia, 55(2006), S.195-198
- 122 Barnoush A./ Vehoff H.: In situ Electrochemical Nanoindentation: A Technique for Local Examination of Hydrogen Embrittlement, Zeitschriftenbeitrag, Corrosion Science, 50(2008), S.259-267
- 123 Ferreira P.J./ Robertson I.M. et al: Hydrogen Effect on the Interaction between Dislocations, Zeitschriftenbeitrag, Acta Materialia, 46(1998), S.1749-1757

- 124 Asano S./ Otsuka R.: The Lattice Hardening Due To Dissolved Hydrogen in Iron and Steel, Zeitschriftenbeitrag, Scripta Metallurgica, 10(1976), S.1015-1020
- 125 Sucre Y.R./ Iost A. et al: Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel Single Crystals: Influence of Nitrogen and Hydrogen Content, Zeitschriftenbeitrag, Metallurgical and Materials Transactions A, 31(2000)1, S.153-161
- 126 Ulmer D.G./ Altstetter C.J.: Hydrogen-Induced Strain Localization and Failure of Austenitic Stainless Steels at High Hydrogen Concentrations, Zeitschriftenbeitrag, Acta Metallica et Materialia, 39(1991)6, S.1237-1248
- 127 Kumar R./ Balasubraminiam R.: Determination of Hydrogen Diffusivity in Austenitic Stainless Steels by Subscale Microhardness Profiling, Zeitschriftenbeitrag, Journal of Alloys and Compounds, 255(1997), S.130-134
- 128 Ferreira P.J./ Robertson I.M. et al: Influence of Hydrogen on the Stacking-Fault Energy of an Austenitic Stainless Steel, Zeitschriftenbeitrag, Materials Science Forum, 207-209(1996), S.93-96
- 129 Hanninen H./ Hakkarainen T.: Fractographic Characteristics of a Hydrogen-Charged AISI 316 Type Austenitic Stainless Steel, Zeitschriftenbeitrag, Metallurgical Transactions A, 10(1979), S.1196-1199
- 130 Kim K-Y./ Choi D-Y. et al: Delayed Cracking Behavior of Multi-Stage Deep Drawn Cup of Austenitic Stainless Steel after Bright Annealing, Zeitschriftenbeitrag, Stainless Steel, 3(1999), S.199-207
- 131 Sumitono H.: Earing and Delayed Cracking of Deep-Drawn Cups of Austenitic Stainless Steel Sheets, Zeitschriftenbeitrag, Advanced Technology of Plasticity, 2(1978), S.1289-1296
- 132 Inoue A./ Hosoya Y. et al: Effect of Hydrogen on the Propagation of Cracks and the Defect Structure around Cracks in α -Iron, Zeitschriftenbeitrag, Transactions ISIJ, 20(1980), S.433-440
- 133 Luppó M.I./ Hazarabedian A. et al: Effects of Delta Ferrite on Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steel Welds, Zeitschriftenbeitrag, Corrosion Science, 41(1999), S.87-103
- 134 Overland M.: Hydrogen Induced Cracking in Super Dulex Stainless Steel, Master Thesis, Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet, 2007
- 135 Petch N.J./ Stables P.: Delayed Fracture of Metals under Static Load, Zeitschriftenbeitrag, Nature, 169(1952)5, S.842-843
- 136 Gräfen H.: Verzögerter Bruch von Bauteilen aus hochfesten Stählen mit Überzügen, Buchbeitrag, Wasserstoff und Korrosion, ISBN 3-923623-03-8 S.295-301, 2000
- 137 Lange G.: Bauteilschäden durch Wasserstoff, VDI-Bericht Nr. 1765, 2003
- 138 Paatsch W.: Wasserstoffversprödung - ein zentrales Thema der Vorbehandlung, Konferenz-Einzelbericht, 4. Fachtagung DGO-Bezirksgruppe Berlin, 1994
- 139 Frohberg R.P./ Barnett W.J. et al: Delayed Failure and Hydrogen Embrittlement in Steel, Zeitschriftenbeitrag, Transaction of the ASM, 47(1955), S.892-925
- 140 Tsuboi K./ Yatabe H. et al: Hydrogen Induced Cracking in High Strength Steel, Zeitschriftenbeitrag, Material Science and Technology, 12(1996)5, S.400-404
- 141 Kushida T.: Hydrogen Entry into Steel by Atmospheric Corrosion, Zeitschriftenbeitrag, ISIJ International, 43(2003)4, S.470-474

-
- 142 Takagi S./ Terasaki K. et al: A New Evaluation Method of Hydrogen Embrittlement Fracture for High Strength Steel by Local Approach, Zeitschriftenbeitrag, ISIJ International, 45(2005)2, S.263-271
- 143 Jansen. R.: Sicheres Verzinken von gehärtetem Stahl - Vermeidung der Wasserstoffversprödung, Firmenschrift, SurTec GmbH, 1995
- 144 Schröder-Rentrop I.: Prüfverfahren zur Bewertung des Wasserstoffgefahrenpotentials von Salzsäurebeizen und Vergleich der Wirksamkeit von Inhibitoren, Konferenz-Einzelbericht, Oberflächentage 2005
- 145 Gysen B.: Anwendung von Zink-Nickel-Legierungen als Kadmiumersatz zum Korrosionsschutz hochfester Stähle, Dissertation, Universität Dortmund, 2000
- 146 Pöpperling R./ Schwenk W. et al: Wasserstoff-induzierte Spannungsrisskorrosion von Stählen durch dynamisch-plastische Beanspruchung in Promotor-freien Elektrolytlösungen, Zeitschriftenbeitrag, Werkstoffe und Korrosion, 36(1985), S.289-400
- 147 Fritz H.: Bedeutung und Erfassung des Umformmartensits in austenitischen Bauteilen, Zeitschriftenbeitrag, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 44(1973)10, S.755-760
- 148 Huang J.H./ Altstetter C.J.: Internal Hydrogen-Induced Subcritical Crack Growth in Austenitic Stainless Steels, Zeitschriftenbeitrag, Metallurgical Transactions A, 22(1991)9, S.2605-2618
- 149 Paatsch W./ Hodoroaba V-D.: Coating Technology of High Strength Steels without Hydrogen Embrittlement, Konferenz-Einzelbericht, 1st International Conference Super-High Strength Steels, 2005
- 150 Paatsch W./ Landgrebe R. et al: ZnNi - Beschichtung hochfester Bauteile aus Stahl, Zeitschriftenbeitrag, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 39(2008)1, S.75-78
- 151 Chen C-L./ Lee P-Y. et al: The Use of Zinc and Tin Coatings and Chemical Additives for Preventing Hydrogen Embrittlement in Steel, Zeitschriftenbeitrag, Corrosion Prevention and Control, 40(1993)3, S.71-74
- 152 Hölzel M.: Struktur und Gitterdynamik wasserstoffbeladener austenitischer Edelstähle, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2003
- 153 Lange K.: Handbuch der Umformtechnik, Band 3: Blechbearbeitung, Buch, ISBN 3-540-50039-1, Springer, 1990
- 154 Swisher J.H./ Turkdogan E.T.: Solubility, Permeability and Diffusivity of Oxygen in Solid Iron, Zeitschriftenbeitrag, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239(1967)4, S.426-431
- 155 http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/index.php, interaktive Website, Version März 2009
- 156 Betriebsanleitung Hot Dip Process Simulator Typ V, Firmenschrift, Iwatani Surtec, 2007
- 157 Bischof C./ Possart W.: Adhäsion - Theoretische und experimentelle Grundlagen, Buch, Akademie-Verlag, 1983
- 158 Publikation 1: Netzung, Oberflächenenergie und Young'sche Gleichung, Firmenschrift, Tigres Dr. Gerstenberg GmbH, 2007
- 159 Betriebsanleitung Vz-Sim/ DCAT11, Firmenschrift, ThyssenKrupp Steel AG/ Dataphysics, 2002
- 160 Brezesinski G./ Mögel H.-J.: Grenzflächen und Kolloide, Buch, Spektrum Akademie-Verlag, 1993

- 161 Bordignon L. et al: Influence of Additive Elements on Galvanizing of High Strength Steels, EU-Report, ECSC Project 7210-PR/188, 2004
- 162 Nicolle R./ Porcu G.F. et al: Optimisation of Strip Conditions and Surface Conditions for Coating, EU-Report, ECSC Project 7210-PR/331, 2004
- 163 Booms U.: Messung der Dichte und Viskosität von Zinkschmelzen, Diplomarbeit, Fachhochschule Duisburg, 1989
- 164 Stahl-Eisen-Prüfblatt SEP 1931, Ausgabe 01.91
- 165 Hunger H.-J. (hrsg.): Werkstoffanalytische Verfahren, Buch, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, ISBN 3-342-00430-4, 1995
- 166 Schlüter Th.: Wasserstoffaufnahme während des Beizens und des Glühens von warmgewalztem Stahlband vor der Feuerverzinkung, Dissertation, ISBN 3-18-363405-8, Universität Dortmund, 2001
- 167 Baum W./ Eckhard S.: Über ein Verfahren zur Wasserstoffbestimmung im Gasgemisch aus der Heißextraktion, Zeitschriftenbeitrag, Zeitschrift für analytische Chemie, 211(1964), S.81-88
- 168 Oliver W.C./ Pharr G.M.: An Improved Technique for Determination Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, Zeitschriftenbeitrag, Journal of Material Research, 7(1992)6, S.1564-1583
- 169 Oliver W.C./ Pharr G.M.: Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinement to Methodology, Zeitschriftenbeitrag, Journal of Material Research, 19(2004)1, S. 3-20
- 170 Domke W.: Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, Buch, ISBN 3-590-81220-6, Cornelsen Verlag, 1986
- 171 Nix W.D./ Gao H.: Indentation Size Effects in Crystalline Materials: A Law For Strain Gradient Plasticity, Zeitschriftenbeitrag, Journal of Mechanics and Physics of Solids, 46(1998)3, S.411-425
- 172 Gao H./ Huang Y. et al: Modelling Plasticity at the Micrometer Scale, Zeitschriftenbeitrag, Naturwissenschaften, 86(1999), S.507-515
- 173 Grau P./ Leipner H.S.: Trends in the Development and Application of the Nanoindentation Method, VDI-Bericht Nr.1685, S.91-97, 2002
- 174 Gane N./ Bowden F.P.: Microdeformation of Solids, Zeitschriftenbeitrag, Journal of Applied Physics, 39(1968)3, S.1432-1435
- 175 Göken M./ Kempf. M. et al: Pop-Ins in Nanoindentations - The Initial Yield Point, Zeitschriftenbeitrag, Zeitschrift für Metallkunde, 92(2001)9, S.1061-1067
- 176 Gerberich W.W./ Nelson J.C. et al: Indentation Induced Dislocation Nucleation: The Initial Yield Point, Zeitschriftenbeitrag, Acta Metaterialia, 44(1996)9, S.3585-3598
- 177 Schatt W. (hrsg.): Werkstoffwissenschaft, Buch, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, ISBN 3-342-00675-7, 1994
- 178 Betriebsanleitung Triboindenter-AFM, Firmenschrift, Hysitron Incorporated, 2006
- 179 Kim J.Y.: Hydrogen Effects of the Mechanical Properties of TWIP Steels Eximated by ECNI, Master Thesis, Universität des Saarlandes, 2009

-
- 180 Joseph Y.: Spektroskopische Untersuchungen zur Oberflächenchemie von einkristallinen Eisenoxidfilmen, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2001
- 181 Wichell A.N.: Elements of Optical Mineralogy 1, Buch, ISBN1-406-70055-X, Read Books, 2007
- 182 Bastin G.F. / van Loo F.J.J. et al: New Compound in the Iron-Zinc System, Zeitschriftenbeitrag, Zeitschrift für Metallkunde, 65(1974)10, S.656-660
- 183 Gellings P./ deBree E. et al: Synthesis and Characterization of Homogenous Intermetallic Fe-Zn Compounds: The Delta1 Phase, Zeitschriftenbeitrag, Zeitschrift für Metallkunde, 70(1979), S.312-314
- 184 Gellings P./ deBree E. et al: Synthesis and Characterization of Homogenous Intermetallic Fe-Zn Compounds: The Zeta Phase, Zeitschriftenbeitrag, Zeitschrift für Metallkunde, 70(1979), S.315-317
- 185 Huin D./ Flauder P. et al: Numerical Simulation of Internal Oxidation of Steel during Annealing Treatments, Zeitschriftenbeitrag, Oxidation of Metals, 64(2005)1/2, S.131-167
- 186 Lee S.-K./ Park R.-B. et al: Oxidation Behavior of TRIP Steels Containing Si, Mn, B, Konferenz-Einzelbericht, Materials Science and Technology, 2008
- 187 Gong Y.F./ Kim H.S. et al: Formation of Surface and Subsurface Oxides during Ferritic, Intercritical and Austenitical Annealing of CMnSi TRIP Steel, Zeitschriftenbeitrag, ISIJ International, 48(2008)12, S.1745-1751
- 188 Vollertsen F./ Vogler S: Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur, Buch, Carl Hanser Verlag, 1989
- 189 Jost W.: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Buch, Academic Press Inc., 1960
- 190 Okamoto H.: Fe-Mn-Phasendiagramm, Buchbeitrag, Binary Alloy Phase Diagramm, ISBN 0-87170-403-X, 2001
- 191 Schumann H.: Einfluß der Stapelfehlerenergie auf den kristallographischen Umgitterungsmechanismus der γ/α -Umwandlung in hochlegierten Stählen, Zeitschriftenbeitrag, Kristall und Technik, 10(1974)9, S.1141-1152
- 192 Sun Sh./ Pugh M.: Manganese Partitioning in Dual-Phase Steel during Annealing, Zeitschriftenbeitrag, Materials Science and Engineering A, 276(2000), S.167-174
- 193 Bélisle S./ Lezon V. et al: The Solubility of Iron in Continuous Hot-Dip Galvanizing Baths, Zeitschriftenbeitrag, Journal of Phase Equilibria, 12(1991)3, S.259-265
- 194 Lommel J.M./ Chalmers B.: The Isothermal Transfer from Solid to Liquid in Metal Systems, Zeitschriftenbeitrag, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 215(1959)6, S.499-508
- 195 Rivlin V.G.: Critical Review of Constitution of the Aluminium-Iron-Manganese and Iron-Manganese-Silicon Systems, Zeitschriftenbeitrag, International Metals Reviews, 28(1983)6, S. 309-337
- 196 Patil R.S./ Lankila A. et al: A Novel Method to Minimize Dross Formation in Hot Dip Galvanizing, Konferenz-Einzelbericht, Galvatech 1992
- 197 Kurz W./ Fisher D.J.: Fundamentals of Solidification, Buch, TransTech Publications, ISBN 0-87849-522-3, 1984
- 198 Sahm P./ Ergy I./ Volkmann Th. (hrsg): Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen, Buch, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, ISBN 3-528-096979-1, 1999
-

- 199 Renaux B.: A Laboratory Investigation of the Effect of Aluminium on the Wettability of Steel Sheet During Continuous Galvanizing, Konferenz-Einzelbericht, Intergalva 1988
- 200 Su X./ Tang N.-Y. et al Thermodynamic Evaluation of the Fe-Zn System, Zeitschriftenbeitrag, Journal of Alloys and Compounds, 325(2001), S.129-136
- 201 Schmid P./ Uran K. et al: X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy of Galvannealed Coatings on Steel, Zeitschriftenbeitrag, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 393(2009), S.1863-1870
- 202 Syahbuddin, Munroe P.R. et al: Effect of 0,1 and 0,2 wt.% Aluminium Addition to Zinc on the Interdiffusion between Zinc and Iron at 400°C, Zeitschriftenbeitrag, Materials Science and Engineering A, 251(1998) S.87-93
- 203 Barthlott W./ Neinhuis C.: Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces, Zeitschriftenbeitrag, Planta, 202(1997), S.1-8
- 204 Fengcang M./ Weijun F. et al: Effect of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Fe-Mn-C TWIP Steel for Automotive Applications, Konferenz-Einzelbericht, 3rd Baosteel Biennial Academic Conference, 2008
- 205 Akdeniz M.V./ Mekhrabov A.O. et al: The Role of Si Addition on the Interfacial Interaction in Fe-Al Diffusion Layer, Zeitschriftenbeitrag, Scripta Metallurgica et Materialia, 31(1994)12, S.1723-1728
- 206 Akdeniz M.V./ Mekhrabov A.O.: The Effect of Substitutional Impurities on the Evolution of Fe-Al Diffusion Layer, Zeitschriftenbeitrag, Acta Metallurgica, 46(1998)4, S.1185-1192
- 207 Gao N./ Liu Y.H. et al: Characterization of Coatings on Hot-Dip Galvanized CMnSi TRIP Steel, Konferenz-Einzelbericht, 47th Annual Conference of Metallurgists of CIM, 2008
- 208 Hornbogen E./ Warlimont H.: Metalle, Buch, ISBN-10 3-540-34010-6, Springer Verlag, 2006
- 209 Lee Y.-K./ Choi Ch.-S.: Driving Force for $\gamma \rightarrow \epsilon$ Martensitic Transformation and Stacking Fault Energy of γ in FeMn-Binary System, Zeitschriftenbeitrag, Metallurgical and Materials Transactions A, 31(2000)2, S.355-360
- 210 Takaki S./ Nakatsu H. et al: Effects of Austenite Grain Size on ϵ -Martensitic Transformation in Fe-15mass%Mn Alloy, Zeitschriftenbeitrag, Materials Transactions, JIM 34(1993)6, S.589-495
- 211 Ishida K./ Nishizawa T.: Effect of Alloying Elements on Stability of Epsilon Iron, Zeitschriftenbeitrag, Transactions JIM, 15(1974), S.225-213
- 212 Blackburn L.D./ Kaufman L. et al: Phase Transformations in Iron-Ruthenium Alloys under High Pressure, Zeitschriftenbeitrag, Acta Metallurgica, 13(1965)5, S.533-545
- 213 Breedis J.F./ Kaufman L.: Formation of HCP and BCC Phases in Austenitic Iron Alloys, Zeitschriftenbeitrag, Metallurgical Transactions, 2(1971)9, S.2359-2371
- 214 Tobe Y./ Tyson W.R.: Effect of Hydrogen on Yield of Iron, Zeitschriftenbeitrag, Scripta Metallurgica, 11(1977)10, S.849-852
- 215 Felefi Y./ Dahl W. et al: New Model Explaining the Softening-to-Hardening Transition Due to Hydrogen in Iron and Steel, Zeitschriftenbeitrag, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 53(1982)5, S.195-197
- 216 Felfeli J.: Wasserstoffinduzierte Änderung des Fließ- und Bruchverhaltens von Eisen und Stahl, Dissertation RWTH Aachen, 1986

-
- 217 Gourmelon A.: Influence de l'hydrogène sur la déformation plastique et la rupture du fer, Zeitschriftenbeitrag, Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie, 72(1975)6, S.475-489
- 218 Cornet M./ Talbat-Besnard S.: Influence du carbon en solution solide sur le rôle de l'hydrogène dans la déformation et la rupture du fer pur monocristallin, Zeitschriftenbeitrag, Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Série B, 291(1980), S.73-76
- 219 Tomota Y./ Shibuki S.: Intergranular Fracture in Fe-Mn Austenitic Alloys at 77K, Zeitschriftenbeitrag, ISIJ International, 30(1990)8, S. 663-665
- 220 Riecke E.: Wasserstoff in Eisen und Stahl, Zeitschriftenbeitrag, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 49(1978)11, S.509-520
- 221 Hofmann W./ Rauls W.: Die Änderung der Verformungsfähigkeit von Stahl bei äußerer Einwirkung von Druckwasserstoff in der Nähe der Raumtemperatur, Zeitschriftenbeitrag, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 34(1963)12, S.925-934
- 222 Srikrishnan V./ Ficalora P.J.: Selective Adsorption and Hydrogen Embrittlement, Zeitschriftenbeitrag, Metallurgical Transactions A, 7(1976)11, S.1669-1675
- 223 Hamada A.S./ Karjalainen L.P. et al: Fatigue Behavior of High-Mn TWIP Steels, Zeitschriftenbeitrag, Materials Science and Engineering A, 517(2009), S.68-77
- 224 Michler Th./ Naumann J.: Coating to Reduce Hydrogen Environment Embrittlement of 304 Austenitic Stainless Steel, Zeitschriftenbeitrag, Surface and Coatings Technology, 203(2009), S.1819-1828
- 225 Reumont G./ Vogt J.B. et al: The Effects of an Fe-Zn Intermetallic-Containing Coating on the Stress Corrosion Cracking Behavior of a Hot-Dip Galvanized Steel, Zeitschriftenbeitrag, Surface and Coatings Technology, 139(2001), S.265-271
- 226 Kaesche H.: Zum Elektrodenverhalten des Zinks und des Eisens in Calciumhydroxidlösung und in Mörtel, Zeitschriftenbeitrag, Werkstoffe und Korrosion, 20(1969)2, S.119-124
- 227 Heiligenstaedt P./ Bohnenkamp K.: Untersuchungen zum wasserstoffinduzierten Spröbruch verzinkter Spannstähle im Beton, Zeitschriftenbeitrag, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 47(1976)2, S.107-112
- 228 Murray J.L.: Al-Zn-Phasendiagramm, Buchbeitrag, Binary Alloy Phase Diagramm, ISBN 0-87170-403-X, 2001
- 229 Kattner U.R./ Burton P.B.: Fe-Al-Phasendiagramm, Buchbeitrag, Binary Alloy Phase Diagramm, ISBN 0-87170-403-X, 2001
- 230 McAllister A.J./ Murray J.L.: Mn-Al-Phasendiagramm, Buchbeitrag, Binary Alloy Phase Diagramm, ISBN 0-87170-403-X, 2001
- 231 Clark J.B./ Zabdyr L. et al: Zn-Mg-Phasendiagramm, Buchbeitrag, Binary Alloy Phase Diagramm, ISBN 0-87170-403-X, 2001
- 232 Olesinski R.W./ Abbaschian G.J.: Zn-Si-Phasendiagramm, Buchbeitrag, Binary Alloy Phase Diagramm, ISBN 0-87170-403-X, 2001
- 233 Perrot P./ Tissier J.C. et al: Stable and Metastable Equilibria in the FeZnAl System at 450°C, Zeitschriftenbeitrag, Zeitschrift für Metallkunde, 83(1992)11, S.786-790
- 234 Reumont G./ Dupont G. et al: Influence d'addition de manganèse dans le bain de galvanisation sur la morphologie, la cinétique et la thermodynamique des revêtements, Zeitschriftenbeitrag, La Revue de Métallurgie, 12(1993), S.1681-1690
-

- 235 Su X./ Tang N.-Y. et al: 450°C isothermal Section of the Fe-Zn-Si Ternary Phase Diagramm, Zeitschriftenbeitrag, Canadian Metallurgical Quarterly, 40(2001)3, S.377-384
- 236 Praynor G.V./ Rivlin V.G.: Fe-Al-Si-Phasendiagramm, Buchbeitrag, Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys, No.4, The Institute of Metals, 1988
- 237 Huang H./ Shaw W.-J.: The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel, Zeitschriftenbeitrag, Corrosion Prevention and Control, 51(1993)1, S.71-74
- 238 Nagao A./ Kuramoto S. et al: Hydrogen Embrittlement Interactions in Cold-Worked Steel, Zeitschriftenbeitrag, Scripta Materialia, 45(2001)10, S.1227-1232
- 239 Katrakova D./ Mücklich F.: Specimen Preparation for Electron Backscatter Diffraction – Part I: Metals, Zeitschriftenbeitrag, Practical Metallography, 38(2001)10, S.644-662
- 240 Li X.S./ Baek S.-I. et al: Oxide Formation of Transformation-Induced Plasticity-Aided Steel during Dew-Point Control, Zeitschriftenbeitrag, Scripta Materialia, 57(2007), S.113-116
- 241 Drillet P./ Bouleau D: Procédé de revêtement au trempé à chaud dans un bain de zinc des bandes en acier fer-carbone-manganèse, Patentschrift, EP 1 805 341 B1, 2008
- 242 Kim S.-K./ Chin K.-G.: Development of High Manganese TWIP Steel with 980MPa Tensile Strength, Konferenz-Einzelbericht, International Conference on New Developments in Advanced High-Strength Sheet Steels, 2008
- 243 Kim Y./ Kang N. et al: Effects of Al-Addition on the Martensite Transformation of TWIP-Steel, Konferenz-Einzelbericht, International Conference on New Developments in Advanced High-Strength Sheet Steels, 2008
- 244 Gao N./ Liu Y.H. et al: On the Galvanizability of Si-Bearing TRIP Steels, Konferenz-Einzelbericht, Materials Science and Technology, 2008
- 245 Vehoff H.: Hydrogen Related Material Problems, in Hydrogen in Metals III, Topics in Applied Physics, Buchbeitrag, Springer, 1997
- 246 Sippola P./ Smith D.: Use of High Zinc Bath Strip Temperature to Solve Coating Problems, The Asia-Pacific Galvanizing Conference, 2009
- 247 Kaufman L/ Cohen M: The Martensitic Transformation in the Iron-Nickel System, Transactions AIME, 206(1956), S. 1393 - 1401
- 248 Stepakoff G.L./ Kaufman L.: Thermodynamic Properties of H.C.P. Iron-Ruthenium Alloys, Acta Metallurgica, 16(1968), S. 13 - 22

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Marc Blumenau
Geboren: 30.09.1980 in Völklingen

Schulbildung:

1987-1991 Grundschule/ Differten
1991-2000 Max-Planck-Gymnasium/ Saarlouis
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

07.2000-04.2001 Panzergrenadierbataillon 342/ Koblenz

Hochschulausbildung:

10.2001-10.2006 Studium der Werkstoffwissenschaften an der Universität des Saarlandes/ Saarbrücken
Vertiefung: Werkstoffkunde und –technologie der Metalle
Diplomarbeit: „Potentialbewertung zum Einsatz von höchstfestem TWIP-Stahl in Tailored Welded Blanks für Strukturbauteile anhand umformtechnischer Kriterien“
Abschluss: Diplomingenieur
Dissertation: „Schmelztauchveredelung von hochmanganlegiertem TWIP-Stahl unter Berücksichtigung der wasserstoffinduzierten Rissbildung nach Umformen“ (unter Betreuung von Prof. H. Vehoff, Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften und Methodik, Universität des Saarlandes)

Praktika und studienbegleitende Tätigkeiten:

07.1996 Praktikant bei Saarstahl AG, Technische Laboratorien/ Völklingen
07.2001-09.2001 Praktikant bei Saarstahl AG, Lehrwerkstatt/ Völklingen
03.2003-08.2005 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe/ Saarbrücken
09.2005-02.2006 Praktikant bei DaimlerChrysler AG, Abteilung Produktions- und Werkstofftechnik – Metalle/ Ulm
03.2006-09.2006 Diplomand bei DaimlerChrysler AG, Abteilung Produktions- und Werkstofftechnik – Metalle/ Ulm

Berufserfahrung:

12.2006-11.2009 Doktorand bei Dortmunder OberflächenCentrum GmbH, Abteilung Metallische und Anorganische Überzüge/ Dortmund
02.2010- laufend Engineer bei ThyssenKrupp Steel Europe AG, Feuerbeschichtungsanlage 3/ Finnentrop