

# Phosphatierung von Al-Si-beschichtetem Stahl zur Optimierung der Wärmeaufnahme im Warmumformprozess



Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Robin Dohr**

2026

# Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die Reinigung und Phosphatierung von Al-Si-beschichtetem Stahl im Zusammenhang mit der Warmumformung untersucht. Ziel war es, durch Reinigung und Phosphatierung den im Ausgangszustand niedrigen Emissionsgrad des Überzugs zu erhöhen, um die Wärmeaufnahme im Ofenprozess zu verbessern.

Die alkalische Reinigung führte zu einer Erhöhung der oberflächennahen Siliziumkonzentration, wodurch die Reflexion im infraroten Spektralbereich abnahm und der Emissionsgrad signifikant anstieg. Die nachfolgende Phosphatierung bildete eine kristalline Hopeitschicht, welche die Reflexion weiter reduzierte. Nach Optimierung der Phosphatierungsparameter stieg der Emissionsgrad  $\varepsilon_{920}$  von 0,36 (Referenz) auf bis zu 0,71 (120 s Phosphatierungszeit). Die in einem Muffelofen *in situ* erfassten Aufheizkurven zeigten eine Halbierung der Aufheizzeit bis 900 °C ( $t_{900}$ ) von etwa 200 s bei der unbehandelten Referenz auf ca. 100 s bei der phosphatierten Variante (120 s Phosphatierungszeit). Diese Beschleunigung korrelierte direkt mit dem erhöhten Emissionsgrad. Der Effekt der Emissionsgraderhöhung beruht einerseits auf einer oberflächennahen Siliziumanreicherung in der Aluminium-Matrix des Überzugs, die infolge der alkalischen Reinigung sowie des fluoridhaltigen, leicht sauren Phosphatierbades entsteht. Andererseits führt die Ausbildung der kristallinen Hopeitschicht zu einer Abdeckung der stark reflektierenden Aluminiumoberfläche und damit zu zusätzlicher Absorption durch Mehrfachreflexionen innerhalb der Schicht und durch Gittervibrationen der Phosphat- und Kristallwasser-Einheiten. Darüber hinaus entstehen während der Phosphatierung metallische Nanopartikel (Zn, Ni, Cu) an der Überzugsoberfläche, die zusätzliche, breitbandige Absorptionsbeiträge liefern und den Emissionsgrad weiter erhöhen.

Während der Wärmebehandlung reagiert die Phosphatschicht über ein amorphes, kristallwasserhaltiges Zwischenprodukt zu kristallinem  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , das sich bei längeren Haltezeiten weiter zu  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (Gahnit) und  $\text{AlPO}_4$  (Tridymit-Struktur) umsetzt. Nach der Wärmebehandlung wird ein signifikanter Phosphorverlust von etwa 60 % beobachtet, der auf die Bildung flüchtiger Phosphoroxide hindeutet. Nach der Wärmebehandlung zeigen alle Varianten ein martensitisches Stahlgefüge mit typischem Überzugaufbau, bestehend aus  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  als Hauptphase. Unterschiede im Überzugaufbau bestehen hauptsächlich in der Dicke der Interdiffusionszone, die mit steigender Aufheizgeschwindigkeit, bedingt durch verstärkte Diffusion, zunimmt. Die Phosphatierung beeinflusst die Lackhaftung und das Korrosionsverhalten nicht signifikant, erhöht jedoch den elektrischen Widerstand bei der Widerstandspunktschweißung, weshalb für die Weiterverarbeitung kurze Phosphatierungszeiten bevorzugt werden sollten.

Insgesamt zeigt die Arbeit, dass die Phosphatierung von Al-Si-beschichtetem Stahl den Emissionsgrad signifikant erhöhen und dadurch einen effizienteren Warmumformprozess ermöglichen kann. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Weiterverarbeitungseigenschaften weisen darauf hin, dass die Phosphatierung die nachgeschalteten Prozessschritte nicht maßgeblich beeinträchtigt.

# Abstract

This study presents the first systematic investigation of cleaning and phosphating of aluminium-silicon (Al-Si)-coated steel in the context of hot stamping. The objective was to increase the coating's emissivity and thereby improve heat absorption during furnace heating.

Alkaline cleaning led to an increase in the silicon concentration near the surface, which reduced reflectance in the infrared spectral range and significantly increased the emissivity. Subsequent phosphating produced a crystalline hopeite layer, which further reduced reflectance. Under optimized parameters of the phosphating bath, the emissivity ( $\epsilon_{920}$ ) increased from 0.36 (reference) to 0.71. The heating curves measured *in situ* in a muffle furnace revealed that the time to reach 900 °C ( $t_{900}$ ) decreased from about 200 s to approximately 100 s, effectively doubling the heating rate. This acceleration directly correlated with the higher emissivity. The effect of the increase in emissivity is based on the one hand on a near-surface silicon enrichment in the aluminum matrix of the coating, which is caused by the alkaline cleaning and the fluoride-containing, slightly acidic phosphating bath. On the other hand, the formation of the crystalline Hopeit layer covers the highly reflective aluminum surface, resulting in additional absorption due to multiple reflections within the layer and lattice vibrations of the phosphate and crystal water molecules. In addition, metallic nanoparticles (Zn, Ni, Cu) are formed on the coating surface during phosphating, which provide additional broadband absorption contributions that further increase the emissivity.

During heat treatment, the phosphate layer transformed from crystalline hopeite to an amorphous, hydrated intermediate phase and then to anhydrous  $Zn_3(PO_4)_2$ , which subsequently reacted with the Al-Si coating to form  $ZnAl_2O_4$  (gahnite) and  $AlPO_4$  (tridymite-structure). A phosphorus loss of about 60 % after heat treatment was observed, indicating the release of volatile phosphorus oxides.

After heat treatment, all samples exhibited a martensitic steel microstructure with a typical  $Fe_2Al_5$ -based coating. The interdiffusion zone thickness increased with higher heating rates due to enhanced diffusion. Phosphating did not significantly affect paint adhesion or corrosion resistance, but it increased electrical resistance in resistance spot welding, making short phosphating times preferable for downstream processing.

Overall, this work demonstrates that phosphate conversion of Al-Si-coated steel substantially enhances surface emissivity and heating efficiency during hot stamping. Within the scope of the investigations conducted, no significant adverse effects on downstream processing properties were observed.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung .....	1
1.1	Warmumformung .....	1
1.2	Wärmeübertragung .....	3
1.3	Emissionsgrad.....	5
1.3.1	Drude-Modell.....	5
1.3.2	Berechnung der Reflexion anhand des komplexen Brechungsindex .....	6
1.4	Phosphatierung .....	7
1.4.1	Mechanismus der Phosphatschichtbildung.....	8
1.4.2	Aktivierung .....	9
1.4.3	Phosphatierung von Aluminiumlegierungen .....	10
1.4.4	Kristallchemische Eigenschaften der Phosphatschicht .....	11
1.5	Zielsetzung.....	13
2	Methodik .....	14
2.1	Probenpräparation und Versuchsdurchführung .....	14
2.1.1	Probenmaterial und Chemikalien.....	14
2.1.2	Phosphatierung.....	15
2.2	Instrumentelle Analytik .....	17
2.2.1	Thermogravimetrie und dynamische Differenzkalorimetrie (TG/DSC) .....	17
2.2.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	18
2.2.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	20
2.2.4	Röntgenpulverdiffraktometrie (PXR) .....	21
2.2.5	Lichtmikroskopie .....	22
2.2.6	Nasschemische Analyse .....	23
2.2.7	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	24
2.2.8	Glimmentladungsspektrometrie (GD-OES).....	25
2.2.9	Stahlanalyse mittels Funkenemissionsspektrometrie.....	26
2.3	Anwendungstechnische Charakterisierung.....	27
2.3.1	Ermittlung der Gesamtreflexion und des Emissionskoeffizienten (FT-IR) .....	27
2.3.2	Presshärten und Messung der Aufheizgeschwindigkeit.....	30
2.3.3	Messung des elektrischen Widerstands .....	30
2.3.4	Korrosionsprüfung und Lackhaftung.....	31
2.4	Modellierung und Simulation .....	32
2.4.1	Berechnung des Reflexionsgrads.....	32

2.4.2	Mie-Theorie zur Modellierung metallischer Nanopartikel .....	34
2.4.3	Berechnung der Thermokurven .....	34
2.5	Datenspeicherung .....	35
3	Ergebnisse und Diskussion .....	36
3.1	Charakterisierung der Referenz und der Beschichtungen.....	36
3.1.1	Aufbau des Al-Si-Feinblechs im Ausgangszustand .....	36
3.1.2	Einfluss der Reinigung auf die Oberflächenchemie .....	39
3.1.3	Phosphatierung des Al-Si-Überzugs.....	43
3.1.4	Emissionsgrad des Al-Si-Überzugs .....	61
3.1.5	Emissionsgrad der Varianten .....	64
3.2	Aufheizverhalten und Wärmeaufnahme.....	72
3.2.1	Aufheizverhalten des Al-Si-Überzugs .....	72
3.2.2	Einfluss des Emissionsgrades auf die Aufheizgeschwindigkeit.....	76
3.2.3	Emissionsgrad und Mechanismus der Aufheizgeschwindigkeit .....	80
3.3	Charakterisierung der Oberflächen nach Wärmebehandlung .....	82
3.3.1	Überzugaufbau nach Wärmebehandlung .....	82
3.3.2	Phasenumwandlungen der Phosphatschicht während der Erwärmung .....	90
3.3.3	Weiterverarbeitungseignung.....	97
4	Zusammenfassung.....	102
5	Literaturverzeichnis .....	105
6	Anhang.....	113

# Abkürzungsverzeichnis

Al-Fe-Si	Aluminium-Eisen-Silizium
Al-Si	Aluminium-Silizium
AS	Aluminium-Silizium-Überzug (Produktbezeichnung)
BBA	Bandbeschichtungsanlage
BSE	Rückstreuelektronen
DC	Gleichstrom
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
EBA	Elektrolytische Beschichtungsanlage
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GD-OES	Glimmentladungs-Emissionsspektrometrie
GIXRD	Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IMFP	Inelastic Mean Free Path
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation für Normung
kfz	Kubisch-flächenzentriert
KTL	Kathodische Tauchlackierung
MBW <sup>®</sup>	Markenname für Mangan-Bor-legierten Stahl („MBW <sup>®</sup> 1500“)
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (Detektormaterial)
mRFA	Mobile Röntgenfluoreszenzanalyse
NIR	Nahes Infrarot
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SDD	Silizium-Drift-Detektor
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMM	Transfer-Matrix-Methode
trz	Tetragonal-raumzentriert
UV	Ultraviolett
VDA	Verband der Automobilindustrie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

XRD      Röntgendiffraktometrie

# Symbolverzeichnis

$A$	Fläche
$\alpha$	Absorptionsgrad
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$c_p$	spezifische Wärmekapazität
$d$	Netzebenenabstand
$e$	Elementarladung
$\varepsilon$	Emissionsgrad
$\varepsilon_{920}$	Spektral gewichteter Emissionskoeffizient unter der Ofentemperatur von 920 °C
$\varepsilon_r$	Relative dielektrische Funktion
$\varepsilon_0$	Dielektrische Permittivität des Vakuums
$\varepsilon_\infty$	hochfrequenter Grenzwert der relativen Dielektrizitätskonstante
$E_b$	Bindungsenergie des Photoelektrons
$E_{kin}$	Kinetische Energie des Photoelektrons
$h$	Planck-Konstante
$i_\lambda(T)$	spektrale Strahlungsvermögen eines schwarzen Körpers
$k$	Extinktionskoeffizient (Imaginärteil des Brechungsindex)
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$\lambda$	Wellenlänge
$\hat{m}$	Effektive Masse der Ladungsträger
$\bar{M}$	Mittlere molare Masse
$\mu$	Mobilität der Ladungsträger
$n$	Brechungsindex (Realteil)
$\tilde{n}^2$	Komplexer Brechungsindex
$n_B$	Beugungsordnung
$n_e$	Ladungsträgerdichte
$N_h$	Konzentration der Ladungsträger
$\phi_A$	Austrittsarbeit des Analysators (XPS)
$\dot{Q}_{Str}$	Wärmestrom Strahlung
$\dot{q}_{rad}$	Wärmestromdichte durch Strahlung
$R$	Reflexionsgrad
$R_e$	Eindringtiefe der Elektronen (Kanaya-Okayama-Gleichung)
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_{SB}$	Stefan-Boltzmann-Konstante
$T$	Temperatur

$t$	Zeit
$\tau$	Relaxationszeit
$T_{Ofen}$	Ofentemperatur
$T_{Blech}$	Blechtemperatur
$t_{900}$	Zeit bis zum Erreichen von 900 °C
$\theta$	Braggwinkel
$\omega$	Frequenz
$\omega_p$	Plasmafrequenz
$Z$	Ordnungszahl

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Warmumformung hat sich in den letzten zwei Jahrzehnten als Schlüsseltechnologie zur Herstellung sicherheitsrelevanter Karosserieteile aus Stahl im Automobilbau etabliert. Durch die Kombination von Umformung und Härten in einem Prozessschritt lassen sich Bauteile mit extrem hohen Festigkeiten bei gleichzeitig reduzierter Dicke herstellen, wodurch Gewicht und Energieverbrauch des Fahrzeugs verringert werden. Ausgangspunkt des Verfahrens ist ein Vergütungsstahl, der vor der Warmumformung im ferritisch-perlitischen Ausgangszustand vorliegt und während der Warmumformung auf Temperaturen oberhalb der Austenitisierungsschwelle erwärmt wird. Anschließend erfolgen Umformung und Abschrecken im Werkzeug, wobei durch den diffusionslosen Austenit-Martensit-Übergang je nach Legierungskonzept Festigkeiten von bis zu 2000 MPa erzielt werden können.<sup>[1-3]</sup>

Um den Stahl während der Warmumformung vor Oxidation zu schützen und die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern, wird das Vormaterial üblicherweise mit einer Aluminium-Silizium-Legierung (Al-Si) schmelztauchveredelt. Aufgrund des niedrigen Emissionsgrads von Aluminium im Bereich der Temperaturstrahlung des Ofens ist die Wärmeaufnahme während des Aufheizens allerdings begrenzt. Da die Wärmeübertragung in den Industrieöfen der Warmumformung überwiegend strahlungsbasiert erfolgt, bestimmt der Emissionsgrad der Oberfläche maßgeblich die Aufheizgeschwindigkeit des Blechs. Ein niedriger Emissionskoeffizient erfordert daher längere Haltezeiten im Ofen, was die Prozesszeit und den Energiebedarf erhöht und damit die Produktivität begrenzt.<sup>[4,5]</sup>

Ein Ansatz zur gezielten Modifikation von Oberflächeneigenschaften ist die Phosphatierung. Die Phosphatierung ist ein etabliertes Verfahren der chemischen Oberflächenbehandlung und wird seit Beginn des 20. Jahrhunderts insbesondere zur Verbesserung des Korrosionsschutzes und der Lackhaftung eingesetzt. Dabei bildet sich auf der Metalloberfläche eine Phosphatschicht aus kristallinem Hopeit.<sup>[6]</sup>

Während die Phosphatierung für Stahl und verzinkten Stahl technologisch ausgereift ist, findet sie bislang für nicht wärmebehandelte Al-Si-Überzüge keine Anwendung. Frühere Untersuchungen zeigten zwar grundsätzlich, dass die Bildung von Phosphatschichten auch auf Al-Si-Überzügen möglich ist, wiesen jedoch keine Anwendungsbereiche auf. Vermutlich ist die Studienlage aus diesem Grund dünn.<sup>[7]</sup>

## 1.1 Warmumformung

Die Warmumformung, auch als Presshärten (engl.: hot stamping) bezeichnet, ist ein thermomechanisches Fertigungsverfahren, bei dem Umformung und Härten in einem integrierten Prozessschritt erfolgen können. Sie dient der Herstellung sicherheitsrelevanter Strukturbauteile der Automobilkarosserie wie A-, B- und C-Säulen, Stoßfängern oder Türverstärkungen und ermöglicht die Kombination aus hoher Festigkeit, komplexer Geometrie und geringem Bauteilgewicht.<sup>[1,8]</sup>

Ausgangspunkt der Herstellung sind borlegierte Vergütungsstähle wie 22MnB5 und 34MnB5, deren Gefüge im Ausgangszustand ferritisch-perlitisch vorliegt. Während des Prozesses werden die Platinen in Durchlauföfenanlagen auf Temperaturen oberhalb der Austenitisierungsschwelle (ca. 880–930 °C) erwärmt, sodass sich ein vollständig austenitisches Gefüge bildet. Die Aufheizzeit hängt dabei von Werkstoff, Blechdicke und Oberflächenbeschichtung ab. Anschließend erfolgt die Umformung des Blechs bei hohen Temperaturen im Werkzeug, gefolgt von einer raschen Abkühlung, wodurch eine vollständige martensitische Härtung erreicht wird.<sup>[1,4]</sup>

Unter Gleichgewichtsbedingungen zerfällt der Austenit am eutektischen Punkt (0,8 % C) in Ferrit und Perlit. Perlit bezeichnet dabei ein feinverteiltes Gemenge aus Ferrit und Zementit ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Durch schnelles Abkühlen des Austenits wird dieser jedoch nicht in das Gleichgewichtsgefüge überführt, sondern in ein metastabiles Gefüge, den Martensit, umgewandelt. Der Austenit kristallisiert bei rascher Abkühlung schlagartig bis auf geringe Restaustenitanteile in ein tetragonal-raumzentriertes Gitter um, ohne dass Diffusionsvorgänge stattfinden können. Dieses tetragonal-raumzentrierte Kristallgitter stellt eine durch gelöste Legierungselemente stark tetragonal verzerrte Form des kubisch-raumzentrierten Gitters des Ferrits dar.<sup>[9,10]</sup>

Die Umwandlung von Austenit in Martensit erfolgt durch koordinierte Atombewegungen infolge von Scher- und Zugkräften und ist mit einer Volumenzunahme von etwa 3 % verbunden. Die dabei entstehenden Verzerrungen im Kristallvolumen werden durch die Bildung von Versetzungen und Zwillingen abgebaut. Die hohe Dichte an Versetzungen und Verzwilligungen führt zu einer deutlichen Erhöhung der Härte und Zugfestigkeit des Stahls. Kristallografisch lässt sich die Umwandlung vom kubisch-flächenzentrierten (kfz) zum tetragonal-raumzentrierten (trz) Gitter anhand des Bain-Modells beschreiben.<sup>[11]</sup> Dabei werden zwei Elementarzellen des kfz-Austenits in einem neuen Koordinatensystem so umgeordnet, dass eine pseudo-tetragonale Zelle entsteht. Das Gitter des Martensits entspricht dann dieser Zelle, wobei die Zelle durch die Abkühlung in c-Richtung um etwa 20 % gestaucht und in a-Richtung um rund 12 % gedehnt wird.<sup>[9,12]</sup>

Die beim Presshärten erzielten Kühlraten von über 27 K/s führen somit zu einem martensitischen Gefüge, wodurch Zugfestigkeiten von bis zu 2000 MPa erreicht werden. Die Wärmeabfuhr erfolgt über ein im Werkzeug integriertes Kühlsystem, das die notwendigen Abkühlraten sicherstellt und gleichzeitig die Formgenauigkeit gewährleistet. Je nach Prozessführung werden direkte, indirekte oder hybride Verfahren eingesetzt.<sup>[9,12]</sup>

Beim direkten Verfahren wird das Blech unmittelbar nach der Austenitisierung im heißen Zustand umgeformt und anschließend im Werkzeug abgeschreckt. Das indirekte Verfahren hingegen sieht eine Vorumformung im kalten Zustand vor, gefolgt von der Wärmebehandlung und dem Härten in einem zweiten Schritt. Hybride Prozessrouten kombinieren beide Ansätze, um komplexe Geometrien bei gleichzeitig kontrollierter Eigenspannungsverteilung zu realisieren.<sup>[4]</sup>

Für die technische Wärmebehandlung durch direktes Presshärten wird der Stahl in der Regel mittels einer Al-Si-Legierung schmelztauchveredelt. Diese Beschichtungsvariante hat sich

trotz ihres relativ niedrigen eutektischen Schmelzpunktes von ca. 575 °C auch bei Prozesstemperaturen bis zu 950 °C etabliert. Die Funktionsweise der Beschichtung beruht auf der Diffusion von Eisen aus dem Stahlsubstrat in die Al-Si-Beschichtung während der Erwärmungsphase des Presshärtevorgangs. Durch das Legieren von Eisen mit der Al-Si-Beschichtung werden verschiedene Al-Fe-Si-Phasen gebildet, wodurch der Schmelzpunkt des Überzugs steigt. Eine typische Al-Si-Schicht, die vor der Wärmebehandlung ca. 20–25 µm dick ist, wächst durch die Legierungsbildung auf ca. 35–40 µm an.<sup>[8,13]</sup>

Im Ausgangszustand ist der Al-Si-Überzug zunächst zweischichtig, mit einem äußeren Al-Si-Eutektikum und Al-Fe-Si-Mischphasen und einer darunterliegenden intermetallischen Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>-Grenzschicht. Diese Schicht entwickelt sich durch Diffusion zu einem mehrlagigen Aufbau, der hauptsächlich aus Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> und FeAl<sub>2</sub> besteht, wobei der Anteil an Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> überwiegt. Hinzu kommen inselartig gebildete Al-Fe-Si-Phasen sowie eine Al- und Si-angereicherte α-Fe-Interdiffusionszone zwischen Überzug und Werkstoff.<sup>[14–17]</sup>

## 1.2 Wärmeübertragung

In der Warmumformung erfolgt das Erwärmen der Platinen üblicherweise in kontinuierlich betriebenen Rollenherdöfen. Diese Öfen bestehen aus mehreren Heizzonen, die entlang der Transportrichtung des Blechs angeordnet sind. Die Platinen werden auf keramischen Transportrollen durch den Ofen geführt, wobei die Temperatur vom Einlaufbereich bis zur Austenitisierungszone kontinuierlich ansteigt.<sup>[4]</sup>

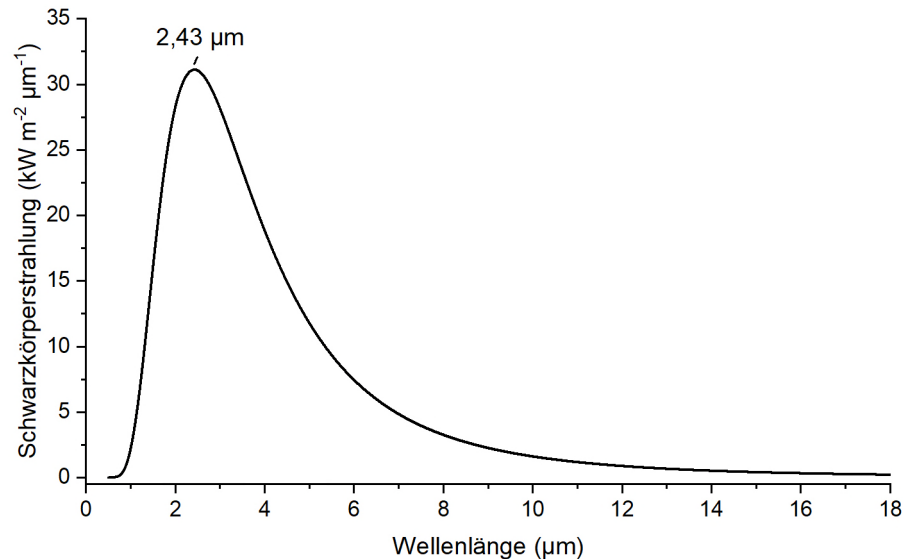
Der Wärmetransport im Ofen erfolgt durch Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung, wobei die Wärmestrahlung bei den gegebenen Ofentemperaturen den mit Abstand wichtigsten Anteil darstellt. Die Wärmeleitung spielt im Wesentlichen innerhalb des Werkstücks eine Rolle. Die Konvektion entsteht durch Bewegung der heißen Ofenatmosphäre entlang der Platinenoberfläche. Da die Strömung in Rollenherdöfen meist laminar und die Atmosphäre stationär ist, trägt die Konvektion nur zu etwa 10 % zur Gesamtwärmeübertragung bei.

Den dominierenden Beitrag liefert somit die Wärmestrahlung, deren Wärmestrom  $\dot{Q}_{Str}$  vereinfacht wie folgt berechnet wird:

$$\dot{Q}_{Str} = A \varepsilon \sigma_{SB} (T_{Ofen}^4 - T_{Blech}^4).$$

Dabei ist  $A$  die bestrahlte Fläche,  $\varepsilon$  der Emissionsgrad,  $\sigma_{SB}$  die Stefan-Boltzmann-Konstante,  $T_{Blech}$  die absolute Temperatur der Platine und  $T_{Ofen}$  die absolute Temperatur des Ofens.<sup>[18]</sup> Dabei wird vereinfacht angenommen, dass der Formfaktor zwischen Ofen und Blech näherungsweise Eins beträgt und der Ofen als schwarzer Strahler wirkt.

Der Strahlungsofen verhält sich im infraroten Spektralbereich nahezu wie ein diffus-grauer Strahler mit hohem Emissionsgrad. Für die Berechnung des Wärmestroms in dieser Arbeit wird diese Näherung weiter vereinfacht, indem der Ofen als schwarzer Strahler modelliert wird (**Abbildung 1**).<sup>[19]</sup>



**Abbildung 1:** Spektrale Verteilung der Schwarzkörperstrahlung bei 920 °C gemäß dem Planckschen Strahlungsgesetz.

Das spektrale Strahlungsvermögen eines schwarzen Körpers  $i_\lambda(T)$  wird durch das Plancksche Strahlungsgesetz beschrieben:<sup>[20]</sup>

$$i_\lambda(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}.$$

Die Wellenlänge des Strahlungsmaximums  $\lambda_{max}$  folgt aus dem Wienschen Verschiebungsgesetz:<sup>[21]</sup>

$$\lambda_{max} \approx \frac{2,898 \cdot 10^{-3}}{T}.$$

Für eine typische Ofentemperatur von 920 °C liegt das Strahlungsmaximum bei 2,43 μm, also im nahen Infrarotbereich (NIR).

In dieser Arbeit werden ausschließlich metallische Substrate und Beschichtungen betrachtet, deren Schichtdicken viele Größenordnungen über der Eindringtiefe der Strahlung liegen. Die Eindringtiefe der Strahlung liegt im Fall von Aluminium beispielsweise bei etwa 15 nm bei einer Wellenlänge von 2 μm. Damit ist der Anteil der Transmission elektromagnetischer Strahlung physikalisch nicht zu berücksichtigen.<sup>[22]</sup>

Die gesamte einfallende Strahlungsleistung teilt sich daher bei den vorliegenden Oberflächen in einen reflektierenden und einen absorbierenden Anteil auf. Der spektrale Reflexionsgrad  $R$  und der spektrale Absorptionsgrad  $\alpha$  erfüllen damit:

$$R + \alpha = 1.$$

Gemäß dem Kirchhoffschen Gesetz der Strahlung ist der Absorptionsgrad spektral im thermischen Gleichgewicht identisch mit dem Emissionsgrad.<sup>[23,24]</sup> Daraus folgt für den Anwendungsfall:

$$\varepsilon = \alpha = 1 - R.$$

## 1.3 Emissionsgrad

Der Emissionsgrad beschreibt das Verhältnis der von einer realen Oberfläche emittierten Strahlungsleistung zur Strahlungsleistung eines schwarzen Körpers bei gleicher Temperatur. Der Emissionsgrad gibt daher an, wie effizient eine Oberfläche Wärme abstrahlt oder absorbiert.<sup>[18]</sup>

Der Emissionsgrad einer Oberfläche ist unmittelbar mit der elektronischen Struktur des Materials verknüpft. Bei Metallen zeichnet sich die Bindung durch ein nahezu freies Elektronengas aus, das aus delokalisierten Valenzelektronen besteht. Diese freien Elektronen bestimmen die elektrische Leitfähigkeit und den Reflexionsgrad.<sup>[22]</sup>

Das kollektive Verhalten der Leitungselektronen führt zu Plasmaschwingungen mit der charakteristischen Plasmafrequenz  $\omega_p$ , die das Übergangsverhalten zwischen Reflexion und Transmission bestimmt. Für Strahlung, deren Frequenz kleiner als die Plasmafrequenz ist, wirkt das Metall stark reflektierend. Erst wenn die Frequenz der Strahlung größer als die Plasmafrequenz ist, kann Strahlung in das Material eindringen. Die Plasmafrequenz von Aluminium liegt bei etwa  $2,3 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ , was einer Wellenlänge von etwa 80 nm entspricht.<sup>[22]</sup> Die für diese Arbeit relevanten Frequenzen der Ofenstrahlung liegen demnach weit unterhalb der Plasmafrequenz. Dies hat zur Folge, dass mit einer hohen Reflexion zu rechnen ist. Dabei ist die lokale chemische Oberflächenzusammensetzung für die Wechselwirkungstiefe und Reflexion entscheidend und wird daher im Verlauf der Arbeit genauer betrachtet.

In der Erwärmungsphase der Warmumformung verändern sich die Oberflächeneigenschaften des Al-Si-Überzugs stark, was direkte Auswirkungen auf den Emissionsgrad und damit auf das Aufheizverhalten hat.<sup>[5,25]</sup> Bereits ab etwa 575 °C schmilzt die Al-Si-Schicht eutektisch.<sup>[26]</sup> Dabei sinkt der Emissionsgrad kurzzeitig, da die flüssige Oberfläche stark reflektiert, wodurch die effektive Wärmeaufnahme verringert wird.<sup>[5,25]</sup> Nach der Schmelzphase bilden sich infolge der Eisendiffusion intermetallische Al-Fe-Si-Phasen,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  und  $\text{FeAl}_3$ , die wieder zu einer Erhöhung des Emissionsgrades führen.<sup>[5,25]</sup>

Der Emissionsgrad wird daher neben der Topografie maßgeblich durch die chemische Zusammensetzung bestimmt.

Die Wechselwirkung der oberflächennahen Phasen mit der elektromagnetischen Ofenstrahlung lässt sich durch den komplexen Brechungsindex beschreiben, der in vereinfachter Form mithilfe des Drude-Modells angenähert werden kann.<sup>[27–29]</sup>

### 1.3.1 Drude-Modell

Das Drude-Modell nimmt an, dass die Leitungselektronen eines Metalls wie ein Elektronengas mit frei beweglichen Ladungsträgern agieren, die zwischen elastischen Stößen mit einer mittleren Relaxationszeit  $\tau$  frei beschleunigt werden. Unter Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes ergibt sich eine komplexe, frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma(\omega) = \frac{n_e e^2 \tau}{\hat{m}(1 + i\omega\tau)}$$

Dabei ist  $n_e$  die Elektronendichte,  $e$  die Elementarladung und  $\hat{m}$  die effektive Elektronenmasse.

Die relative dielektrische Funktion ergibt sich dann aus:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{i\omega}{\tau}},$$

mit der Plasmafrequenz  $\omega_p = \sqrt{n_e e^2 / (\varepsilon_0 \hat{m})}$ . Dabei ist  $\varepsilon_0$  die dielektrische Permittivität des Vakuums und  $\varepsilon_\infty$  der hochfrequente Grenzwert der relativen Dielektrizitätskonstante.

Die Plasmafrequenz ergibt sich gemäß dem Drude-Modell aus der Elektronendichte  $n_e$ . In der Literatur wird für p-dotierte Halbleiter analog die Lochdichte  $N_h$  verwendet, die formal dieselbe Rolle einnimmt und im späteren Anwendungsfall verwendet wird.<sup>[30]</sup>

Die optischen Konstanten eines Metalls werden über die dielektrische Funktion

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega),$$

bzw. den komplexen Brechungsindex  $\tilde{n} = n - ik$  beschrieben, wobei  $n$  der Brechungsindex ist, der die Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle im Material bestimmt. Der Extinktionskoeffizient  $k$  beschreibt hingegen die Dämpfung, bzw. Absorption der elektromagnetischen Welle. Die dielektrische Funktion entspricht dem komplexen Brechungsindex über die Beziehung  $\varepsilon_r(\omega) = \tilde{n}^2$ .<sup>[29]</sup>

### 1.3.2 Berechnung der Reflexion anhand des komplexen Brechungsindex

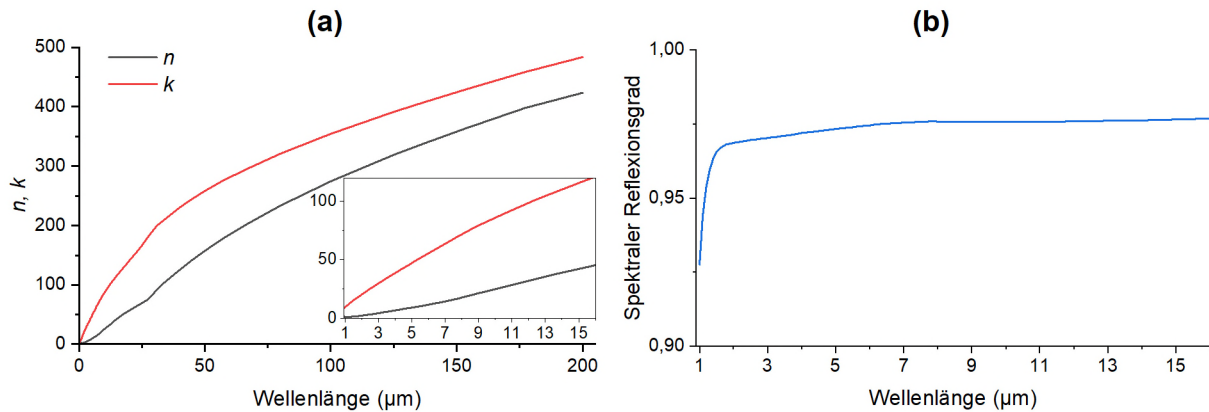
Anhand des Brechungsindex lässt sich der Reflexionsgrad mithilfe der Fresnel-Gleichungen berechnen. Die Fresnel-Gleichungen beschreiben die Reflexion und Transmission elektromagnetischer Wellen an einer idealen Grenzfläche zwischen zwei Medien und lassen sich aus den Randbedingungen der Maxwell-Gleichungen ableiten. Für den Fall des senkrechten Einfalls kann der Reflexionsgrad in Abhängigkeit der komplexen Brechungsindizes der beteiligten Medien berechnet werden:<sup>[31]</sup>

$$R = \left| \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \right|^2.$$

Da reale Oberflächen jedoch häufig aus mehreren Schichten mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften bestehen, ist der klassische Fresnel-Ansatz nicht mehr ausreichend. Zur Modellierung solcher Systeme kann die Berechnung des Reflexionsgrades daher z. B. mit der Transfer-Matrix-Methode (TMM) erweitert werden, die die Fresnel-Beziehungen auf jede einzelne Grenzfläche anwendet und deren Beiträge miteinander verknüpft.<sup>[32]</sup>

Die TMM basiert auf den maxwellschen Randbedingungen und beschreibt die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in Mehrschichtsystemen durch die sukzessive Multiplikation der einzelnen Schichtmatrizen. Jede Schicht wird dabei durch ihren komplexen Brechungsindex, ihre Dicke und den Einfallswinkel der einfallenden Welle charakterisiert. Die Methode ermöglicht die Berücksichtigung von Interferenzeffekten, Absorption und Dispersion und liefert so den spektralen Reflexionsgrad.<sup>[19,32,33]</sup>

Der Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Reflexionsgrad ist in **Abbildung 2** beispielhaft für Aluminium dargestellt. Im thermischen Strahlungsbereich eines Warmumformofens liegt Aluminium deutlich unterhalb der Plasmafrequenz und weist einen entsprechend hohen Reflexionsgrad auf.<sup>[34]</sup>



**Abbildung 2:** Spektrale Abhängigkeit von (a) Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$  sowie (b) Reflexionsgrad  $R$  für Aluminium.

## 1.4 Phosphatierung

Die Phosphatierung ist ein chemisches Konversionsverfahren, bei dem ein Metallwerkstoff, typischerweise Stahl, Eisen, Zink, verzinkter Stahl oder Aluminium, mit einer phosphorsauren Lösung behandelt wird. Dabei wird auf der metallischen Oberfläche eine schwerlösliche Phosphatschicht gebildet, die den Werkstoff vor Korrosion schützt und gleichzeitig als Haftvermittler für die nachfolgende Lackierung dient.<sup>[6]</sup>

Das Verfahren wird seit über 100 Jahren industriell angewendet und geht historisch auf die sogenannte „Coslettierung“ zurück. *Coslett*, 1906, beschrieb erstmals die Behandlung von Eisen- und Stahloberflächen mit heißer, verdünnter Phosphorsäure, wodurch eine festhaftende, graue Konversionsschicht entstand.<sup>[35]</sup> Diese frühen Prozesse arbeiteten noch mit Phosphorsäure nahe dem Siedepunkt und erforderten Behandlungszeiten von über einer Stunde, um eine ausreichende Schichtbildung zu erzielen. Erst die nachfolgenden Entwicklungen durch Parker Rust-Proof Co. (USA) und American Chemical Paint Co. von 1910 bis 1930 führten zur industriellen Etablierung des Verfahrens unter den Bezeichnungen „parkerizing“ und „bonderizing“.<sup>[6]</sup>

Seit dieser Zeit hat sich das Verfahren grundlegend weiterentwickelt. Die Zusammensetzung der Phosphatierungslösung, die Badtemperatur, der pH-Wert, die Konzentration der Metallionen sowie der Einsatz sogenannter Beschleuniger (z. B. Nitrit, Chlorat, Nitrat) wurden systematisch optimiert. Die Behandlungszeit konnte so von über einer Stunde auf wenige Minuten verkürzt und die Badtemperatur von siedend-heiß auf 40–60 °C gesenkt werden.<sup>[6,36,37]</sup>

Heutzutage wird die Phosphatierung im Automobilbereich weltweit eingesetzt. In der Fertigung von Fahrzeugkarosserien wird die Rohkarosserie nach einer entfettenden Reinigung und

Spülung phosphatiert und anschließend mittels kathodischer Tauchlackierung (KTL) lackiert. Ziel der Phosphatierung ist es, die Haftung des anschließenden Lacks und den Korrosionsschutz zu verbessern. Die in der Automobilindustrie eingesetzten Phosphatierungslösungen sind fast ausschließlich trikationische Zinkphosphatierungen, deren Phosphatierungsbäder neben Zink auch Nickel und Mangan enthalten. Typische Phosphatierungsbäder werden bei 40–60 °C eingesetzt und erzeugen feinkristalline Schichten mit einer Massenbelegung von 1 bis 3 g/m<sup>2</sup>, die eine sehr gute Haftung im KTL-Prozess aufweisen.<sup>[6]</sup>

Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich der Phosphatierung findet bei den Stahlherstellern im Rahmen des kontinuierlichen Bandprozesses statt. Diese sogenannte Bandphosphatierung wird insbesondere an elektrolytisch verzinktem Flachstahl (ZE) in elektrolytischen Beschichtungsanlagen (EBA) durchgeführt. Der Zweck dieser Behandlung besteht in der gezielten Vorkonditionierung der Bandoberfläche. Eingestellt werden sollen insbesondere Eigenschaften wie Haftfähigkeit, Reibverhalten sowie ein temporärer Schutz gegen Korrosion, der während des Transports, der Lagerung und der ersten Verarbeitungsschritte relevant ist. In der Praxis zeigt sich, dass die dabei entstehende, feinkristalline Phosphatschicht eine vergleichsweise gleichmäßige Oberfläche erzeugt, die Umformöle besonders gut aufnimmt und zugleich eine reproduzierbare Haftgrundlage für Klebstoffe oder organische Beschichtungen bietet.<sup>[6,38]</sup>

Im Gegensatz zur Karosseriephosphatierung erfolgt die Bandphosphatierung in-line unmittelbar nach dem Verzinken des Stahlbandes. Das verzinkte Band wird dabei durch mehrere hintereinander angeordnete Behandlungsbäder geführt. Diese Behandlungsbäder bestehen typischerweise aus Entfettung, Aktivierung, Phosphatierung und Spülung. Der gesamte Prozess ist auf hohe Bandgeschwindigkeiten (bis zu 150 m/min) ausgelegt.<sup>[6,38]</sup>

Die verwendeten Phosphatierungslösungen sind typischerweise trikationische Zn-, Ni-, Mn-haltige Systeme, die aber chemisch auf die Zinkoberfläche optimiert sind, um die kurzen Reaktionszeiten zu gewährleisten, die im Bandprozess benötigt werden. Die resultierende Schichtmasse ist geringer als bei der automobiltypischen Phosphatierung und liegt üblicherweise zwischen 0,5 und 2,0 g/m<sup>2</sup>. Die gebildete Phosphatschicht besteht aus sehr feinkristallinen, dicht gepackten Kristalliten, wodurch die Porosität deutlich geringer ist als bei der automobiltypischen Phosphatierung.<sup>[6,38]</sup>

#### 1.4.1 Mechanismus der Phosphatschichtbildung

Die Phosphatierung von verzinktem Stahl ist ein elektrochemischer Vorgang, bei dem die Reaktion nach dem Eintauchen des Werkstücks in die phosphorsäurehaltige Lösung an getrennten Anoden- und Kathodenbereichen der Oberfläche beginnt.<sup>[6,39,40]</sup> An den Anoden erfolgt die Auflösung und Oxidation des elementaren Zinks zu zweiwertigem Zink. An den Kathoden werden die Protonen der Säure zu Wasserstoff reduziert. Durch die kathodische Wasserstoffentwicklung sinkt die lokale Protonenkonzentration nahe der Metalloberfläche, wodurch der pH-Wert in der elektrochemischen Grenzschicht stark ansteigt. Diese Grenzschicht besteht aus einer kompakten Helmholtz-Schicht, die direkt auf dem Metall aufliegt, und einer darüberliegenden diffusen Ionenschicht. Innerhalb dieses nur wenige

Nanometer dicken Bereichs entsteht ein lokaler pH-Gradient, der zur Übersättigung von schwerlöslichen Zinkphosphaten führt. Durch Überschreitung des Löslichkeitsprodukts fällt zunächst amorphes, später kristallines Hopeit ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) aus, das bevorzugt an elektrochemisch aktiven Punkten wie Korngrenzen, Einschlüssen oder Aktivierungspartikeln aufwächst. Sobald die gesamte Oberfläche durch eine elektrisch isolierende Phosphatschicht bedeckt ist, unterbindet diese den weiteren Ladungsaustausch, und der Reaktionsfortschritt kommt zum Stillstand. Der Phosphatierungsprozess nimmt daher exponentiell ab und wird als selbstlimitierend beschrieben.<sup>[6]</sup>

Dem Phosphatierungsbad werden zur schnelleren Schichtbildung und zur Steigerung der Homogenität der Phosphatschicht Beschleuniger in Form von Oxidationsmitteln zugefügt. Ohne Oxidationsmittel adsorbiert an den Mikrokathoden Wasserstoff, der die weitere Reaktion hemmt. Der Zusatz von Oxidationsmitteln, wie Nitrat, Nitrit oder Chlorat, bewirkt, dass entstehender Wasserstoff zu Wasser oxidiert wird und die Schichtbildung daher ungehemmt und schneller stattfindet. Die Art des Beschleunigers nimmt auch Einfluss auf die Morphologie der Kristalle. Generell gilt aber, dass durch Zusatz von Beschleunigern eine gleichmäßige, feinkristalline Phosphatschicht erzeugt wird.<sup>[6]</sup>

#### 1.4.2 Aktivierung

Im Phosphatierungsprozess ist der Arbeitsschritt der Aktivierung dem eigentlichen Phosphatierungsprozess unmittelbar vorgelagert und folgt auf die alkalische Reinigung und Spülung. Die Aktivierung bereitet die Oberfläche auf die nachfolgende Konversionsreaktion vor und bewirkt eine gleichmäßige, feinkristalline Phosphatschicht.<sup>[6]</sup>

Bei den Aktivierungsbädern handelt es sich meist um leicht alkalische Partikelsuspensionen, die Titan-, Zirkonium-, Zink- oder Manganphosphate in kolloidaler Form enthalten. Die älteste und bis heute verbreitete Variante ist die Aktivierung auf Basis von kolloidalem Titanylphosphat. Diese auch als „Jernstedt-Salze“ bezeichneten Aktivierungsmittel gehen auf die Arbeiten von George W. Jernstedt zurück.<sup>[41]</sup> Darin beschrieb Jernstedt erstmals eine wässrige Aktivierungslösung aus Dinatriumphosphat und geringen Anteilen löslicher Titan(IV)-Verbindungen (z. B.  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ). Diese Behandlung sollte unmittelbar vor der eigentlichen Phosphatierung erfolgen und bewirkte eine deutliche Beschleunigung und Homogenisierung der Schichtbildung. Nach Jernstedt lag der Effekt in der Ausbildung eines Films aus kolloidalem Titanylphosphat, der die Metalloberfläche mit fein verteilten Kristallisationskeimen versah. Diese Keime führten zu feinkristallinen, dicht gepackten Phosphatschichten mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit. Titanylphosphatpartikel lagern sich bei der Aktivierung als dünner Film auf der metallischen Oberfläche an und verbleiben dort bis zum Eintauchen in das Phosphatierungsbad.<sup>[41]</sup>

Die Partikelgröße und Stabilität der Aktivierung sind dabei entscheidend, da zu große oder agglomerierte Partikel sedimentieren und eine ungleichmäßige Keimverteilung erzeugen. In der Anfangsphase der Phosphatierung wirken die aufgebrauchten Aktivierungspartikel als heterogene Keime. Sie senken die lokale Energiebarriere für die Kristallisation, sodass die Ausfällung von Zinkphosphat bevorzugt an diesen Stellen einsetzt. So wird der Beginn der Phosphatschichtbildung beschleunigt und eine gleichmäßige Kristallitgröße erreicht.<sup>[6,42]</sup>

Eine Arbeit von *Junge, 2014*, zeigte, dass die untersuchten Titanylphosphataktivierungen schichtartige Natrium-Titanyl-Phosphat-Strukturen besitzen, die beim Kontakt mit der sauren Phosphatierungslösung Na- gegen Zn-Ionen austauschen und sich dabei schrittweise auflösen.<sup>[42]</sup> Die Aktivierungskeime sind daher nur während des Anfangsstadiums der Kristallbildung aktiv und werden danach in die entstehende Phosphatschicht eingebettet oder vollständig gelöst.<sup>[42]</sup>

Neben Aktivierungen auf Basis von Titanylphosphat gibt es auch Systeme auf Basis von Zirkoniumphosphat, Kupferhydroxid oder Zinkphosphat.<sup>[6,43–47]</sup>

### 1.4.3 Phosphatierung von Aluminiumlegierungen

Die Phosphatierung auf Aluminiumlegierungen basiert, analog zu Stahl und Zink, auf einem elektrochemisch gesteuerten Mechanismus aus anodischer Metallauflösung und kathodischer Wasserstoffentwicklung, wodurch es wiederum zur Bildung einer Zinkphosphatschicht kommt. Im Vergleich zu verzinktem Stahl stellt die Phosphatierung von Aluminiumlegierungen allerdings einen komplexeren Prozess dar. Die Ursache liegt in der chemischen Beschaffenheit der Aluminiumoberfläche, die eine wenige Nanometer dicke Aluminiumoxidschicht bildet, die das Metall elektrochemisch passiviert. Diese Oxidschicht ist in den üblichen schwach sauren Phosphatierungslösungen nur schwer löslich, wodurch der notwendige Ladungsaustausch zwischen Metall und Lösung unterbunden wird.<sup>[6]</sup>

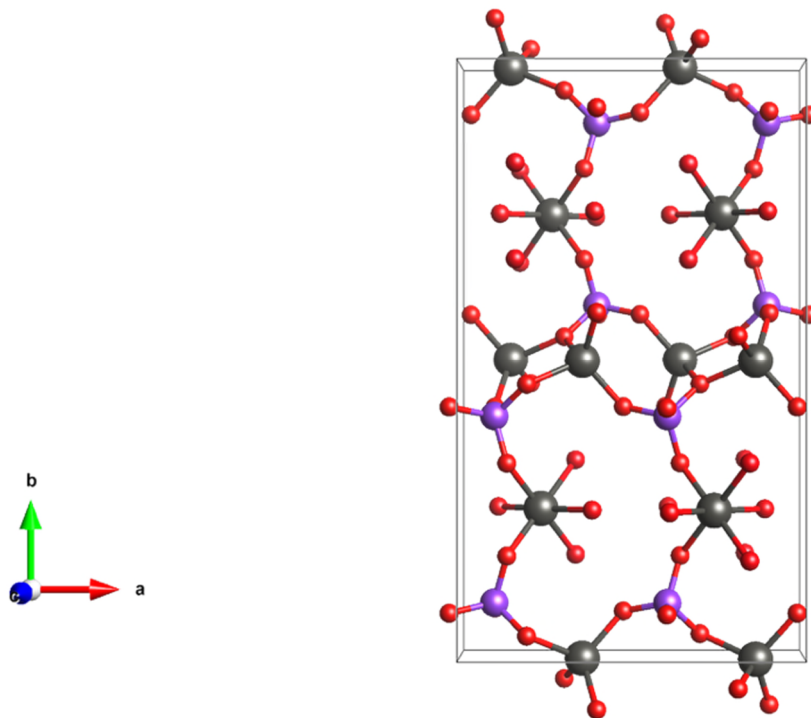
Um die Löslichkeit der Aluminiumoxide und des Aluminiums zu erhöhen, werden den Phosphatierungsbädern gezielt Fluoridionen zugesetzt. Die Fluoride greifen die Aluminiumoxidschicht chemisch durch Bildung stabiler Hexafluoroaluminat-Komplexe an und ermöglichen die weitere effiziente Auflösung von elementarem Aluminium unter Bildung stabiler Hexafluoroaluminat-Komplexe. So werden, analog zur Phosphatierung von Zink, auch auf Aluminium wieder anodische und kathodische Bereiche gebildet, wodurch der lokale pH-Wert infolge der Wasserstoffentwicklung ansteigt und es zur Ausfällung von Zinkphosphat kommt.

Die Fluoridkonzentration der Phosphatierungslösung ist dabei kritisch. Bei zu geringem Fluoridanteil bleibt die Oxidschicht intakt, sodass keine Reaktion stattfindet. Wird der Fluoridanteil zu hoch angesetzt, bilden sich dagegen schwerlösliche Aluminiumfluoride, die die Oberfläche erneut passivieren und die Keimbildung behindern. Bei korrekt eingestelltem Fluoridgehalt und pH-Wert lassen sich aber auch auf Aluminium feinkristalline Schichten aus trikationischem Hopeit erreichen.<sup>[6,48]</sup>

Ein weiteres Problem bei der Phosphatierung von Aluminiumlegierungen ist die mögliche Bildung von Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) auf der Oberfläche. Dieses entsteht durch die Reaktion der fluoridkomplexierten Aluminiumionen mit Natriumionen und fällt als schwerlösliches Salz aus. Solange Kryolith nur in der Lösung ausfällt, kann dieses isoliert und abfiltriert werden. Durch hohe Na-Konzentrationen und Fluoridüberschuss kann Kryolith aber auch auf der zu phosphatierenden Oberfläche aufwachsen und die Phosphatschichtausbildung stören.<sup>[6,48]</sup>

#### 1.4.4 Kristallchemische Eigenschaften der Phosphatschicht

Die Hauptphase technisch erzeugter Zinkphosphatschichten ist Hopeit ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Hopeit kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* mit den Gitterparametern  $a = 10,60 \text{ \AA}$ ,  $b = 18,32 \text{ \AA}$  und  $c = 5,03 \text{ \AA}$ . Das Kristallgitter enthält zum einen tetraedisch koordiniertes Zink in  $[\text{ZnO}_4]$ -Einheiten und andererseits oktaedrisch koordiniertes Zink in  $[\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Einheiten. Diese beiden Einheiten sind über  $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder miteinander verknüpft (**Abbildung 3**). Die Darstellung wurde auf Grundlage der Strukturdaten von Whitaker, 1975<sup>[49]</sup> mit der Software VESTA erstellt.<sup>[50]</sup>



**Abbildung 3:** Kristallstruktur von Hopeit ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Zink = grau, Phosphor = lila, Sauerstoff = rot.

Im trikationischen Hopeit wird ein Teil der Zink-Ionen durch Nickel- und Mangan-Ionen substituiert. Da diese Kationen wie Zink zweiwertig vorliegen, ist ein isomorpher Austausch im Kristallgitter plausibel. Da  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  bevorzugt oktaedrische Koordinationen ausbilden, werden sie mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den oktaedrisch koordinierten Zinkpositionen eingebaut.<sup>[51]</sup>

Die Netzebenenabstände des trikationischen Hopeits werden durch den Einbau von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  geändert. Da quantitativ mehr Mn als Ni in das Gitter eingebaut wird und dessen Ionenradius gegenüber Zink größer ist, nehmen die Netzebenenabstände gegenüber Hopeit ohne Substitution zu.<sup>[51,52]</sup>

Die Zinkphosphatkristalle wachsen während der Phosphatierung teilweise epitaktisch an der Oberfläche auf, wodurch ein chemischer Verbund zwischen der Phosphatschicht und dem Substrat entsteht. Die Phosphatkristalle binden dabei wahrscheinlich über Phosphatgruppen

an endständige Metall- oder Sauerstoffatome des Substrats. Zusätzlich verzahnen sich die Kristalle mechanisch mit der durch den Ätzprozess aufgerauten Oberfläche, sodass ein mechanischer und ein chemischer Anteil zur Haftung der Phosphatschicht beiträgt.<sup>[6]</sup>

Das thermische Verhalten von Hopeit ist durch eine zweistufige Dehydratisierung gekennzeichnet. Beim Erwärmen verliert das Tetrahydrat zunächst zwei Moleküle Kristallwasser und wandelt sich im Bereich von 80–120 °C in das Dihydrat ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) mit der Raumgruppe  $P2_1/c$  um.<sup>[52,53]</sup>

Diese Umwandlung erfolgt endotherm und geht mit einer leichten Kontraktion des Kristallgitters entlang der *b*-Achse einher, da das wasserhaltige  $[\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Oktaeder in ein  $[\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Tetraeder übergeht.<sup>[52]</sup>

Das Dihydrat bleibt bis etwa 250–270 °C stabil und verliert oberhalb dieser Temperatur kontinuierlich und diffusionsgesteuert die restlichen zwei Kristallwasseranteile, was anhand eines breiten endothermen Signals in der TG-Analyse festgemacht wird.<sup>[52]</sup> Das vollständig dehydratisierte Zinkphosphat ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ , im Folgenden als Anhydrat bezeichnet) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca*. Die Entwässerungsreaktion wird als reversibel beschrieben. Bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit hydratisiert das Anhydrat wieder zu Hopeit.<sup>[6,52]</sup>

Beim technisch eingesetzten trikationischen Hopeit liegt grundsätzlich dasselbe Entwässerungsverhalten vor, das jedoch bei beiden Entwässerungsübergängen zu höheren Temperaturen verschoben ist. Diese Temperaturverschiebung resultiert aus einer stärkeren Bindung der Kristallwassermoleküle an die substituierten Metallkationen.<sup>[51]</sup>

## 1.5 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit sollen Phosphatschichten auf Al-Si-beschichtetem Stahl erzeugt werden und im Kontext der Wärmebehandlung untersucht werden. Im Mittelpunkt steht dabei die Frage, ob eine Phosphatierung den Emissionsgrad der Al-Si-Oberfläche erhöhen und dadurch die Wärmeübertragung in der Warmumformung verbessern kann.

Es soll ermittelt werden, ob eine Erhöhung des Emissionsgrades des Al-Si-beschichteten Ausgangsmaterials zu einer beschleunigten Wärmeaufnahme im Ofenprozess führt und welche Mechanismen einer möglichen Erhöhung des Emissionsgrads zugrunde liegen. Dabei liegt der Fokus auf der Untersuchung der Oberflächenchemie und -struktur der Proben. Aufgrund des zuvor dargelegten Wissensstandes sind zudem Phasenumwandlungen bei einer Phosphatschicht unter Warmumformbedingungen zu erwarten. Auch diese sollen aufgeklärt werden.

Des Weiteren soll die Eignung einer Phosphatierung im Hinblick auf die nachgeschaltete automobiltypische Weiterverarbeitung untersucht werden. Hierzu wird der automobiltypische Prozessablauf aus Wärmebehandlung, Reinigung, Phosphatierung und Lackierung im Labormaßstab nachgestellt. Die behandelten Bleche werden anschließend im Vergleich zum unbehandelten Referenzmaterial hinsichtlich Lackhaftung, Korrosionsneigung und Schweißneigung bewertet.

Ziel dieser Arbeit ist es demnach, die Zusammenhänge zwischen Phosphatierung, Emissionsgrad und Wärmeübertragung von Al-Si-beschichtetem Stahl zu untersuchen und im Hinblick auf die Weiterverarbeitung und die Energieeffizienz des Warmumformprozesses zu bewerten.

## 2 Methodik

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden, soweit nicht anders angegeben, in den Forschungs- und Entwicklungslaboren der thyssenkrupp Steel Europe AG an den Standorten Duisburg und Dortmund durchgeführt.

### 2.1 Probenpräparation und Versuchsdurchführung

#### 2.1.1 Probenmaterial und Chemikalien

Al-Si-Feinblech wurde von thyssenkrupp Steel Europe zur Verfügung gestellt. Soweit nicht anders angegeben, handelt es sich um Material aus nur einem Coil mit einer Stärke von 1,5 mm und einer einseitigen Al-Si-Auflage von 75 g/m<sup>2</sup>. Die Blechabschnitte wurden mit einer Tafelschere in die gewünschte Form geschnitten (**Tabelle 1**) und anschließend mit Ethanol gereinigt und im Heißluftstrom getrocknet.

Zur Analyse senkrecht zur Oberfläche wurden Probenschliffe erstellt. Dazu wurden die Proben auf eine Größe von ca. 20 mm × 20 mm geschnitten und in einer Kalteinbettmasse eingebettet. Die weitere Präparation erfolgte maschinell mittels eines Struers MAPS-Systems unter Verwendung von SiC-Schleifpapier mit Körnungen von P320 bis P800. Die Politur erfolgte mit Diamantpaste der Körnungen 6 µm, 3 µm und 1 µm und zuletzt mittels oxidischer Poliersuspension (OPS).

**Tabelle 1:** *Verwendete Abmessungen der Al-Si-Bleche.*

Anwendung	Abmessung (mm)
Phosphatierexperimente	100 × 22
Auflagenanalyse	70 × 70
Wärmebehandlung	100 × 200

Die für die Laborarbeiten benötigten Chemikalien sind in **Tabelle 2** aufgelistet.

**Tabelle 2:** *Verwendete Chemikalien.*

Chemikalie	Hersteller
Ammoniumhydrogendifluorid, 95 %, 10226554	Alfa Aesar / Thermo Fisher GmbH, Kandel, Germany
Cellulose Acetat Filter, 30 mm, 0,45 µm, 320111061904273	Sartorius AG, Göttingen, Germany
Chrom(VI)-oxid, >99 %, K25283529926	E. Merck KGaA, Darmstadt, Germany
Ethanol vergällt, >99 %	Werner Hoffmann, Abt. d. Schmittmann GmbH, Düsseldorf, Germany
Gardobond® 26 Phosphatierungslösung	Chemetall GmbH, Frankfurt am Main, Germany
Gardolene® V 6559, Gardolene® V 6513, Gardolene® ZL 6	Chemetall GmbH, Frankfurt am Main, Germany
ICP-Mehrelementstandard Nr. 1.09498	E. Merck KGaA, Darmstadt, Germany
Iodwasserstoff, >= 57 %, 6392172	E. Merck KGaA, Darmstadt, Germany
Kupfer(II)-nitrat Hemi(pentahydrat), 98 %, 10207145	Alfa Aesar / Thermo Fisher GmbH, Kandel, Germany
Methenamin, ≥99,5 %, K52279143047	E. Merck KGaA, Darmstadt, Germany
Natriumhydroxid, <= 100 %, B1586082837	E. Merck KGaA, Darmstadt, Germany
Salzsäure 30 %, Suprapur, Z0700318103	E. Merck KGaA, Darmstadt, Germany
Wasserstoffperoxid 30 %, K52822909040	E. Merck KGaA, Darmstadt, Germany
Zinknitrat Hexahydrat, 98 %, 10212972	Alfa Aesar / Thermo Fisher GmbH, Kandel, Germany

### 2.1.2 Phosphatierung

Zur Phosphatierung wurden Blechstreifen der Abmessung 100 mm x 22 mm geschnitten, mit Ethanol gereinigt und im Heißluftstrom getrocknet. Die Bleche wurden vor der Verwendung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zunächst wurden die Blechabschnitte in 50 mL 0,2 M Natronlauge für 10 s bei 60 °C gereinigt. Anschließend wurden die Bleche bei Raumtemperatur für 60 s in 50 mL Aktivierungslösung eingetaucht.

Zur Phosphatierung wurde Gardobond®26-Phosphatierungslösung mit Ammoniumhydrogendifluorid (1,25 g/L F<sup>-</sup>) versetzt. Der pH-Wert der Phosphatierungslösung wurde mit einem mobilen pH-Meter „WTW Taschenmessgerät ProfiLine pH 3110“ mit der Elektrode „SenTix® 41“ gemessen und mittels 1 M NaOH eingestellt.

500 mL der Phosphatierungslösung wurden in einem Wasserbad auf 60 °C erwärmt. Bevor eine Phosphatierserie gestartet wurde, musste die Temperatur des Bades über 15 min konstant sein. Unmittelbar vor der Phosphatierung wurden für jedes Blech jeweils 50 mL der

Lösung aus dem thermostatierten 500-mL-Ansatz entnommen und in ein 50-mL-Greinergefäß überführt. So wurde die Phosphatierungslösung für jedes Blech gewechselt.

Für die Phosphatierung der Blechabschnitte zur Messung der Aufheizkurven (Probenabmessung: 100 mm × 200 mm) wurde die Phosphatierungslösung analog zu den vorangegangenen Versuchen eingestellt. Zur Durchführung der Phosphatierung wurde ein Lösungsvolumen von 5 L eingesetzt, das während des gesamten Prozesses mithilfe einer Heizplatte konstant auf 60 °C temperiert wurde.

Zur systematischen Untersuchung des Phosphatierungsprozesses wurden die folgenden Parameter variiert:

- **Aktivierung:** Entweder wurde auf eine Aktivierung verzichtet oder eine Aktivierung auf Basis von Titanylphosphat (Gardolene® V 6513), Zinkphosphat (Gardolene® V 6559) oder Kupfer (Gardolene® ZL 6) durchgeführt. Bei der Titanylphosphat-basierten Aktivierung wurden Konzentrationen von 2, 5 und 10 g/L untersucht. Die Zinkphosphat-basierte Aktivierung erfolgte mit Konzentrationen von 1, 2 und 4 g/L; für die kupferbasierte Aktivierung wurden Konzentrationen von 2, 5 und 10 g/L gewählt.
- **pH-Wert:** Der pH-Wert der Prozesslösung wurde in vier Stufen variiert und betrug 2,9, 3,0, 3,1 bzw. 3,2.
- **Fluoridkonzentration:** Bei der Fluoridkonzentration kamen Konzentrationen von 0,75, 1,25 und 2,5 g/L zum Einsatz.
- **Zinknitrat/Kupferrinitrat:** Der Einfluss von zusätzlichem Zinknitrat wurde untersucht, indem Zinknitrat in Form von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Konzentrationen von 5, 10, 20 und 40 g/L zugegeben wurde. Diese Konzentrationen sind als Zusatzkonzentrationen zu verstehen, da die eingesetzte Prozesslösung bereits Zink- und Nitrationen enthält. Ergänzend dazu erfolgte die Zugabe von Kupferrinitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ ) in Konzentrationen von 190, 475 und 950 mg/L.

## 2.2 Instrumentelle Analytik

### 2.2.1 Thermogravimetrie und dynamische Differenzkalorimetrie (TG/DSC)

Die Thermogravimetrie (TG) und die dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry; DSC) sind Methoden der thermischen Analyse, mit denen temperaturabhängige Änderungen physikalischer oder chemischer Eigenschaften einer Probe erfasst werden. Bei beiden Verfahren werden Proben mit einer definierten Heizrate aufgeheizt oder abgekühlt und die resultierenden thermischen Effekte quantitativ gemessen.<sup>[54,55]</sup>

Die Thermogravimetrie bestimmt die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder Zeit. Ein TG-System besteht aus einer Mikrowaage, die in einem Ofen positioniert ist, wobei die Probe während der Messung in einem Gasstrom (inert oder reaktiv) gehalten wird. Die Änderung der Probenmasse gibt Hinweise auf thermisch induzierte Masseänderungen, wie beispielsweise bei Oxidationsprozessen, bei der Verdampfung von Kristallwasser oder bei der Bildung flüchtiger Phasen.<sup>[55]</sup>

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie wird der Wärmestrom zu einer Probe relativ zu einer Referenz gemessen, während Probe und Referenz einem identischen Temperaturprogramm unterliegen. Der Wärmestrom zwischen Probe und Referenz wird als Funktion der Temperatur oder Zeit registriert und steht in direkter Beziehung zur Reaktionsenthalpie und zur spezifischen Wärmekapazität ( $c_p$ ) des Materials. Die DSC ermöglicht die quantitative Charakterisierung endo- oder exothermer Prozesse, beispielsweise durch die Bestimmung der Schmelz-, Kristallisations- oder Phasenumwandlungsenthalpie.<sup>[54]</sup>

Zur quantitativen Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität wird eine Kalibration mit einem Referenzmaterial bekannter Wärmekapazität (z. B. Saphir) durchgeführt. Dabei wird aus der gemessenen Wärmestromdifferenz, der Temperaturänderungsrate und der Masse der Probe die spezifische Wärmekapazität ermittelt. Die Messunsicherheit dieser Methode liegt unter idealen Bedingungen typischerweise bei 1–2 % und hängt unter anderem von der Temperatur- und Kalibrationsstabilität des Systems ab.<sup>[55]</sup>

Die Kombination aus TGA und DSC in einer simultanen thermischen Analyse (STA) erlaubt es, Masseänderungen und Wärmeflüsse unter identischen Bedingungen an einer Probe zu erfassen. Dies ermöglicht eine bessere Zuordnung von Reaktionsenthalpien zu Masseänderungen, wie z. B. bei Dehydratisierung, und verbessert die Interpretation der Messungen. Die kombinierte TG/DSC-Analyse ist daher für die vorliegende Arbeit besonders zur Untersuchung der Dehydratisierungsvorgänge der Phosphatschicht auf dem Al-Si-beschichtetem Stahl geeignet.

Die Thermogravimetrie und die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) wurden simultan (STA) mit einem Netzsch STA 409C/CD durchgeführt. Der Temperaturbereich erstreckte sich von 40 °C bis 1000 °C bei einer Heizrate von 10 K/min. Die Messungen erfolgten unter einer Atmosphäre aus 20 % Sauerstoff und 80 % Argon, um die oxidierenden Bedingungen der Ofenatmosphäre im Prozess abzubilden. Die Messungen der abgetragenen Phosphatschicht wurden hingegen inert (Ar-Gas) und sowohl ohne als auch mit Einsatz eines Sauerstoff-

Getters (Zirkonium) durchgeführt, um den Einfluss von Restsauerstoff in der Messatmosphäre zu minimieren. Das Gerät wurde durch fünf Referenzmaterialien mit bekannter Schmelztemperatur und Enthalpieänderung kalibriert (Indium, Bismut, Zink, Aluminium, Gold). Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität wurde vor der Probenmessung eine Saphirprobe (Netzsch Sapphire for cp calibration No. 7976) als Referenzmessung verwendet.

## 2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine Analysetechnik, bei der ein fein fokussierter Elektronenstrahl über eine Probe gerastert wird, um ein Bild der Probe zu erzeugen. Dabei werden unter anderem Sekundärelektronen (SE), Rückstreuielektronen (engl.: back-scattered electrons; BSE) sowie charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt. Sekundärelektronen sind Elektronen mit niedriger Energie (typischerweise  $< 50$  eV), die in den obersten wenigen Nanometern der Probenoberfläche entstehen. Sie werden durch inelastische Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche ausgelöst, bei denen schwach gebundene Valenz- oder Leitungsbandelektronen angeregt und aus der Probenoberfläche herausgeschlagen werden. SE-Bilder zeichnen sich durch eine hohe Tiefenschärfe aus und geben den Topografiekontrast der Probe wieder. Im Gegensatz dazu sind Rückstreuielektronen Primärelektronen, die nach mehreren elastischen Stößen eine Richtungsumkehr erfahren haben. Die Ausbeute an BSE steigt mit der mittleren Ordnungszahl der lokalen Probenzusammensetzung. Die Ausbeute an BSE wird zusätzlich aber u. a. auch durch die Topografie beeinflusst.<sup>[56–58]</sup>

Die Reichweite der Wechselwirkung zwischen Elektron und Probe bestimmt sowohl die laterale Auflösung als auch die Informationstiefe der Signale. Eine Obergrenze der Eindringtiefe der Elektronen  $R_e$  wird durch die empirische Kanaya-Okayama-Gleichung beschrieben:<sup>[59]</sup>

$$R_e = \frac{0,0276 \bar{M} E_0^{1,67}}{\rho Z^{0,89}}.$$

Die Gleichung zeigt, dass die Eindringtiefe in  $\mu\text{m}$  von der mittleren molaren Masse  $\bar{M}$  ( $g/mol$ ), der Elektronenenergie  $E_0$  ( $keV$ ), der Dichte  $\rho$  ( $g/cm^3$ ) und der Ordnungszahl  $Z$  abhängt. Beispielsweise verringert eine Reduktion der Strahlenergie die Eindringtiefe drastisch, insbesondere bei Materialien mit niedriger Ordnungszahl. In der Praxis sind die Strahlenergie, der Sondenstrom, der Arbeitsabstand und die Aperturgröße die wichtigsten Einstellungen.<sup>[57,58]</sup>

Neben den bildgebenden SE- und BSE-Signalen bietet die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: energy-dispersive X-Ray spectroscopy; EDX) eine Möglichkeit zur chemischen Elementanalyse. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, können innere Elektronenschalen ionisiert werden. Die anschließende Relaxation führt zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung, deren Energie spezifisch für jedes Element ist. Ein Halbleiterdetektor (typischerweise Silizium-Drift-Detektor; SDD) registriert die Photonen und erzeugt ein Spektrum, das die Intensität in Abhängigkeit von der Energie darstellt. EDX liefert eine orts aufgelöste und simultane Erfassung aller charakteristischen Linien, im Gegensatz zur wellenlängendispersiven Spektroskopie (engl.: wavelength-dispersive X-Ray spectroscopy;

WDX), die sequentiell arbeitet. Allerdings ist die spektrale Auflösung geringer, sodass Linienüberlagerungen auftreten können. Für die quantitative Auswertung wird eine Matrixkorrektur (ZAF<sup>[60–63]</sup> oder  $\phi(\rho z)$ -Methoden<sup>[64,65]</sup>) angewendet, um Einflüsse von Rückstreuung, Absorption und Fluoreszenz zu berücksichtigen.<sup>[57]</sup>

In Bezug auf den in dieser Arbeit untersuchten Al-Si-beschichteten Stahl ist die Analyse mittels EDX besonders gut geeignet, da die  $K_{\alpha}$ -Linien von Al (1,49 keV) und Si (1,74 keV) bei relativ niedrigen Energien liegen und daher bereits bei einer Beschleunigungsspannung von 5 keV effizient angeregt werden können.<sup>[58]</sup> Dadurch ist es möglich, die Analyse weitgehend auf die Oberfläche zu beschränken und diese über Mappings abzubilden. Monte-Carlo-Simulationen mit WinXRay helfen, die Informationstiefen bei der EDX-Analyse abzuschätzen.<sup>[66]</sup>

Zur Elektronenbilderzeugung wurde ein Zeiss Leo 1530 Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionsquelle (engl.: field emission gun; FEG), Inlens-Detektor, Sekundärelektronendetektor (SE-Detektor), 4-Quadranten-Rückstreuelektronen-Detektor (QBSE) sowie einem energiedispersiven Röntgenstrahldetektor genutzt. Als EDX-System wurde das Oxford X-Max 80 mit der Mess- und Auswertesoftware Oxford AZtec 3.3 verwendet.<sup>[67]</sup> Die Aufnahmeparameter wurden an die jeweilige Fragestellung und Probenbeschaffenheit, wie z. B. benötigte Auflösung und Aufladungseffekte, angepasst (**Tabelle 3**).

**Tabelle 3:** Parameter zur Bilderzeugung im Rasterelektronenmikroskop.

Detektor	Beschleunigungsspannung (keV)	Arbeitsabstand (mm)	Aperturblende ( $\mu\text{m}$ )
Inlens	0,5–2	< 5	20 / 30
SE	1–15	~ 7	60
BSE	5–15	~ 7	60
EDX	5–15	~ 10	60

Die Auswertung von Flächenanteilen aus REM-Aufnahmen erfolgte über die Software IMS Client Version V23H2 der Imagic Bildverarbeitung AG.<sup>[68]</sup>

### 2.2.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy; XPS), auch bekannt als Elektronenspektroskopie für chemische Analysen (engl.: electron spectroscopy for chemical analysis; ESCA), ist eine zerstörungsfreie Methode zur chemischen Analyse der Oberfläche fester Materialien. Die Grundlage dieses Verfahrens ist der photoelektrische Effekt. Durch die Bestrahlung einer Probe mit monochromatischen Röntgenstrahlen der Photonenenergie  $h\nu$  kann ein Elektron aus einem inneren Atomorbital angeregt und emittiert werden. Dazu muss  $h\nu$  größer als die Bindungsenergie  $E_b$  des angeregten Elektrons sein. Durch den Analysator des Spektrometers wird die kinetische Energie  $E_{kin}$  des emittierten Photoelektrons gemessen. Aus der Beziehung zwischen  $E_{kin}$ ,  $h\nu$ ,  $E_b$  und der Austrittsarbeit des Analysators  $\phi_A$  wird die Bindungsenergie berechnet:<sup>[69]</sup>

$$E_b = h\nu - E_{kin} - \phi_A.$$

Da die Bindungsenergie für jedes Element und seine chemische Umgebung charakteristisch ist, liefert die XPS sowohl Informationen über die Elementzusammensetzung als auch den chemischen Zustand der Elemente. Ein sekundärer Prozess, der nach der Photoionisation auftreten kann, ist die Emission von Auger-Elektronen: Kommt es bei einem Atom mit innerer Vakanz zur Relaxation durch den Übergang eines Elektrons aus einem höheren Energieniveau, kann die überschüssige Energie statt als Photon auch durch Emission eines weiteren Elektrons (Auger-Elektron) abgegeben werden. Die resultierenden Auger-Linien erscheinen in XPS-Spektren zusätzlich zu den Photoelektronenlinien. Sie sind unabhängig von der eingestrahlten Photonenenergie und charakteristisch für das jeweilige Element. Beispielsweise ist für Zink die Zn-LMM-Augerlinie bei ~990 eV von Bedeutung, da sie besonders gut für die Unterscheidung von elementarem und oxidischem Zink genutzt werden kann.<sup>[70]</sup>

Die XPS zeichnet sich durch eine hohe Oberflächensensitivität aus, die durch die geringe inelastische mittlere freie Weglänge (engl.: inelastic mean free path, IMFP) der emittierten Elektronen bedingt ist. Elektronen mit kinetischen Energien zwischen 100 und 1500 eV weisen mittlere freie Weglängen im Bereich von 1–10 nm auf.<sup>[69]</sup> Die mittlere freie Weglänge ist dabei abhängig von der Elektronenenergie, dem Austrittswinkel und der Dichte der untersuchten Oberfläche. So haben Elektronen mit niedriger kinetischer Energie eine geringere Informationstiefe als Elektronen mit hoher kinetischer Energie. Je flacher der Emissionswinkel und je höher die Dichte des untersuchten Materials sind, desto kleiner wird die Informationstiefe. Die Nachweisgrenze der XPS wird typischerweise mit 0,1–1 at.% angegeben.<sup>[69]</sup> Die erreichbare Nachweisgrenze hängt dabei aber maßgeblich vom Signal-Rausch-Verhältnis ab. Dieses wiederum hängt u. a. vom Wirkungsquerschnitt des Elements, der Untergrundintensität, der Messgeometrie und der Topografie der Probe ab und kann daher sehr unterschiedlich ausfallen.<sup>[69,71]</sup>

In dieser Arbeit wurde XPS zur Oberflächenquantifizierung und zur Bestimmung der Bindungsenergien eingesetzt. Die Messungen der phosphatierten Bleche und der Bleche nach der Wärmebehandlung wurden mit einem Spektrometer („K-Alpha“, Thermo VG Scientific) unter Verwendung monochromatischer Al-Röntgenstrahlung ( $h\nu = 1486,6$  eV) durchgeführt.

Die XPS-Spektren der Referenz und des gereinigten Blechs im nicht-wärmebehandelten Zustand wurden mit einer XPS-Mikrosonde („Phi Quantera II SXM“, Physical Electronics) unter Verwendung einer monochromatischen Al-Röntgenquelle ( $h\nu = 1486,6$  eV) gemessen. Alle Spektren wurden auf das Signal des atmosphärisch adsorbierten Kohlenstoffs (284,6 eV) kalibriert. Die Auswertung der Spektren, inkl. Fitting und Quantifizierung erfolgten mit der Software CasaXPS.<sup>[72]</sup>

#### 2.2.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (engl.: powder X-Ray diffraction; PXRD) ist ein Verfahren zur strukturellen Charakterisierung kristalliner Festkörper. Sie beruht auf der elastischen Streuung von Röntgenstrahlung an den Netzebenen eines kristallinen Materials. Treffen monochromatische Röntgenquanten mit der Wellenlänge  $\lambda$  auf ein kristallines Material, interferieren die an den Netzebenen reflektierten Wellen konstruktiv, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist:<sup>[73]</sup>

$$n_B \lambda = 2 d \sin(\theta),$$

wobei  $n_B$  die Beugungsordnung,  $d$  der Netzebenenabstand und  $\theta$  der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Netzebene ist. Aus den Diffraktionspeaks lassen sich Phasenzusammensetzung, Kristallstruktur sowie Textur und bevorzugte Orientierungen ableiten.<sup>[74]</sup>

Die für die Messung verwendete Strahlung wird in einer Röntgenröhre erzeugt, in der Elektronen aus einer beheizten Kathode auf eine Metallanode beschleunigt werden. Dadurch entstehen ein kontinuierliches Bremsstrahlungsspektrum und die charakteristische Röntgenstrahlung des Anodenmaterials. Das Anodenmaterial (u. a. Cu, Co, Mo) wird je nach Anwendungsfall gewählt. Kupfer (Cu- $K_{\alpha 1}$ : 1,540598 Å) wird am häufigsten verwendet, da es sich für viele Proben eignet. Allerdings ruft Kupfer bei Eisenwerkstoffen starke Fluoreszenz und dadurch Rauschen hervor, weshalb für Eisenwerkstoffe, wie auch in dieser Arbeit, Cobalt (Co- $K_{\alpha 1}$ : 1,78897 Å) verwendet wird. Molybdän (Mo- $K_{\alpha 1}$ : 0,70930 Å) wird aufgrund der höheren Photonenenergie bei Transmissionsmessungen eingesetzt. Zur Unterdrückung von störender  $K_{\beta}$ -Strahlung werden geeignete Absorberfilter (z. B. Ni für Cu) bzw. Monochromatoren, wie ein Ge(111)-Einkristall, eingesetzt.<sup>[74,75]</sup>

Für flache Proben wie Bleche oder gepresste Pulver wird häufig ein Diffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie eingesetzt, einer parafokussierenden Anordnung, in der Röntgenröhre und Detektor auf einem sogenannten Fokussierungskreis liegen. An diesem Fokussierungskreis liegt der Probenmittelpunkt tangential an. Die Bragg-Brentano-Geometrie wird in der Praxis entweder durch die  $\theta$ - $2\theta$ -Anordnung realisiert, bei der Probe und Detektor bewegt werden, oder es wird die  $\theta$ - $\theta$ -Anordnung verwendet, bei der die Probe stationär ist und Quelle und Detektor gegenläufig bewegt werden.<sup>[75]</sup>

Zur Analyse oberflächennaher Schichten kann die Diffraktionsmessung unter streifendem Einfall (engl.: grazing-incidence X-ray diffraction; GIXRD) durchgeführt werden. Dabei fällt der Primärstrahl unter einem sehr kleinen Winkel ( $0,3$ – $3^\circ$ ) auf die Probenoberfläche. Die

Eindringtiefe liegt, abhängig vom Einfallswinkel und dem mittleren Absorptionskoeffizienten der Probe, im Bereich von Nanometern bis wenigen Mikrometern.<sup>[74,75]</sup>

Um pulverförmige Proben in der Transmission zu messen, wird häufig die Debye-Scherrer-Geometrie angewendet, bei der ein Pulver in einem Kapillarröhrchen im Zentrum eines Detektorkreises positioniert ist und von der Röntgenstrahlung durchstrahlt wird. Diese Geometrie erlaubt eine hochauflösende Phasenanalyse mit weniger Texturartefakten. Dieser Messaufbau wurde in der Arbeit für die abgetragene Phosphatschicht nach der Wärmebehandlung eingesetzt, da bei der Debye-Scherrer-Geometrie bereits geringe Probenmengen in der Kapillare für gute Messergebnisse ausreichen.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde mithilfe eines Panalytical (ehem. Philips) X'Pert MPD Pro Diffraktometers in  $\theta$ - $\theta$ -Anordnung (Radius 240 mm) und einem SSD-Liniendetektor mit einer Länge von  $2,1^\circ$  ( $2\theta$ ) durchgeführt. Auf der Seite des Primärstrahls wurden eine Divergenz- und eine Antiscatter-Blende verwendet. Die Röntgenquelle aus Kobalt ( $\text{Co-K}_{\alpha 1} = 1,78897 \text{ \AA}$ ) wurde bei 40 kV und 40 mA betrieben. Die Diffraktogramme wurden von  $5^\circ$  bis  $90^\circ$  ( $2\theta$ ) mit einer Scanzeit von 13,5 min aufgenommen.

Zur Analyse von Blechproben wurden diese zuvor auf eine Größe von 30 mm  $\times$  30 mm geschnitten und auf einem „flat sample stage“-Probenhalter montiert. Die Bestrahlungsfläche betrug etwa 1,5 cm<sup>2</sup>.

Für die Analyse des phosphatierten Blechs nach der Wärmebehandlung wurde die Oberfläche mit einer Edelstahlklinge abgetragen. Das dabei gewonnene Pulver wurde mittels Röntgendiffraktometrie in Debye-Scherrer-Geometrie an einem Stoe Stadi P-Diffraktometer untersucht. Die Messungen erfolgten mit einer Schrittweite von  $0,015^\circ$  ( $2\theta$ ) und einer Messdauer pro Detektorposition von 1620 s (4 h Gesamtmessdauer) unter Verwendung eines Ge(111)-Monochromators und eines „DECTRIS MYTHEN“-Detektors ( $\text{Mo-K}_{\alpha 1} = 0,70930 \text{ \AA}$ ). Die Phasenidentifizierung erfolgte anhand der ICDD-Datenbank mit der Software „X'Pert Highscore“.<sup>[76]</sup>

### 2.2.5 Lichtmikroskopie

Die Bestimmung der Schichtdicken der Interdiffusionszone und des Gesamtüberzugs erfolgte an senkrechten Anschliffen gemäß DIN EN ISO 1463:2021.<sup>[77]</sup> Vor der Messung wurden die Schliffe mit Nital (4 %) geätzt und anschließend in einem Zeiss Axio Imager A1 unter 1000-facher Vergrößerung untersucht.

## 2.2.6 Nasschemische Analyse

### *Analyse der Phosphatschicht*

Die Zusammensetzung der Phosphatschicht wurde durch Auflösen in einer  $\text{CrO}_3$ -Lösung und anschließende optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) analysiert. Die Phosphatschicht wurde in einer Teflonzelle mit einer  $\text{CrO}_3$ -Lösung (5 mL, 20 g/L) unter Schwenken (200 U/min) für 5 min abgelöst. Die Lösung wurde anschließend in einen 25-mL-Messkolben überführt, und das Blech wurde mit 3 mL VE-Wasser gespült. 2 mL HCl (30 %) wurden der Lösung zugesetzt, gefolgt von der schrittweisen Zugabe von 200  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  unter kräftigem Schwenken. Die Lösung wurde dann bis zum Siedepunkt erhitzt und mit VE-Wasser auf 25 mL verdünnt.

### *Analyse des Al-Si-Überzugs*

Die Ablösung und Analyse der Bestandteile des Al-Si-Überzugs wurde potentialkontrolliert an einer mit Al-Si-veredelten Stahlprobe mit einer Al-Si-Auflage von 150  $\text{g}/\text{m}^2$  durchgeführt. Dazu wurde das Potential zwischen Blech und einer Silberchlorid-Elektrode gemessen. Unter Zugabe von 1 mL Methenamin als Inhibitor (50 g/L) und 25 mL HCl (3,8 M) wurde in einer Kunststoff-Ablösezelle mit einer Untersuchungsfläche von 19,64  $\text{cm}^2$  die Al-Si-Schicht bis zum Erreichen des Potentials von 510 mV abgelöst. Anschließend wurde die abgelöste Menge mittels VE-Wasser aus der Ablösezelle in ein 100 mL Becherglas überspült. Diese Lösung wurde auf einer Heizplatte bei ca. 120 °C unter Zugabe von 100  $\mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) auf ca. 40 mL eingedampft und anschließend unter Vakuum durch einen Cellulose-Acetat-Filter mit einer Porengröße von 0,45  $\mu\text{m}$  filtriert. Der Filterkuchen wurde mehrmals mit VE-Wasser gespült und das Filtrat in einem 100-mL-Messkolben aufgefangen.

Der Filter mit der so getrennten säureunlöslichen Phase des Überzugs wurde in einem Schnellverascher verascht. Anschließend wurden 200  $\mu\text{L}$  NaOH (10 M) und 250 mg  $\text{B}_2\text{O}_3$  hinzugegeben und im Schnellverascher bei voller Leistung für 10 min gebrannt. Unter Zugabe von 2  $\mu\text{L}$  HI (30 %) wurde die Phase über einem Gasbrenner unter Schwenken aufgeschlossen. Der Aufschluss wurde dann in einem Becherglas mit 25 mL HCl (3,8 M) zusammen mit den Filtraten bei 70 °C unter starkem Rühren in Lösung gebracht.

### *Analyse mittels optischer Emissionsspektrometrie*

Die Elementkonzentrationen in den Lösungen wurden mittels eines optischen Emissionsspektrometers (Spectro Arcos SOP) mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) bestimmt. Das Plasma wurde bei 1350 W betrieben. Der Kühlgasfluss betrug 13,00 L/min, der Hilfsgasfluss 0,90 L/min und der Zerstäubergasfluss 0,85 L/min. Zur Kalibration wurden Certipur<sup>®</sup>-Elementstandards der Firma E. Merck KGaA, Darmstadt, Germany verwendet.

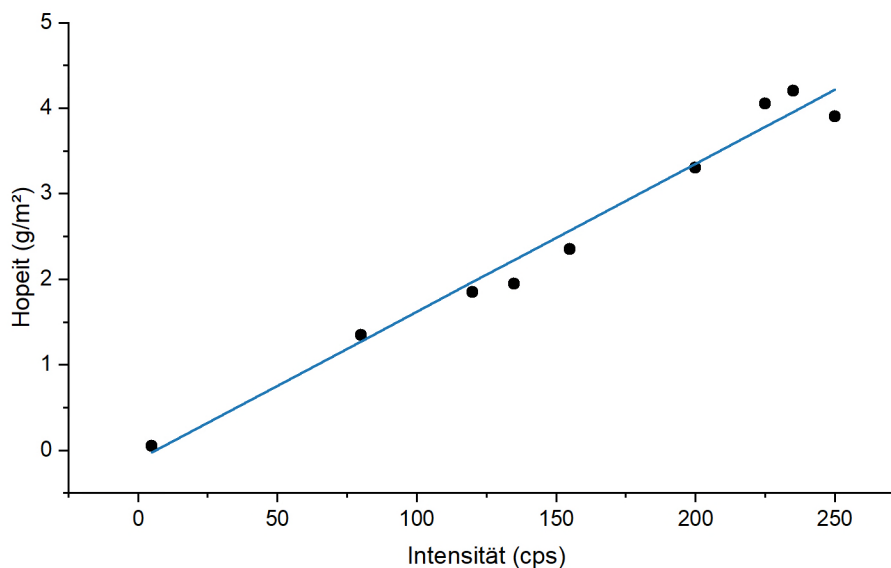
### 2.2.7 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine zerstörungsfreie Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung chemischer Elemente in Festkörpern, Pulvern und Flüssigkeiten. Sie beruht auf der photoelektrischen Ionisation innerer Elektronenschalen durch primäre Röntgenstrahlung und der darauffolgenden Relaxation unter Emission charakteristischer Röntgenquanten (Fluoreszenz). Für die Identifikation der vorliegenden Elemente wird die Photonenenergie der Linien genutzt. Zur Quantifizierung dient die Linienintensität unter Berücksichtigung von Absorptions- und Streueffekten.<sup>[78,79]</sup>

Die Primärstrahlung wird in einer Röntgenröhre erzeugt, deren Anodenmaterial meist aus Metallen wie Rhodium, Kupfer, Molybdän oder Silber besteht. Dabei treffen beschleunigte Elektronen auf die Metallanode und erzeugen ein kontinuierliches Bremsstrahlungsspektrum sowie charakteristische Anodenlinien des verwendeten Materials. Für eine effiziente Anregung der Probe muss die Photonenenergie der Primärstrahlung oberhalb der Absorptionskante des zu analysierenden Elements liegen, damit Elektronen aus den inneren Schalen (K, L, M) herausgelöst werden können. Die Fluoreszenzausbeute ist stark ordnungszahlabhängig. Die Elemente mit nur einer Elektronenschale (H, He) können zwar ionisiert werden, aber keine Röntgenfluoreszenz erzeugen. Bei sehr leichten Elementen (etwa  $Z < 10$ ) wird dagegen zwar Röntgenfluoreszenz erzeugt, die Relaxation erfolgt aber überwiegend über den Auger-Effekt und daher ohne Emission von Röntgenquanten. Erst ab  $Z = 11$  (Natrium) steigt die Wahrscheinlichkeit für die Emission von Fluoreszenzstrahlung deutlich an, sodass zuverlässigere Analysen möglich sind.<sup>[78,79]</sup>

Moderne mobile RFA-Instrumente (mRFA) arbeiten energiedispersiv und verwenden schnelle Silizium-Drift-Detektoren (SDD), kurze Arbeitsabstände und geringe Röhrenleistungen ( $\leq 5$  W). Dadurch sind trotz des Luftpfads Analysen bis in den Leichtbereich der Elemente möglich, wobei die Nachweisstärke für sehr niedrige  $Z$  begrenzt bleibt. Typische Fehlerquellen bei der Messung sind Geometrie- und Abstandsvariationen, Oberflächenrauheit, Kontaminationen sowie Inhomogenitäten der Schicht. Reproduzierbare Ergebnisse bedürfen daher Mehrfachmessungen und einer anwendungsnahen Kalibration, bei der die Kalibrationsproben Matrix, Schichtaufbau und Dickenbereich der zu untersuchenden Proben realistisch abbilden.<sup>[79,80]</sup>

Zur Auflagenanalyse der Phosphatschichten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wurde der mobile Röntgenfluoreszenzanalysator Bruker S1 Titan 800 verwendet. Die Messungen wurden mit 10 kV und 50  $\mu$ A (0,5 W) ohne Filter durchgeführt. Zur Kalibration der RFA wurde die nasschemische Hopeitschichtmasse herangezogen (siehe **Analyse der Phosphatschicht**). Hierzu wurden Al-Si-beschichtete Feinblechproben, Abmessung 50 mm  $\times$  50 mm, im Becherglas phosphatiert (siehe **Phosphatierung des Al-Si-Überzugs**). An jeder Probe wurde zunächst eine Dreifachmessung für 15 s durchgeführt und anschließend nasschemisch die Phosphoraufgabe bestimmt und auf Hopeit umgerechnet. Die Kalibration der RFA erfolgte dann anhand der nasschemischen Auflagenanalyse (**Abbildung 4**).



**Abbildung 4:** Lineare Kalibration der Zinkphosphatauflage in Abhängigkeit von der gemessenen Phosphorfluoreszenzintensität (cps) aus den RFA-Messungen.

## 2.2.8 Glimmentladungsspektrometrie (GD-OES)

Die Glimmentladungsspektrometrie (engl.: glow-discharge optical emission spectrometry; GD-OES) ist eine Technik zur quantitativen Tiefenprofilierung von metallischen und nichtmetallischen Beschichtungen. Das Verfahren basiert auf einer Glimmentladung, die typischerweise mit Argon betrieben wird. Die Probe fungiert als Kathode und wird durch Ionenbeschuss gesputtert. Die freigesetzten Atome werden im Plasma angeregt und emittieren elementspezifische Strahlung, die anschließend spektroskopisch nachgewiesen werden kann. In der Folge kann die Elementzusammensetzung als Funktion der Tiefe mit Hilfe geeigneter Standardmaterialien quantitativ bestimmt werden. Ein Vorteil der GD-OES liegt in ihrer Fähigkeit, sowohl homogene als auch heterogene Schichtsysteme mit hoher Tiefenauflösung zu analysieren. Grimm-Entladungsquellen, die ein gleichmäßiges Sputtern gewährleisten, erzeugen Krater mit einem Durchmesser von typischerweise 4 mm mit nahezu flachem Boden, was eine zuverlässige Analyse von Mehrschichtsystemen ermöglicht. Typische Sputterraten von 1–10  $\mu\text{m}/\text{min}$  ermöglichen eine schnelle und tiefe Profilierung. Für die Analyse von Al-Si-beschichtetem Stahl ist die GD-OES eine geeignete Methode. Das Verfahren misst von der Oxidschicht über den metallischen Überzug und die Stahl/Al-Si-Grenzschicht bis in den Stahl. Die Messungen geben dabei Aufschluss über die Verteilung von Aluminium (Al) und Silizium (Si) sowie quantitative Informationen über die Auflage und Zusammensetzung einzelner (Teil-)Schichten.<sup>[81–84]</sup>

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ein Leco GD850a Glimmentladungsspektrometer verwendet. Das Gerät besteht aus einer Entladungsquelle nach Grimm<sup>[85]</sup> mit einem über Funkenentladung angeregten Ar-Plasma, welches im DC-Modus (direct current) bei 700 V und 20 mA und unter variabler Ar-Zufuhr von 3–10 hPa betrieben wird. Das Gerät wird mit einem Anodendurchmesser von 4 mm und Argon 5.0 (99,999 %) betrieben. Das optische Emissionsspektrometer ist in Paschgen-Runge-Aufstellung mit einem Rowlandkreis-

durchmesser von 750 mm aufgebaut. Es beinhaltet ein Reflexionsgitter ( $1080 \text{ nm}^{-1}$ ) und Photomultiplier-Detektoren zur Detektion von Wellenlängen zwischen 121 und 461 nm.

Für die Messung der Sauerstoffauflage nach Wärmebehandlung wurden alle Proben an einem Messtag unmittelbar hintereinander vermessen, um möglichst konstante Analysebedingungen zu erreichen. Die Sauerstoffauflage der Proben wurde in  $\text{mg/m}^2$  bestimmt und anschließend auf den Wert der Referenz normiert. Diese Normalisierung dient in erster Linie der verbesserten Vergleichbarkeit der Ergebnisse, insbesondere im Hinblick auf mögliche zukünftige Untersuchungen. Absolute Werte der Sauerstoffauflage reagieren empfindlich auf atmosphärische Einflüsse und können bereits durch geringe Schwankungen der Messbedingungen variieren, sodass eine relative Darstellung sinnvoller erscheint.

### 2.2.9 Stahlanalyse mittels Funkenemissionsspektrometrie

Der verwendete MBW1500<sup>®</sup>-Stahl wurde mit optischer Funkenemission (QSG 750-II, OBLF-Spektrometrie, Witten) nach ASTM E415 auf den Gehalt der Legierungselemente analysiert.<sup>[86]</sup> Das Gerät wurde mit einer Wolframmasselektrode mit einem Durchmesser von 6 mm unter einem Winkel von  $90^\circ$  in einem Abstand von 4 mm betrieben. Die Messungen fanden bei einer Temperatur von  $31\text{--}33 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Nutzung von Ar-Gas (Reinheit  $> 99,997 \%$ ) mit einem Durchfluss von  $700 \text{ L/h}$  statt. Vor der Messung wurden die Proben mit einer CNC-Fräse präpariert.

## 2.3 Anwendungstechnische Charakterisierung

### 2.3.1 Ermittlung der Gesamtreflexion und des Emissionskoeffizienten (FT-IR)

Die Gesamtreflexion fester Oberflächen ergibt sich aus der Summe der gerichteten und der diffusen Reflexionsanteile. Herkömmliche goniometrische Verfahren, die den Reflexionsgrad nur unter bestimmten Einfalls- und Detektionswinkeln bestimmen, sind für stark streuende oder technisch raue Oberflächen nur eingeschränkt geeignet. Das optische Konzept der Ulbrichtkugel (engl.: integrating sphere) ermöglicht eine vollständige Erfassung der in den Halbraum reflektierten Strahlung. Auf diese Weise wird die Messung der Gesamtreflexion ermöglicht.<sup>[87–89]</sup>

Die Ulbrichtkugel ist eine Hohlkugel, deren Innenwand mit einem hochreflektierenden, diffus streuenden Material (z. B. Bariumsulfat, PTFE oder Gold) beschichtet ist. Tritt Strahlung durch eine Eintrittsöffnung in die Kugel ein, wird sie an den Innenwänden vielfach diffus reflektiert. Dadurch verteilt sich die Strahlung homogen über die gesamte Kugelinnenfläche, sodass sich ein ortsunabhängiges Strahlungsfeld ergibt. Der Detektor, der an die Kugel angeschlossen wird, misst daher ein Signal, das proportional zum gesamten reflektierten Strahlungsfluss der Probe ist. Das Signal ist dabei unabhängig von den Streurichtungen der Oberfläche.<sup>[87,90]</sup>

Zur quantitativen Bestimmung der Gesamtreflexion wird das Verhältnis zwischen der von der Probe reflektierten Strahlung und einer bekannten Referenz bestimmt. In dieser Arbeit wurde die Substitutionsmethode angewendet, bei der zunächst die Referenz und anschließend die Probe nacheinander an der Probenöffnung positioniert und gemessen werden. Als Referenz diente eine Verschlusskappe aus dem jeweiligen Kugelmaterial, sodass eine Messung des Hintergrundsignals erfolgte. Durch Subtraktion dieses Referenzspektrums vom Probenmesswert wird das eigentliche Reflexionssignal der Probe bestimmt.<sup>[88,90]</sup>

Die Messung der Gesamtreflexion eignet sich in dieser Arbeit besonders, da unter den Strahlungsbedingungen des Ofens die Gesamtreflexion und nicht die Verteilung zwischen spiegelnder und diffuser Reflexion von Relevanz ist. Aus der Gesamtreflexion ( $R$ ) kann der Emissionsgrad ( $\varepsilon$ ) bestimmt werden. Gemäß dem Kirchhoffschen Gesetz<sup>[24,91]</sup> entspricht dieser direkt dem Absorptionsgrad ( $\alpha$ ) derselben Wellenlänge. Für opake Proben, wie sie hier vorliegen, entfällt der Transmissionsanteil, sodass gilt:

$$\varepsilon = \alpha = 1 - R.$$

Mit einem geeigneten Spektrometer, das mit den notwendigen Quellen ausgestattet ist, kann die Gesamtreflexion spektral aufgelöst über einen weiten Wellenlängenbereich erfasst werden. Insbesondere in Verbindung mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FT-IR) erlaubt die Ulbrichtkugel die Aufnahme eines kontinuierlichen Spektrums. Dadurch können spektrale Abhängigkeiten des Reflexionsgrads bestimmt werden.<sup>[87,92]</sup>

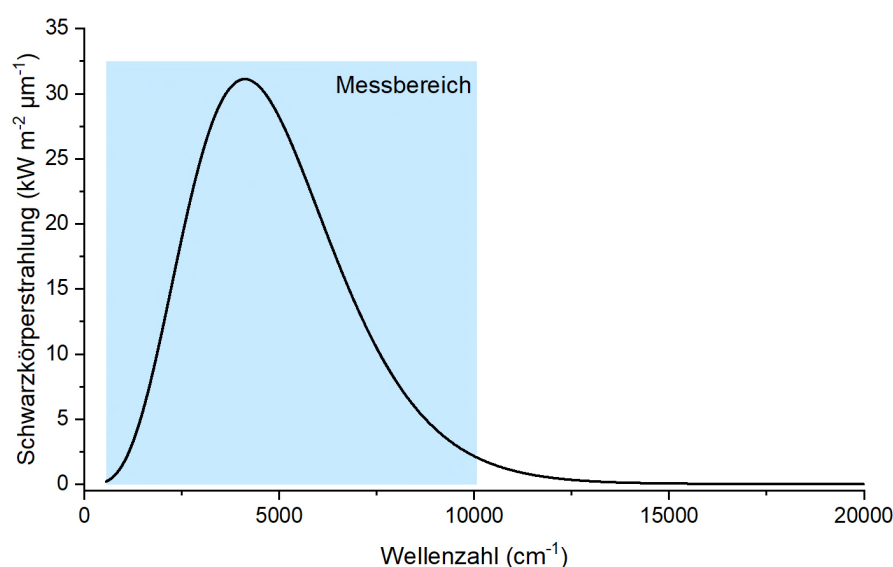
Zur Messung der Gesamtreflexion der Blechoberflächen wurde mit Ulbrichtkugeln von Bruker Optik, Typ A 562-G gearbeitet (**Tabelle 4**). Die Ulbrichtkugeln wurden an einem Bruker Vertex 70 FT-IR-Spektrometer verwendet, welches mit drei verschiedenen Quellen zur Messung des Wellenlängenbereichs zwischen Ultraviolett (UV) und mittlerem Infrarotbereich (MIR)

betrieben wurde. Das Probenmaterial wurde unter die untere Öffnung der Ulbrichtkugel gelegt und mittels des Spannmechanismus angedrückt. Die untere Öffnung der Ulbrichtkugel hat einen Durchmesser von 2,5 cm, die Messfläche beträgt somit 4,9 cm<sup>2</sup>. Der vollständige Messbereich umfasst 200 nm bis 16,7 µm. Für diese Arbeit wurden die Messungen zur Bestimmung der Emissionskoeffizienten auf einen Bereich zwischen 1 µm ( $\lambda_1$ ) und 16,7 µm ( $\lambda_2$ ) eingeschränkt, da mit diesem Wellenlängenintervall 99,8 % des spektralen Strahlungsvermögens erfasst wird (**Abbildung 5**). Die Restintensität von 0,2 % hat aufgrund der deutlich höheren relativen Standardabweichung des Geräts und des Probenmaterials von durchschnittlich 5 % keinen signifikanten Einfluss auf die Messungen und wurden daher nicht berücksichtigt. Zur Quantifizierung des visuellen Eindrucks der Oberflächen wurde der Messbereich ergänzend um den visuellen Spektralbereich bis 20000 cm<sup>-1</sup> (0,5 µm) erweitert. Diese Erweiterung diente ausschließlich der spektralen Charakterisierung im sichtbaren Bereich und ging nicht in die Berechnung der Emissionskoeffizienten ein.

Vor jeder Messung erfolgt die Messung des Hintergrundspektrums anhand von Gold bzw. PTFE Verschlüssen.

**Tabelle 4:** Messparameter und Wellenlängenbereiche zur Bestimmung des spektralen Reflexionsgrads.

Messbereich (cm <sup>-1</sup> )	Messbereich (µm)	Ulbrichtkugel	Detektor	Anzahl Scans	Strahlenteiler
6500–600	1,5–16,7	Gold	MCT	100	KBr
10000–3500	1–2,9	Gold	MCT	100	Quarz
20000–9000	0,5–1,1	PTFE	Si-Diode	100	Quarz



**Abbildung 5:** Schwarzkörperstrahlung bei 920 °C in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Der blau markierte Bereich zeigt den für diese Arbeit genutzten spektralen Messbereich (1–16,7 µm), in dem 99,8 % des spektralen Strahlungsvermögens enthalten sind.

Anhand der spektralen Reflexionsdaten wurde der temperaturabhängige Gesamtreflexionsgrad  $R_T$  ermittelt. Dieser ergibt sich aus der spektralen Gewichtung des hemisphärischen Reflexionsgrads der Probe  $\rho_\lambda$  mit dem spektralen Strahlungsvermögen eines schwarzen Körpers bei der Temperatur  $T$ :

$$R_T = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda \cdot i_\lambda(T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda(T) d\lambda}.$$

Dabei beschreibt  $i_\lambda(T)$  das spektrale Strahlungsvermögen eines schwarzen Körpers bei der Temperatur  $T$  und ergibt sich aus dem Planckschen Strahlungsgesetz<sup>[20]</sup>:

$$i_\lambda(T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}.$$

Zur Berechnung des für den Prozess relevanten Gesamtreflexionsgrads wurden die spektralen Reflexionsdaten numerisch integriert und mit der Planckschen Strahlungsverteilung bei einer angenommenen Ofentemperatur von 920 °C gewichtet. Der spektral gewichtete Emissionskoeffizient unter der angenommenen Ofentemperatur von 920 °C  $\varepsilon_{920}$  ist dann gegeben durch:

$$\varepsilon_{920} = 1 - R_{920}$$

Die Berechnung des temperaturabhängigen Gesamtemissionsgrades basiert auf bei Raumtemperatur aufgenommenen Reflexionsspektren. Dabei ist zu berücksichtigen, dass phasenspezifische Veränderungen während des Aufheizens, insbesondere die Dehydratisierung des Hopeits mit dem schrittweisen Verlust von Kristallwasser im Temperaturbereich von etwa 100 bis 400 °C, in diesem statischen Modell nicht erfasst werden. Der Emissionskoeffizient  $\varepsilon_{920}$  ist daher als Näherungswert zu verstehen, der die Oberflächen im Ausgangszustand widerspiegelt, nicht jedoch mögliche temperaturinduzierte Änderungen der Eigenschaften während der Aufheizphase beinhaltet.

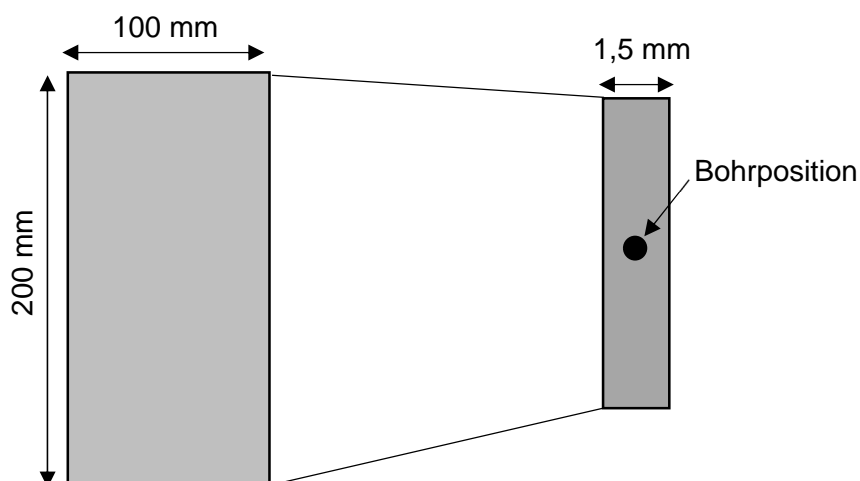
Aufgrund fehlender Standards für die Korrektur des Reflexionsgrads im angestrebten Wellenzahlbereich (10000–600 cm<sup>-1</sup>) wurden die Ergebnisse der Reflexionsmessung vor jeder Messung auf Reproduzierbarkeit und Plausibilität geprüft. Dies wurde anhand der Standards Labsphere SRS-02, SRS-50, SRS-75 und SRS-99 (nur für den Wellenzahlbereich von 4000–10000 cm<sup>-1</sup> kalibriert) sowie einer im Exsikkator gelagerten Probe des verwendeten Al-Si-beschichteten Feinblechs (ASREF) durchgeführt. Die Ergebnisse nach fünffacher Prüfung der Proben sind in **Tabelle 5** dargestellt. Vor der Probenuntersuchung wurde geprüft, dass der Reflexionsgrad der Standardmaterialien innerhalb der dreifachen Standardabweichung um den Mittelwert lag.

**Tabelle 5:** Präzision der Reflexionsmessungen mittels Ulbrichtkugel im Wellenlängenintervall 1–16,7  $\mu\text{m}$ .

Probe	Reflexionsgrad	Standardabweichung	95 % Konfidenzintervall
ASREF	0,68	0,01	0,02
SRS02	0,05	0,01	0,01
SRS50	0,52	0,01	0,03
SRS75	0,69	0,01	0,02
SRS99	0,80	0,01	0,02

### 2.3.2 Presshärten und Messung der Aufheizgeschwindigkeit

Zum Legieren der Platinen und zur Messung der Aufheizgeschwindigkeit wurde ein Nabertherm N41/H 40 L Kammerofen mit einer U-förmigen Unterlage aus Edelstahl verwendet. Nach der Haltezeit von 300 s wurden die Platinen unmittelbar in ein gekühltes Plattenwerkzeug eingelegt, um das Martensitgefüge einzustellen. Zur Messung der Temperaturkurven wurde ein Thermoelement (NiCr-Ni Typ K, Durchmesser 0,5 mm) seitlich ca. 10 mm tief in die Probe eingebracht (**Abbildung 6**). Vor dem Versuch wurde die Ofentemperatur von 920 °C mit einem Thermoelement in der Probenkammer geprüft und die Ofeneinstellung bis zum Erreichen der Zieltemperatur angepasst.

**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Positionierung der Bohrung für das Einbringen des Thermoelements an den verwendeten Platinen.

### 2.3.3 Messung des elektrischen Widerstands

Die elektrischen Widerstandsmessungen wurden an wärmebehandelten Einzel- und Doppelblechen durchgeführt, wobei ein Doppelblech aus zwei übereinandergestapelten Einzelblechen derselben Variante besteht. Verwendet wurden Kappenelektroden Typ A (16 mm  $\times$  20 mm) mit einer Elektrodenkraft von 3,5 kN und einem Messstrom von 10 A. Der Endwert der Messspannung wurde nach 15 s erfasst und der elektrische Widerstand

berechnet. Pro Probe wurden zehn Messwerte erfasst, aus denen der arithmetische Mittelwert gebildet wurde.

### 2.3.4 Korrosionsprüfung und Lackhaftung

Zur Prüfung der Korrosionsneigung wurden die wärmebehandelten Proben zunächst in einer Laboranlage automobiltypisch gereinigt (Gardoclean® S 5176), aktiviert (Gardolene® ZL 6), phosphatiert (Gardobond® 26TA), nachpassiviert (Gardolene® D 6800/6) und anschließend mittels kathodischer Tauchlackierung (KTL) lackiert (CathoGuard® 800). Die Parameter des Reinigungs- und Phosphatierungsprozesses sind in **Tabelle 6** angegeben.

**Tabelle 6:** Parameter der automobiltypischen Phosphatierung vor der KTL.

Prozessschritt	Temperatur (°C)	Spritzdruck (bar)	Spritz- /Tauchzeit (s)	Ausblas- /Abtropfzeit (s)
Reiniger	60	1,7	150	30
Sparspüle	RT	1,7	20	30
Brauchwasser	RT	1,7	10	20
Aktivierung	RT	1,7	30	40
Phosphatierung	55	Tauchen	150	-
VE-Wasser	RT	Leitungsdruck	30	0
Brauchwasser	RT	1,7	30	20
Nachpassivierung	RT	Tauchen	30	-
VE-Wasser	RT	Leitungsdruck	15	0

An den mit KTL beschichteten Proben wurden Korrosions- und Haftungsprüfungen durchgeführt. Die Korrosionsbeständigkeit wurde in 6 Zyklen des Wechsellasts nach VDA 233-102:2013-06 untersucht.<sup>[93]</sup> Zur Bestimmung der Unterwanderung am Ritz wurde ein definierter Lackriss aufgebracht und die Unterwanderung nach Sikkens ermittelt (Durchschnitts- und Maximalwerte). Die Lackhaftung wurde durch Gitterschnittprüfungen nach DIN EN ISO 2409:2020-12 sowohl vor als auch nach der korrosiven Belastung bewertet.<sup>[94]</sup>

## 2.4 Modellierung und Simulation

### 2.4.1 Berechnung des Reflexionsgrads

#### *Berechnung der Brechungsindizes*

Die Simulation zur Berechnung des Reflexionsgrads der unbehandelten, gereinigten und phosphatierten Al-Si-Oberfläche wurde im Programm Octave, V.5.1.0 nachvollzogen.<sup>[95]</sup>

Zunächst wurde anhand der Aluminiumkonzentration in der Siliziumphase des Überzugs (siehe Ergebnisse und Diskussion: **Charakterisierung der Referenz und der Beschichtungen**) der komplexe Brechungsindex mittels des Drude-Modells berechnet. Die Parameter des Modells wurden nach *Basu et al., 2010*, übernommen (**Tabelle 7**).<sup>[30]</sup>

Die relative dielektrische Funktion kann wie folgt beschrieben werden:

$$\varepsilon_r(\omega) = (n + ik)^2 = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{i\omega}{\tau}}$$

mit der Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_h e^2}{\hat{m} \varepsilon_0}}$$

und der Streurrate

$$\frac{1}{\tau} = \frac{e}{\hat{m} \mu}$$

wobei  $e$  die Elementarladung,  $N_h$  die Konzentration der Ladungsträger,  $\hat{m}$  die effektive Masse der Ladungsträger und  $\mu$  die Mobilität der Ladungsträger ist. Letztere ist im Falle einer p-Dotierung gegeben durch:

$$\mu = \mu_1 e^{-\frac{p_c}{N_h}} + \frac{\mu_{max}}{1 + (N_h/C_r)^{\alpha_D}} - \frac{\mu_2}{1 + \left(\frac{C_s}{N_h}\right)^\beta}$$

**Tabelle 7:** Parameter des Drude-Modells zur Berechnung der Brechungsindizes der Si-Phasen des Al-Si-Überzugs.

Parameter	Wert
$\varepsilon_{\infty}$	11,7
$N_h$	$4,6 \times 10^{20}$
$e$	$1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
$\varepsilon_0$	$8.85418782 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
$m_0$	$9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
$\hat{m}$	$0,34 \times m_0$
$\mu_1$	$44,9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\mu_{max}$	$470,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\mu_2$	$29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$C_r$	$2,23 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
$C_s$	$6,1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
$\alpha_D$	0,719
$\beta$	2
$p_c$	$9,23 \times 10^{16}$
$c$	$2997924,58 \text{ cm/s}$

### Transfer-Matrix-Methode

Zur numerischen Berechnung des spektralen Reflexionsgrades wurde die Transfer-Matrix-Methode (TMM) eingesetzt. Die Berechnung erfolgte mit einem MATLAB-Skript.<sup>[32]</sup> Für die Simulation des Reflexionsverhaltens des Al-Si-Überzugs wurden die komplexen dielektrischen Funktionen von Aluminium und von Silizium als Eingangsgrößen verwendet. Die dielektrische Funktion des Siliziums wurde anhand des Drude-Modells berechnet (siehe oben).

Der Reflexionsgrad wurde dann als Linearkombination des spektralen Reflexionsgrads von Silizium ( $R_{Si}(\lambda)$ ) und des spektralen Reflexionsgrads von Aluminium ( $R_{Al}(\lambda)$ ) gewichtet nach den Si- und Al-Anteilen an der Oberfläche des Al-Si-Feinblechs berechnet:

$$R_{AS}(\lambda) = x R_{Al}(\lambda) + (1 - x) R_{Si}(\lambda).$$

Der Al-Anteil an der Oberfläche wurde anhand des REM-EDX-Mappings (siehe Ergebnisse und Diskussion: **Charakterisierung der Referenz und der Beschichtungen**) bestimmt und betrug  $x = 0,6$ .

Die Transfer-Matrix-Methode wurde in der vorliegenden Arbeit daher nicht zur expliziten Simulation einer mehrschichtigen Struktur mit definierten Grenzflächen eingesetzt. Stattdessen wurde der spektrale Reflexionsgrad des Al-Si-Überzugs in vereinfachter Form als effektiver Reflexionsgrad modelliert, der sich aus den Anteilen der aluminium- und siliziumreichen Phasen an der Oberfläche ergibt. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da sie eine praxisnahe und hinreichend genaue Näherung bietet, um unterschiedliche Oberflächenzustände vergleichend bewerten zu können.

## 2.4.2 Mie-Theorie zur Modellierung metallischer Nanopartikel

Um das spektrale Absorptions-, Streu- und Extinktionsverhalten der metallischen Nanopartikel (Zn, Ni, Cu) zu bewerten, die während der Phosphatierung an der Oberfläche des Al-Si-Überzugs entstehen, wurden numerische Simulationen auf Basis der Mie-Theorie durchgeführt. Die Mie-Theorie beschreibt, wie elektromagnetische Strahlung mit kugelförmigen Partikeln ähnlicher Größe wie der Wellenlänge interagiert.<sup>[96]</sup> Sie ermöglicht die Berechnung der material- und wellenlängenabhängigen Wirkungsquerschnitte für Absorption, Streuung und Extinktion. Ein für diese Fragestellung angepasster Matlab-Code wurde verwendet, der ursprünglich von A. Trügler, 2011, veröffentlicht wurde.<sup>[97]</sup> In der Simulation wurde angenommen, dass die Partikel kugelförmig sind und einen einheitlichen Durchmesser von 200 nm haben, was näherungsweise der Größe der im Rasterelektronenmikroskop beobachteten Nanopartikel entspricht. Die komplexen Brechungsindizes ( $n$ ,  $k$ ) von Zink<sup>[98]</sup>, Nickel<sup>[99]</sup> und Kupfer<sup>[100]</sup> wurden aus der Literatur übernommen und als wellenlängenabhängige Parameter in der Simulation verwendet. Der spektrale Mess- und Simulationsbereich erstreckt sich von 0,5 bis 16,7  $\mu\text{m}$  und umfasst damit sowohl den sichtbaren als auch den infraroten Wellenlängenbereich.

Die Simulationen geben eine qualitative bis semiquantitative Einschätzung darüber, wie stark metallische Nanopartikel zur Absorption von Wärmestrahlung im infraroten Bereich beitragen können. Effekte wie Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, Agglomeration oder eine reale Größenverteilung werden in diesem Modell nicht berücksichtigt.

## 2.4.3 Berechnung der Thermokurven

Die physikalischen Hintergründe der Problemstellung wurden mittels numerischer Berechnungen im Programm Octave, V.5.1.0, nachvollzogen.<sup>[95]</sup>

Im Rahmen der Simulation wurde der Emissionsgrad der Proben vereinfacht als temperaturunabhängige Größe angenommen. Diese Vereinfachung ermöglicht eine vergleichende Bewertung der Proben, berücksichtigt jedoch nicht mögliche temperaturabhängige Änderungen des Emissionsverhaltens, insbesondere bei Phasenübergängen des Al-Si-Überzugs.

**Tabelle 8** beinhaltet die benötigten Parameter der Berechnung. Das vollständige Programm ist im **Anhang** zu finden.

### *Berechnung des Wärmestroms durch Strahlung und Konvektion*

Zur Berechnung wurde vereinfacht angenommen, dass sich der Ofen wie ein schwarzer Strahler verhält, die Ofentemperatur konstant 920 °C beträgt und Temperaturstrahlung des Ofens von allen Seiten gleichmäßig auf die Probe fällt. Der Wärmestrom für den Strahlungsaustausch ( $\dot{Q}_{Str}$ ) ist dann gegeben durch:<sup>[18]</sup>

$$\dot{Q}_{Str} = A \sigma \varepsilon (T_{Ofen}^4 - T_{Blech}^4).$$

Die Blechtemperatur nach einem Zeitschritt  $dt$  ( $T_{t+dt}$ ) wird wie folgt berechnet:

$$T_{t+dt} = T_t + \frac{dt \dot{Q}_{Str}(T_t)}{c_p(T_t) m}$$

Die Funktion der spezifischen Wärmekapazität  $c_p(T)$  besteht aus den Messdaten der spez. Wärmekapazität (siehe **Aufheizverhalten des Al-Si-Überzugs**), die bei der jeweiligen Blechtemperatur  $T_{Blech}$  linear interpoliert wird.

**Tabelle 8:** Parameter zur Berechnung der Aufheizkurven von Al-Si-Feinblech im Programm Octave.

Parameter	Wert
Breite des Blechs	0,1 m
Länge des Blechs	0,2 m
Dicke des Blechs	1,5 mm
Fläche	0,0409 m <sup>2</sup>
Blechumfang	0,6 m
Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,670374419 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Erdbeschleunigung	9,81 m/s <sup>2</sup>
Emissionskoeffizient	siehe <b>Ermittlung der Gesamtreflexion und des Emissionskoeffizienten (FT-IR)</b>
Ofentemperatur	920 °C
Starttemperatur des Blechs	30 °C
Dauer der Simulation	300 s
Masse des Blechs	0,235 kg
Schrittweite der Berechnung	0,1 s

## 2.5 Datenspeicherung

Die in dieser Arbeit erzeugten Rohdaten inklusive Auswertungen und Ergebnisse sind auf einem Netzwerkspeicher des Arbeitskreises Ruschewitz hinterlegt. Von diesem Netzwerkspeicher wird in regelmäßigen Abständen ein Backup auf den Server des Rechenzentrums der Universität zu Köln erstellt.

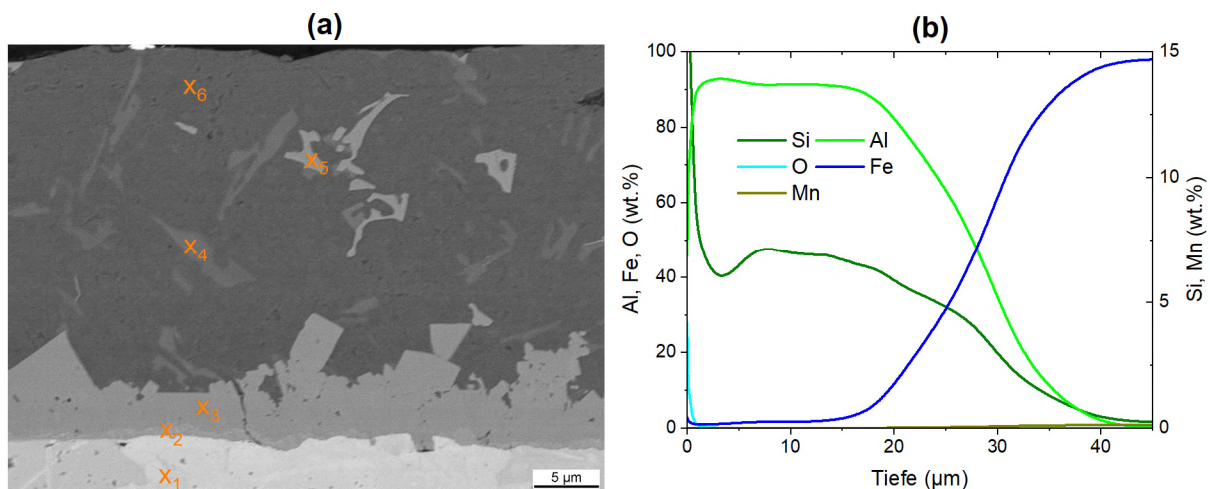
### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Charakterisierung der Referenz und der Beschichtungen

##### 3.1.1 Aufbau des Al-Si-Feinblechs im Ausgangszustand

Zu Beginn der Untersuchungen wurde das für die nachfolgenden Beschichtungen verwendete Al-Si-Feinblech (Referenz) hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung charakterisiert. Bei dem eingesetzten Werkstoff handelt es sich um einen Mangan-Bor-legierten Stahl mit Al-Si-Überzug, der von der thyssenkrupp Steel Europe AG für die Warmumformung entwickelt wurde (Markenname: „MBW® 1500 + AS150“). Die chemische Zusammensetzung des Stahls und des Al-Si-Überzugs ist im **Anhang** in den **Tabelle A.1** und **Tabelle A.2** dargestellt.

Die ermittelte Schichtmasse des Al-Si-Überzugs von durchschnittlich 70(2) g/m<sup>2</sup> entspricht bei einer mittleren Dichte des Überzugs von 2,66 g/cm<sup>3</sup> einer mittleren Schichtdicke von etwa 26,5(7) µm. Der Schichtaufbau des Überzugs wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) am senkrechten Anschliff sowie mithilfe der Glimmentladungsspektrometrie (GD-OES) untersucht (**Abbildung 7**).



**Abbildung 7:** Schichtaufbau des verwendeten AS150. (a) REM-Abbildung des senkrechten Anschliffs (ausgewählte Punkte der EDX-Analyse sind markiert) und (b) GD-OES Tiefenprofil.

Die Tiefenprofilanalyse mittels GD-OES zeigt die chemische Zusammensetzung und den Schichtaufbau des Überzugs bezogen auf die Elemente Al, Si, Fe, Mn und O. Oberflächennah ist in den ersten 2 µm eine deutliche Anreicherung von O und Si sichtbar (**Abbildung 7 (b)**). Das Tiefenprofil ist in guter Übereinstimmung mit der eingangs berichteten nasschemischen Überzugsdicke von 26,5 µm. Die Legierungsbildung im Interface zwischen Stahl und dem Al-Si-Überzug zeichnet sich durch einen breiten Interfacebereich im Tiefenbereich von ca. 18–35 µm aus, in dem die Al-Konzentration abnimmt und die Fe-Konzentration ansteigt. Im senkrechten Anschliff des Materials (**Abbildung 7 (a)**) zeigt sich, dass die Grenzschicht zwischen Stahl und Aluminiumüberzug aus einer ca. 5 µm dicken Legierungsschicht besteht.

Die Tiefenauflösung im GD-OES-Profil wird durch die herstellungsbedingte Schwankung der örtlichen Schichtdicke und der ebenfalls lokal unterschiedlich stark ausgebildeten Legierungsbildung eingeschränkt, die im GD-OES-Profil über den Brennfleckdurchmesser von 4 mm gemittelt sind. Diese Schwankungen sind in dem senkrechten Anschliff deutlich zu erkennen.

Die chemische Zusammensetzung des Überzugs anhand der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) des senkrechten Anschliffs zeigt die charakteristische Schichtstruktur im Ausgangszustand (**Abbildung 7 (a)**, **Tabelle 9**). Oberflächennah (Messpunkt  $x_6$ ) liegt nahezu reines Aluminium vor. Die hellen Phasen innerhalb dieser Aluminiummatrix ( $x_5$ ) sind Al-Fe-Si-Phasen. Die Phasen mit geringem Materialkontrast zur umgebenden Matrix ( $x_4$ ) bestehen zu einem sehr großen Anteil aus Silizium und haben einen geringen Aluminium- und einen noch geringeren Eisengehalt. Der tatsächliche Aluminiumgehalt dieser Si-reichen Phase lässt sich anhand der EDX-Daten jedoch nur eingeschränkt beurteilen, da aufgrund der Anregungsbirne bei der Analyse auch benachbarte Bereiche der Aluminiummatrix in die Quantifizierung einfließen können.

Im Übergangsbereich zur Stahlmatrix ( $x_1$ ) befindet sich die Grenzschicht ( $x_3$ ), die typischerweise während des Beschichtungsprozesses durch Legierungsbildung zwischen dem Stahlsubstrat und der flüssigen Al-Si-Schmelze entsteht. Diese weist eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie die ternären Phasen innerhalb der Aluminiummatrix auf ( $x_5$ ). Direkt oberhalb des unbeeinflussten Stahlsubstrats ( $x_1$ ) liegt zudem ein dünner Saum einer etwas eisenreicheren Phase vor ( $x_2$ ).

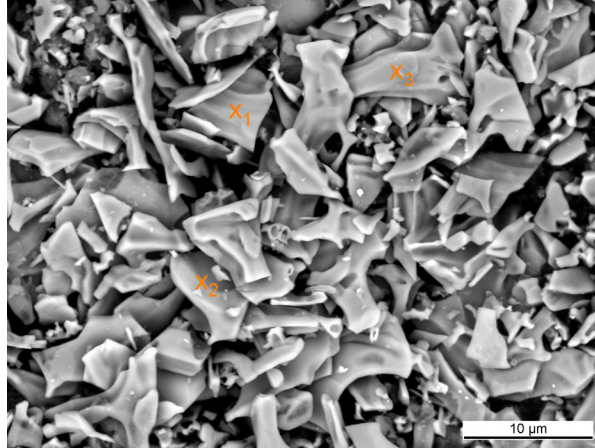
**Tabelle 9:** Atomare Zusammensetzung aus der EDX-Analyse.

Messstelle	Al at. %	Si at. %	Fe at. %
$x_1$	0,2	0,8	99,0
$x_2$	60,4	5,1	34,4
$x_3$	66,0	9,8	24,2
$x_4$	4,0	95,8	0,2
$x_5$	62,9	11,0	26,1
$x_6$	98,3	1,4	0,2

Der hier dargestellte Schichtaufbau wurde auch in anderen Publikationen mit einem vergleichbaren Ergebnis untersucht.<sup>[101,102]</sup> Das vorliegende Ausgangsmaterial entspricht demnach einem typischen feueraluminieren 22MnB5-Stahl und ist somit geeignet für weiterführende Untersuchungen.

Um Aufschluss über die Zusammensetzung der siliziumreichen Phase innerhalb des Überzugs zu erhalten, wurde sie durch Ablösen des Überzugs mit HCl und anschließender Filtration der Säure von den restlichen Phasen Al und Al-Fe-Si isoliert (**Abbildung 8**). Aus der chemischen Analyse mittels REM-EDX (**Tabelle 10**) und dem Röntgenpulverdiffraktogramm in **Abbildung 9** lässt sich schließen, dass es sich dabei um kristallines Silizium ohne Fremdphasen handelt,

das einen geringen Aluminiumanteil aufweist. Zur genaueren Analyse des Aluminiumgehalts wurde ein nasschemischer Aufschluss durchgeführt. Im Mittel enthält die siliziumreiche Phase demnach 0,89 % Aluminium (**Tabelle 11**).



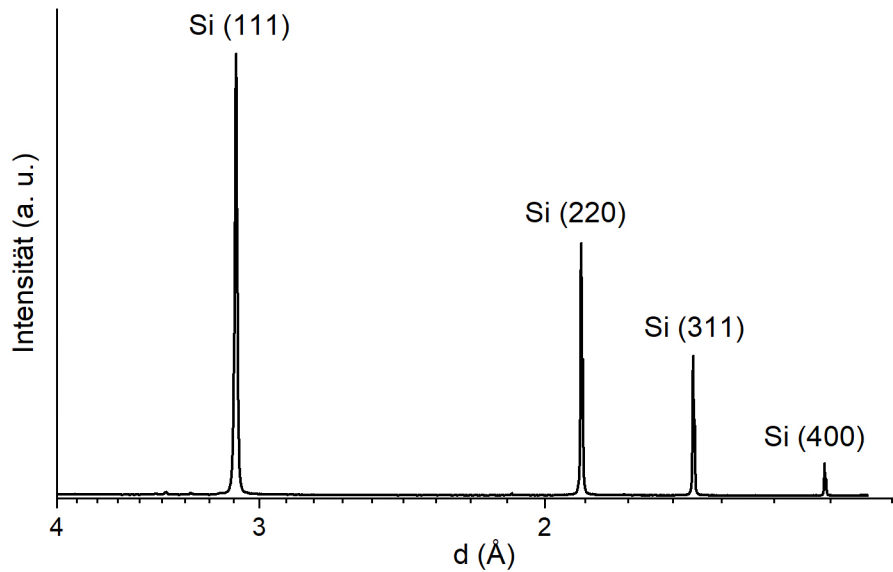
**Abbildung 8:** REM-Abbildung und Markierung ausgewählter Punkte für die EDX-Analyse der siliziumreichen Phase aus dem Al-Si-Überzug.

**Tabelle 10:** EDX-Analyse der siliziumreichen Phase.

Messstelle	Si wt. %	Al wt. %
x <sub>1</sub>	99,4	0,6
x <sub>2</sub>	99,5	0,5
x <sub>3</sub>	99,4	0,6

**Tabelle 11:** Chemische Zusammensetzung der siliziumreichen Phase anhand eines chemischen Aufschlusses und anschließender ICP-OES-Analyse.

Bezeichnung	Si wt. %	Al wt. %
Probe 1	99,16	0,84
Probe 2	99,12	0,88
Probe 3	99,05	0,95
Mittelwert	99,11(6)	0,89(6)

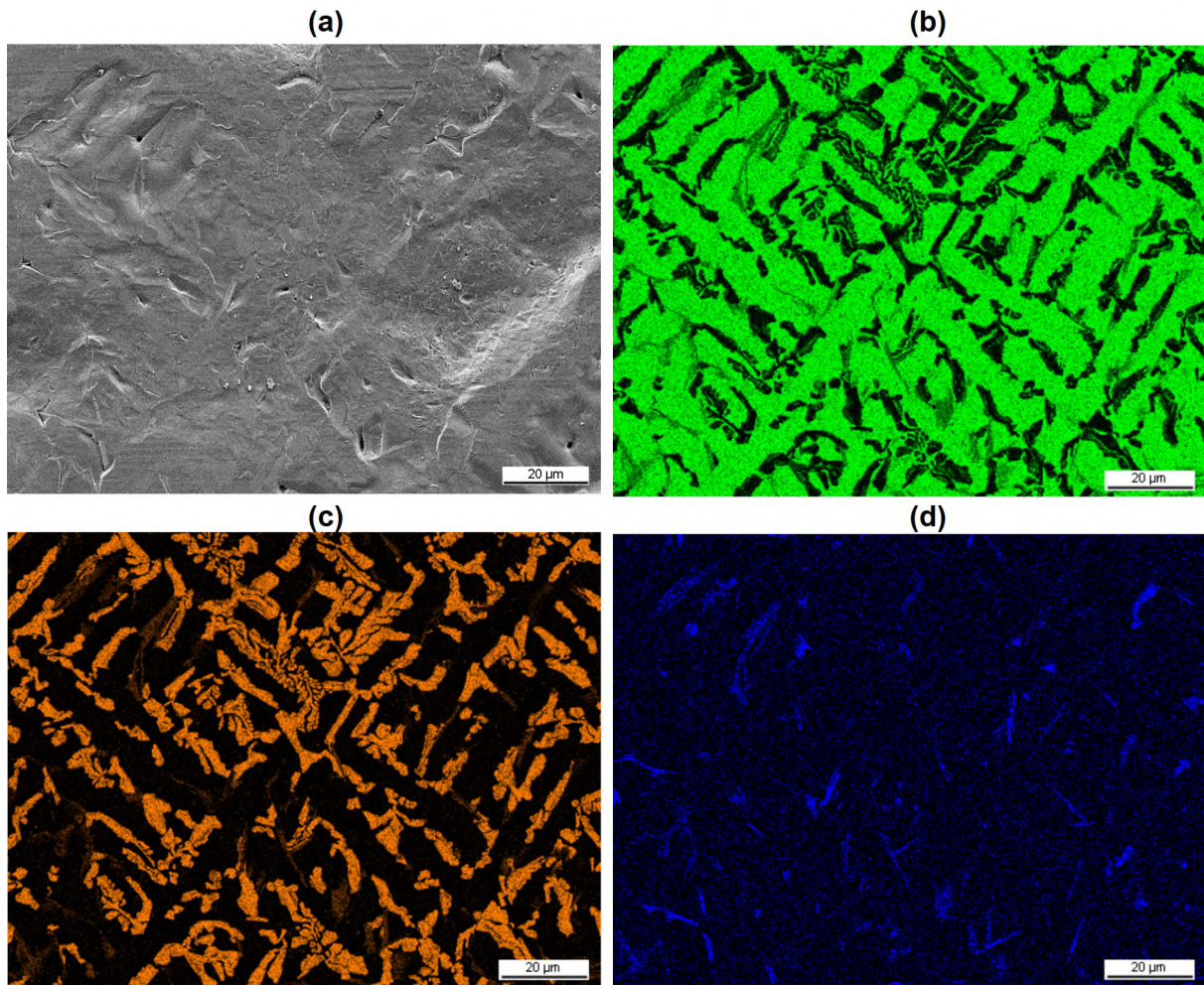


**Abbildung 9:** PXRD-Diffraktogramm der herausgelösten siliziumreichen Phase.

### 3.1.2 Einfluss der Reinigung auf die Oberflächenchemie

Im Folgenden wird die Oberfläche des Ausgangsmaterials näher betrachtet, da diese, wie bereits eingangs erläutert (siehe Einleitung **Emissionsgrad**), eine entscheidende Rolle beim Aufheizprozess spielt.

An der Oberfläche der Referenz liegt Aluminium in länglichen Einheiten, abgegrenzt von nadelförmigem Silizium und Eisen-Silizium-Aluminium-Phasen vor. Die Verteilung der beiden Elemente resultiert aus der der Erstarrung des untereutektischen Schmelzbades während der Abkühlung. Das REM-EDX-Mapping der Oberfläche zeigt lateral aufgelöst die Oberflächenzusammensetzung (**Abbildung 10**). Eine Charakterisierung der Oberflächenphasen mittels REM-EDX ist aufgrund der plättchenförmigen Morphologie nicht eindeutig, da auch signifikante Anteile der Analyse aus den umgebenden Regionen stammen könnten. Die dargestellten Ergebnisse wurden mit 5 keV Beschleunigungsspannung ermittelt, womit eine ungefähre Informationstiefe in der Aluminiummatrix von ca. 300 nm zu erwarten ist.<sup>[103,104]</sup> Die Flächenanteile von Al und Si sind in **Tabelle 12** dargestellt. Der Flächenanteil des Eisens von 8,9 % gibt indirekt den Flächenanteil der ternären Al-Fe-Si-Phasen des Überzugs wieder und ist ebenfalls im Si-Flächenanteil enthalten.

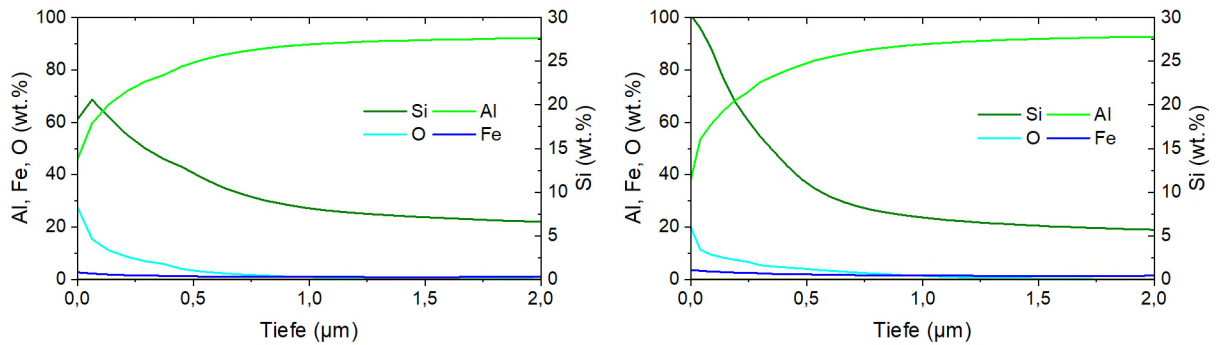


**Abbildung 10:** REM-Abbildung und REM-EDX-Scans der Oberfläche des Ausgangsmaterials. (a) SE-Bild, (b) Al, (c) Si, (d) Fe.

**Tabelle 12:** Flächenanteil Al und Si / Al-Fe-Si aus dem EDX-Mapping.

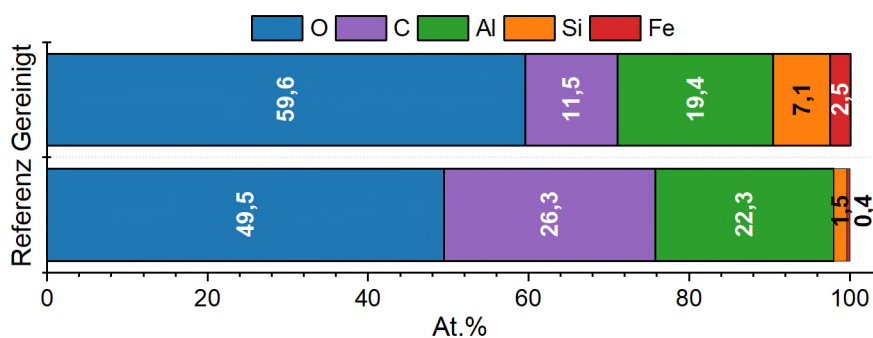
Phase	Flächenanteil in %
Al	60,1
Si / Al-Fe-Si	39,9 / 8,9

Um die Blechoberflächen für die Phosphatierung vorzubereiten, wurden diese für 10 s in 0,2 M Natronlauge bei 60 °C gereinigt (siehe Methodik: **Phosphatierung**). Bei dem Prozess begann nach einer Einwirkdauer von etwa 5 s eine sichtbare Wasserstoffentwicklung, sodass bei dem Prozess eine reaktive und im Folgenden mit der Aktivierungslösung benetzbare Oberfläche entstand. Anhand der Wasserstoffentwicklung ist erkennbar, dass bei dem Reinigungsschritt die Aluminiumoxidschicht entfernt wird, metallisches Aluminium in Lösung geht und auch an der Oberfläche vorliegt.



**Abbildung 11:** GD-OES Tiefenprofile der Referenz und der gereinigten Probe.

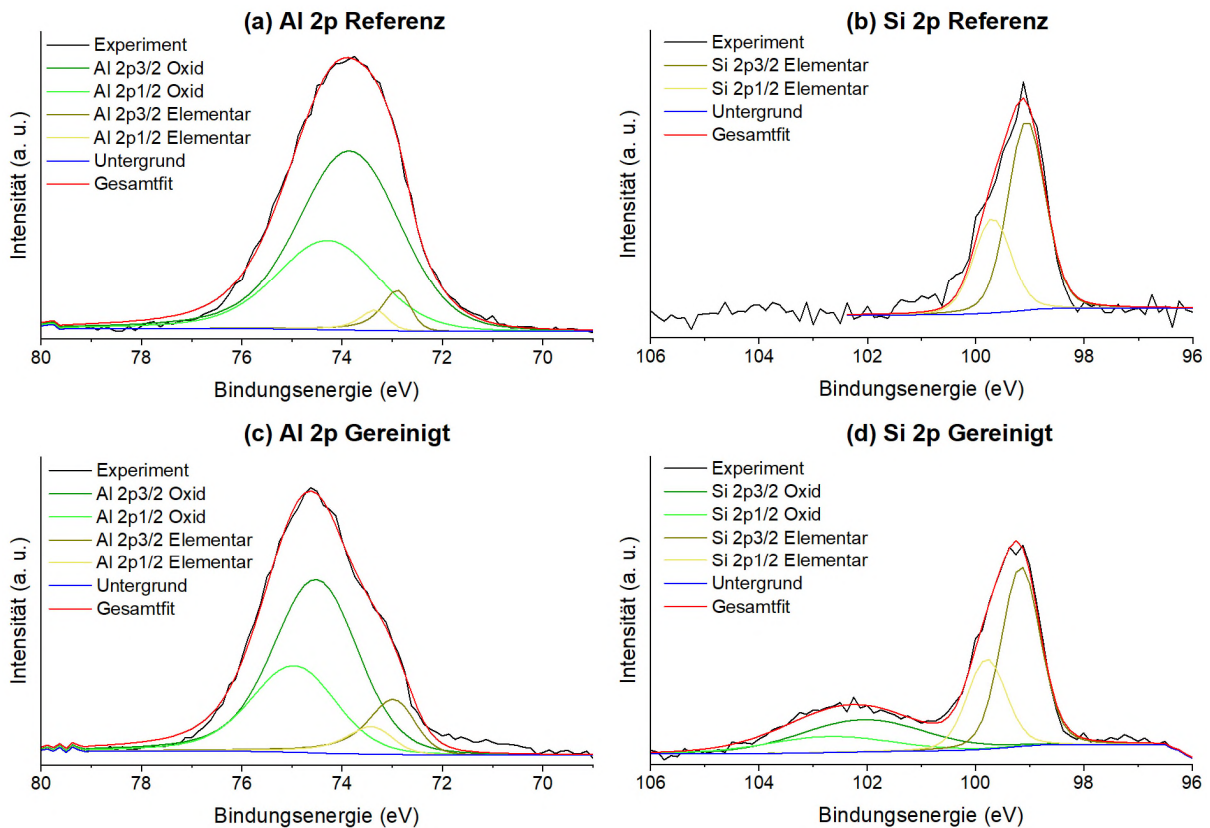
Die Oberflächenchemie des Al-Si-Überzugs wurde vor und nach der alkalischen Reinigung vergleichend mittels XPS und GD-OES analysiert. Das GD-OES-Tiefenprofil weist an der direkten Oberfläche eine Anreicherung von Sauerstoff, Silizium und Aluminium auf (**Abbildung 11**). Eisen ist nur in geringen Konzentrationen vertreten. Im Vergleich zur Referenzoberfläche steigt der Siliziumgehalt nach der alkalischen Reinigung oberflächennah signifikant an.



**Abbildung 12:** Vergleich der Elementzusammensetzung aus der XPS-Analyse zwischen Ausgangszustand und alkalisch gereinigter Oberfläche.

Der Unterschied zwischen der Referenz und der gereinigten Oberfläche ist auch in der XPS-Analyse ersichtlich (**Abbildung 12**). Gegenüber der Referenz nehmen der Kohlenstoff- und der Aluminiumanteil an der Oberfläche ab. Der hohe oberflächennahe Kohlenstoffanteil der Referenz ist größtenteils auf prozessbedingte Verunreinigungen und unvermeidbare Kontaminationen aus der Atmosphäre zurückzuführen. Diese werden durch die Reinigung verringert, jedoch entstehen auch nach der Reinigung messbare adsorptive Kohlenstoffbelegungen. Die Anteile von Silizium und Eisen steigen gegenüber der Referenz um ein Vielfaches an. Im Vergleich zur Referenz zeigt sich eine Zunahme des elementaren Aluminiumanteils bei gleichzeitiger Abnahme der oxidischen Komponente (**Abbildung 13**). Silizium zeigt neben dem elementaren Anteil noch einen oxidischen Anteil. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, dass Silizium bei der Referenz von Aluminium bzw. einer Aluminiumoxidschicht überdeckt ist, da bei der Referenz keine oxidische Komponente des Siliziums nachweisbar ist. Durch die alkalische Reinigung wird die Aluminiumoxidschicht

teilweise entfernt und die Oberfläche wird durch die Reinigung und aufgrund anschließender Exposition gegenüber oxidierenden Umgebungsbedingungen erneut oxidiert. Die dargestellten Peak-Fittings wurden gemäß der Methodik nach *Major et al., 2020*, durchgeführt.<sup>[105]</sup>



**Abbildung 13:** XPS-Spektren der Aluminium- (Al 2p) und Silizium-Signale (Si 2p). (a,b) Unbehandelte Referenz und (c,d) alkalisch gereinigte Oberfläche.

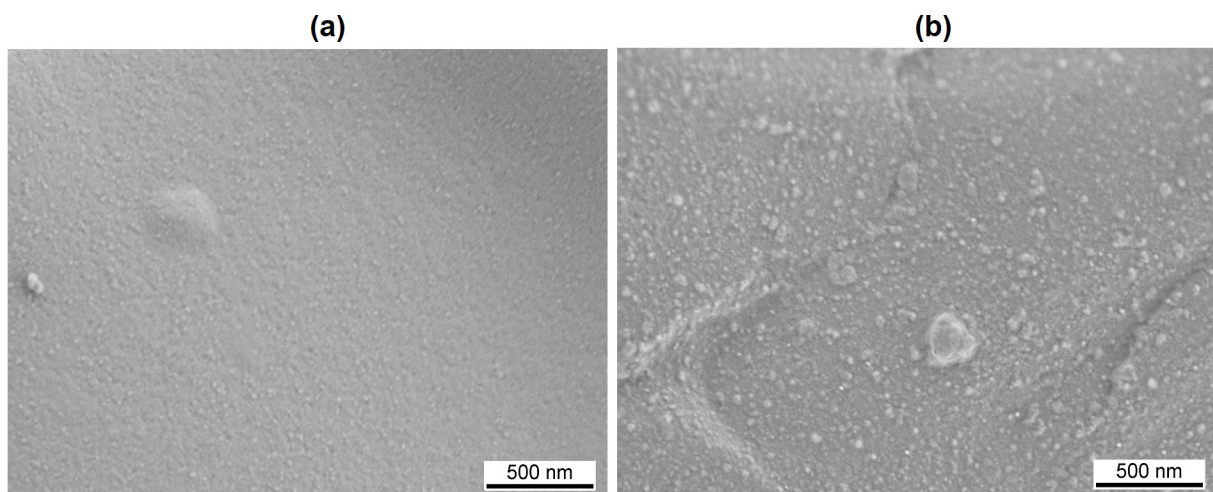
Die Analyse mittels GD-OES und XPS zeigt hinsichtlich der elementaren Oberflächenzusammensetzung nach der alkalischen Reinigung qualitativ eine weitgehende Übereinstimmung. Beide Verfahren weisen eine deutliche Abnahme des Aluminiumanteils sowie eine signifikante Zunahme der Silizium- und in geringerem Umfang der Eisenkonzentration an der Oberfläche nach.

### 3.1.3 Phosphatierung des Al-Si-Überzugs

Die Phosphatierung der Proben erfolgte unmittelbar nach der Reinigung und Aktivierung (siehe Methodik: **Phosphatierung**). Ziel der Phosphatierung war die Bildung einer Hopeitschicht auf dem Al-Si-Überzug. Um eine möglichst effiziente Phosphatierung zu erreichen und den Einfluss verschiedener Parameter auf die Ausbildung, Zusammensetzung und Morphologie der Hopeitschicht zu untersuchen, wurden Variationen dieser Parameter durchgeführt (Aktivierung, pH-Wert, Fluoridgehalt, Zugabe von Zinknitrat und Kupferniträt; siehe Methodik: **Phosphatierung**). Dabei standen insbesondere die Hopeitschichtmasse, die Homogenität der Schicht sowie mögliche Nebenreaktionen wie Ausfällungen oder unerwünschte Elementabscheidungen im Fokus.

Unmittelbar vor der Phosphatierung der Proben erfolgte die Aktivierung der Oberflächen mit einer Aktivierungslösung. Die REM-Abbildungen zeigen die Al-Si-Oberfläche nach der Reinigung (**Abbildung 14 a**) und nach Aktivierung (**Abbildung 14 b**). Ohne Aktivierung ist die Oberfläche glatt und weist nur wenige Unebenheiten auf. Dahingegen zeigt die Oberfläche nach Aktivierung eine deutlich veränderte Struktur, die durch adsorbierte Partikel aus der Aktivierungslösung entsteht, die über die gesamte Oberfläche verteilt sind.

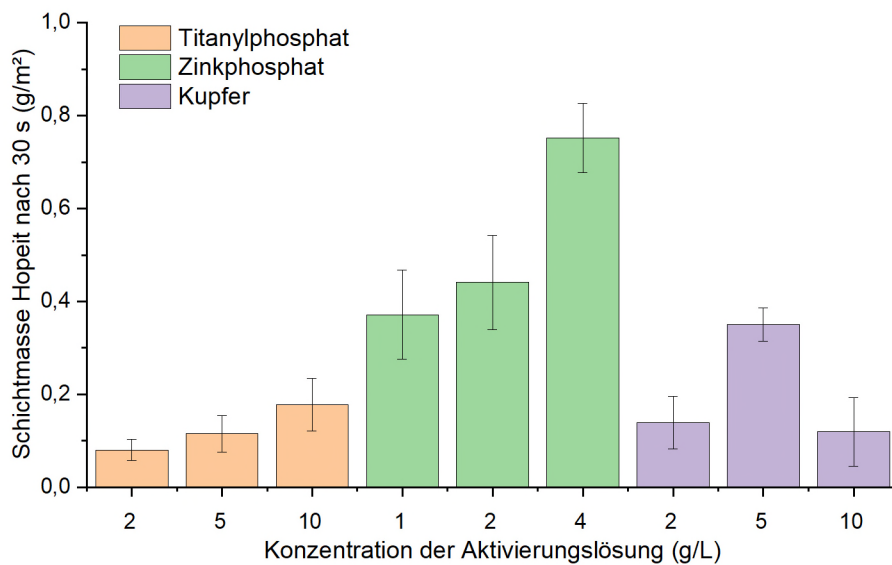
Die Aktivierung dient der Keimbildung, was für den nachfolgenden Phosphatierungsschritt von Bedeutung ist, da eine aktivierte Oberfläche eine gleichmäßigere und dichtere Schichtbildung erwarten lässt (siehe Einleitung: **Aktivierung**).



**Abbildung 14:** REM-Abbildungen der Al-Si-Oberflächen (a) nach Reinigung und (b) nach Aktivierung im Aktivierungsmedium auf Titanylphosphat-Basis. Die Oberfläche zeigt eine Belegung mit nanometergroßen Partikeln.

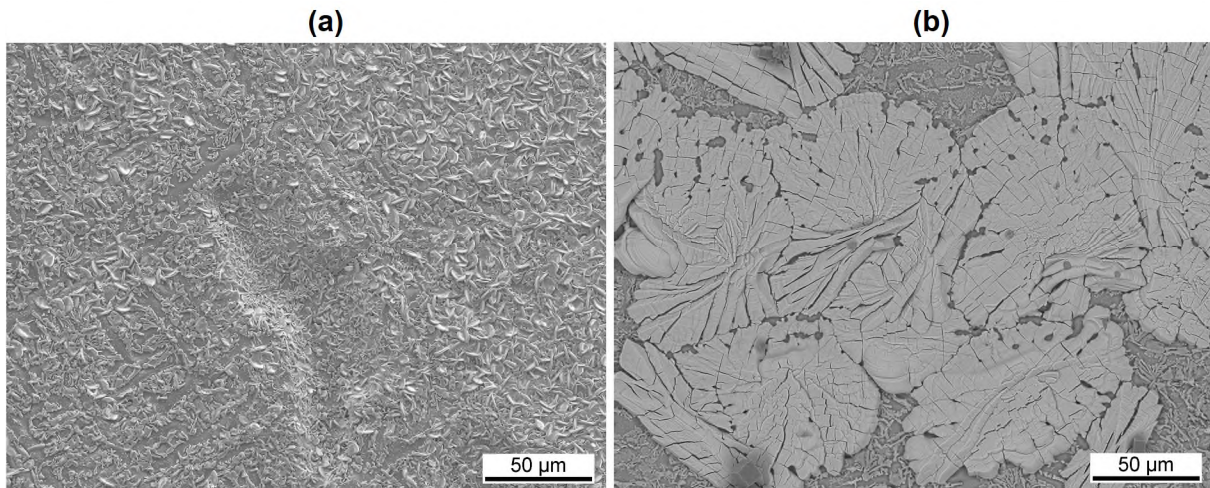
Aus den Auflagenanalysen nach 30 s Phosphatierungszeit geht hervor, dass die Hopeitschichtmasse in hohem Maß von Art und Konzentration der eingesetzten Aktivierung abhängt (**Abbildung 15**). Die Aktivierung mit Titanylphosphat führt auch bei hoher Konzentration lediglich zu vergleichsweise geringen Schichtmassen.

Demgegenüber bewirkt die Zinkphosphat-Aktivierung eine deutlich stärkere Schichtbildung. Mit zunehmender Konzentration steigt die Schichtmasse zunächst an und erreicht bei 4 g/L ein ausgeprägtes Maximum, bevor bei höheren Konzentrationen keine weitere Steigerung beobachtet wird. Die kupferbasierte Aktivierung führt zu mittleren Schichtmassen, die jedoch deutlich unter den mit Zinkphosphat erzielten Werten liegen. Für die weitere Phosphatierung wurde daher die Aktivierung auf Basis von Zinkphosphat bei einer Konzentration von 4 g/L verwendet.



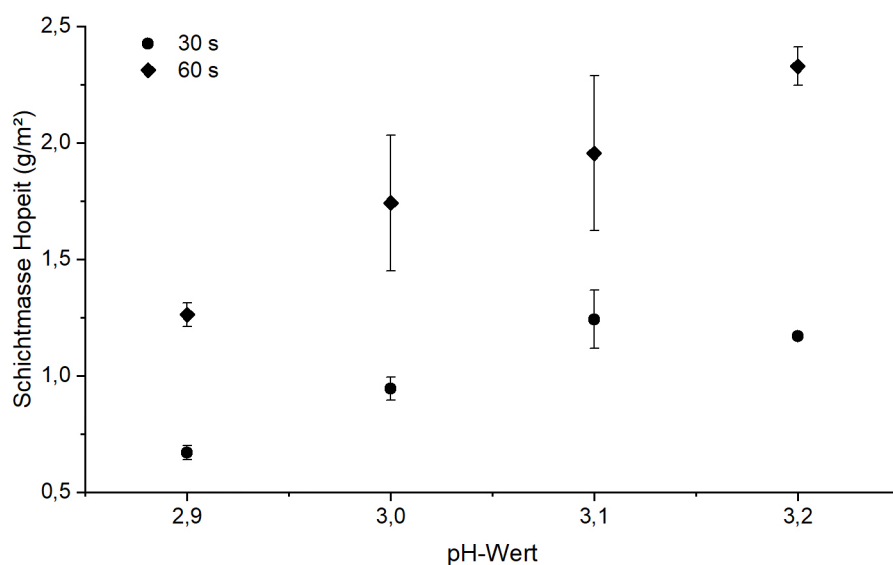
**Abbildung 15:** Vergleich der Schichtmasse Hopeit auf der Al-Si-Oberfläche nach 30 s Phosphatierungszeit bei unterschiedlichen Aktivierungen und Konzentrationen der Aktivierungslösungen.

Die REM-Abbildung der phosphatierten Oberfläche ohne vorherige Aktivierung zeigt große, schwammartige Strukturen, die zahlreiche Risse und Spalten aufweisen (**Abbildung 16 (a)**). Im Gegensatz zur Phosphatierung mit vorheriger Aktivierung dauert die Schichtbildung länger und die Phosphatschicht bildet nicht die typische Morphologie aus.



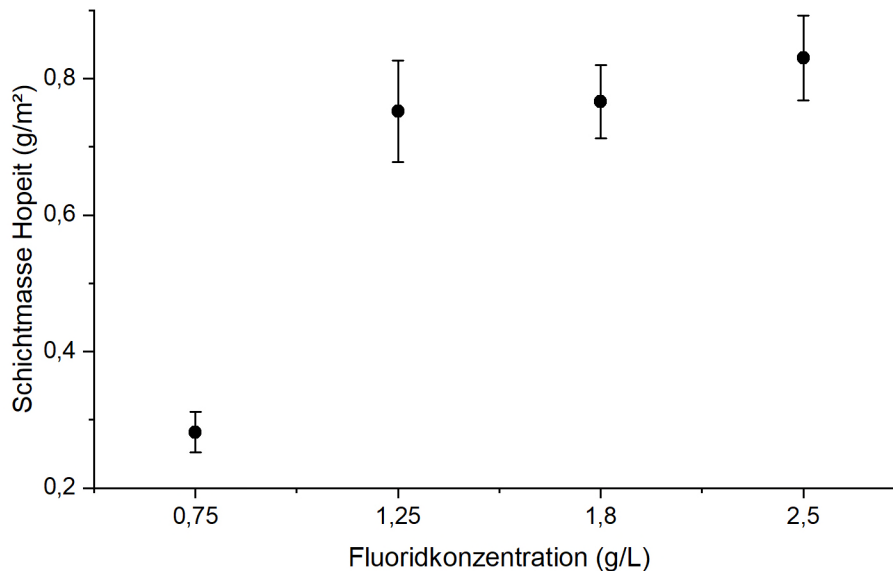
**Abbildung 16:** REM-Abbildungen der Oberfläche nach der Phosphatierung. (a) ohne Aktivierung und (b) mit Aktivierung auf Basis von Zinkphosphat.

Der Einfluss des pH-Werts der Phosphatierungslösung auf die Hopeitschichtmasse ist in **Abbildung 17** dargestellt. Eine Erhöhung des pH-Werts führt zu einer Zunahme der Schichtmasse, wobei sich der Effekt bei einer Phosphatierungszeit von 60 s im Vergleich zu 30 s verstärkt. Der höchste Wert für die Schichtmasse wird bei einem pH-Wert von etwa 3,2 erreicht. Allerdings wird bei diesem pH-Wert eine Ausflockung in der Lösung beobachtet, was auf eine Übersättigung durch den zu hohen pH-Wert hinweist. Daher wurde dieser pH-Wert für weitere Anwendungen als unpraktikabel eingestuft und verworfen. Die Ergebnisse legen nahe, dass ein pH-Wert von etwa 3,0 bis 3,1 optimale Bedingungen für die Bildung einer Hopeitschicht bietet, ohne dass es zu Ausfällungen kommt. Zur weiteren Phosphatierung wurde daher die Phosphatierungslösung auf einen pH-Wert zwischen 3,0 und 3,1 eingestellt.



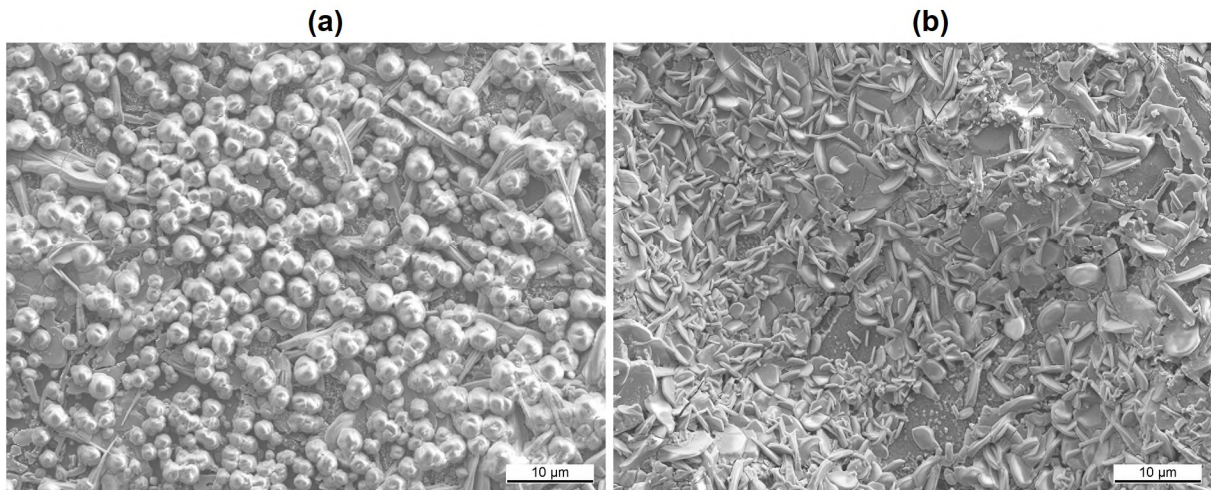
**Abbildung 17:** Einfluss des pH-Werts der Phosphatierungslösung auf die Hopeitschichtmasse.

Der Einfluss der Fluoridkonzentration auf die Hopeitschichtmasse der Phosphatschicht ist in **Abbildung 18** dargestellt. Bei einer niedrigen Fluoridkonzentration von 0,75 g/L ist die Schichtmasse am geringsten. Mit steigender Fluoridkonzentration von 1,25 g/L erhöht sich die Schichtmasse signifikant. Eine weitere Erhöhung der Fluoridkonzentration führt lediglich zu geringer Steigerung der Hopeitschichtmasse.



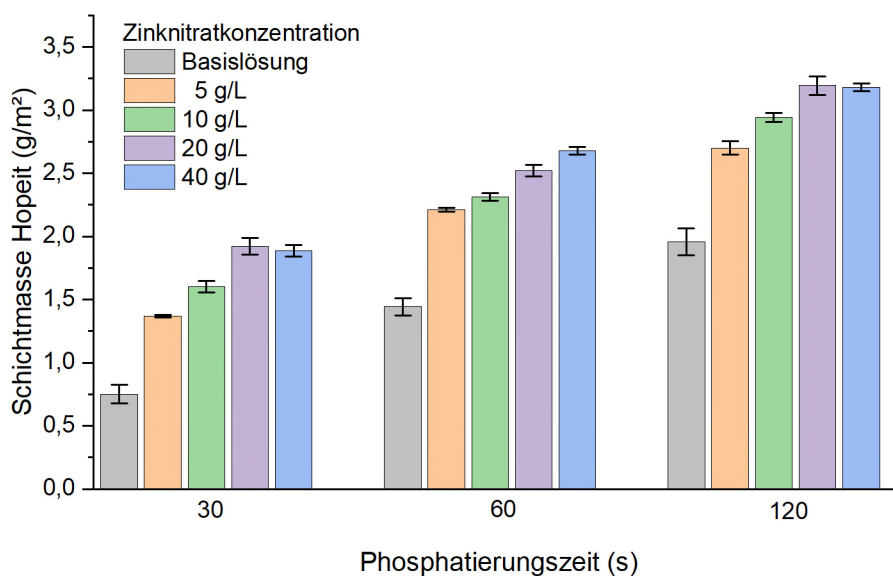
**Abbildung 18:** Einfluss der Fluoridkonzentration im Phosphatierbad auf die Hopeitschichtmasse.

Die Zunahme der Schichtmasse mit steigender Fluoridkonzentration lässt sich auf die verstärkte Lösung des Aluminiums zurückführen, wodurch die Bildung von Hopeit gefördert wird (siehe Einleitung: **Phosphatierung von Aluminiumlegierungen**). Bei höheren Fluoridkonzentrationen (> 1,25 g/L) scheint jedoch eine Sättigung dieses Effekts erreicht zu sein, da die Schichtmasse nur geringfügig weiter zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass eine weitere Erhöhung der Fluoridkonzentration keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Bildung von Hopeit hat. Aus den REM-Abbildungen wird deutlich, dass bei einer Fluoridkonzentration von 2,5 g/L Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) als dichte Ansammlung kugelförmiger Partikel auf der Oberfläche abgeschieden wird (**Abbildung 19 (a)**). Diese übermäßige Bildung von Kryolith kann durch die hohe Verfügbarkeit von Fluoridionen erklärt werden, die mit Aluminium reagieren. Diese Kryolithbildung hemmt die Hopeitabscheidung und kann potenziell negative Auswirkungen auf die Eigenschaften der Phosphatschicht haben, wie z. B. die Homogenität und Haftfestigkeit.<sup>[106–108]</sup> Um die Bildung von Kryolith zu minimieren und eine gleichmäßige Phosphatschicht zu gewährleisten, wurde im Folgenden mit der Badkonzentration von 1,25 g/L weitergearbeitet (**Abbildung 19 (b)**).



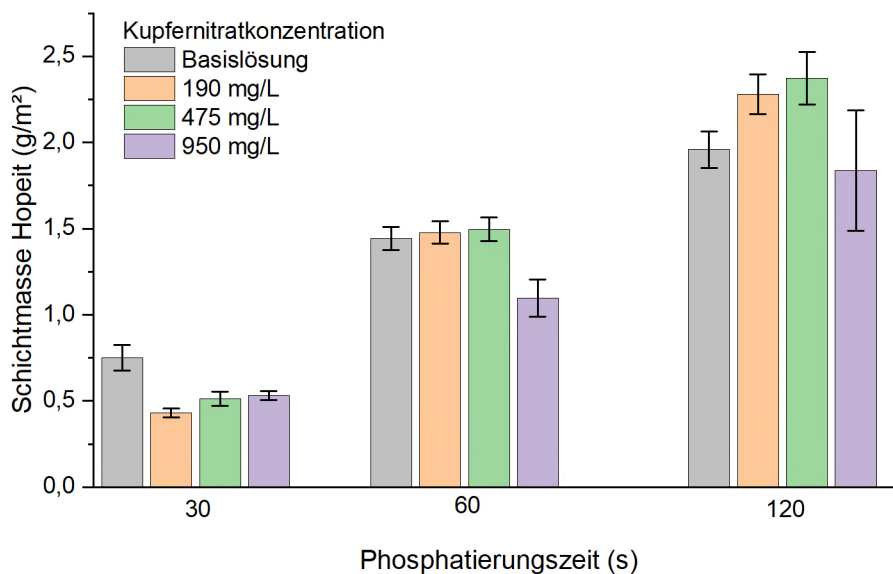
**Abbildung 19:** REM-Abbildungen der Oberflächen, die mit unterschiedlichen Fluoridkonzentrationen in der Lösung phosphatiert wurden. **(a)** Phosphatierte Oberfläche mit einer Fluoridkonzentration von 2,5 g/L. **(b)** Phosphatierte Oberfläche mit einer Fluoridkonzentration von 1,25 g/L.

Um den Einfluss der Zinknitratkonzentration auf die Schichtbildung zu untersuchen, wurden vier verschiedene Konzentrationen (5, 10, 20 und 40 g/L) Zinknitrat-Hexahydrat zur Basislösung hinzugefügt. In **Abbildung 20** ist der Einfluss der Zinknitratkonzentration der Phosphatierlösung auf die Hopeit-Schichtmasse bei verschiedenen Phosphatierungszeiten dargestellt. Mit zunehmender Zinknitratkonzentration in der Lösung steigt die Hopeit-Schichtmasse kontinuierlich an, wobei aber zwischen 20 g/L und 40 g/L kein signifikanter Unterschied in der Schichtmasse besteht. Für die weiteren Untersuchungen wurde daher die Phosphatierungsvariante mit Zugabe von 20 g/L Zinknitrat-Hexahydrat genutzt.



**Abbildung 20:** Einfluss der Zinknitratkonzentration in der Phosphatierlösung auf die Hopeit-Schichtmasse bei unterschiedlichen Phosphatierungszeiten (30, 60 und 120 s).

**Abbildung 21** zeigt den Einfluss verschiedener Kupfernitratkonzentrationen (190 mg/L, 475 mg/L und 950 mg/L) auf die Hopeitschichtmasse im Vergleich zur Ausgangslösung ohne Kupferzusatz. Im Vergleich zur Ausgangslösung zeigen die Varianten mit Kupfernitrat nach einer Phosphatierungszeit von 30 s geringere Schichtmassen. Bei einer Phosphatierungszeit von 60 s ist die Hopeitschichtmasse mit Ausnahme der höchsten Kupfernitratkonzentration identisch. Nach 120 s Phosphatierungszeit liegt die Hopeitschichtmasse der Varianten mit Kupfernitratkonzentrationen von 190 mg/L und 475 mg/L höher als die Schichtmasse der Basisphosphatierung und der Variante mit einer Kupfernitratkonzentration von 950 mg/L. Bei der Variante mit der höchsten Kupfernitratkonzentration ist nach der Phosphatierung eine Kupferfärbung der Probe zu beobachten.

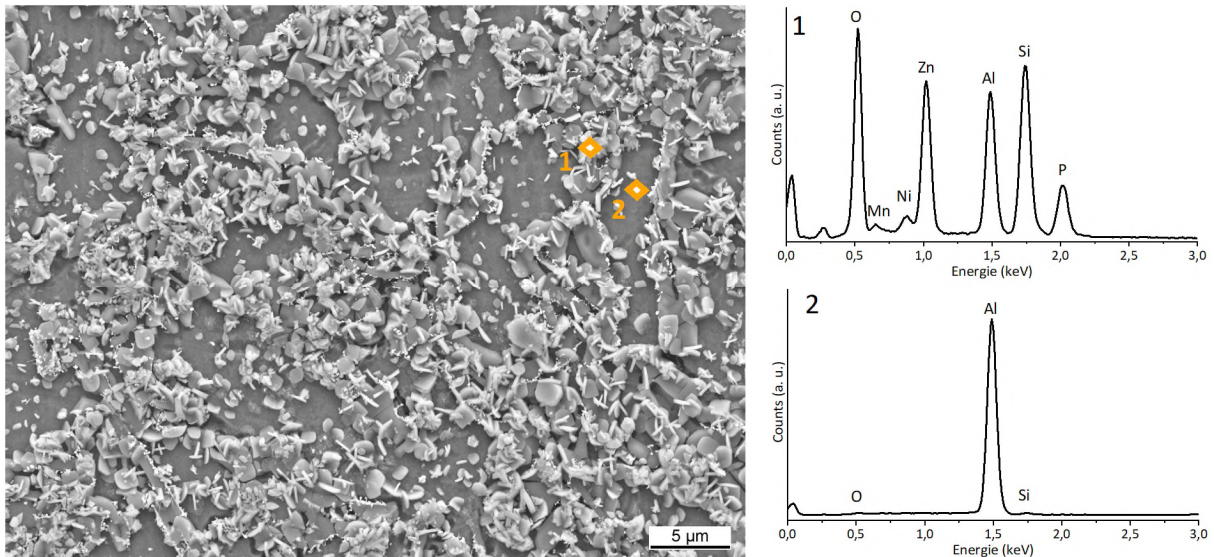


**Abbildung 21:** Einfluss des Kupfernitratgehalts (190, 475, 950 mg/L) auf die Hopeit-Schichtmasse in Abhängigkeit von der Phosphatierungszeit (30, 60, 120 s).

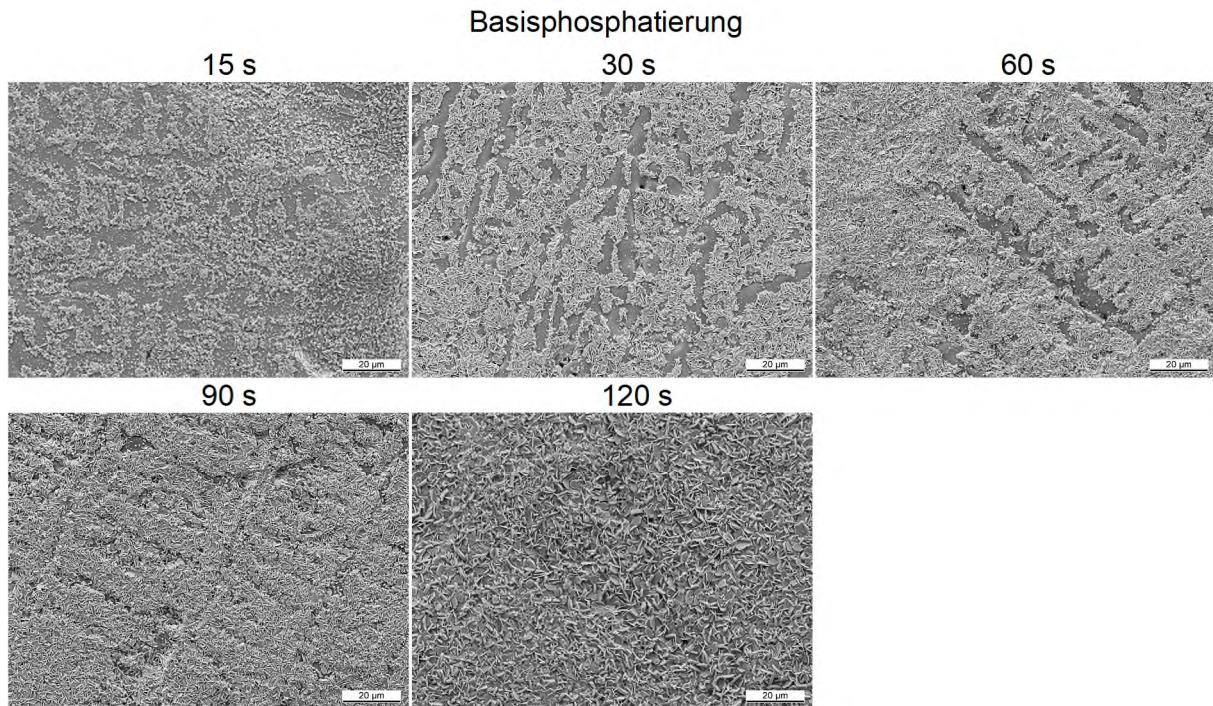
Der Rückgang der Hopeitschichtmasse bei der höchsten Kupfernitratkonzentration (950 mg/L), insbesondere bei längeren Phosphatierungszeiten, kann daher durch die konkurrierende Abscheidung von elementarem Kupfer erklärt werden. Die Abscheidung von Kupfer wird durch die hohe Konzentration von Kupferionen in der Lösung begünstigt. Diese unerwünschte Reaktion hemmt die Bildung der Phosphatschicht und führt zu einer geringeren Hopeitschichtmasse im Vergleich zur Basisphosphatierung und zu den moderaten Kupfernitratkonzentrationen.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde basierend auf den zuvor dargestellten Ergebnissen mit einer Basisphosphatierung gearbeitet, die folgende Parameter umfasste: Aktivierung auf Zinkphosphat-Basis, ein pH-Wert von 3,0 bis 3,1 sowie eine Fluoridkonzentration von 1,25 g/L. Ergänzend wurden zwei Varianten der Phosphatierungslösung mit Zusatz von Zinknitrat (20 g/L) sowie mit Zusatz von Kupfernitrat (475 mg/L) parallel zur Basisvariante weiter untersucht.

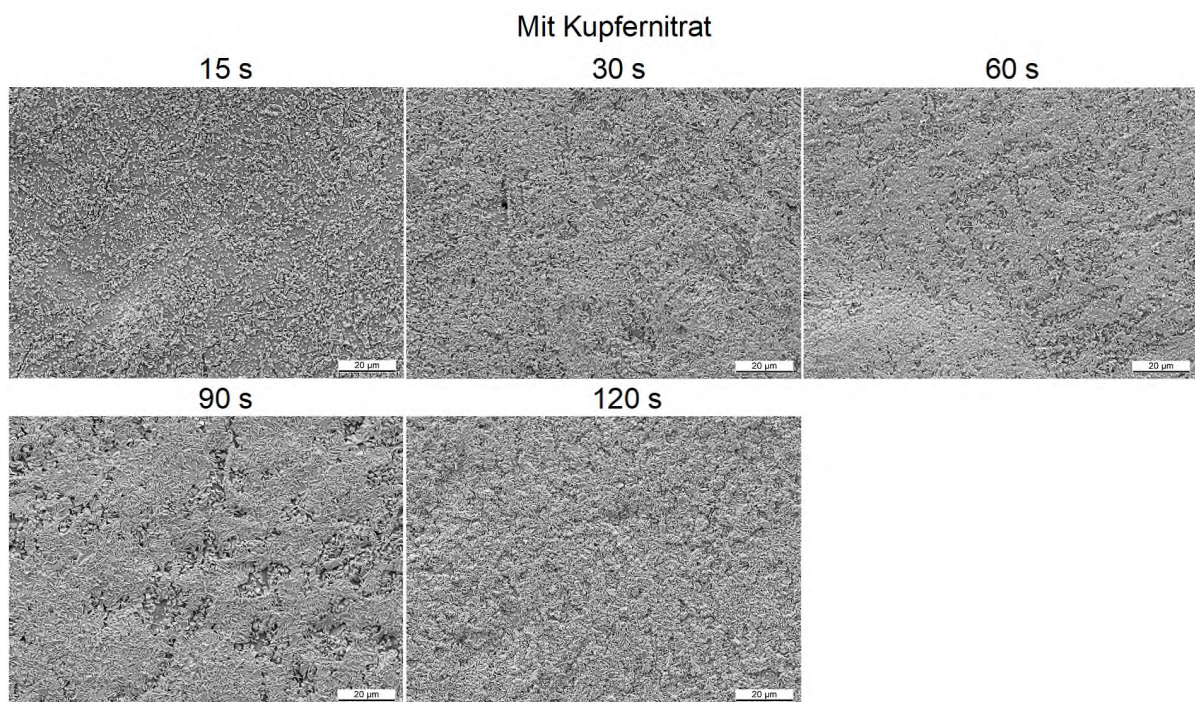
Im Phosphatierungsschritt mit der Basislösung bilden sich bereits nach 15 s Phosphatierungszeit plättchenförmige Hopeit-Kristalle, die sich hauptsächlich auf den Si-reichen Phasen ablagern (**Abbildung 22**). Die EDX-Analyse zeigt, dass diese Kristalle aus Zn, P, O, Mn und Ni bestehen. Zudem sind Si und Al aus der Al-Si-Beschichtung nachweisbar. Mit zunehmender Phosphatierungszeit bedecken die Kristalle allmählich größere Bereiche der Al-Si-Oberfläche und bilden nach 120 s eine durchgängige Schicht (**Abbildung 23**).



**Abbildung 22:** REM-Aufnahme der Al-Si-Oberfläche nach 15 s Phosphatierung. Das EDX-Spektrum (1) des mit Phosphatkristallen belegten Bereichs bestätigt die typischen Elemente des trikationischen Hopeits (Zn, Mn, Ni, P, O), während Spektrum (2) einen kristallfreien Al-Bereich zeigt.



**Abbildung 23:** REM-Aufnahmen der phosphatierten Proben bei unterschiedlichen Phosphatierungszeiten mit der Basislösung, die das Wachstum der Hopeit-Schicht zeigen.

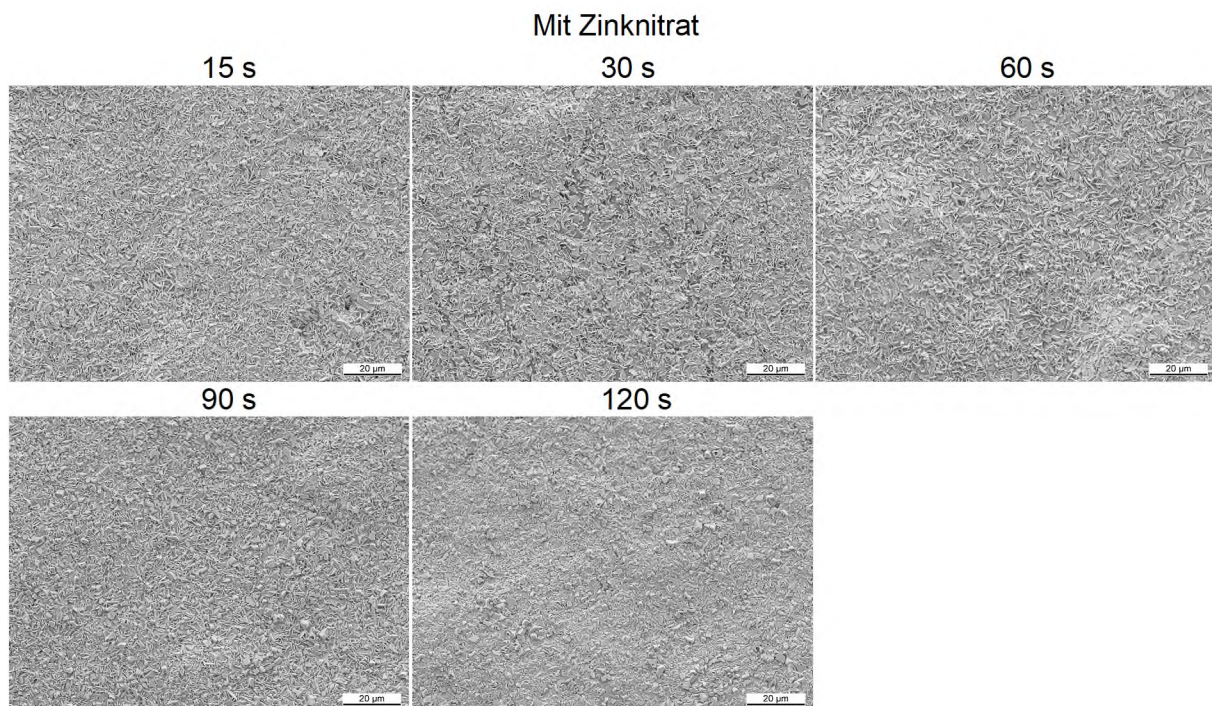


**Abbildung 24:** REM-Aufnahmen der phosphatierten Proben mit Cu-Zusatz bei unterschiedlichen Phosphatierungszeiten (15 s, 30 s, 60 s, 90 s und 120 s).

Im Vergleich zur Basisphosphatierung ist in **Abbildung 24** die Phosphatierungsreihe mit Kupfernitrat abgebildet. Zu Beginn der Phosphatierung (15 s) zeigt sich eine statistisch verteilte Kristallbildung von vereinzelt aufwachsenden Kristallen. Eine Präferenz für die Si-

reichen Phasen ist nicht erkennbar. Im Gegensatz dazu ist die Verteilung der Phosphatkristalle bei der Basisphosphatierung an den Si-Phasen orientiert.

Nach 30 s und 60 s nimmt die Kristalldichte deutlich zu, wobei die Kristalle beginnen, eine zusammenhängende Struktur zu bilden. Mit zunehmender Phosphatierungszeit (90 s und 120 s) wächst die Phosphatschicht weiter und bedeckt nahezu die gesamte Oberfläche. Die Orientierung der Kristallbildung entlang der Si-reichen Phasen, wie sie typischerweise ohne Cu-Zusatz auftritt, ist bei diesen Proben weniger ausgeprägt. Stattdessen bleibt das Wachstum der Hopeit-Kristalle vergleichsweise statistisch verteilt. Das statistisch verteilte Wachstum der Phosphatkristalle bei der kupferhaltigen Phosphatierungslösung ist möglicherweise durch Cu-Kristallisationskeime erklärbar, die zusätzlich zu den Si-Phasen auch auf dem Aluminium des Überzugs abgeschieden werden. Dies könnte zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Kristalle über die gesamte Al-Si-Oberfläche führen. Kupferbasierte Aktivierungen werden auch als Stand der Technik zur Aktivierung auf Oberflächen eingesetzt.<sup>[43–46]</sup> Die Annahme, dass eine zusätzliche Aktivierung auch während der Phosphatierung durch den Cu-Zusatz erreicht werden kann, ist daher plausibel.

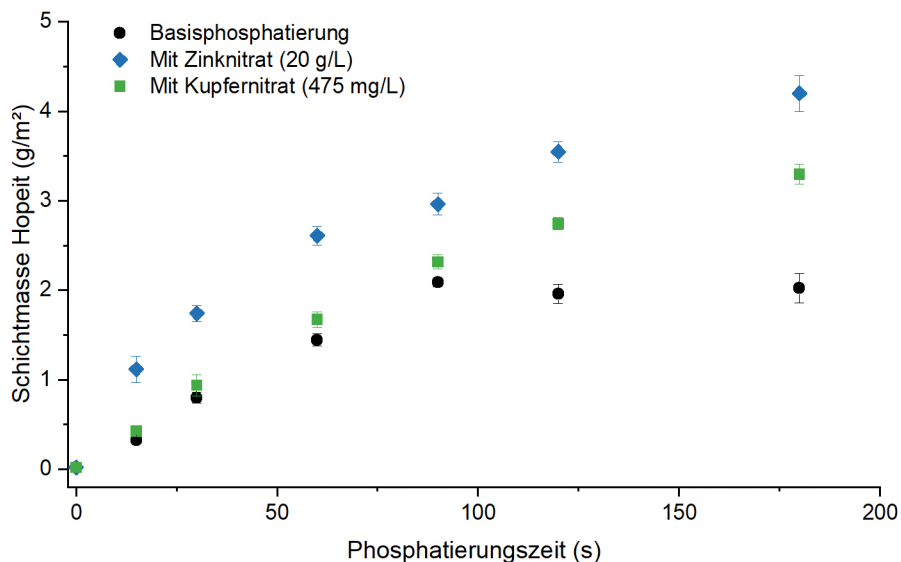


**Abbildung 25:** REM-Aufnahmen der phosphatierten Proben mit Zusatz von Zinknitrat bei unterschiedlichen Phosphatierungszeiten (15 s, 30 s, 60 s, 90 s und 120 s).

In **Abbildung 25** ist im Vergleich dazu die Phosphatierungsreihe mit einer Zinknitratkonzentration von 20 g/L dargestellt. Bereits nach 15 s ist eine dichte Schicht aus Hopeit-Kristallen erkennbar, die einen Großteil der Oberfläche bedeckt. Analog zur Basisphosphatierung wachsen die Kristalle entlang der eutektischen Si-Phasen an. Nach 30 s nimmt die Bedeckung weiter zu und die Kristalle wachsen zu einer nahezu geschlossenen Schicht zusammen. Nach 60 s ist die Schicht vollständig geschlossen und zeigt eine

gleichmäßige Morphologie. Mit zunehmender Phosphatierungszeit (90 s und 120 s) ändert sich die Morphologie der Oberfläche geringfügig, was vermutlich auf die Abscheidung weiterer Hopeitkristalle zurückzuführen ist. Der Zusatz von Zinknitrat führt somit zu einem sehr schnellen Wachstum der Phosphatschicht, wodurch bereits nach 15 s eine dichte Bedeckung und nach 60 s eine vollständig geschlossene Schicht erreicht werden. Im Vergleich dazu ist eine geschlossene Schicht bei der Basisphosphatierung erst nach 90 s sichtbar.

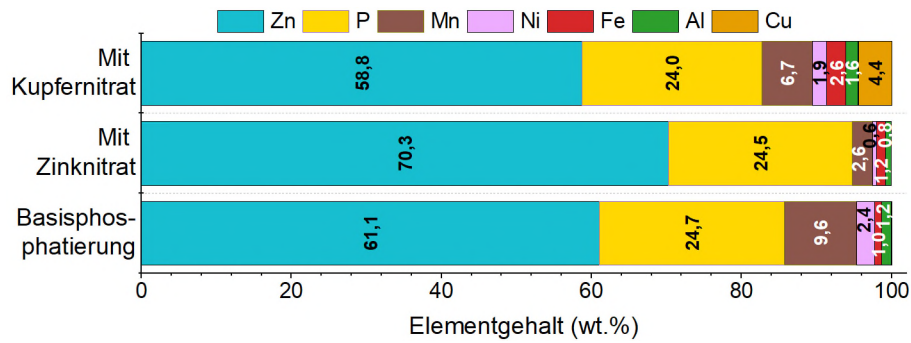
Die Schichtmasse der gebildeten Hopeitschichten, basierend auf dem gemessenen Phosphorgehalt mittels mobiler Röntgenfluoreszenzanalyse (mRFA), ist in **Abbildung 26** dargestellt. Im Vergleich zur Basisphosphatierung zeigt die Variante mit erhöhter Zinknitratkonzentration über alle Phosphatierungszeiten hinweg eine um etwa 0,5–1 g/m<sup>2</sup> höhere Schichtmasse. Die Variante mit Kupfernitratzusatz weist bis zu einer Phosphatierungszeit von 90 s eine vergleichbare Schichtmasse zur Referenz auf, steigt danach jedoch weiter an, während sich die Schichtmasse der Referenz in einem Plateau einpendelt.



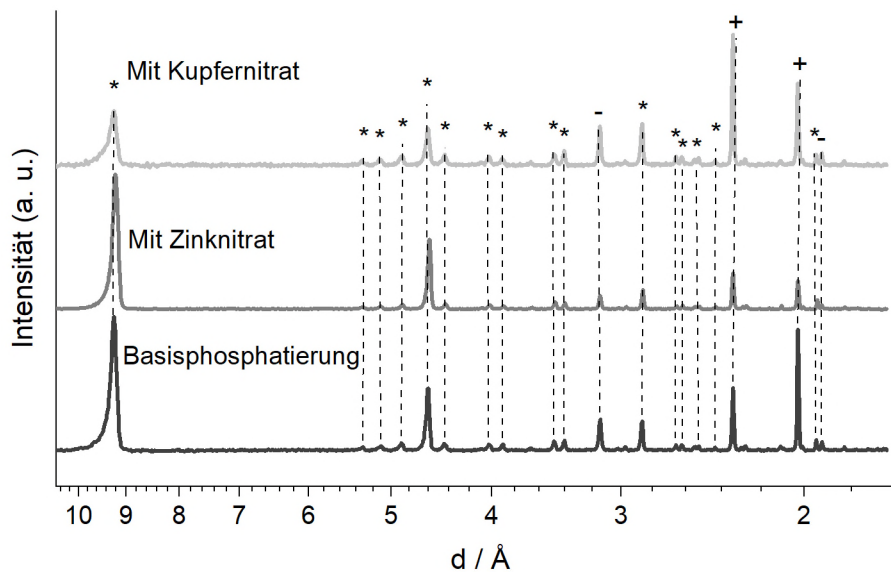
**Abbildung 26:** Vergleich der Hopeitschichtmasse nach verschiedenen Phosphatierungszeiten für die drei verschiedenen Phosphatierungslösungen.

Neben der Schichtmasse ist auch die Zusammensetzung der Phosphatschichten unterschiedlich (**Abbildung 27**). Die Basislösung erzeugt eine Phosphatschicht bestehend aus trikationischem Hopeit mit einem hohen Anteil an Zink, gefolgt von Mangan und einem geringeren Anteil an Nickel. Die Zugabe von Zinknitrat verändert die chemische Zusammensetzung der Schicht zugunsten eines erhöhten Zinkgehalts, während die Anteile von Mangan und Nickel signifikant reduziert werden, was auf einen verstärkten Einbau von Zink in die Hopeitstruktur hinweist. Bei Verwendung von Kupfernitratzusatz verändert sich die Schichtzusammensetzung dahingehend, dass Kupfer mit einem Anteil von 4,4 % in der Schicht vorliegt, während die Konzentrationen von Mangan, Nickel und Zink in der Schicht abnehmen.

Der geringe Anteil an Aluminium in der Schichtzusammensetzung weist auf die Wechselwirkung der Al-Si-Oberfläche mit der Phosphatierung hin, wobei es sich wahrscheinlich um geringfügige Mengen eines Aluminiumsalzes, wie z. B. Kryolith ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), Aluminiumphosphat ( $\text{AlPO}_4$ ) oder Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) handeln könnte.



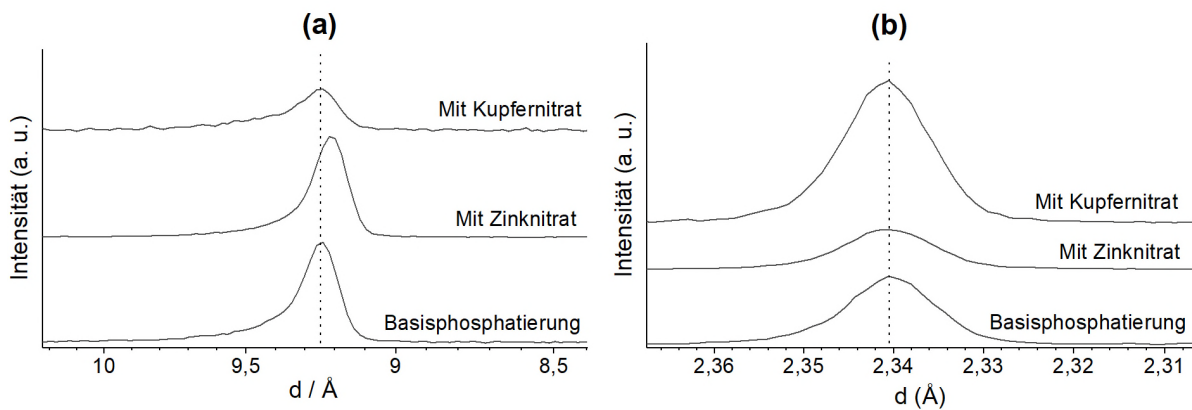
**Abbildung 27:** Elementzusammensetzung der Phosphatschichten anhand der nasschemischen Analyse nach Phosphatierung mit den drei Lösungen.



**Abbildung 28:** XRD-scans unter streifendem Einfall ( $2^\circ$ ) der Al-Si-Oberflächen, phosphatiert mit der Basislösung, mit Zinknitrat und mit Kupfernitrat. Markierte Reflexe (\*) entsprechen Hopeit, (+) Aluminium und (-) Silizium.

Die XRD-Analyse unter streifendem Einfall zeigt neben Aluminium und Silizium aus dem Überzug bei allen Varianten Hopeit (**Abbildung 28**). Im Detail sind hingegen deutliche Unterschiede in den Netzebenenabständen und Reflexintensitäten der Hopeitschichten sichtbar. Nach Behandlung mit der Basislösung sind die Reflexe für Hopeit ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) intensiv und deuten auf eine hohe Kristallinität hin. Nach Behandlung mit der Zinknitratlösung zeigen sich ebenfalls intensive Hopeitreflexe, die entgegen den beiden anderen Varianten deutlich zu geringeren Netzebenenabständen verschoben sind. Die Reflexlagen von Aluminium und Silizium sind hingegen konstant und können als Referenzen angenommen

werden (**Abbildung 29**). Die Verschiebung zu geringeren Netzebenenabständen wird wahrscheinlich durch den zuvor diskutierten hohen Zinkgehalt in der Phosphatschicht hervorgerufen, der durch den Zusatz von Zinknitrat ausgelöst wird. Durch den hohen Zinkgehalt steigt die Verfügbarkeit von Zink bei der Kristallisation, das dadurch in höherer Konzentration in der Kristallstruktur vorzufinden ist. Mangan und Nickel werden so im Verhältnis in geringeren Mengen eingebaut. Die Variante mit Zinknitrat zeigt insbesondere in der Mangankonzentration eine deutliche Abnahme gegenüber der Basisphosphatierung (2,6 % gegenüber 9,6 %). Mangan besitzt gegenüber Zink einen signifikant größeren Ionenradius ( $\text{Mn}^{2+}$ : 83 pm,  $\text{Zn}^{2+}$ : 74 pm, bezogen auf eine oktaedrische Umgebung), was wiederum zu einem komprimierteren Gitter bei der Variante mit Zinknitrat führt.<sup>[109]</sup> Vergleicht man Literaturwerte eines Hopeits ohne Substitution mit einem trikationischen Hopeit, so ist dieser Trend ebenfalls gefunden worden.<sup>[51,52]</sup>



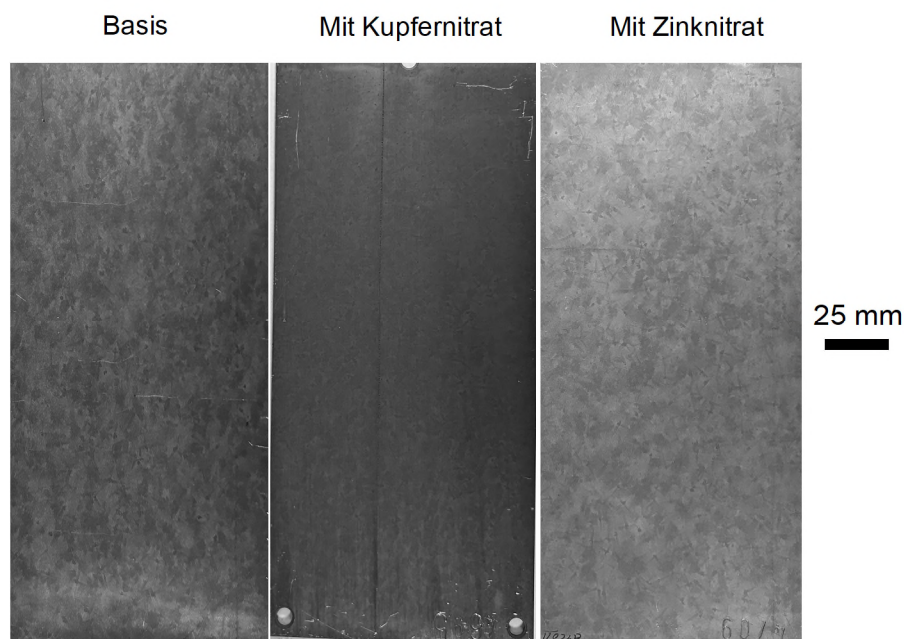
**Abbildung 29:** Ausschnitt aus den XRD-Daten zur Veranschaulichung der Unterschiede in den Netzebenenabständen bei den Proben, die mit der Basislösung, mit der Lösung mit Zinknitrat (20 g/L) und mit der Lösung mit Kupfernitrats (475 mg/L) phosphatiert wurden. (a) (020)-Reflex von Hopeit und (b) (111)-Reflex von Aluminium.

Die Phosphatierung mit Kupfernitrats zeigt im Vergleich zu den anderen Varianten schwächere Hopeit-Reflexe, was ein Hinweis auf eine reduzierte Kristallinität sein könnte. Dies könnte durch eine parallele Abscheidung von Kupfer in elementarer und oxidischer Form als u. a. Kupferphosphat und Kupferoxid verursacht werden. Eine Abscheidung einer kristallinen kupferhaltigen Phase kann anhand der XRD-Analyse aber nicht nachgewiesen werden. Die Netzebenenabstände des Hopeits sind gegenüber der Basisphosphatierung unverändert, was auf einen geringeren Einfluss von Kupfer auf die Gitterstruktur hinweist. In der Tat wird auch in der Literatur davon ausgegangen, dass sich Kupfer nicht in die Hopeitstruktur einbaut, sondern ausschließlich in elementarer Form und/oder als Kupferoxid oder Kupferphosphat innerhalb der Hopeitschicht abgeschieden wird.<sup>[110–113]</sup>

Die Makroaufnahmen der Proben nach 120 s Phosphatierungszeit sind in **Abbildung 30** dargestellt. Die Oberfläche der Probe mit Zinknitratzusatz erscheint optisch heller als die Basisphosphatierung, während die Probe mit Kupfernitratszusatz die dunkelste Oberfläche aufweist. Die optischen Unterschiede deuten bereits auf wesentliche Unterschiede in der

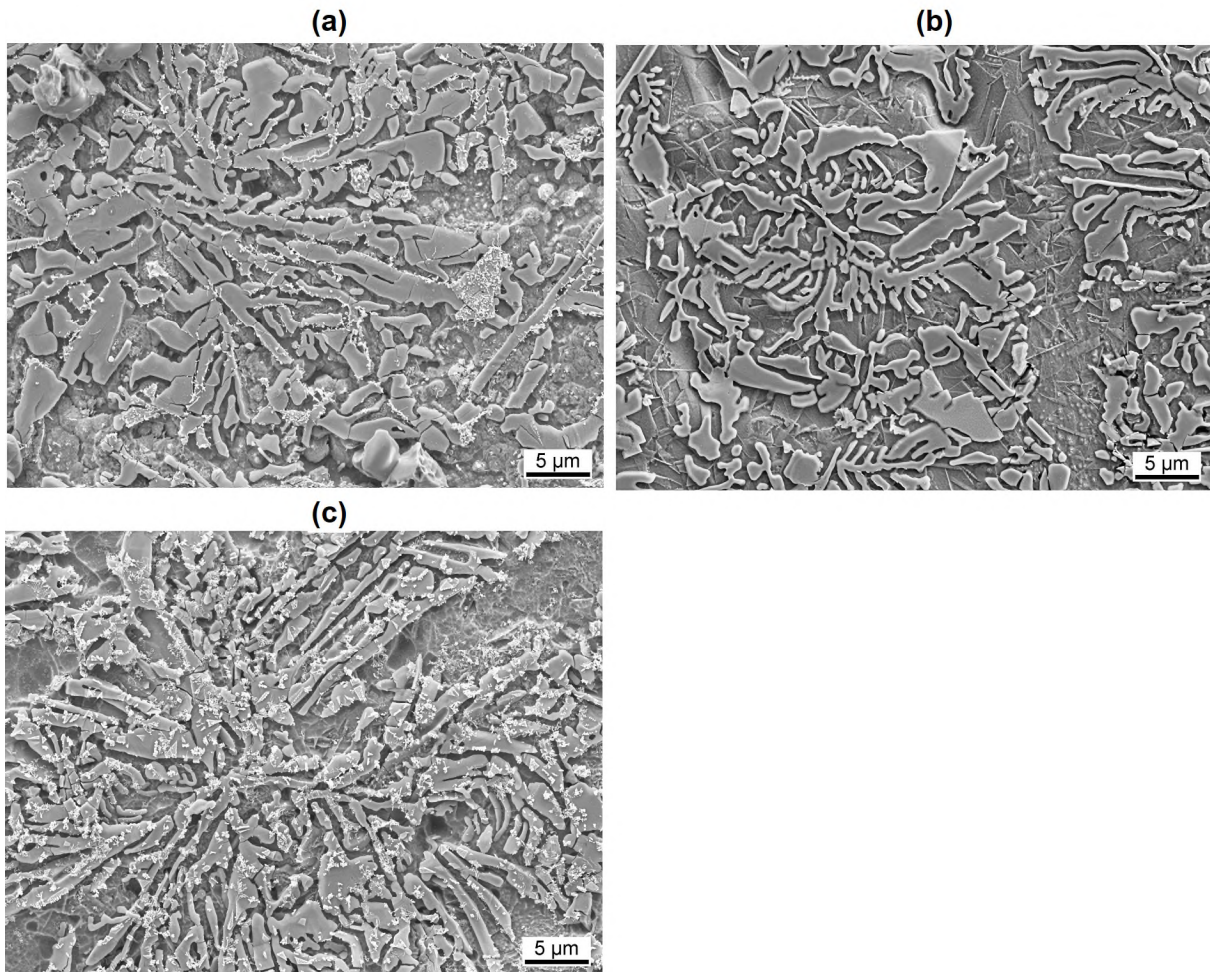
Schichtmorphologie und -zusammensetzung hin, die im Folgenden durch weiterführende Analytik (XRD, REM-EDX, XPS) untersucht werden. Die Unterschiede in der Helligkeit sind zwar nicht direkt mit dem Aufheizverhalten der Proben korreliert, da es sich um einen optischen Eindruck handelt. Sie sind aber ein Hinweis auf mögliche Unterschiede im Emissionsgrad und damit auch im Aufheizverhalten.

Da die Hopeitschicht sowohl im sichtbaren als auch im infraroten Wellenlängenbereich teilweise transparent ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Ursache für das unterschiedliche Erscheinungsbild der Proben in der Grenzschicht zwischen Hopeit und Al-Si-Überzug zu finden ist. Daher wurde die Hopeitschicht gezielt entfernt, um die Grenzschicht zum Al-Si-Überzug analysieren zu können.



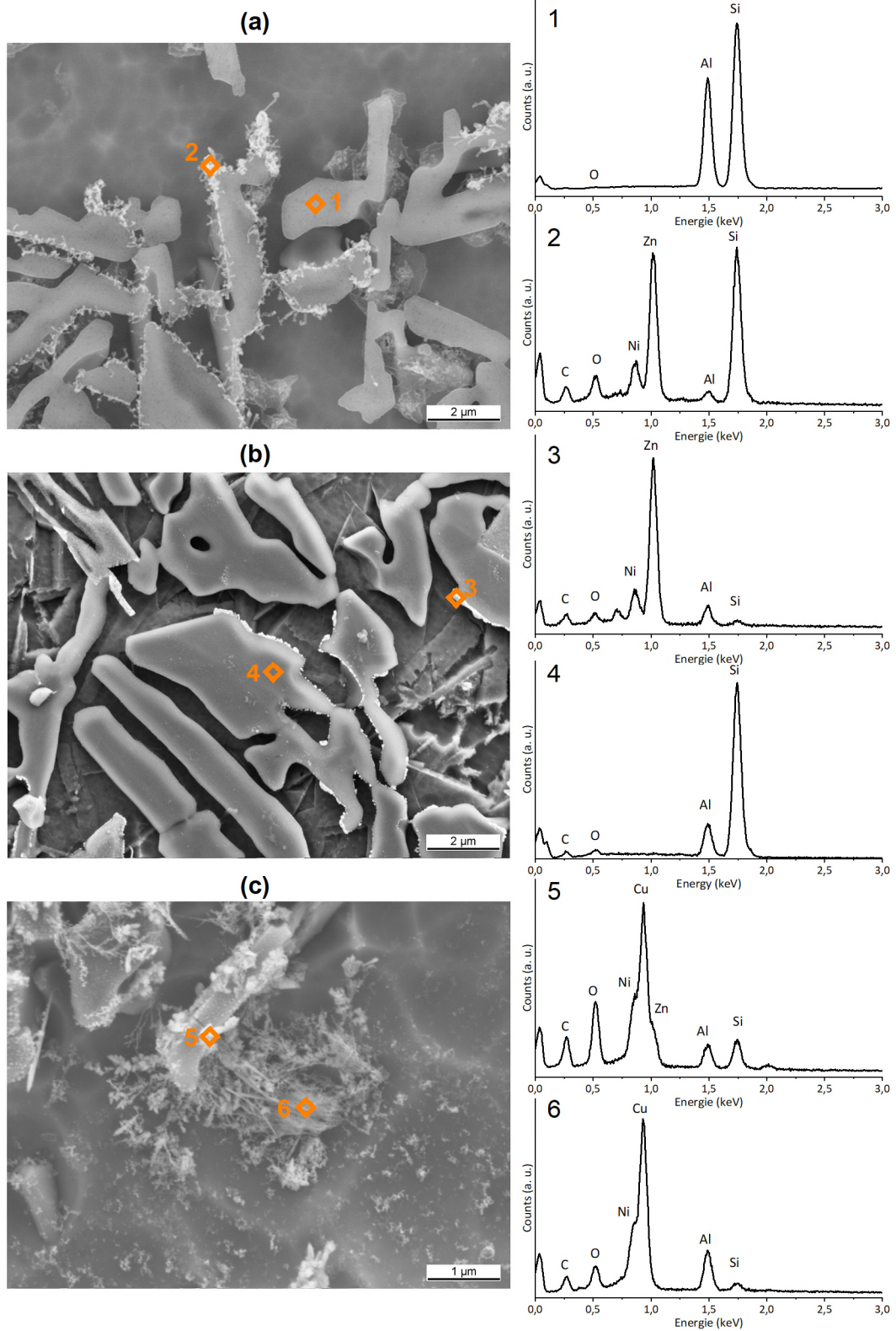
**Abbildung 30:** Optische Makroaufnahmen der phosphatierten Probenoberflächen nach 120 s Phosphatierungsdauer.

Die REM-Aufnahmen in **Abbildung 31** zeigen deutliche Unterschiede in der Oberflächenmorphologie der entphosphatierten Proben in Abhängigkeit von der jeweils eingesetzten Phosphatierungslösung. Unabhängig von der Variante treten die Si-reichen Phasen infolge der alkalischen Reinigung und des anschließenden sauren Angriffs durch die Phosphatierungslösung hervor. In der Basisvariante sind darüber hinaus ausgeprägte partikuläre Ablagerungen zu erkennen, die sowohl auf den Si-Phasen als auch auf den Al-Fe-Si-Phasen verteilt auftreten. Bei der Probe mit Zinknitratzusatz sind derartige Partikel hingegen kaum noch nachweisbar. Die Variante mit Kupfernitrat zeigt dagegen eine noch stärkere Partikelbildung als die Basisvariante, jedoch mit feineren und dichter verteilten Partikeln.

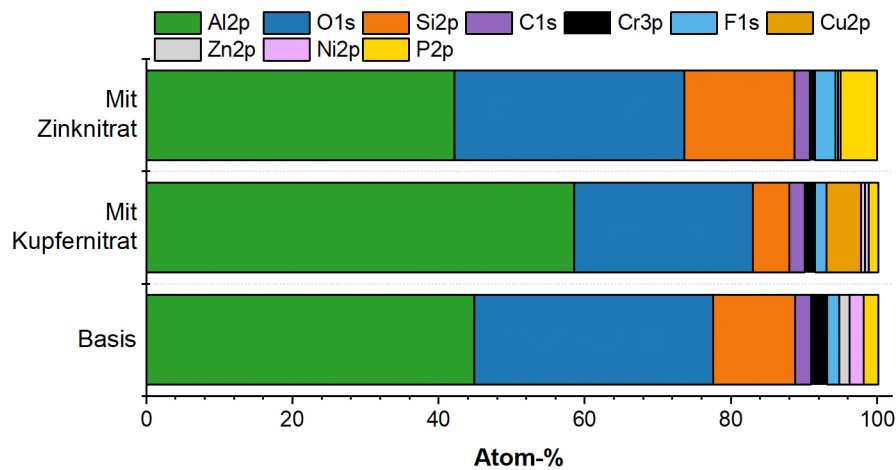


**Abbildung 31:** REM-Aufnahmen der Proben nach Phosphatierung (120 s) und anschließender Entphosphatierung in Cr(VI)-Lösung. **(a)** Basisphosphatierung, **(b)** mit Zinknitrat (20 g/L), **(c)** mit Kupfernitratt (475 mg/L).

Die REM-EDX-Analysen in **Abbildung 32** zeigen die drei Varianten in höherer Vergrößerung. Bei der Probe nach Basisphosphatierung sowie bei der Probe nach Phosphatierung mit Zinknitratzusatz lassen sich Zink- und Nickelabscheidungen bevorzugt auf den Siliziumphasen erkennen. Auffällig ist jedoch, dass bei der Probe mit Zinknitratzusatz die Menge der Abscheidungen an den Si-Phasen im Vergleich zur Basisphosphatierung deutlich geringer ausfällt. Hingegen weist die Probe nach Phosphatierung mit Kupfernitratzusatz ausgeprägte Kupferabscheidungen auf. Die Kupferabscheidungen sind zwar insbesondere auf und in unmittelbarer Nähe der Si-Phasen sichtbar, liegen aber auch signifikant, und teils fein verteilt, auf der Al-Matrix vor. Die Zusammensetzung der Partikel ist neben und auf den Si-Phasen allerdings verschieden. Während die Partikel auf der Al-Matrix aus Kupfer und Nickel bestehen, enthalten die Partikel auf den Si-Phasen neben Nickel und Kupfer zusätzlich Zink. Die chemische Zusammensetzung der Abscheidung wird demnach durch lokal unterschiedliche elektrochemische Potentiale während der Phosphatierung gesteuert, die sich aus der inhomogenen chemischen Zusammensetzung des Überzugs ergeben.



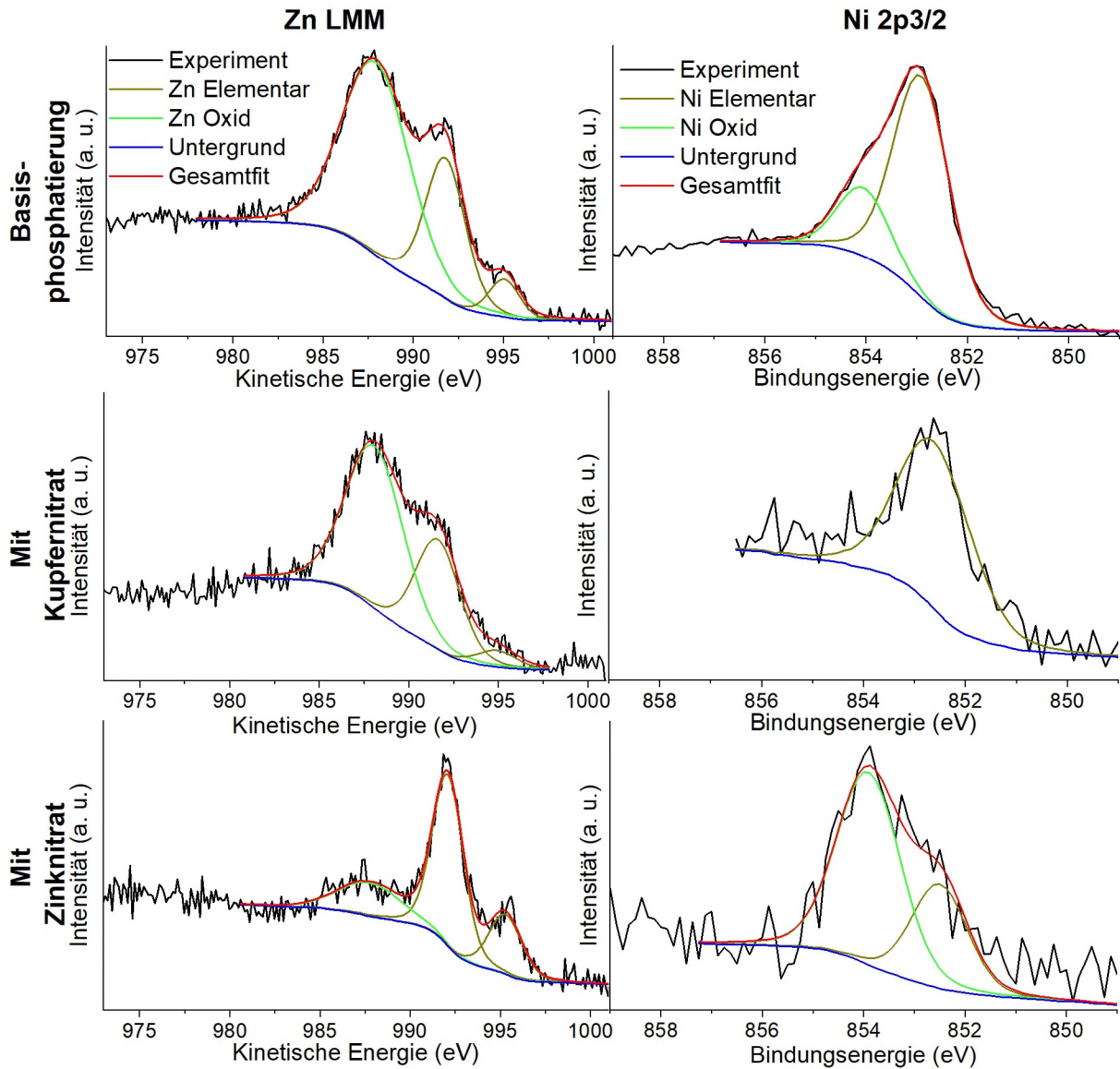
**Abbildung 32:** REM-Detaillaufnahmen mit EDX-Spektren der in **Abbildung 31** dargestellten Proben: (a) Basisphosphatierung, (b) mit Zinknitrat, (c) mit Kupfernitrat.



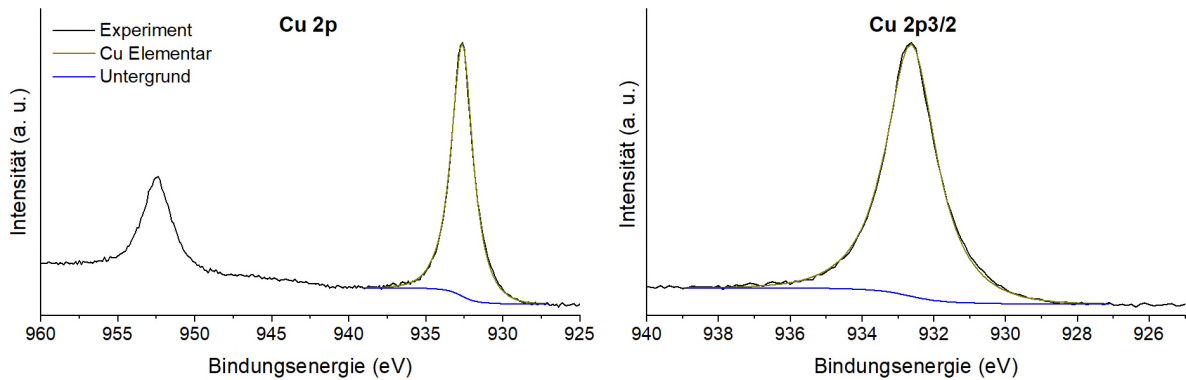
**Abbildung 33:** Oberflächenzusammensetzung aus der XPS-Analyse der drei Phosphatierungsvarianten nach Entfernung der Phosphatschicht.

Die chemische Zusammensetzung der Oberflächen gemäß den XPS-Analysen ist in **Abbildung 33** dargestellt. Erwartungsgemäß besteht der Großteil der Oberflächen aus den Komponenten des Al-Si-Überzugs sowie deren Oberflächenoxiden (Elemente Al, Si, O). Bei der Basisphosphatierung werden zusätzlich Phosphor, Nickel, Zink und Fluor als Rückstände des Phosphatierungsprozesses auf der Oberfläche detektiert. Ein geringer Kohlenstoffanteil bei allen Proben ist typisch für unvermeidliche Oberflächenkontaminationen, die aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der XPS-Analyse detektiert werden. Das Chrom auf den Oberflächen stammt höchstwahrscheinlich aus der Cr(VI)-Lösung, die zum Entfernen der Phosphatschichten verwendet wurde. In der kupfermodifizierten Variante tritt ein hoher Kupferanteil an der Oberfläche auf, während die Anteile von Zink und Nickel im Vergleich zur Basisphosphatierung signifikant geringer ausfallen. Bei der Variante mit erhöhter Zinknitratkonzentration verbleiben nach dem Entphosphatieren nur äußerst geringe Mengen von Zink und Nickel auf der Oberfläche. Dies bestätigt den qualitativen Eindruck aus der vorangegangenen REM-Untersuchung (**Abbildung 32**).

Die Bindungszustände der abgeschiedenen Metalle wurden anhand von hochauflösenden XPS-Spektren untersucht (**Abbildung 34**). Das Zn-LMM-Spektrum zeigt, dass Zink sowohl in oxidischer als auch in elementarer Form vorliegt. Das Ni-2p-Spektrum weist überwiegend elementares Nickel mit nur einem geringen oxidischen Anteil auf.



**Abbildung 34:** Hochauflösende XPS-Spektren der entphosphatierten Proben, die zuvor mittels der drei Phosphatierungslösungen phosphatiert wurden.

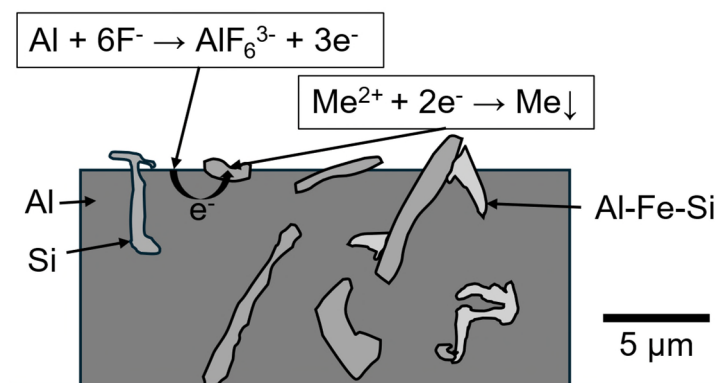


**Abbildung 35:** Hochauflösende XPS-Spektren der Cu 2p-Region für die Probe nach Phosphatierung in kupfernitrathaltiger Lösung. Dargestellt ist das charakteristische Spin-Bahn-Dublett bestehend aus Cu 2p1/2 (~953 eV) und Cu 2p3/2 (~932,6 eV).

Der Peak der Cu-2p-Region bei  $\sim 932,6$  eV (Cu 2p<sub>3/2</sub>) entspricht laut Literatur elementarem Kupfer (Cu<sup>0</sup>; **Abbildung 35**).<sup>[114]</sup> Der Bindungszustand von elementarem Cu ist jedoch sehr ähnlich zu dem von Cu(I). Die Abwesenheit von Satellitenstrukturen sowie die schmale, gut definierte Peakform des Cu 2p<sub>3/2</sub> Signals deuten jedoch darauf hin, dass hauptsächlich elementares Kupfer oder eine Mischung aus elementarem Cu mit einem geringen Anteil Cu(I) vorliegt.<sup>[114]</sup>

Da die Probe vor der Analyse an Luft exponiert war, ist jedoch von einer partiellen Oxidation der obersten Atomlagen auszugehen. Während die XPS-Analyse hier keinen Hinweis auf Cu(II) gibt, was anhand der Abwesenheit charakteristischer Satellitenpeaks deutlich wird, ist ein geringer Anteil von Cu(I) wahrscheinlich.

Die XPS-Analyse und REM-Abbildungen zeigen, dass bei der Basisphosphatierung Zink und Nickel in Form metallischer Nanopartikel abgeschieden werden. Wird dagegen Kupfer in der Phosphatierungslösung eingesetzt, erfolgt bevorzugt die Abscheidung von Kupfer in Form von metallischen Nanopartikeln. Aufgrund des höheren elektrochemischen Standardpotentials von Kupfer (Cu<sup>2+</sup>/Cu: +0,34 V) ist die Reduktion von Kupferionen gegenüber Nickel- und Zinkionen begünstigt, sodass bei dieser Variante nur geringe Mengen elementaren Nickels und Zinks abgeschieden werden.<sup>[115]</sup>



**Abbildung 36:** Vereinfachte schematische Skizze der Al-Si-Oberfläche in der senkrechten Ansicht. Metallionen ( $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Ni}$ ) aus der Phosphatierungslösung werden an der Kathode (Si-Phase) reduziert und als metallische Nanopartikel abgeschieden.

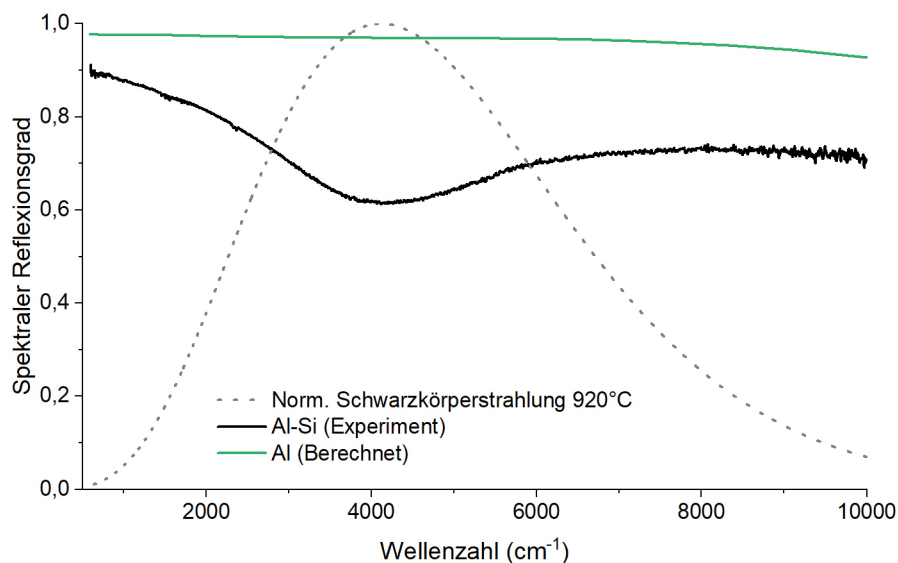
Die aus den Ergebnissen abgeleiteten Vorgänge an der Oberfläche während der Phosphatierung sind in **Abbildung 36** dargestellt. Während der Phosphatierung wirken die unedlen Aluminiumbereiche als lokale Anoden, an denen durch Angriff fluoridhaltiger Spezies (hier vereinfacht als F<sup>-</sup> bezeichnet) eine Komplexierung und anschließende Auflösung des Aluminiums erfolgen. Gleichzeitig fungieren die Si-haltigen intermetallischen Phasen als Mikrokathoden. Hier werden gelöste Metallionen (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> oder Ni<sup>2+</sup>) reduziert und anschließend elementar abgeschieden. Dieser Prozess erfolgt parallel zur Wasserstoffentwicklung, die an den Kathoden ebenfalls stattfindet und lokal zu einer Erhöhung des pH-Wertes führt. Die dadurch entstehende Übersättigung der Lösung führt zur Ausfällung von Hopeit. Dabei konkurrieren die Reduktion und Abscheidung von Metallionen mit der

Wasserstoffentwicklung, welche durch die lokale pH-Erhöhung die Hopeitbildung auslöst. Bei der Phosphatierungslösung mit hoher Zinknitratkonzentration verschiebt sich das Gleichgewicht offenbar zugunsten der Hopeitbildung. Dies führt zu einer effizienteren Hopeitschichtbildung, während die Konzentration metallischer Nanopartikel an der Oberfläche vergleichsweise gering bleibt.

### 3.1.4 Emissionsgrad des Al-Si-Überzugs

Um den Einfluss der Oberflächenzusammensetzung auf das Aufheizverhalten zu verstehen, wurde im Folgenden der spektrale Reflexionsgrad der Oberflächen gemessen (siehe Methodik: **Ermittlung der Gesamtreflexion und des Emissionskoeffizienten (FT-IR)**) und mit dem Ausstrahlungsspektrum des Ofens bei 920 °C abgeglichen.

Der spektrale Reflexionsgrad der Al-Si-Oberfläche im Ausgangszustand ist in **Abbildung 37** dargestellt. Die Oberfläche weist im gesamten Messbereich eine hohe Reflexion auf, wobei sie im langwelligen IR-Bereich am stärksten ist, was typisch für metallisches Aluminium ist. Im Vergleich zu einer reinen Aluminiumoberfläche (**Abbildung 37**, grüne Linie, berechnet nach *Rakic et al., 1995*)<sup>[34]</sup> ist die Reflexion insgesamt geringer, und es gibt ein lokales Minimum in der Reflexion bei etwa 4000 cm<sup>-1</sup>.

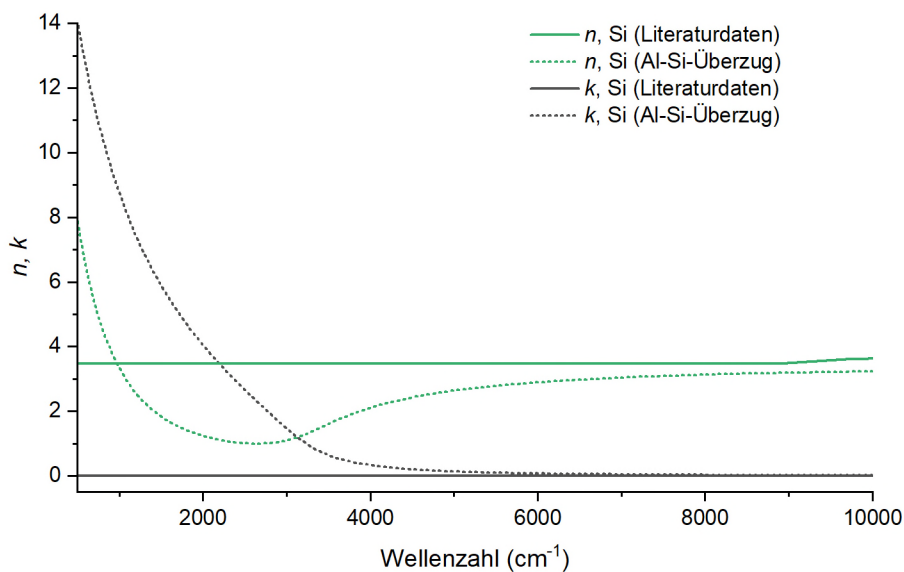


**Abbildung 37:** Spektraler Reflexionsgrad der Al-Si-Oberfläche im Ausgangszustand und normierte spektrale Ausstrahlung des schwarzen Strahlers bei 920 °C im Vergleich zu einer reinen Aluminiumoberfläche.

Die spektrale Reflexion der Al-Si-Oberfläche wird von der direkten Oberfläche bestimmt, wobei die Wechselwirkungstiefe von der Wellenlänge und der lokalen chemischen Zusammensetzung abhängt. In einer einfachen Annahme wird im Folgenden die Reflexion der Al-Si-Oberfläche als eine Kombination aus reinem Aluminium und dem Silizium des Al-Si-Überzugs betrachtet, wobei die ternären Phasen und die Oxidschicht vernachlässigt werden. Während reines Silizium im infraroten Wellenlängenbereich transparent ist, enthält das Silizium des Al-Si-Überzugs im Durchschnitt ca. 0,89 % Aluminium (siehe: **Charakterisierung**

**der Referenz und der Beschichtungen).**<sup>[116]</sup> Das Aluminium verhält sich im Silizium durch das gegenüber dem Silizium fehlende Valenzelektron als p-Dotierung, verstärkt dadurch die Leitfähigkeit und verändert die Absorptionseigenschaften im infraroten Wellenlängenbereich.<sup>[30]</sup>

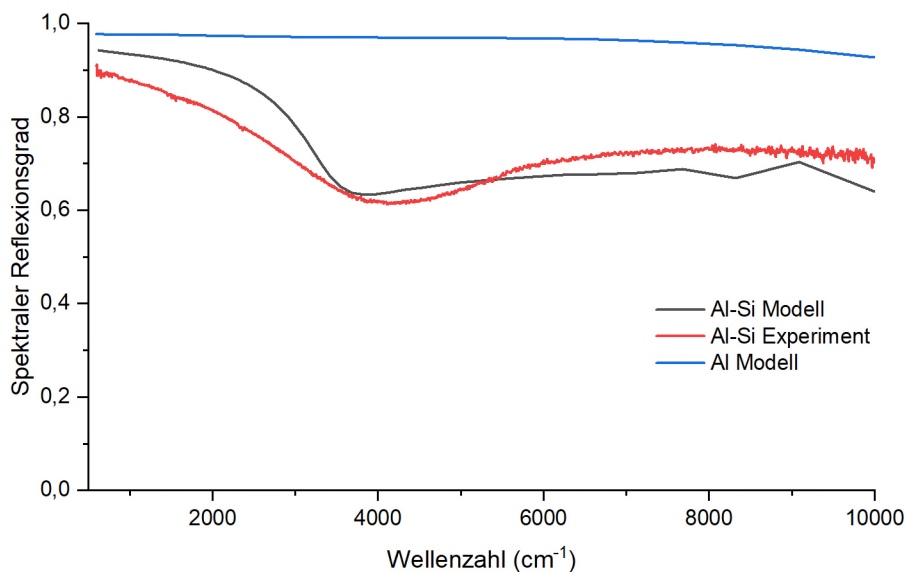
Ein einfaches Modell zur Beschreibung der dielektrischen Funktion ist das Modell nach Drude.<sup>[27,28]</sup> Das Drude-Modell wird häufig für stark-dotiertes Silizium verwendet und in dieser Arbeit nach *Basu et al., 2010*, übernommen.<sup>[30,117,118]</sup> Die dielektrische Funktion von reinem Silizium<sup>[116]</sup> und von  $\text{Si}_{99,11}\text{Al}_{0,89}$  ist in **Abbildung 38** dargestellt. Im Spektralbereich von 500–5000  $\text{cm}^{-1}$  zeigen die Siliziumvarianten durch den Aluminiumgehalt im Silizium des Al-Si-Überzugs wesentliche Unterschiede im Brechungsindex ( $n$ ). Der Brechungsindex des  $\text{Si}_{99,11}\text{Al}_{0,89}$  sinkt von einem Maximum 500  $\text{cm}^{-1}$  exponentiell ab, durchläuft ein Minimum bei ca. 2600  $\text{cm}^{-1}$  und steigt zu hohen Wellenzahlen in ein Plateau bei ca.  $n = 3$  an. Der Extinktionskoeffizient ( $k$ ) sinkt von einem Maximum bei 500  $\text{cm}^{-1}$  exponentiell ab und nähert sich ab ca. 5000  $\text{cm}^{-1}$  Null an. Der Brechungsindex des reinen Siliziums ist im dargestellten Spektralbereich konstant bei  $n = 3,47$ , wobei der Extinktionskoeffizient bei  $k = 0$  liegt.<sup>[116]</sup>



**Abbildung 38:** Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$  von reinem Silizium und Silizium aus dem Al-Si-Überzug ( $\text{Si}_{99,11}\text{Al}_{0,89}$ ).

In **Abbildung 39** ist der gemessene spektrale Reflexionsgrad des Al-Si-Überzugs den Ergebnissen einer vereinfachten Modellrechnung gegenübergestellt, die auf den dielektrischen Funktionen von Aluminium und Silizium basiert (siehe Methodik: **Berechnung des Reflexionsgrads**). Über weite Teile des untersuchten Spektralbereichs bildet das Modell den grundsätzlichen Verlauf der experimentellen Daten gut ab und erfasst damit die wesentlichen Materialeigenschaften des Überzugs. Insbesondere die im Experiment beobachtete deutliche Verringerung des Reflexionsgrads gegenüber einer reinen Aluminiumoberfläche wird durch die Simulation reproduziert, was darauf hindeutet, dass der Beitrag des Siliziums im Modell angemessen berücksichtigt ist. Abweichungen zwischen Messung und Rechnung treten vor allem im kurzwelligen Spektralbereich auf. Diese lassen sich wahrscheinlich auf die notwendige Vereinfachung des Modells zurückführen, etwa auf die Vernachlässigung der Topografie oder zusätzlicher Streu- und Absorptionseffekte an der realen Oberfläche.

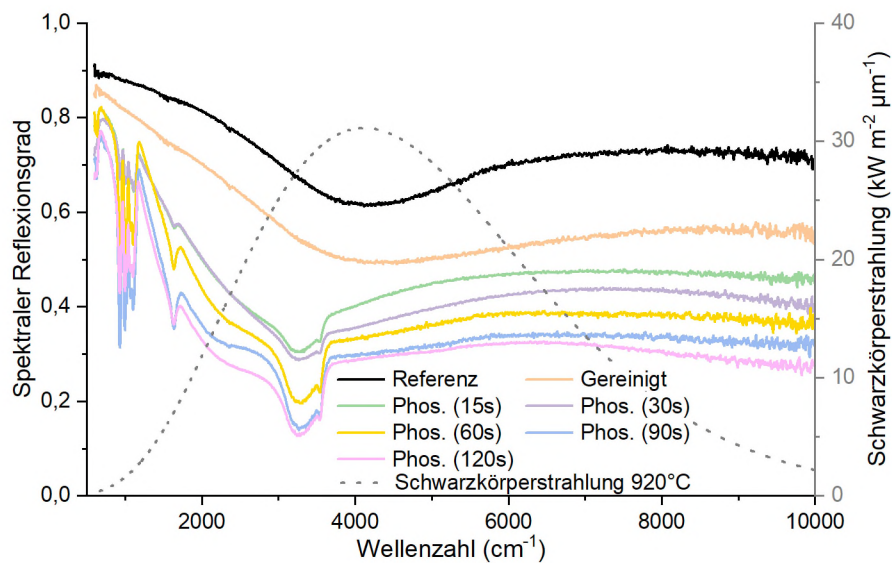
Insgesamt legt der Vergleich nahe, dass der Siliziumanteil an der Oberfläche des Al-Si-Überzugs einen wesentlichen Beitrag zur Reduktion der Reflexion leistet.



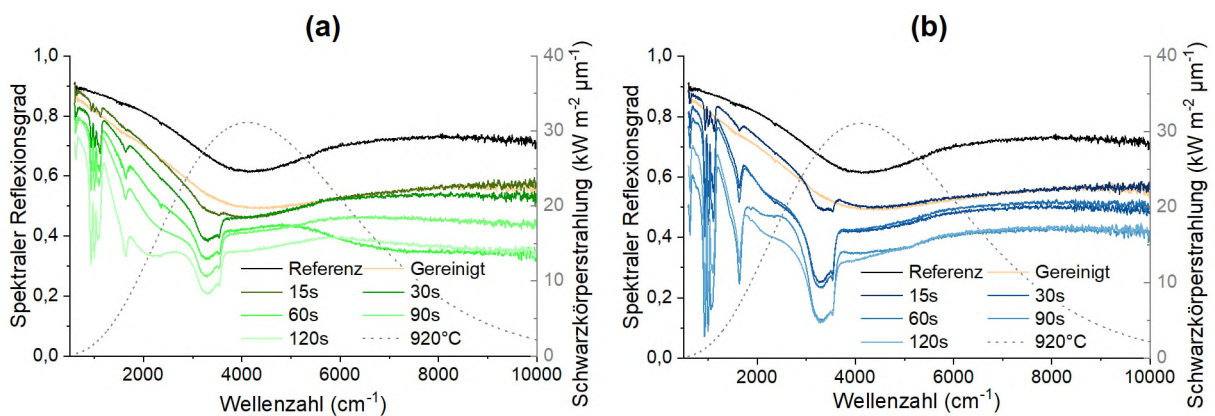
**Abbildung 39:** Vergleich des gemessenen Reflexionsgrads des Al-Si-Überzugs mit Modellrechnungen sowohl des Al-Si-Überzugs als auch von reinem Aluminium.

### 3.1.5 Emissionsgrad der Varianten

Die Reflexionsspektren der in dieser Arbeit verwendeten Varianten weisen im Vergleich zur unbehandelten Al-Si-Oberfläche (Referenz) eine deutlich niedrigere Reflexion im untersuchten Infrarotbereich auf (**Abbildung 40**). Durch die alkalische Reinigung sinkt der Reflexionsgrad breitbandig ab und bereits nach 15 s Phosphatierungszeit ist bei allen Varianten eine weitere Abnahme der Reflexion im Bereich des Strahlungsmaximums ( $\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) erkennbar. Mit zunehmender Phosphatierungszeit sinkt die Reflexion weiter. Auch die mit Kupfernitrat beziehungsweise Zinknitrat modifizierten Phosphatschichten weisen eine Abnahme des Reflexionsgrads mit der Phosphatierungszeit auf (**Abbildung 41**).



**Abbildung 40:** Reflexionsspektren der Referenzoberfläche, nach alkalischer Reinigung sowie nach Phosphatierung mit der Basisphosphatierung. Die gestrichelte graue Linie zeigt die spektrale Strahlungsleistung der Schwarzkörperstrahlung bei  $920^\circ\text{C}$ .



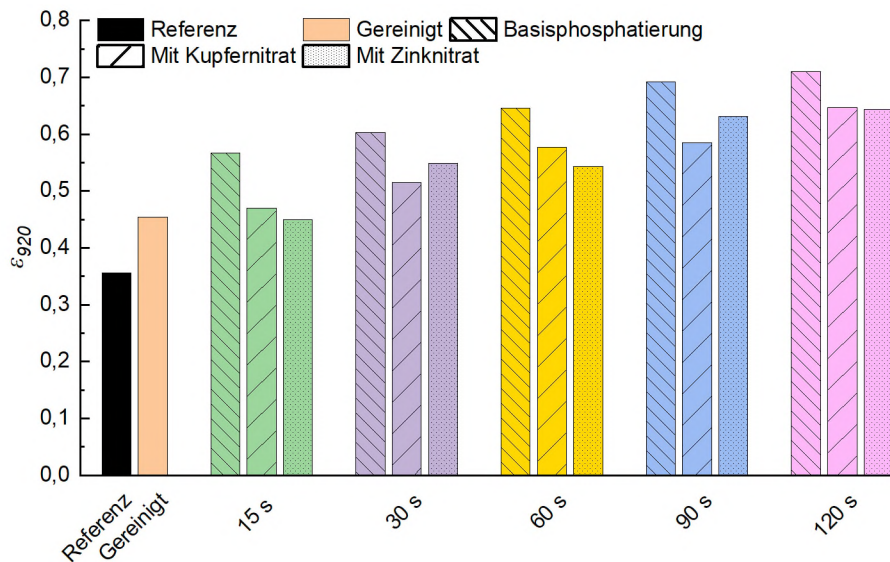
**Abbildung 41:** Reflexionsspektren der Referenzoberfläche, der alkalisch gereinigten Oberfläche sowie der phosphatierten Oberflächen, (a) mit Kupfernitrat, (b) mit Zinknitrat. Die gestrichelte graue Linie zeigt die spektrale Strahlungsleistung der Schwarzkörperstrahlung bei  $920^\circ\text{C}$ .

Die breiten Banden zwischen 1000–1300  $\text{cm}^{-1}$ , charakteristisch für Hopeit (**Tabelle 13**), sind bei allen phosphatierten Varianten zu beobachten, jedoch mit unterschiedlicher Intensität. Hier zeigt die Variante mit hoher Zinknitratkonzentration die intensivsten Banden, was mit den vergleichsweise höheren Phosphatauflagen (siehe **Abbildung 26**) übereinstimmt.

**Tabelle 13:** Zuordnung der IR-aktiven Schwingungen in den FT-IR-Spektren der phosphatierten Proben.<sup>[53]</sup>

Position der Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
1120–940	$\nu_3$ der tetraedrischen $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Einheit
970–920	$\nu_1$ der tetraedrischen $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Einheit
640	$\nu_4$ der tetraedrischen $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Einheit
3600–3000	O-H-Valenzschwingung
1650–1600	H-O-H-Deformationsschwingung
3545	Freie Hydroxidschwingung

Die aus den Reflexionsspektren ermittelten Emissionskoeffizienten ( $\epsilon_{920}$ ) sind in **Abbildung 42** dargestellt. Die Referenz ohne weitere Behandlung zeigt erwartungsgemäß mit einem Emissionskoeffizienten von etwa 0,36 den niedrigsten Wert aller untersuchten Varianten. Durch die alkalische Reinigung steigt der Emissionsgrad um etwa 25 % auf 0,45. Die anschließende Phosphatierung führt bei allen Varianten zu einer weiteren Erhöhung des Emissionsgrads mit zunehmender Phosphatierungszeit. Bereits nach 15 s zeigt die Basisphosphatierung eine signifikante Steigerung des Emissionsgrads ( $\sim 0,57$ ) gegenüber der gereinigten Probe, während die Kupfernitrats- und Zinknitratvarianten niedrigere Werte aufweisen. Mit steigender Phosphatierungsdauer nehmen die Werte weiter zu, bis nach 120 s bei allen Varianten der maximale Emissionsgrad im untersuchten Phosphatierungszeitraum erreicht wird. Die Basisphosphatierung weist je Phosphatierungszeit den höchsten Emissionsgrad auf, sodass der Emissionsgrad gegenüber der Referenz etwa verdoppelt wird ( $\sim 0,71$ ). Somit erweist sich die Phosphatierung ohne Zusätze als die effektivste Methode zur Steigerung des Emissionsgrades.

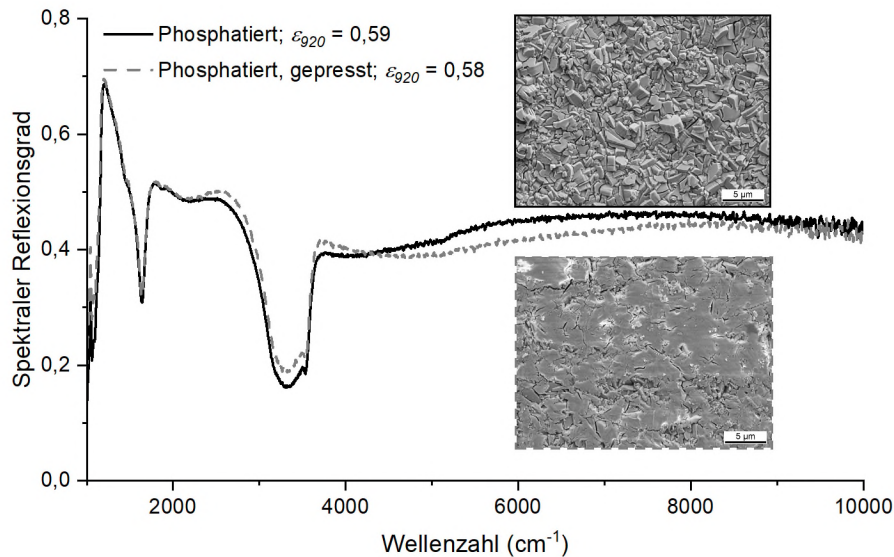


**Abbildung 42:** Emissionsgrad ( $\epsilon_{920}$ ) der Referenz, nach alkalischer Reinigung, sowie nach Basisphosphatierung, Kupfernitrat- und Zinknitratmodifikation in Abhängigkeit von der Phosphatierungszeit.

Aus den bisherigen Ergebnissen lässt sich bereits ableiten, dass der beobachtete Anstieg des Emissionsgrades durch die Reinigung wahrscheinlich auf höhere Si-Gehalte an der Oberfläche zurückzuführen ist (**Abbildung 12**). Das im Al-Si-Überzug eingebettete Silizium trägt bereits im unbehandelten Ausgangszustand zu einer geringeren Reflexion gegenüber einer Aluminiumoberfläche bei (**Abbildung 39**). Eine Anreicherung von Silizium an der Oberfläche infolge der Reinigung führt daher wahrscheinlich zu einer weiteren Minderung des Reflexionsgrads.

Im Folgenden soll gezeigt werden, welche Mechanismen bei der Phosphatierung die beobachtete Minderung der Reflexion hervorrufen.

Die hohe Oberflächenrauheit infolge der Kristallmorphologie der phosphatierten Proben könnte durch diffuse Streuung ein Grund dafür sein, dass Phosphatschichten die Wärmeaufnahme verbessern. Um den Einfluss der Oberflächentopografie der phosphatierten Schicht auf das Reflexionsverhalten und den daraus abgeleiteten Emissionsgrad ( $\epsilon_{920}$ ) zu ermitteln, wurde eine Oberfläche nach der Phosphatierung (90 s, Zinknitratmodifikation) einem Pressvorgang mit einer Hydraulikpresse unterzogen und anschließend hinsichtlich ihrer Morphologie und Reflexionseigenschaften untersucht (**Abbildung 43**). Die REM-Abbildungen belegen eine signifikante Veränderung der Oberflächentopografie durch die Presse. Während die unberührte Probe eine plättchenförmige Morphologie zeigt, ist diese nach dem Pressvorgang weitgehend zerstört und zu einer glatteren, kompakteren Oberfläche verändert worden. Das Reflexionsspektrum der verpressten Probe zeigt im Vergleich zur unberührten, phosphatierten Oberfläche eine leichte Erhöhung des Reflexionsgrads im Bereich der charakteristischen Hopeit-Schwingungsbanden ( $\sim 1000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ). Im mittleren IR-Bereich weist die verpresste Probe einen leicht niedrigeren Reflexionsgrad auf. Der daraus ermittelte Emissionsgrad von 0,59 für die Ausgangsprobe unterscheidet sich nicht signifikant vom Emissionsgrad von 0,58 für die gepresste Variante.



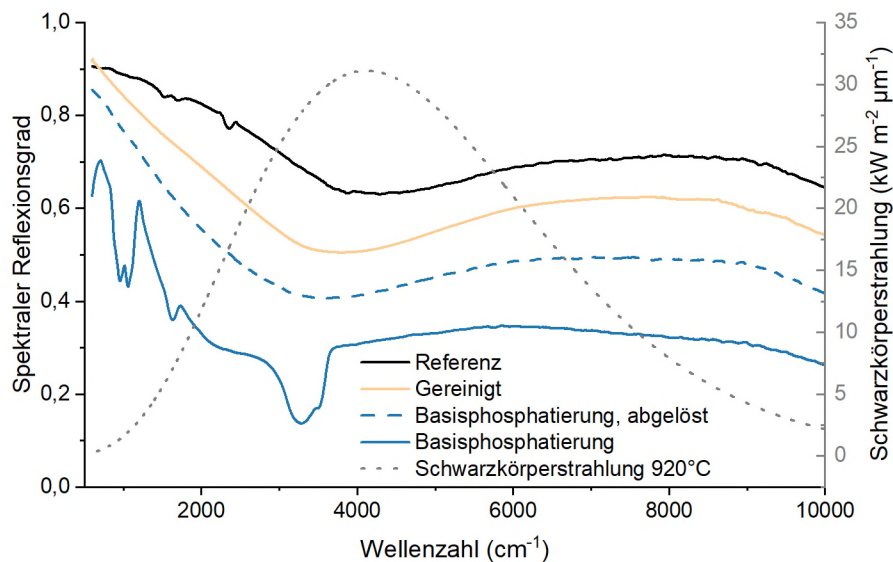
**Abbildung 43:** Vergleich der Reflexionsspektren und REM-Aufnahmen der phosphatierten Oberfläche (90 s, mit Zinknitrat) vor (schwarz) und nach dem Pressen (grau). Die Proben wurden mit einer Hydraulikpresse plan verpresst. Die REM-Abbildungen zeigen die Einebnung der ursprünglichen Morphologie der Hopeitschicht durch die Presse.

Die beobachtete geringfügige Verringerung des Reflexionsgrads in bestimmten spektralen Bereichen ist vermutlich auf Beugungs- und Streueffekte zurückzuführen, die durch die Kristallmorphologie der Phosphatschicht verursacht werden. Die Messungen zeigen, dass der Emissionsgrad der gepressten Proben nahezu identisch mit dem der ungespressten Probe ist. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass die Oberflächenmorphologie im Vergleich zur chemischen Absorption eine untergeordnete Rolle spielt.

Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass der mechanische Pressvorgang in erster Linie die Makrorauheit der kristallinen Hopeitschicht reduziert. Feinere Strukturelemente, etwa eine verbleibende Mikrorauheit oder Porosität im Submikrometerbereich, werden durch diesen Prozess vermutlich nicht vollständig beseitigt. Solche Strukturen könnten weiterhin zur Streuung infraroter Strahlung beitragen. Ein Einfluss mikroskopischer Oberflächenmerkmale lässt sich daher nicht vollständig ausschließen.

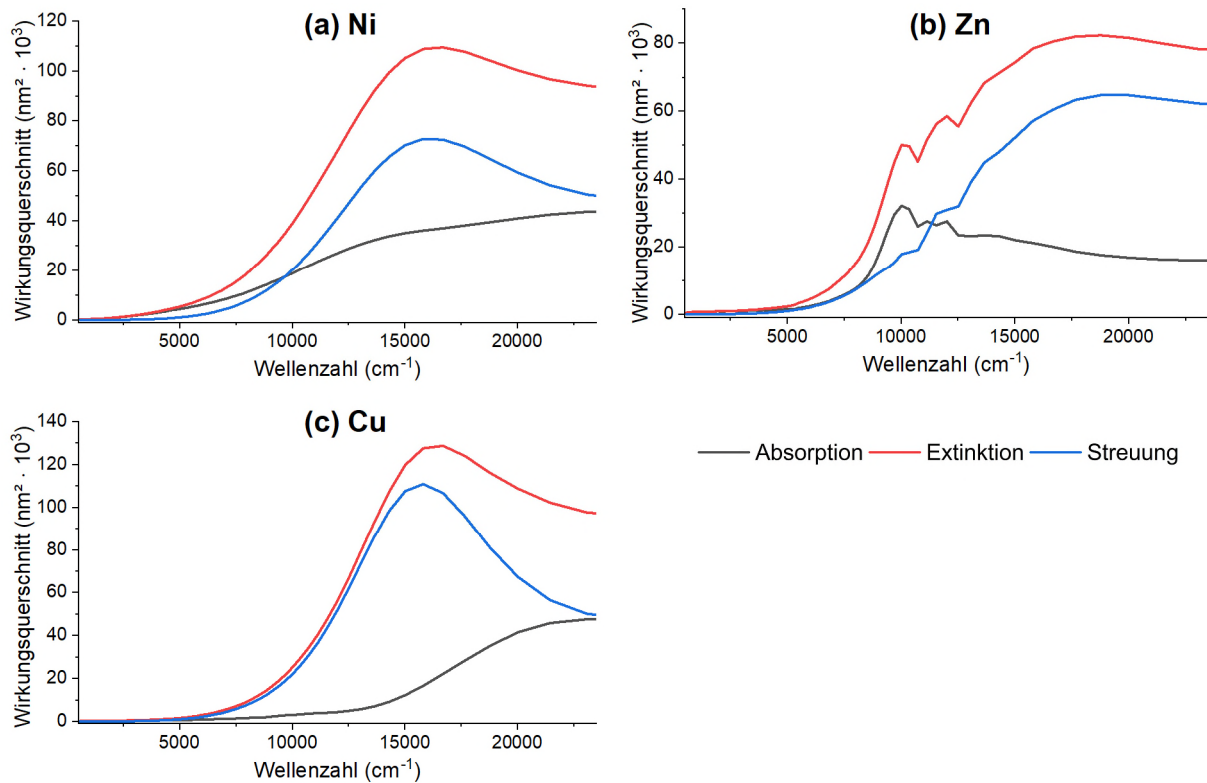
Gleichwohl sprechen die vorliegenden Ergebnisse dafür, dass topografische Effekte insgesamt eine untergeordnete Rolle spielen. Vielmehr scheinen die chemische Zusammensetzung der Phosphatschicht und die damit verknüpften materialabhängigen optischen Eigenschaften den dominierenden Beitrag zur beobachteten Erhöhung des Emissionsgrades zu liefern.

Um den Einfluss der Phosphatschicht sowie der darunterliegenden Grenzschicht auf den Emissionsgrad gezielter zu erfassen, wurde das Reflexionsverhalten der Oberfläche nach Entfernen der Phosphatschicht untersucht (**Abbildung 44**). Nach dieser Entphosphatierung steigt der Reflexionsgrad gegenüber der phosphatierten Oberfläche an, bleibt jedoch insgesamt deutlich unter dem Niveau der gereinigten Oberfläche. Die aufgebrauchte Phosphatschicht führt daher zu einer deutlichen Erhöhung des Emissionsgrads. Jedoch beeinflusst nicht nur die eigentliche Hopeitschicht den Emissionsgrad der Oberfläche, sondern offenbar auch die Ausbildung der Grenzschicht zwischen Phosphatschicht und Al-Si-Überzug. Dies zeigt sich darin, dass der Emissionsgrad nach Entfernung der Hopeitschicht zwar signifikant absinkt, aber weiterhin über dem Wert der lediglich gereinigten Oberfläche verbleibt (**Abbildung 44**). Ein entscheidender Faktor in der Grenzschichtausbildung könnten die metallischen Nanopartikel (Zn, Ni, Cu; **Abbildung 32**) sein, deren Einfluss auf das Reflexionsverhalten im Folgenden untersucht werden soll.



**Abbildung 44:** Reflexionsspektren der Referenz ( $\epsilon_{920} = 0,36$ ), der gereinigten Oberfläche ( $\epsilon_{920} = 0,45$ ) sowie der phosphatierten ( $\epsilon_{920} = 0,71$ ) und entphosphatierten Oberflächen ( $\epsilon_{920} = 0,57$ ) nach Basisphosphatierung.

Zur Bewertung des spektralen Absorptions-, Streu- und Extinktionsverhaltens der metallischen Nanopartikel (Zn, Ni, Cu), die sich während der Phosphatierung auf den Oberflächen gebildet haben (**Abbildung 32**), wurden numerische Simulationen auf Basis der Mie-Theorie durchgeführt (siehe Methodik: **Mie-Theorie zur Modellierung metallischer Nanopartikel**).<sup>[96,119]</sup>

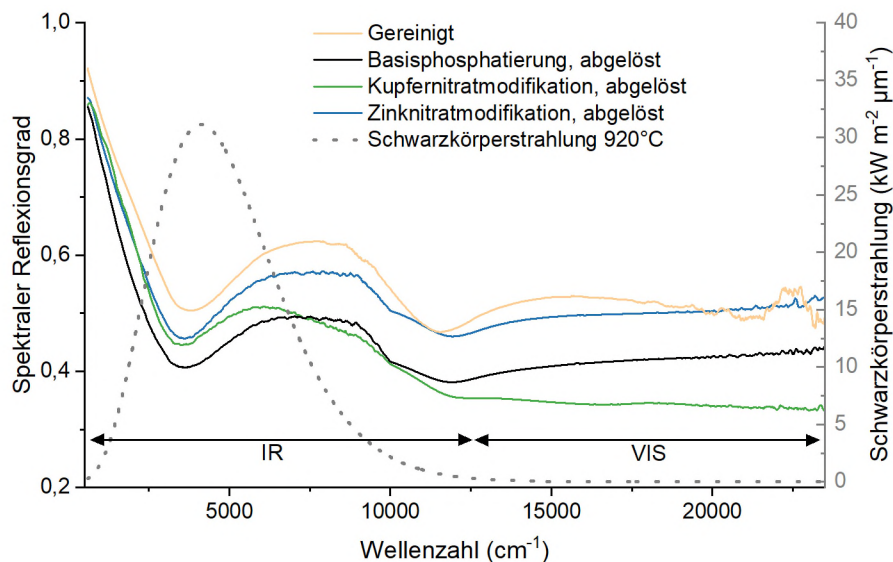


**Abbildung 45:** Berechnete spektrale Wirkungsquerschnitte für Absorption (schwarz), Streuung (blau) und Extinktion (rot) sphärischer Nanopartikel aus Nickel (a), Zink (b) und Kupfer (c) mit einem Durchmesser von 200 nm auf Basis der Mie-Theorie.

In **Abbildung 45** sind die berechneten spektralen Wirkungsquerschnitte für Absorption (schwarz), Streuung (blau) und Extinktion (rot) von sphärischen Nanopartikeln aus Nickel (links), Zink (Mitte) und Kupfer (rechts) mit einem angenommenen Partikeldurchmesser von 200 nm dargestellt, was etwa der im REM beobachteten durchschnittlichen Partikelgröße entspricht. Die anhand der Mie-Theorie berechneten spektralen Wirkungsquerschnitte zeigen charakteristische Unterschiede im spektralen Verlauf der Absorption und der Streuung. Bei Nickel- und Zinkpartikeln steigt die Absorption bereits bei geringen Wellenzahlen kontinuierlich an und zeigt im IR-Bereich zwischen  $3000$  und  $8000 \text{ cm}^{-1}$  einen deutlichen Wirkungsquerschnitt. Der Bereich zwischen  $3000$  und  $8000 \text{ cm}^{-1}$  ist deshalb relevant, da hier der Großteil der Strahlungsintensität des Ofens liegt. Der hohe Wirkungsquerschnitt in diesem Spektralbereich deutet darauf hin, dass Ni- und Zn-Partikel zur Absorption thermischer Strahlung im relevanten IR-Bereich beitragen. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei Kupfer ein anderer Verlauf. Die Absorption steigt erst ab etwa  $7500 \text{ cm}^{-1}$  an und erreicht ihr Maximum erst

im Übergang zum sichtbaren Spektralbereich ( $>10000\text{ cm}^{-1}$ ). Dies bedeutet, dass Cu-Partikel stark zur Absorption im sichtbaren Bereich beitragen, was sich im optisch dunklen Erscheinungsbild der kupferhaltigen Phosphatierungsvariante widerspiegelt. Hingegen ist der Beitrag zur Absorption durch Cu-Partikel im infraroten Bereich, der für die Ofenerwärmung entscheidend ist, vergleichsweise gering. Das spektrale Absorptionsverhalten der einzelnen Metalle erklärt, warum die Basisphosphatierung, bei der eine Mischung aus Zn- und Ni-Partikeln an der entphosphatierten Oberfläche zu finden ist (**Abbildung 32**), optisch wie auch im IR-Bereich absorbierend wirkt. Die Basisphosphatierung ist deshalb optisch dunkel und wirkt sich günstig auf das Aufheizverhalten aus.

Um den Effekt der Nanopartikel an den entphosphatierten Blechen zu prüfen, wurde die Phosphatschicht der drei Phosphatierungsvarianten entfernt und die resultierenden Oberflächen im gegenüber den üblichen Messungen erweiterten visuellen Spektralbereich (VIS) vermessen (**Abbildung 46**).



**Abbildung 46:** Reflexionsspektren der gereinigten Oberfläche sowie der entphosphatierten Oberflächen nach Basisphosphatierung, Kupfernitratmodifikation und Zinknitratmodifikation im Bereich von  $1000\text{--}25000\text{ cm}^{-1}$ .

Die gereinigte Oberfläche weist im gesamten Spektralbereich durchgängig den höchsten Reflexionsgrad auf. Die entphosphatierte Oberfläche der Basisphosphatierung, auf der Nickel- und Zinkpartikel vorliegen, weist einen deutlich niedrigeren Reflexionsgrad im IR- und im VIS-Bereich auf. Die Kurve der entphosphatierten Kupfernitratmodifikation liegt im IR-Bereich oberhalb der Basisphosphatierung. Im VIS-Bereich nimmt die Reflexion jedoch stark ab und unterschreitet den Reflexionsgrad der Basisphosphatierung deutlich. Die entphosphatierte Oberfläche der Zinknitratmodifikation zeigt insgesamt eine höhere Reflexion als die beiden anderen entphosphatierten Oberflächen. Die Reflexion ist gegenüber der gereinigten Probe nur unwesentlich geringer.

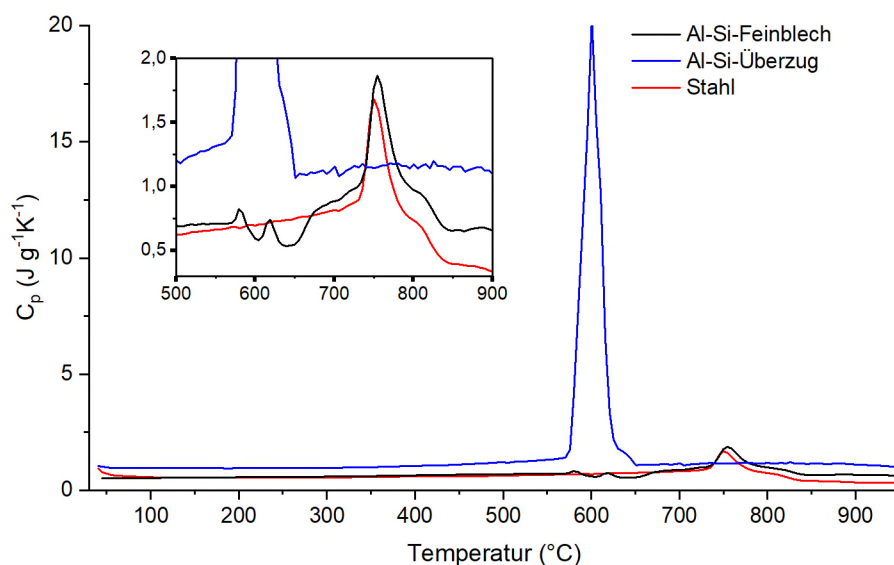
Die beobachteten Unterschiede der Reflexionsspektren lassen sich auf die Absorptionseigenschaften der metallischen Nanopartikel zurückführen. Die Nickel- und Zinkpartikel in der Basisphosphatierung bewirken über den gesamten Spektralbereich eine starke Absorption. Für die Variante mit Kupfernitrat ist hingegen eine ausgeprägte optische Absorption charakteristisch. Bei der Zinknitratmodifikation ist aufgrund der nahezu vollständigen Abwesenheit metallischer Nanopartikel die Absorption im optischen wie im IR-Bereich weniger stark ausgeprägt. Dennoch zeigt sich auch hier eine geringfügige Absenkung im IR-Bereich, was wahrscheinlich auf eine leichte Absorption durch die wenigen verbliebenen metallischen Nanopartikel zurückzuführen ist. Die Ergebnisse stimmen qualitativ gut mit den Wirkungsquerschnitten des Mie-Modells überein (**Abbildung 45**). Sie verdeutlichen, dass nicht nur die Hopeitschicht selbst, sondern insbesondere auch die metallischen Nanopartikel einen maßgeblichen Einfluss auf das Absorptionsverhalten der Oberfläche ausüben. Die Art und Anzahl der Partikel bestimmen dabei wesentlich die Wellenlänge und Intensität der Absorption.

## 3.2 Aufheizverhalten und Wärmeaufnahme

Im folgenden Abschnitt soll das Aufheizverhalten der behandelten Varianten beurteilt werden, um den Effekt für die Wärmebehandlung zu quantifizieren. Dazu wird einerseits der Verlauf der Aufheizkurven und andererseits die daraus gewonnene absolute Zeit bis zum Erreichen einer Temperatur von 900 °C ( $t_{900}$ ) herangezogen. Obwohl mit einer Zieltemperatur von 920 °C gearbeitet wurde, wurde die Zeit bis zum Erreichen von 900 °C als quantitative Vergleichsgröße für die Effizienz der Varianten herangezogen. Durch die Verwendung von  $t_{900}$  kann ein verlässlicher Vergleich der Aufheizzeiten vorgenommen werden, der nicht durch Temperaturschwankungen im Bereich der Zieltemperatur beeinflusst wird.

### 3.2.1 Aufheizverhalten des Al-Si-Überzugs

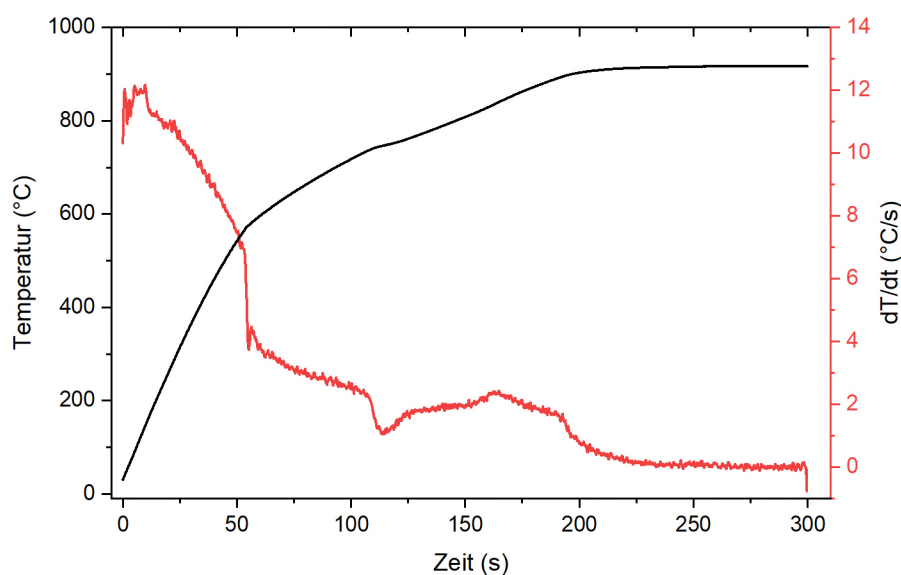
Um das Aufheizverhalten zu charakterisieren, wurde zunächst das grundlegende thermische Verhalten des Al-Si-Überzugs untersucht. Dazu wurde mithilfe der DSC am unbehandelten Ausgangsmaterial (Referenz) die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität bestimmt. **Abbildung 47** zeigt das Erwärmungsverhalten des untersuchten Al-Si-Feinblechs im Vergleich zum isolierten Al-Si-Überzug und zum Stahl (ohne Überzug). Die Al-Si-Schicht zeigt ab 574 °C eine stark endotherme Reaktion, die dem eutektischen Schmelzpunkt der binären Al-Si-Legierung entspricht. Durch die untereutektische Zusammensetzung des Überzugs bleibt ein Anteil an festem Aluminium bestehen, der erst bei Erreichen der Liquidustemperatur von ca. 610 °C vollständig aufschmilzt.<sup>[25,26,120]</sup> Diese Liquidusreaktion zeigt sich in der Wärmekapazitätskurve als Schulter, deren Form auch durch das Aufschmelzen von ternären Al-Fe-Si-Phasen beeinflusst wird.<sup>[121,122]</sup>



**Abbildung 47:** Spezifische Wärmekapazität ( $c_p$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur für das Al-Si-Feinblech, sowie den Stahl und den Al-Si-Überzug. Im Inset sind die charakteristischen Phasenübergänge im Temperaturbereich von 500 bis 900 °C vergrößert dargestellt.

Im Fall des Al-Si-Feinblechs sind sowohl das Eutektikum als auch die Liquidusreaktion voneinander getrennt erkennbar. Auffällig ist im Gegensatz zum isolierten Schmelzübergang eine signifikante Abnahme der Wärmekapazität ab dem Ende der eutektischen Schmelzreaktion, die, abgesehen von der Liquidusreaktion, erst ab ca. 650 °C wieder ansteigt. Die Abnahme der Wärmekapazität spricht für eine exotherme Reaktion, die wahrscheinlich auf die Bildung eisenhaltiger Phasen im Zuge der Diffusionsprozesse zwischen Stahlsubstrat und Überzug zurückzuführen ist. Bei der Diffusion kommt es zu einer teilweisen Verfestigung der Überzugsschicht infolge der Bildung von Al-Fe-Si-Phasen.<sup>[123,124]</sup> Die dabei entstehenden intermetallischen Phasen könnten zu einer exothermen Reaktionsenthalpie führen, die in den Messdaten des Feinblechs beobachtet wird. Beim unbehandelten Stahl treten erwartungsgemäß keine der beschriebenen Schmelzereignisse auf. Hier ist ausschließlich die endotherme Umwandlung von Ferrit zu Austenit nachweisbar, die auch beim Al-Si-Feinblech bei nahezu identischer Temperatur beobachtet wird.

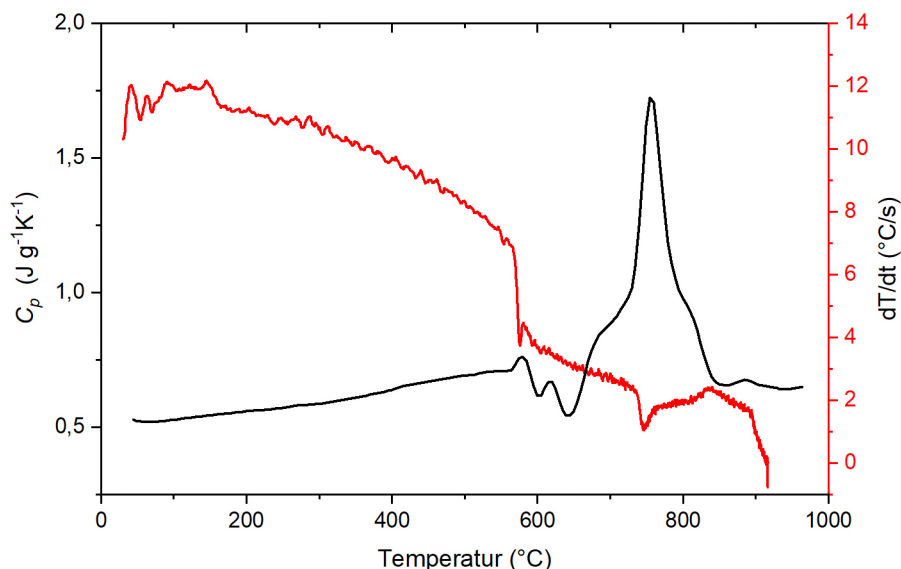
In **Abbildung 48** ist der Temperaturverlauf, gemessen mit einem Thermoelement (siehe Methodik: **Presshärten und Messung der Aufheizgeschwindigkeit**), der Referenz (unbehandelt) bei einer Ofentemperatur von 920 °C zu sehen. Die Temperatur des Blechs steigt mit der Zeit in einer Sättigungskurve bis zur Ofentemperatur an. Ab der Starttemperatur von 30 °C ist der Temperaturverlauf bis zu einer Zeit von etwa 52 s bzw. einer Temperatur von 574 °C annähernd linear. Bei 574 °C findet dann eine plötzliche Abnahme der Aufheizrate von ca. 7 °C/s auf 4 °C/s statt, was in der Temperaturkurve anhand des abflachenden Temperaturverlaufs ersichtlich ist. Ab einer Temperatur von 736 °C flacht die Temperaturkurve erneut plötzlich ab. Die Aufheizrate nimmt innerhalb weniger Sekunden von 2,3 °C/s auf 1,1 °C/s ab und steigt anschließend wieder auf 1,7 °C/s an. Im weiteren Verlauf steigt die Aufheizrate leicht an und flacht anschließend bei Erreichung der Ofentemperatur von 920 °C in ein Plateau ab.



**Abbildung 48:** Verlauf der Temperatur (schwarz) und der Aufheizrate (rot) der Al-Si-Referenz bei 920 °C (Ofentemperatur).

Wird der Verlauf der Aufheizrate der spezifischen Wärmekapazität des Blechs gegenübergestellt, sind bei den eben beschriebenen Temperaturen (574 °C und 736 °C) Anstiege in der spezifischen Wärmekapazität zu verzeichnen (**Abbildung 49**). Der gemessene Wert von 574 °C entspricht in guter Übereinstimmung dem Literaturwert von 577 °C für den Schmelzpunkt der binären eutektischen Al-Si Zusammensetzung.<sup>[25,26,120]</sup> Der Anstieg in der Wärmekapazität bei ca. 600 °C ist einem weiteren Schmelzpunkt einer oder mehrerer Al-Fe-Si-Phasen mit Aluminium zuzuordnen.<sup>[121,122]</sup> Welche der ternären Phasen bei dieser Temperatur schmilzt, ist allerdings nicht eindeutig geklärt.<sup>[122]</sup> Dieser weitere Schmelzpunkt ist nicht als separate Änderung der Heizrate in der *in situ* Temperaturkurve zu beobachten.

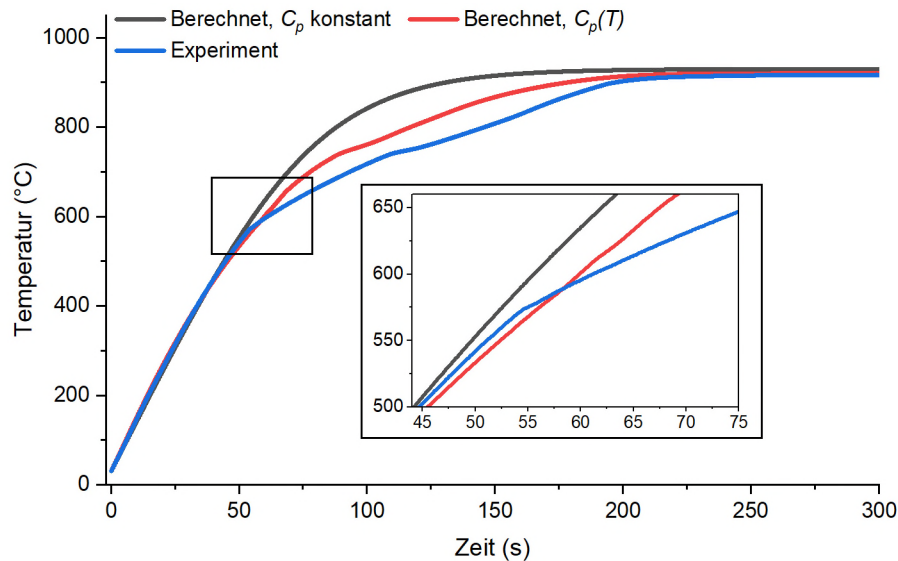
Die hohe Enthalpie der Phasenumwandlung von Ferrit zu Austenit ist in der Heizrate deutlich sichtbar, nimmt aber verglichen mit dem vorangegangenen Schmelzpunkt des Al-Si-Überzugs nur geringen Einfluss auf die  $dT/dt$ -Kurve (**Abbildung 49**). Am Schmelzpunkt des Al-Si-Überzugs liegt trotz geringer Schmelzenthalpie ein deutlich größerer negativer Einfluss auf die  $dT/dt$ -Kurve vor. Daraus ist ersichtlich, dass es am Schmelzpunkt des Al-Si-Überzugs neben der Schmelzenthalpie noch eine weitere Einflussgröße gibt. Da der plötzliche Abfall in der Heizrate mit der Schmelztemperatur der eutektischen Al-Si-Zusammensetzung korreliert, ist dies ein starkes Indiz dafür, dass der Emissionskoeffizient durch das Aufschmelzen signifikant verringert wird und somit durch einen oberflächennahen Schmelzvorgang weniger Wärmestrahlung absorbiert werden kann. Dies haben bereits vorangegangene Studien nahegelegt.<sup>[5,125]</sup>



**Abbildung 49:** Verlauf der spez. Wärmekapazität mit der Temperatur (schwarz) und Verlauf der Aufheizrate mit der Temperatur (rot) des verwendeten Al-Si-Feinblechs.

Auf Basis der gemessenen Emissionskoeffizienten (siehe **Emissionsgrad des Al-Si-Überzugs**) und der spezifischen Wärmekapazität wurde ein vereinfachtes Strahlungsmodell zur Berechnung von Temperaturkurven herangezogen (siehe Anhang: **Skript 1–3**). Dies soll zum einen eine schnelle Vorhersage des Aufheizverhaltens aus einer vergleichsweise

schnellen und zerstörungsfreien Messung des Emissionsgrads ermöglichen und andererseits zum Verständnis der Vorgänge während der Aufheizphase beitragen.



**Abbildung 50:** Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Temperaturverläufe des Referenzmaterials. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt das Verhalten am Eutektikum des Al-Si-Überzugs.

**Abbildung 50** zeigt den Vergleich zwischen experimentell gemessenem Temperaturverlauf und zwei berechneten Heizkurven für die Referenz. Die Simulation basiert dabei einerseits auf einer konstanten Wärmekapazität ( $c_p = \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), andererseits auf einer temperaturabhängigen Wärmekapazitätsfunktion  $c_p(T)$  aus den mithilfe der DSC ermittelten Werten (**Abbildung 49**).

Der anfängliche Temperaturanstieg bis in den Bereich des eutektischen Schmelzpunkts ( $\sim 577 \text{ °C}$ ) wird von beiden Modellen sehr gut beschrieben. Auffällig ist jedoch ein plötzliches Abflachen im experimentellen Verlauf bei etwa  $577 \text{ °C}$ , das von keiner der beiden Berechnungen adäquat erfasst wird. Dies deutet darauf hin, dass die beobachtete Abweichung nicht durch die Schmelzenthalpie des Al-Si-Überzugs verursacht wird, da diese bereits in der Funktion  $c_p(T)$  berücksichtigt ist. Wahrscheinlicher ist, dass dieses plötzliche Abflachen durch eine temperaturabhängige Änderung des Emissionsgrades hervorgerufen wird.

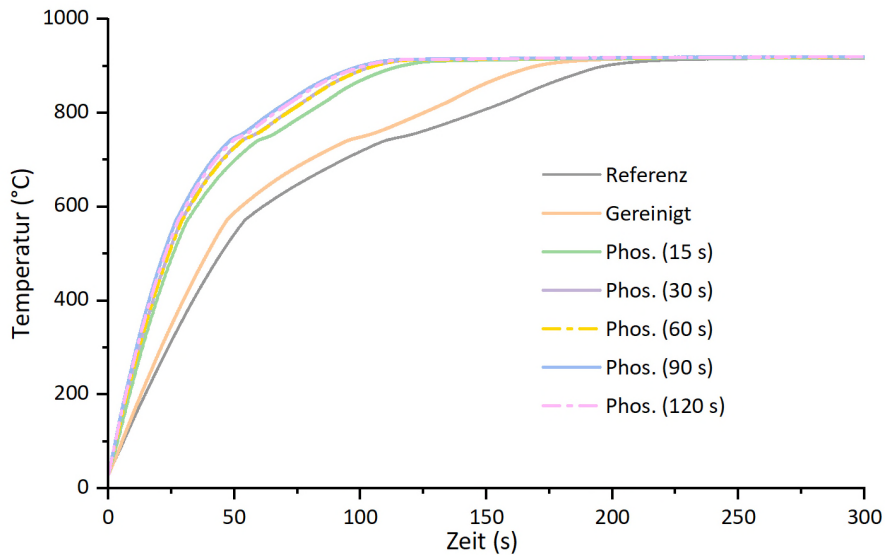
Im weiteren Verlauf der Aufheizung zeigt sich, dass die Simulation mit konstanter Wärmekapazität zunehmend von den experimentellen Daten abweicht. Die Berechnung unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Wärmekapazität beschreibt das Aufheizverhalten hingegen deutlich besser. Dieser Unterschied ist insbesondere auf den Anstieg der Wärmekapazität mit steigender Temperatur sowie auf die Berücksichtigung der Ferrit-Austenit-Umwandlung zurückzuführen. Allerdings wird in beiden Modellvarianten ein konstanter Emissionsgrad angenommen. Dadurch lassen sich Effekte wie die beobachtete Anomalie im Bereich des eutektischen Punktes nicht reproduzieren.

Bei Erreichen der Zieltemperatur von 920 °C zeigen die gemessene Kurve und die Simulation mit temperaturabhängiger Wärmekapazität eine gute Übereinstimmung. Grundsätzlich ermöglicht das vereinfachte Modell somit eine erste Abschätzung der Aufheizgeschwindigkeit. Für eine realitätsnahe Modellierung wäre jedoch eine temperaturabhängige Beschreibung des Emissionsverhaltens notwendig. Eine solche Funktion wäre experimentell nur mit erheblichem Aufwand zugänglich, da sie eine spektral aufgelöste Reflexionsmessung während der Aufheizung erforderte. Die dafür benötigten Methoden waren im Rahmen dieser Arbeit nicht zugänglich. Eine empirische Verbesserung der Modellübereinstimmung wäre prinzipiell durch eine gezielte Absenkung des Emissionsgrades im Bereich des eutektischen Punktes möglich. Eine solche Anpassung würde zwar die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erhöhen, wäre jedoch physikalisch nur begrenzt belastbar, solange keine temperaturabhängige Funktion des Emissionskoeffizienten vorliegt. Daraus folgt, dass die Aussagekraft des Modells im Wesentlichen auf eine qualitative bis semiquantitative Beschreibung des Aufheizverhaltens beschränkt ist. Innerhalb dieses Rahmens erweist sich der Ansatz jedoch als physikalisch plausibel und für die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ausreichend, da die relevanten Trends und Einflussgrößen zuverlässig erfasst werden.

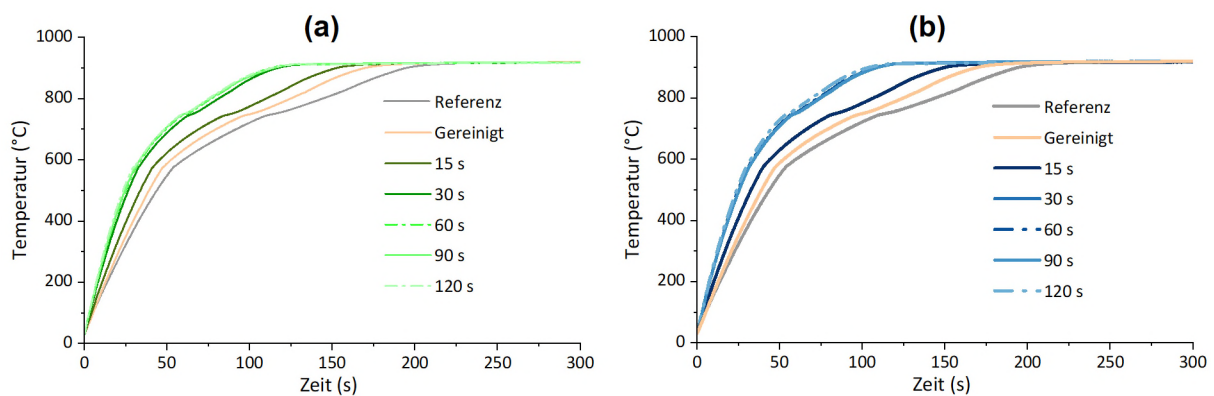
### 3.2.2 Einfluss des Emissionsgrades auf die Aufheizgeschwindigkeit

Die in **Abbildung 51** dargestellten *in situ* aufgezeichneten Temperaturverläufe zeigen den Einfluss der Reinigung sowie der Basisphosphatierung auf die Aufheizgeschwindigkeit.

Ergänzend zeigt **Abbildung 52** die entsprechenden Aufheizkurven der Varianten mit Kupfer- und Zinknitrat. Alle phosphatierten Varianten weisen gegenüber der Referenz und der gereinigten Probe eine deutlich schnellere Aufheizung auf. Auffällig sind zwei charakteristische Punkte im Temperaturverlauf, an denen ein Abfall der Aufheizrate für alle Varianten beobachtet wird: bei ca. 574 °C und bei 742 °C. Wie bereits zuvor an der Referenz diskutiert (siehe **Aufheizverhalten des Al-Si-Überzugs**), werden diese Effekte vom eutektischen Schmelzpunkt der Al-Si-Beschichtung (577 °C) und der Umwandlung von Ferrit zu Austenit im Grundwerkstoff verursacht.



**Abbildung 51:** Aufheizkurven der Referenz, der gereinigten Oberfläche sowie der phosphatierten Oberflächen (Basisphosphatierung).



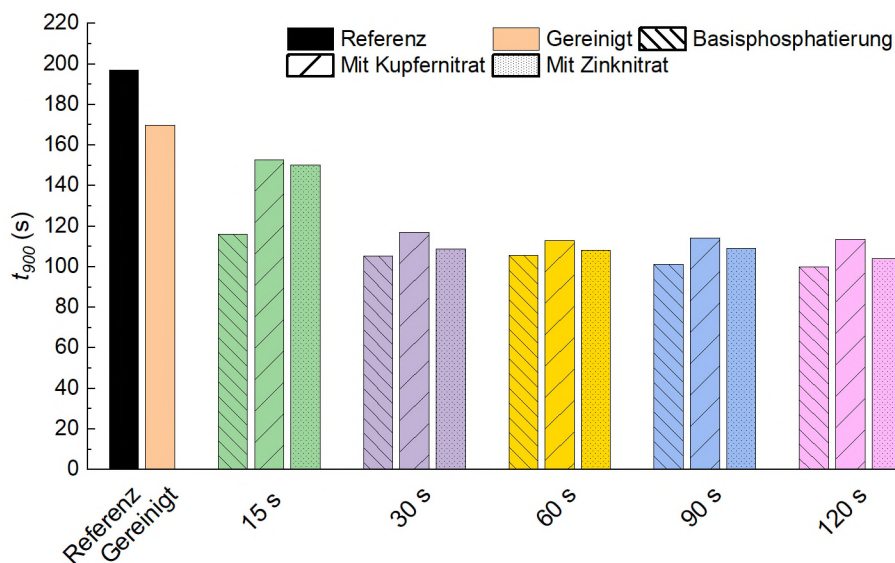
**Abbildung 52:** Aufheizkurven der Referenz, der gereinigten Oberfläche sowie der phosphatierten Oberflächen. (a) Kupfernitratmodifikation, (b) Zinknitratmodifikation).

Dass diese Effekte sowohl bei der Referenz als auch bei den oberflächenmodifizierten Proben auftreten, deutet darauf hin, dass diese physikalischen Vorgänge grundlegend die Wärmeaufnahme der Proben unabhängig von der Oberflächenbehandlung beeinflussen. Im Fall der Ferrit-Austenit-Umwandlung ist dies erwartbar, da es sich hierbei um einen volumenbezogenen Effekt handelt, der bereits in der spezifischen Wärmekapazität des Materials berücksichtigt ist. Der Einfluss des eutektischen Schmelzens der Al-Si-Beschichtung ist hingegen nicht unmittelbar naheliegend, da die metallischen Al- und Si-Phasen von der aufgetragenen Phosphatschicht überdeckt sind. Der an dieser Stelle beobachtete Temperatureffekt, welcher auf einer Änderung des Emissionsgrades beruht, wird jedoch offensichtlich durch die Phosphatschicht nicht oder nur geringfügig beeinflusst. Dies lässt vermuten, dass ein Großteil der Strahlungsabsorption direkt an der Grenzfläche zum Al-Si-Überzug erfolgt.

Ein weiterer entscheidender Aspekt bei der Interpretation der Kurvenverläufe ist der mögliche Einfluss des Kristallwassers. Der ermittelte Emissionsgrad basiert auf bei Raumtemperatur gemessenen Spektren und wird daher auch durch die ausgeprägten OH-Absorptionsbanden des im Hopeit gebundenen Wassers beeinflusst. Da Hopeit Kristallwasser bereits bei Temperaturen deutlich unterhalb der Zieltemperatur abgibt, wäre bei einer dominanten Rolle dieses Wassers eine spürbare Verlangsamung der Aufheizrate nach dessen Austreibung zu erwarten.<sup>[51]</sup>

Ein solches Verhalten zeigt sich in den experimentellen Aufheizkurven jedoch nicht. Auch in dem für die Dehydratisierung relevanten Temperaturbereich ist ein stetiger Anstieg der Temperatur ohne Diskontinuitäten zu beobachten. Im Vergleich zum eutektischen Schmelzpunkt der Al-Si-Beschichtung oder der Austenitisierung des Grundwerkstoffs bleibt ein vergleichbarer Effekt im Zusammenhang mit der Dehydratisierung aus. Eine detaillierte Untersuchung des Dehydrationsverhaltens und der damit verbundenen Masseverluste folgt im Abschnitt „**Phasenumwandlungen der Phosphatschicht während der Erwärmung**“.

In **Abbildung 53** ist die Aufheizzeit  $t_{900}$  dargestellt, also die Zeit, die benötigt wird, um eine Probertemperatur von 900 °C zu erreichen. Anhand dieser Aufheizzeit lassen sich die Phosphatierungsvarianten in ihrer Heizeffizienz vergleichen.

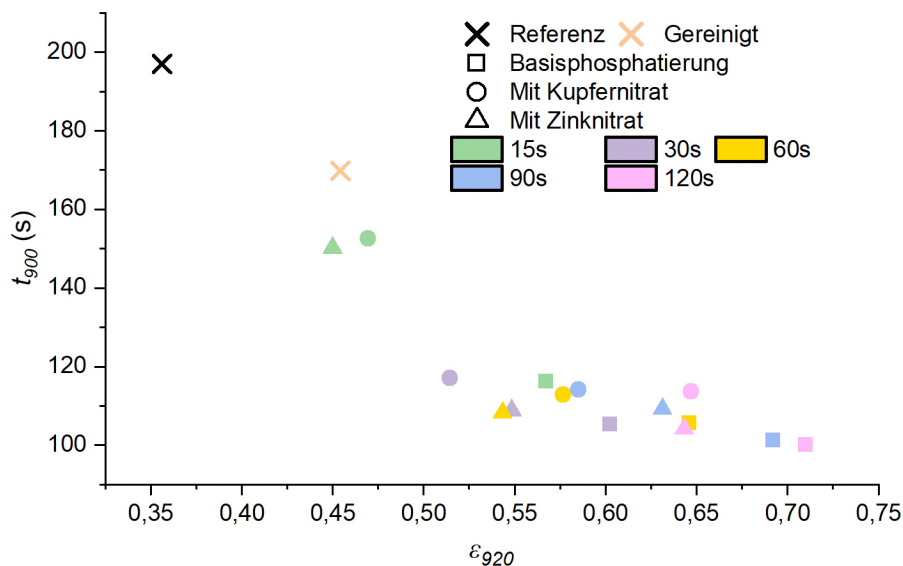


**Abbildung 53:** Aufheizzeit ( $t_{900}$ ) bis zur Erreichung von 900 °C für die Referenz, die gereinigte Oberfläche sowie die phosphatierten Proben (Basis, mit Kupfernitrat und mit Zinknitrat) in Abhängigkeit von der Phosphatierungszeit (15 s bis 120 s).

Die Referenz zeigt mit ca. 200 s die längste Aufheizzeit. Die gereinigte Probe zeigt eine verkürzte Aufheizzeit von etwa 170 s. Alle phosphatierten Varianten weisen eine signifikante Reduktion der Aufheizzeit im Vergleich zur Referenz und der gereinigten Probe auf. Bereits nach 15 s Phosphatierungszeit wird die Aufheizzeit um etwa 45–60 s reduziert. Die kürzesten Aufheizzeiten werden für phosphatierte Proben mit einer Phosphatierungszeit von 90–120 s

erreicht, wobei die Aufheizzeiten der Varianten ab einer Phosphatierungszeit von 60 s nur noch geringfügig sinken. Der größte Einfluss der Phosphatierung auf die Aufheizzeit wird somit in den ersten 30 s erreicht.

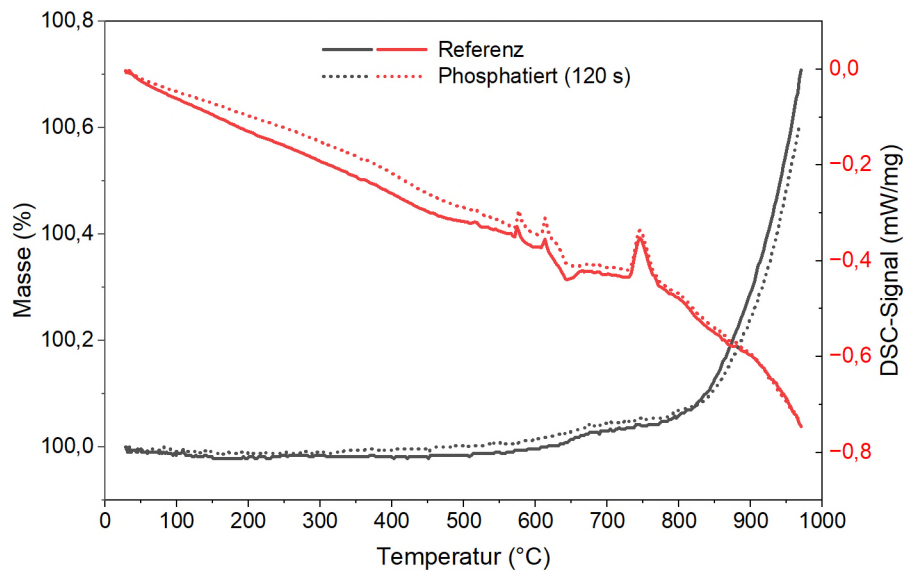
Zwischen dem Emissionsgrad ( $\varepsilon_{920}$ ) aller Varianten und der Zeit zum Erreichen von 900 °C ( $t_{900}$ ) besteht eine inverse Korrelation (**Abbildung 54**). Die Referenz weist mit  $\varepsilon_{920} \approx 0,38$  den niedrigsten Emissionsgrad auf und erreicht 900 °C dementsprechend erst nach ca. 195 s. Die gereinigte Probe zeigt einen leicht erhöhten Emissionsgrad ( $\sim 0,45$ ) und eine verkürzte Aufheizzeit ( $\sim 170$  s). Alle phosphatierten Proben zeigen deutlich erhöhte Emissionsgrade ( $> 0,5$ ) und damit kürzere Aufheizzeiten, die mit zunehmender Phosphatierungsdauer weiter abnehmen. Die Basisphosphatierung erreicht die höchsten Emissionsgrade ( $\sim 0,72$  nach 120 s Phosphatierungszeit) und korreliert mit den kürzesten Aufheizzeiten ( $\sim 100$  s). Die Varianten mit Kupfer- und Zinknitrat liegen in einem vergleichbaren Bereich, sind generell aber bei gleicher Phosphatierungszeit weniger effektiv als die Basisphosphatierung.



**Abbildung 54:** Korrelation zwischen dem Emissionsgrad ( $\varepsilon_{920}$ ) und der Aufheizzeit ( $t_{900}$ ).

Um den Einfluss der Phosphatierung auf das Aufheizverhalten und einen möglichen Masseverlust der Phosphatschicht zu untersuchen, wurde ein phosphatiertes Blech mittels TG/DSC untersucht (**Abbildung 55**). Dabei zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen dem phosphatierten Blech und der Referenz. Dies entspricht den Erwartungen, da die Phosphatschicht lediglich einen äußerst geringen Anteil an der Gesamtmasse aufweist: Ein Al-Si-Blech mit einer Abmessung von 100 mm × 200 mm und einer Gesamtmasse von 235 g besitzt bei einer Schichtmasse der Phosphatschicht von ca. 2 g/m<sup>2</sup> pro Seite (gesamt 4 g/m<sup>2</sup>) eine Phosphatschichtmasse von etwa 0,08 g. Daraus ergibt sich ein berechneter Massenanteil der Phosphatschicht von lediglich ca. 0,034 % bezogen auf die Gesamtmasse. Ein Masseverlust durch beispielsweise Kristallwasser während der thermischen Behandlung liegt somit unterhalb der Auflösungsgrenze für makroskopische Proben in der TG.

Entsprechend zeigen sich, wie erwartet, keine Unterschiede zwischen den Proben. Da die Phosphatierung ausschließlich die Oberfläche modifiziert und nicht das tieferliegende Material beeinflusst, sind zudem keine Veränderungen hinsichtlich der weiteren Reaktionspunkte (Al-Si-Schmelzpunkt, Ferrit-Austenit-Übergang) gegenüber der Referenz zu erwarten.



**Abbildung 55:** TG/DSC-Messungen unter oxidierender Atmosphäre (20 % O<sub>2</sub> / 80 % Ar) der Referenz im Vergleich zur phosphatierten Probe (120 s).

### 3.2.3 Emissionsgrad und Mechanismus der Aufheizgeschwindigkeit

Wie aus den vorangehenden Abbildungen hervorgeht, hängt die Aufheizgeschwindigkeit der untersuchten Proben wesentlich von grundlegenden Parametern wie der Blechdicke und der spezifischen Wärmekapazität ab. Diese Parameter lassen sich allerdings kaum verändern, sodass der Emissionsgrad der Oberfläche die entscheidende, da beeinflussbare Größe einnimmt. Die durch Reinigung und anschließende Phosphatierung erzielte deutliche Erhöhung des Emissionsgrades führt dabei zu einer gesteigerten Wärmeaufnahme der Oberfläche. Trotz der vollständigen Bedeckung des metallischen Al-Si-Überzugs durch die Phosphatschicht wird ein sprunghaftes Absinken der Heizrate im Bereich des eutektischen Schmelzpunktes des Al-Si-Überzugs beobachtet. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die vom Ofen emittierte Wärmestrahlung die Phosphatschicht zumindest teilweise transmittiert und erst an der Grenzfläche zwischen Phosphatüberzug und metallischem Substrat wechselwirkt, anstatt vollständig innerhalb der Phosphatschicht absorbiert oder reflektiert zu werden. Eine solche Interpretation erscheint plausibel, da Hopeit selbst nur in begrenzten spektralen Bereichen, insbesondere in den charakteristischen Schwingungsbänden der Phosphatgruppen, eine ausgeprägte Absorption zeigt. Die Transmission der Strahlung bis zur Metall-Phosphat-Grenzfläche könnte dann dazu führen, dass ein Teil der Strahlung an der metallischen Oberfläche reflektiert wird. In der Folge ist es denkbar, dass die Strahlung innerhalb der Phosphatschicht mehrfach mit dem Phosphatüberzug und mit dem Überzug wechselwirkt, bevor sie letztlich absorbiert wird oder wieder aus dem System austritt. Eine

derartige Mehrfachwechselwirkung könnte die effektive Energieaufnahme erhöhen, ohne dass die Phosphatschicht selbst den Hauptanteil der Absorption übernimmt.

Die Ergebnisse verdeutlichen zudem, dass Streuung und Brechung, verursacht durch die Oberflächentopographie der Phosphatschicht, keinen signifikanten Beitrag leisten. Die ausgeprägte Rauheit der Phosphatschicht bewirkt zunächst ein optisch diffuses Erscheinungsbild der Oberfläche, das jedoch nach mechanischer Kompaktierung in optische Transparenz übergeht. Ein messbarer Einfluss dieser topographischen Veränderungen auf den Emissionsgrad oder das Aufheizverhalten kann jedoch nicht festgestellt werden (siehe **Emissionsgrad des Al-Si-Überzugs**).

Die gereinigten Bleche weisen im Vergleich zur Referenz eine deutliche Erhöhung des Emissionsgrades auf, was mit einer signifikant erhöhten Oberflächenkonzentration von Silizium einhergeht. Wie zuvor beschrieben, lässt sich dies durch eine stärkere Absorption der IR-Strahlung durch das Silizium erklären (siehe **Emissionsgrad des Al-Si-Überzugs**). Dies beruht auf der Aluminiumdotierung des Siliziums, die zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit führt. Mittels eines einfachen Drude-Modells kann nachvollzogen werden, dass diese erhöhte Leitfähigkeit breitbandige Absorption im infraroten Bereich ermöglicht, welche bei undotiertem Silizium nicht auftritt.

Durch die nachfolgende Phosphatierung werden insbesondere bei der Basisphosphatierung metallische Nanopartikel aus Zink und Nickel abgeschieden, welche maßgeblich zur Absorption der Ofenstrahlung beitragen (siehe **Emissionsgrad des Al-Si-Überzugs**). Deutlich geringere Emissionswerte weisen hingegen die Proben der Phosphatierung mit Zinknitrat auf, bei denen quantitativ kaum metallische Nanopartikel abgeschieden wurden. Dies galt trotz einer gleichen oder sogar höheren Schichtmasse der Phosphatschicht.

Nichtsdestotrotz zeigt auch die Schichtmasse der Phosphatschicht einen Einfluss auf den Emissionsgrad. Mit zunehmender Phosphatierungszeit und steigender Schichtmasse wird eine Erhöhung des Emissionsgrades beobachtet. Dies lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass die Phosphatschicht zunehmend den ansonsten freiliegenden metallischen Al-Si-Überzug bedeckt, wodurch der Emissionsgrad insgesamt steigt.

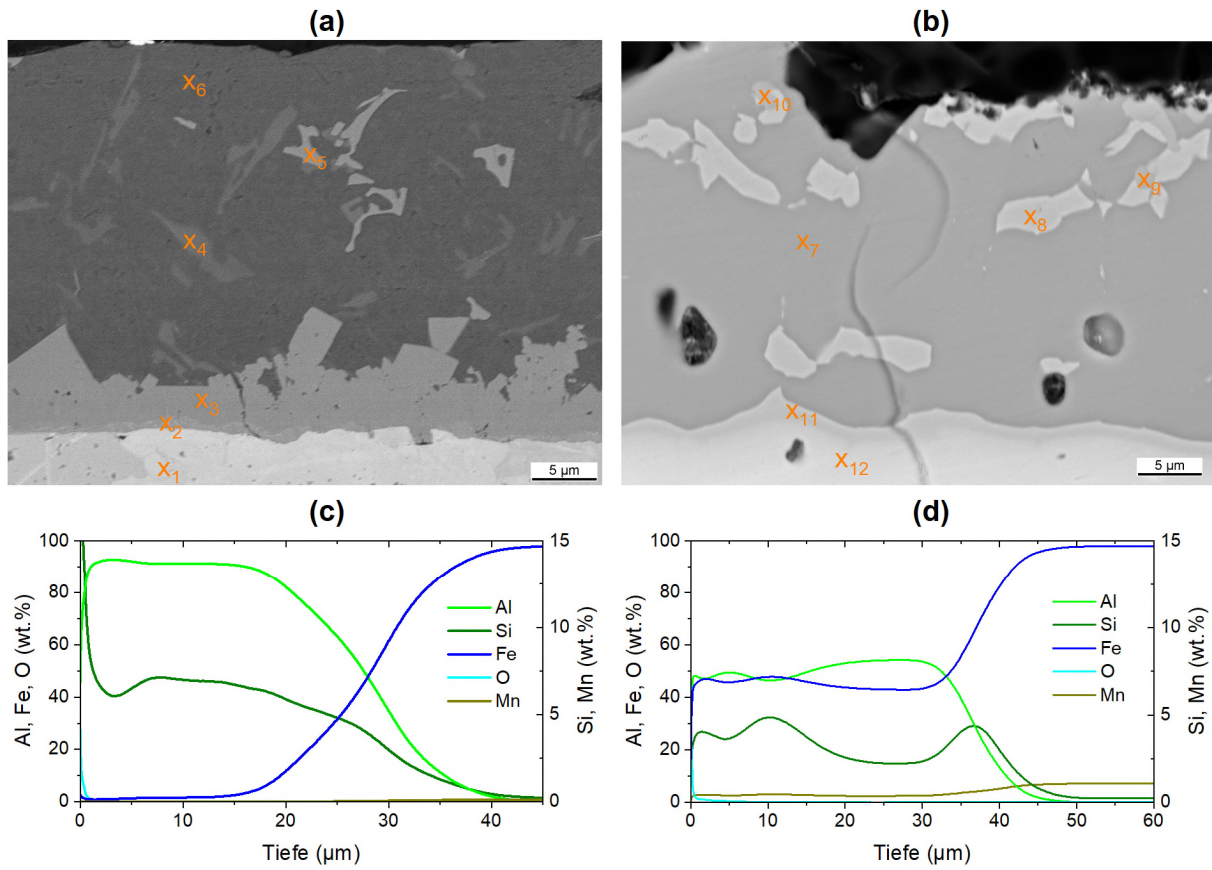
### 3.3 Charakterisierung der Oberflächen nach Wärmebehandlung

Im folgenden Abschnitt wird die Charakterisierung der Bleche im Verlauf und nach Abschluss der Wärmebehandlung vergleichend betrachtet. Das Korrosionsverhalten und die Eignung zum Widerstandspunktschweißen (WPS) werden zusätzlich anhand eines Korrosionstests und der Messung des elektrischen Widerstands untersucht. Dadurch erfolgt eine erste Abschätzung der Weiterverarbeitungsseignung der behandelten Bleche.

#### 3.3.1 Überzugsaufbau nach Wärmebehandlung

In **Abbildung 56** ist der Al-Si-Überzug im Ausgangszustand und nach Wärmebehandlung im senkrechten Anschliff sowie im GD-OES-Tiefenprofil dargestellt. Im Vergleich zum Ausgangszustand fällt die deutliche Legierungsbildung durch Anreicherung von Eisen innerhalb der Al-Si-Schicht auf. Der Massekontrast in den Schliffbildern ermöglicht die Unterscheidung von drei Phasen innerhalb des Überzugs nach der Wärmebehandlung. Anhand der EDX-Elementanalyse der Phasen (**Tabelle 14**) besteht die Matrix (Messpunkt  $x_7$ ) aus  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  mit einem geringen Anteil an Si und Mn in Mischkristallbildung.

Die im Massekontrast hell erscheinenden Phasen ( $x_8$ ) sind Al-Fe-Si-Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung etwa der Summenformel  $\text{Fe}_3\text{Al}_3\text{Si}$  entsprechen. Die etwas dunkler als  $x_8$  erscheinenden Phasen  $x_9$  und  $x_{10}$  unterscheiden sich von  $x_8$  durch einen niedrigeren Fe-Gehalt, bzw. einen höheren Al-Gehalt. Bei den Al-Fe-Si-Phasen  $x_8$ ,  $x_9$  und  $x_{10}$  sind in der Literatur ähnliche Zusammensetzungen beschrieben. Die Zusammensetzung der entstehenden Phasen ist jedoch vielfältig.<sup>[101,126,127]</sup>

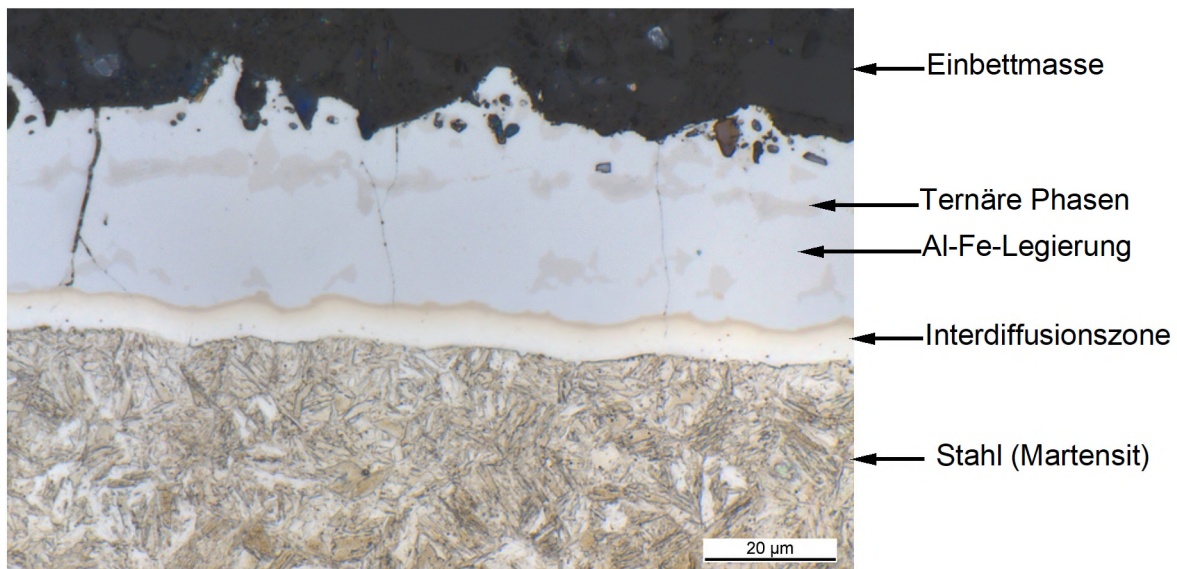


**Abbildung 56:** REM-Darstellung im senkrechten Anschlag und quantitative GD-OES Tiefenprofile des Al-Si-Überzugs im Ausgangszustand (a, c) und nach Wärmebehandlung (b, d).

**Tabelle 14:** Zusammensetzung der Phasen des Al-Si-Überzugs nach Wärmebehandlung anhand der EDX-Analyse.

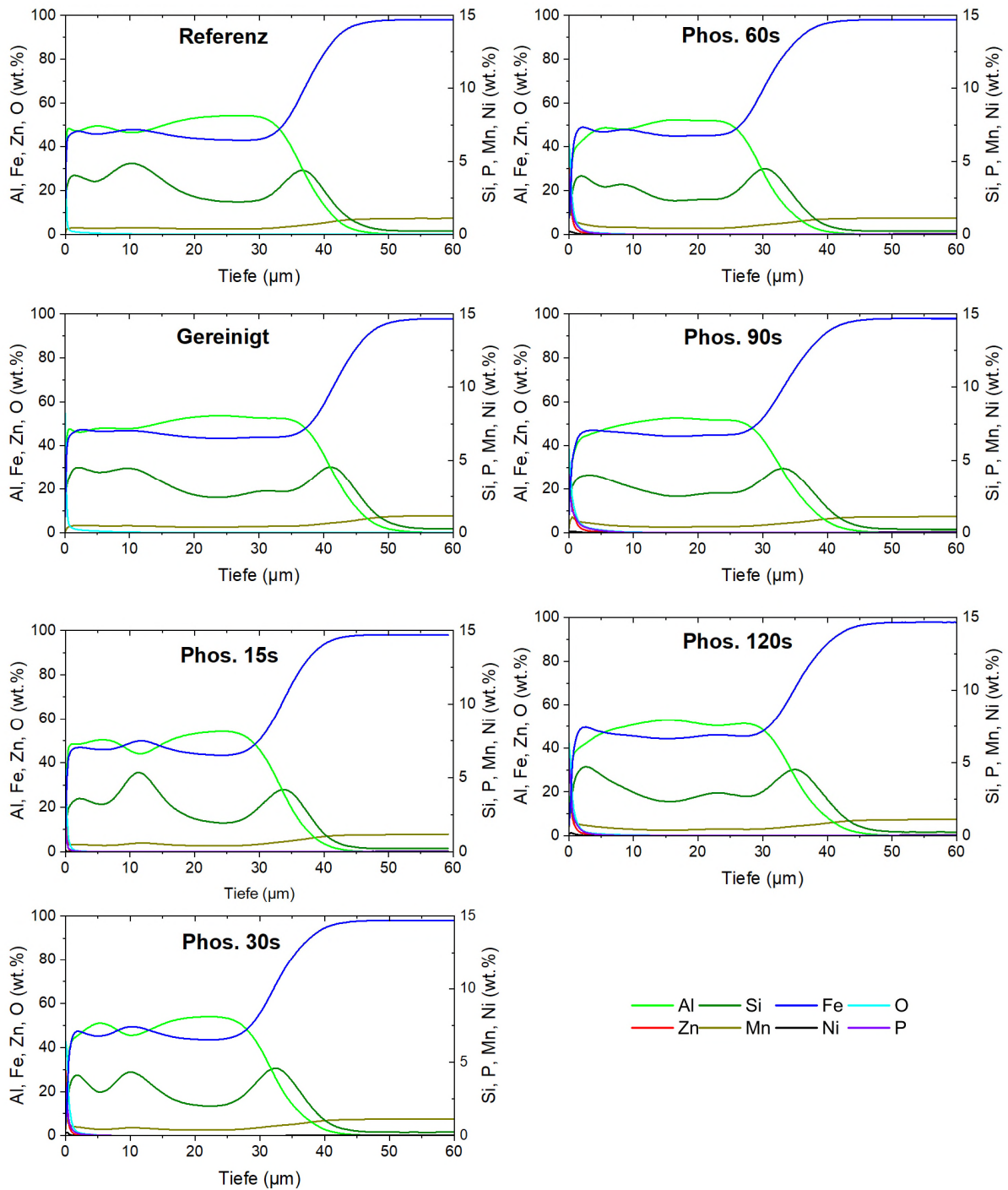
Probe	Messstelle	Al at%	Si at%	Mn at%	Fe at%
Ausgangszustand <b>Abbildung 56 (a)</b>	X <sub>1</sub>	0,2	0,8	-	99,0
	X <sub>2</sub>	60,4	5,1	-	34,4
	X <sub>3</sub>	66,0	9,8	-	24,2
	X <sub>4</sub>	4,0	95,8	-	0,2
	X <sub>5</sub>	62,9	11,0	-	26,1
	X <sub>6</sub>	98,3	1,4	-	0,2
920 °C, 300 s <b>Abbildung 56 (b)</b>	X <sub>7</sub>	69,0	3,0	0,3	27,7
	X <sub>8</sub>	39,9	14,2	0,9	44,8
	X <sub>9</sub>	39,0	15,2	0,8	45,0
	X <sub>10</sub>	55,7	12,2	0,6	31,6
	X <sub>11</sub>	40,2	12,4	0,7	46,6
	X <sub>12</sub>	20,5	9,1	0,8	69,3

**Abbildung 57** zeigt den senkrechten Anschliff des Al-Si-Überzugs nach Wärmebehandlung unter dem Lichtmikroskop. Die Aufnahme weist einen guten Kontrast zwischen dem martensitischen Gefüge des Stahls, der Interdiffusionszone und dem übrigen Überzug auf. Die Interdiffusionszone entspricht dem Messpunkt  $x_{12}$  in **Abbildung 56** bzw. in **Tabelle 14**. Auch der Si- und Al-reiche Saum zwischen der Interdiffusionszone und dem übrigen Al-Si-Überzug ist deutlich erkennbar.

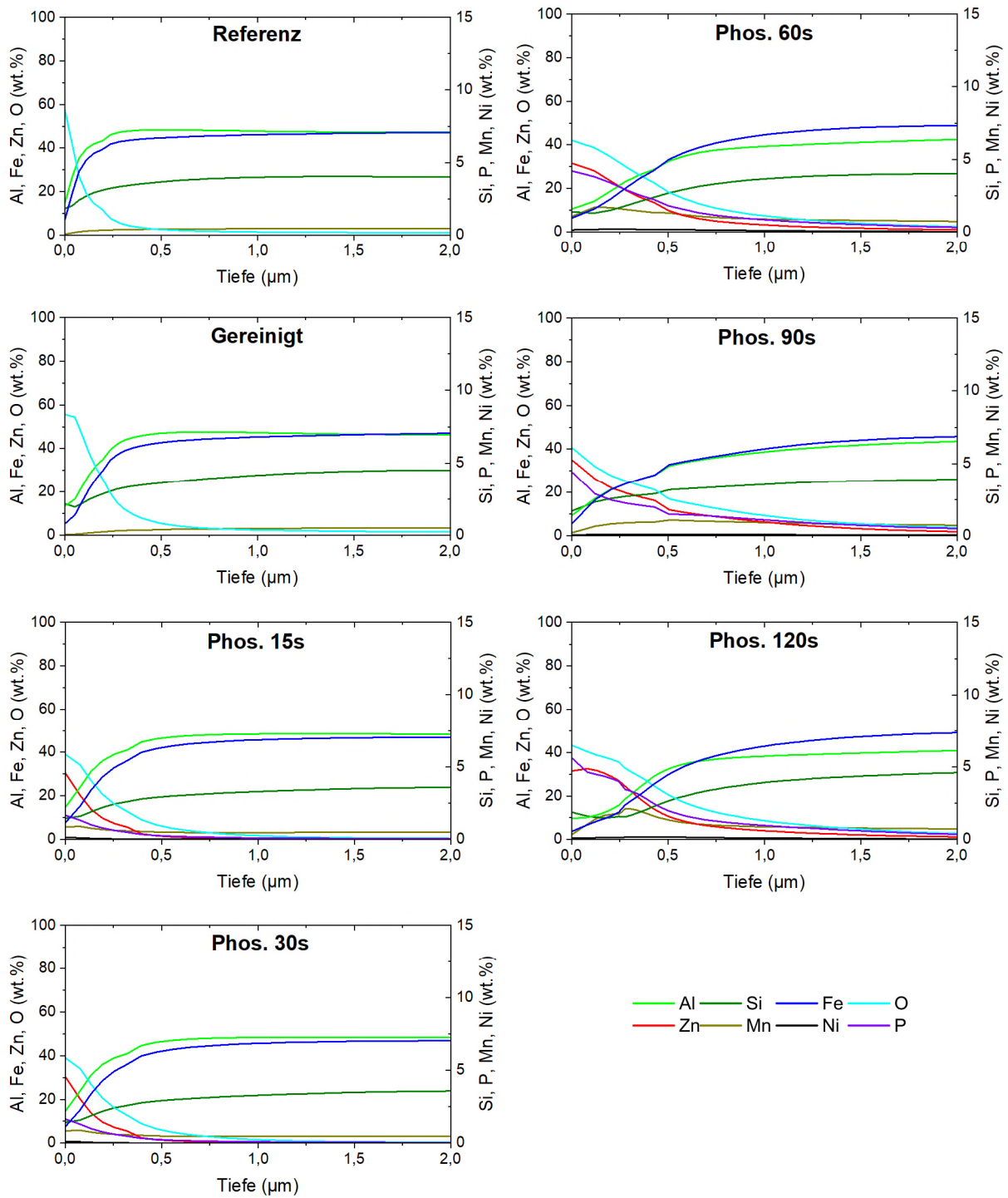


**Abbildung 57:** Lichtmikroskopische Aufnahme des Al-Si-Überzugs (Referenz) im senkrechten Anschliff nach Wärmebehandlung.

Die GD-OES-Tiefenprofile zeigen bei allen Proben nach der Wärmebehandlung (920 °C, 300 s) einen ähnlichen Legierungsaufbau, charakterisiert durch eine Al-, Fe- und Si-reiche Legierungsschicht auf dem Stahlsubstrat, die ab ca. 35 µm abnimmt und in das Stahlsubstrat übergeht (**Abbildung 58**). An der Oberfläche der phosphatierten Proben sind bis zu einer Tiefe von etwa 2 µm P- und O-Signale der Phosphatschicht erkennbar, deren Anteil tendenziell mit zunehmender Phosphatierungszeit zunimmt (**Abbildung 59**). Gleichzeitig ist ein höherer Eisengehalt nahe der Oberfläche bei phosphatierten Varianten im Vergleich zur Referenz und der gereinigten Probe erkennbar. Dies deutet auf stärkere Diffusion hin, vermutlich verursacht durch höhere Heizraten und eine damit verbundene längere Verweilzeit bei hohen Temperaturen bei den phosphatierten Varianten im Vergleich zur Referenz.

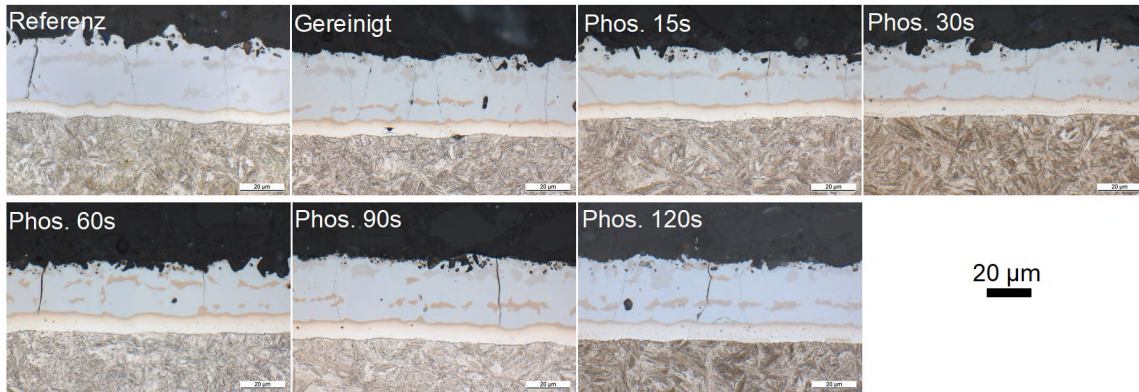


**Abbildung 58:** GD-OES-Tiefenprofile des Gesamtüberzugs der Referenz, der gereinigten und der phosphatierten (Basisphosphatierung) Proben nach Wärmebehandlung (920 °C, 300 s).



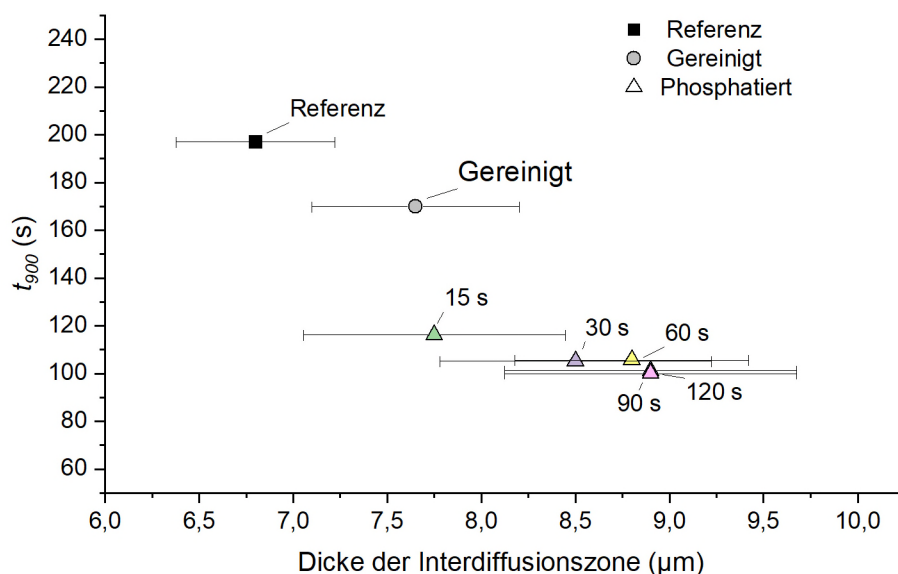
**Abbildung 59:** GD-OES-Tiefenprofile bis 2 µm Tiefe der Referenz, der gereinigten und der phosphatierten Proben (Basisphosphatierung) nach Wärmebehandlung (920 °C, 300 s).

Zum Vergleich sind in **Abbildung 60** die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Al-Si-Überzüge im senkrechten Anschliff dargestellt. Auch hier bestätigt sich ein grundlegend gleicher Aufbau der Legierungsschicht in der Referenz und den gereinigten und phosphatierten Varianten. Unterschiede zeigen sich jedoch in der Ausprägung der Interdiffusionszone, deren Dicke je nach Vorbehandlung variiert.

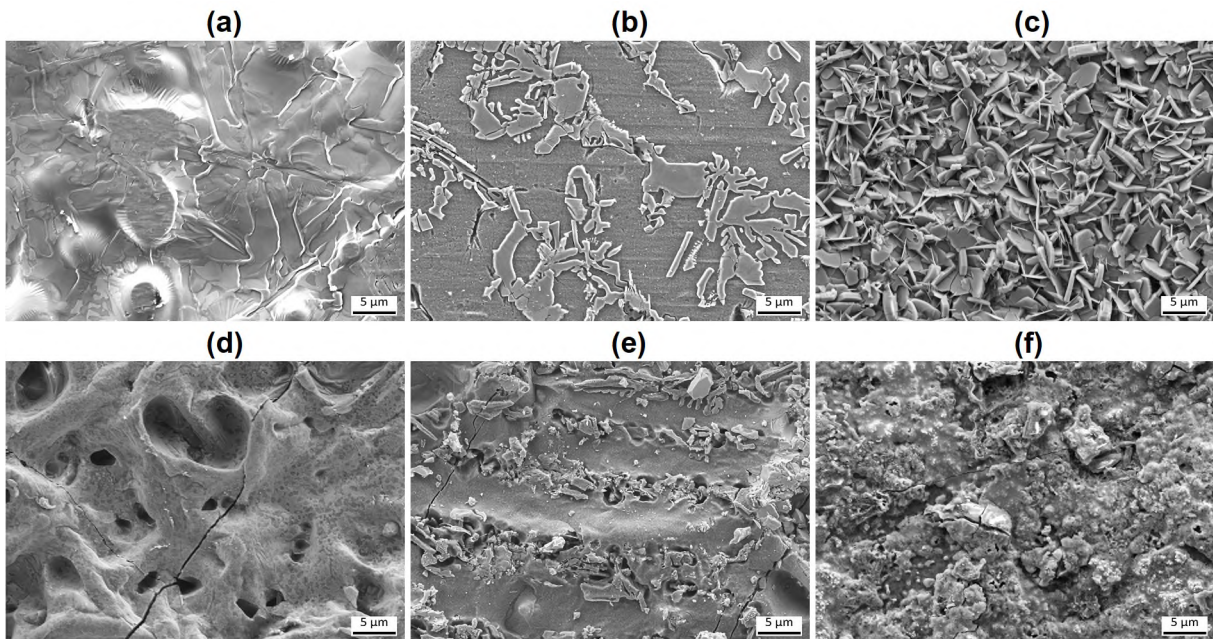


**Abbildung 60:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Al-Si-Überzüge im senkrechten Anschliff nach Wärmebehandlung.

**Abbildung 61** zeigt den Zusammenhang zwischen der Dicke der Interdiffusionszone und der Aufheizzeit  $t_{900}$ . Mit sinkender  $t_{900}$  nimmt die Dicke der Interdiffusionszone deutlich zu. Dies deutet, wie bereits zuvor vermutet, auf länger andauernde Diffusionsprozesse infolge der verkürzten Aufheizzeit hin. Der Effekt lässt sich darauf zurückführen, dass bei schnellerem Erreichen der Zieltemperatur die Proben länger auf einem hohen Temperaturniveau verweilen, da die gesamte Haltezeit immer 300 s betrug.



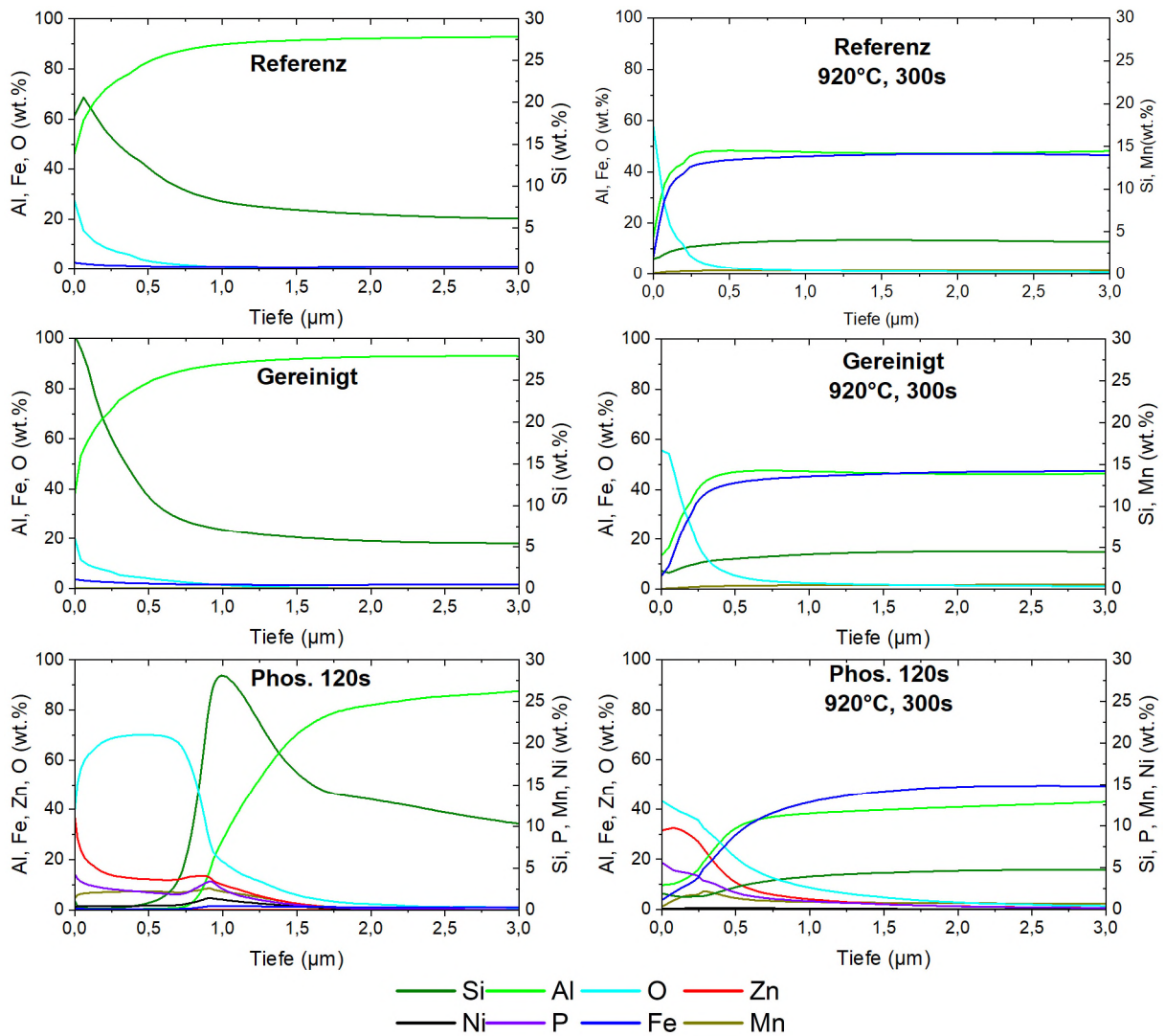
**Abbildung 61:** Zusammenhang zwischen der Dicke der Interdiffusionszone und  $t_{900}$ . Die Datenpunkte der Proben mit 90 s und 120 s Phosphatierungszeit liegen innerhalb der Messunsicherheit nahezu übereinander.



**Abbildung 62:** REM-Aufnahmen vor (a)–(c) und nach (d)–(f) der Wärmebehandlung bei 920 °C für 300 s der Referenz (a), (d), des alkalisch gereinigten Blechs (b), (e) und des phosphatierten Blechs (120 s) (c), (f).

In **Abbildung 62** sind die Oberflächen im REM vergleichend vor und nach der Wärmebehandlung dargestellt. Die Wärmebehandlung führt zu einer deutlichen Veränderung der Oberflächenmorphologie im Vergleich zum Ausgangszustand. Die Referenz weist nach der Wärmebehandlung anstelle der ursprünglich glatten Oberfläche eine deutlich aufgeraute Struktur auf, verursacht durch das Aufschmelzen sowie die Diffusion von Eisen in die Al-Si-Schicht.<sup>[121]</sup> Auch bei der gereinigten Probe ist nach der Wärmebehandlung eine erhöhte Rauheit erkennbar. Die durch die alkalische Reinigung freigelegten, nadelförmigen Si-reichen Phasen bleiben auch nach der Wärmebehandlung sichtbar, was darauf hinweist, dass diese im Gegensatz zur Referenz nicht in die Legierungsbildung einbezogen wurden. Dies könnte auf eine physikalische Trennung dieser Phasen von der reagierenden Matrix und/oder auf eine Oxidation des Siliziums infolge der Reinigung zurückzuführen sein, was durch die in den XPS-Daten erkennbaren oxidischen Bindungszustände des Siliziums gestützt wird (siehe **Einfluss der Reinigung auf die Oberflächenchemie**).<sup>[128]</sup>

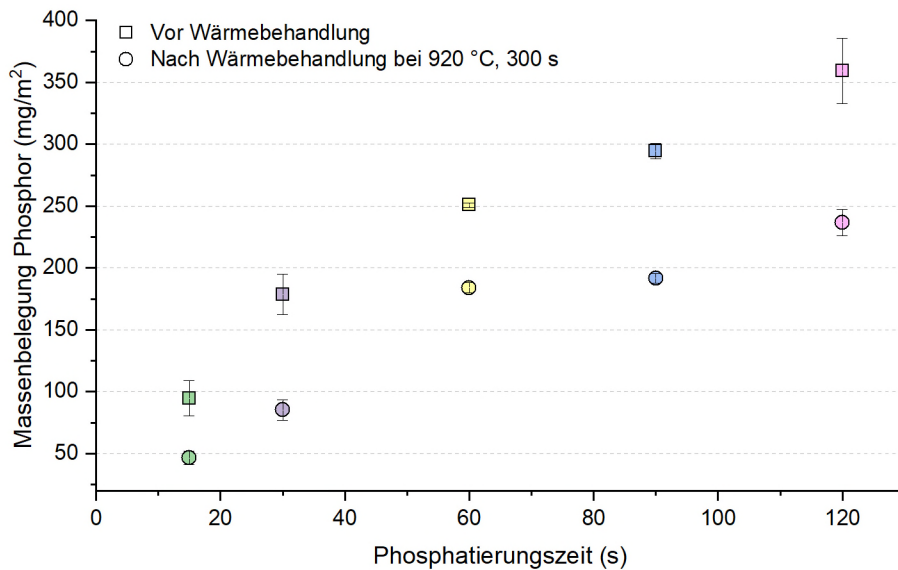
Der Vergleich der GD-OES-Tiefenprofile vor und nach der Wärmebehandlung ist in **Abbildung 63** dargestellt. Vor der Wärmebehandlung zeigt die Referenz im oberflächennahen Bereich hauptsächlich Aluminium und Silizium, während die gereinigte Probe eine höhere Konzentration von Silizium aufweist, was auf die Freilegung des oberflächennahen Siliziums zurückzuführen ist. Bei der phosphatierten Probe dominieren oberflächennah Phosphor, Zink und Sauerstoff durch die gebildete Phosphatschicht. Im Übergang zum Al-Si-Überzug ist Silizium stark angereichert. Nach der Wärmebehandlung ist die Phosphatschicht kompakter ausgebildet und zeichnet sich oberflächennah durch Phosphor, Zink und Sauerstoff aus. Zusätzlich liegen Aluminium und Eisen bis an die Oberfläche vor, was ein deutlicher Unterschied zum Ausgangszustand ist.



**Abbildung 63:** GD-OES-Tiefenprofile der Oberfläche (3 μm) der Referenz, der gereinigten und der phosphatierten (Basisphosphatierung) Proben vor (linke Spalte) und nach Wärmebehandlung (920 °C, 300 s; rechte Spalte).

Ein Vergleich der Phosphor-Massenbelegung vor und nach der Wärmebehandlung zeigt über alle Phosphatierungszeiten hinweg eine signifikante Abnahme um etwa 60 % (**Abbildung 64**).

Der beobachtete starke Phosphorverlust deutet darauf hin, dass sich flüchtige phosphorhaltige Spezies bilden, etwa  $P_4O_{10}$ , die in die Ofenatmosphäre übergehen. Dieser Befund ist aus prozesstechnischer Sicht kritisch und sollte unabhängig von der verbleibenden Oberflächenqualität betrachtet werden. Bei den vorherrschenden Temperaturen von etwa 920 °C weisen solche Phosphoroxide ein großes Korrosionspotenzial gegenüber metallischen ebenso wie keramischen Werkstoffen auf.<sup>[129]</sup>



**Abbildung 64:** Phosphor-Massenbelegung anhand der mRFA-Messungen vor und nach der Wärmebehandlung (920 °C für 300 s) in Abhängigkeit von der Phosphatierungsdauer.

Im Dauerbetrieb eines Warmumformofens könnte es zu einer möglichen Akkumulation flüchtiger Phosphorspezies in der Ofenatmosphäre kommen.

Betrachtet man aber beispielsweise ein absolutes Hopeitschichtgewicht von 2 g/m<sup>2</sup>, entspricht dies einer rechnerischen Freisetzung von etwa 0,37 g P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> pro Quadratmeter Blechoberfläche.

Die absolute Betrachtung der freigesetzten Phosphormengen zeigt, dass trotz des hohen prozentualen Abtrags die tatsächlich pro Bauteil emittierte Masse sehr gering ist.

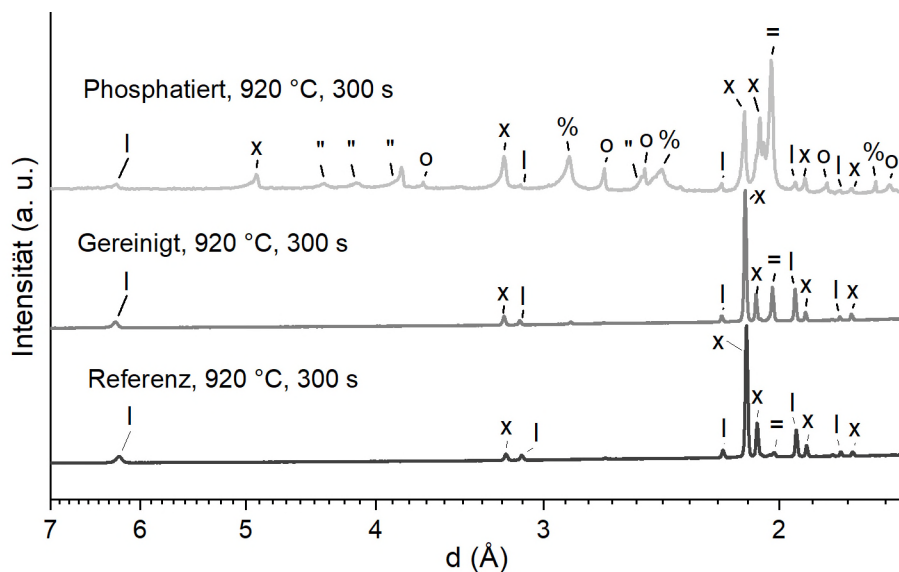
Aufgrund der geringen flächenbezogenen Belastung erscheint es plausibel, dass bei hohen Luftwechselraten eine ausreichende Abführung der freigesetzten Spezies erfolgen kann und das Korrosionsrisiko für die Anlagentechnik insgesamt beherrschbar bleibt.

Neben diesen anlagentechnischen Fragestellungen stellt sich zudem die Frage, welche Konsequenzen der ausgeprägte Phosphorverlust für die Eigenschaften der verbleibenden Oberfläche hat. Daher wird in den nachfolgenden Abschnitten näher untersucht, worum es sich bei den auf dem Substrat verbleibenden Rückständen handelt und ob die Oberfläche noch für die folgende Weiterverarbeitung geeignet ist.

### 3.3.2 Phasenumwandlungen der Phosphatschicht während der Erwärmung

Um die Phasenzusammensetzung der Phosphatschicht nach der Wärmebehandlung zu untersuchen, wurde die beschichtete Oberfläche mechanisch abgetragen und mit PXRD im Transmissionsmodus in Debye-Scherrer-Geometrie analysiert. In **Abbildung 65** ist der Vergleich zwischen der ursprünglichen Phosphatoberfläche und dem Ausgangszustand sowie der alkalisch gereinigten Probe dargestellt. Das Diffraktogramm der phosphatierten Oberfläche (120 s) zeigt Hopeit (Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) sowie elementares Silizium und Aluminium aus dem Al-Si-Überzug. Nach 300 s Wärmebehandlung werden im Diffraktogramm neben der Hauptphase

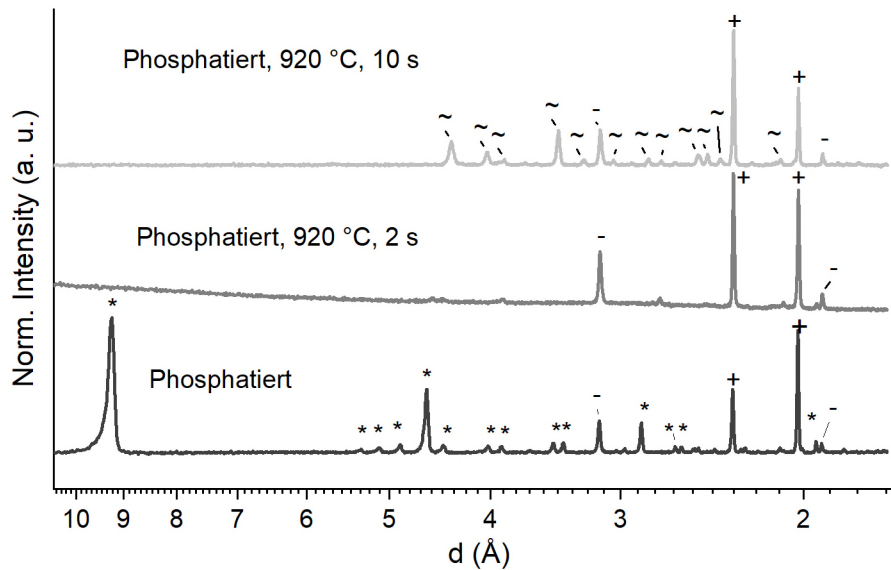
$\text{Al}_5\text{Fe}_2$ , die infolge der Eisendiffusion aus dem Stahlsubstrat entsteht, auch Reflexe von  $\alpha$ -Fe (Ferrit),  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (Gahnit),  $\text{AlPO}_4$  (Tridymitstruktur),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit) sowie nicht eindeutig zuordenbare Phasen detektiert (**Abbildung 65**). Kristalline Al-Fe-Si-Phasen mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen werden typischerweise in wärmebehandelten Al-Si-Überzügen nachgewiesen.<sup>[101,126,127,130–132]</sup> Die bisher nicht eindeutig zuzuordnenden Reflexe in den Diffraktogrammen nach der Wärmebehandlung treten bei allen Probenvarianten auf und sind demnach unabhängig vom Oberflächenzustand. Es ist daher wahrscheinlich, dass sie nicht durch die Phosphatierung entstehen, sondern durch die Wärmebehandlung des Al-Si-Überzugs. Vor diesem Hintergrund ist es plausibel, die nicht identifizierten Reflexe einer oder mehreren Al-Fe-Si-Phasen zuzuordnen.



**Abbildung 65:** PXRD-Diffraktogramme der Referenz, des alkalisch gereinigten und des phosphatierten Blechs (120 s) nach einer Wärmebehandlung von 300 s bei 920 °C. Die Phasenzuordnung erfolgte zu folgenden Verbindungen:  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  (x),  $\text{AlPO}_4$  (Tridymitstruktur) ("),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (o),  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (%) sowie Fe (=). Nicht zugeordnete Reflexe gehören wahrscheinlich zu Al-Fe-Si-Phasen (I). Detaillierte Informationen zur Phasenzuordnung sind in **Tabelle 15** angegeben.

Neben den bereits dargestellten Messungen im Ausgangszustand sowie nach 300 s Wärmebehandlung wurden weitere XRD- und IR-Messungen nach kurzer Ofenerwärmung durchgeführt. Hierzu erfolgten XRD- und IR-Messungen an phosphatierten Proben (120 s, Basisphosphatierung) nach 2 s und 10 s Erhitzungsdauer, um die Dehydratisierung von Hopeit in frühen Stadien der Wärmebehandlung zu erfassen.

Nach einer Wärmebehandlungsdauer von 2 s bei 920 °C sind im Diffraktogramm neben den Überzugssignalen (Al und Si) keine weiteren Reflexe erkennbar, was auf die Bildung eines amorphen Dehydratisierungsprodukts des Hopeits hinweist (**Abbildung 66**). Nach 10 s Wärmebehandlung bildete sich hingegen kristallines Zinkphosphat-Anhydrat ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

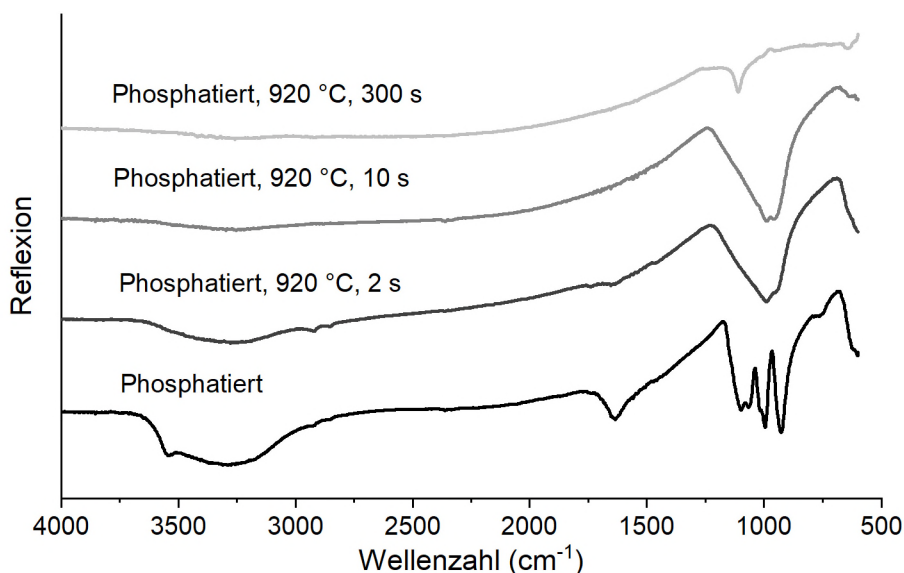


**Abbildung 66:** PXRD-Diffraktogramme des phosphatierten Blechs (120 s) vor und nach der Wärmebehandlung bei 920 °C für 2 s und 10 s. Die Phasenzuordnung erfolgte zu folgenden Verbindungen:  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (\*), Si (-), Al (+),  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  (~). Detaillierte Informationen zur Phasenzuordnung sind in **Tabelle 15** angegeben.

**Tabelle 15:** Phasenzuordnung zu den Diffraktogrammen in **Abbildung 65**, **Abbildung 66** und **Abbildung 68**.

Symbol	Phase	PDF-No.	Referenzen
*	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hopeit)	00-033-1474	[133]
-	Si (Silizium)	00-027-1402	[134]
+	Al (Aluminium)	00-004-0787	[135]
>	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-010-0333	[136]
~	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	00-030-1490	[133]
x	$\text{Fe}_2\text{Al}_5$	00-047-1435	[137]
"	$\text{AlPO}_4$ (Tridymitstruktur)	00-020-0045, 00-048-0652	[138,139]
o	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit)	00-033-0664	[140]
%	$\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ (Gahnit)	01-074-1138	[141]
=	Fe ( $\alpha$ -Ferrit)	00-006-0696	[142]
:	Kryolith	01-070-1606	[143]
	Nicht-identifiziert (Wahrscheinlich Al-Fe-Si-Phase)	-	-

Die IR-Spektren der phosphatierten Probe (120 s), dargestellt in **Abbildung 67**, zeigen deutliche Unterschiede nach 2, 10 und 300 s. Das Spektrum der unbehandelten, phosphatierten Oberfläche zeigt zunächst charakteristische Schwingungsmoden von Hopeit: starke Banden der tetraedrischen  $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Einheit bei  $1120\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ ,  $970\text{--}920\text{ cm}^{-1}$  und bei  $640\text{ cm}^{-1}$ , sowie O–H-Streck- und Biegeschwingungen bei  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  und  $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , welche dem strukturell gebundenen Wasser zugeordnet werden können (**Tabelle 16**). Nach 2 s Wärmebehandlung verschwindet die scharfe Bande bei  $3454\text{ cm}^{-1}$ , und die Intensität der wasserbezogenen IR-Banden nimmt insgesamt ab. Dies weist auf eine partielle Dehydratisierung von Hopeit hin. Zusätzlich tritt eine breite  $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Bande bei etwa  $1070\text{ cm}^{-1}$  auf, die den Übergang zum Zinkphosphat-Dihydrat anzeigt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Bildung einer röntgenamorphen Phase, die aus den XRD-Daten abgeleitet wurde (**Abbildung 66**). Dieser erste Dehydratisierungsschritt korreliert mit Ergebnissen von *Paluszkiwicz et al., 1993*, die vergleichbare Veränderungen in den IR-Spektren für Zinkphosphat-Dihydrat ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) beschrieben und auf die strukturelle Veränderungen innerhalb der Kristallstruktur verglichen mit Hopeit zurückführten.<sup>[53]</sup>



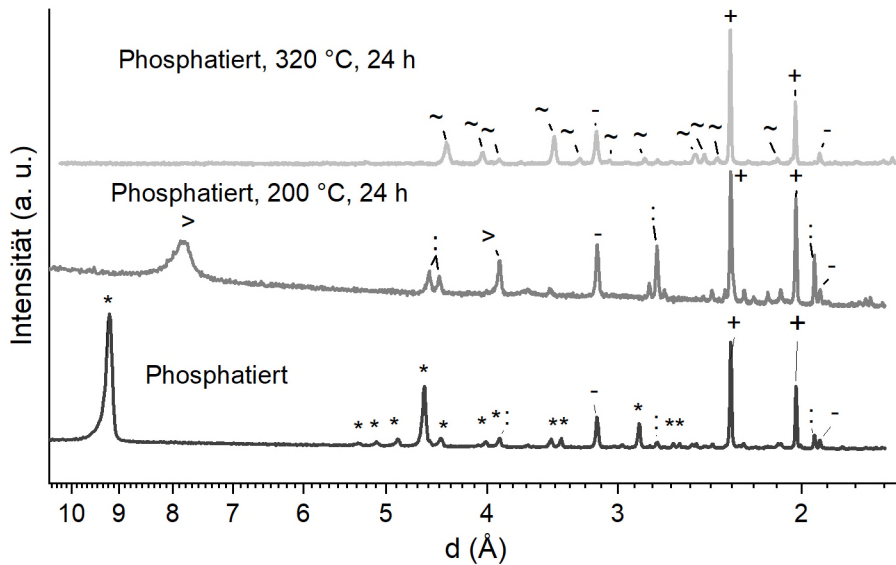
**Abbildung 67:** FT-IR-Spektren des phosphatierten Blechs (120 s) vor und nach der Wärmebehandlung (2, 10 und 300 s bei 920 °C). Die Zuordnung der IR-aktiven Banden ist in **Tabelle 16** angegeben.

Nach weiterer Erwärmung (10 s) verschwinden die wasserbezogenen Banden vollständig aus dem Spektrum, und die Hauptphosphatbande verschiebt sich zu etwa  $1050\text{ cm}^{-1}$ , was die Bildung von wasserfreiem Zinkphosphat ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ) bestätigt (**Tabelle 16**). Dies stimmt mit dem XRD-Ergebnis überein, welches bei dieser Probe kristallines Zinkphosphat-Anhydrat zeigt (**Abbildung 66**). Schließlich wird das IR-Spektrum nach 300 s bei 920 °C von einer Bande bei  $1113\text{ cm}^{-1}$  dominiert, welche höchstwahrscheinlich der  $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Einheit des Aluminiumphosphats entspricht.<sup>[144,145]</sup>

**Tabelle 16:** Zuordnung der Banden in den FT-IR-Spektren der phosphatierten Bleche vor und nach Wärmebehandlung (**Abbildung 67**).

Bandenpositionen ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung	Referenzen
<u>Phosphatiert, vor Wärmebehandlung</u>		
1120–940	$\nu_3$ -Schwingung tetraedrischer $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Einheiten	[53]
970–920	$\nu_1$ -Schwingung tetraedrischer $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Einheiten	
640	$\nu_4$ -Schwingung tetraedrischer $[\text{PO}_4]^{3-}$ -Einheiten	
3600–3000	O–H-Streckschwingung	
1650–1600	H–O–H-Deformationsschwingung	
3545	Streckschwingung freier Hydroxylgruppen	
<u>Phosphatiert, wärmebehandelt bei 920 °C, 2 s</u>		
~1070	Schwach aufgelöstes Band tetraedrischer $[\text{PO}_4]^{3-}$ - Einheiten	[53]
3400–3200	O–H-Streckschwingung	
1650–1600	H–O–H-Deformationsschwingung	
<u>Phosphatiert, wärmebehandelt bei 920 °C, 10 s</u>		
~1050	Schwach aufgelöstes Band tetraedrischer $[\text{PO}_4]^{3-}$ - Einheiten	[53]
<u>Phosphatiert, wärmebehandelt bei 920 °C, 300 s</u>		
1113	$[\text{PO}_4]^{3-}$ -Einheit in Tridymite $\text{AlPO}_4$	[144,145]

Zur Untersuchung einer möglichen kristallinen Übergangsphase bei der Dehydratisierung der Phosphatschicht auf dem Al-Si-Überzug wurde jeweils 120 s lang phosphatiertes Al-Si-Feinblech bei 200 °C und bei 320 °C für 24 h im Muffelofen geglüht und anschließend umgehend mittels XRD unter streifendem Einfall untersucht. Die Temperaturen von 200 °C und 320 °C entsprechen Literaturwerten, bei denen jeweils die Phasenumwandlung zum Zinkphosphat-Dihydrat (200 °C) bzw. Zinkphosphat-Anhydrat (320 °C) beschrieben ist.<sup>[51,52,136]</sup> Das Ausgangsmaterial zeigt neben Silizium und Aluminium eine kristalline Hopeitschicht und zudem eine leichte Verunreinigung mit Kryolith aus dem Phosphatierungsprozess. Nach 24 h bei 200 °C ist die Kristallisation eines Zwischenprodukts der Hopeit-Dehydratisierung erkennbar (**Abbildung 68**). Der Hauptreflex bei  $d \approx 8 \text{ \AA}$  lässt sich mit einem Übergangsprodukt, wahrscheinlich Zinkphosphat-Dihydrat, in Einklang bringen.<sup>[51,52,136]</sup> Die breite Ausprägung des Reflexes deutet auf geringe Kristallinität hin. Bei 320 °C hingegen treten nach einer Zeit von 24 h scharfe Reflexe des Zinkphosphat-Anhydrats auf, welches auch bereits nach 10 s bei 920 °C nachweisbar ist (**Abbildung 66**). Unter Prozessbedingungen (920 °C) erfolgt die Entwässerung jedoch nicht über eine kristalline Zwischenstufe, sondern das kristalline Tetrahydrat wandelt sich vielmehr über eine oder mehrere amorphe Zwischenphasen direkt zum kristallinen Anhydrat um (**Abbildung 66**).

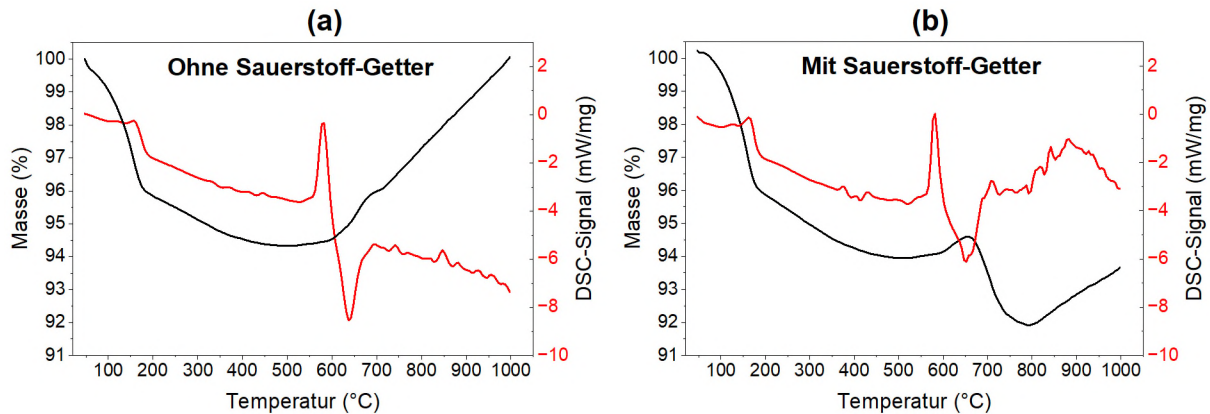


**Abbildung 68:** XRD-Scans der Phosphatschicht unter Gleichgewichtsbedingungen bei 200 °C und 320 °C. Die Phasenzuordnung erfolgte zu folgenden Verbindungen: Hopeit (\*), Silizium (-), Aluminium (+),  $Zn_3(PO_4)_2$  (-),  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  (>), Kryolith (:).

Die Dehydratisierung der Phosphatschicht hängt somit wahrscheinlich stark von der Temperatur, der Verweilzeit und der Art der Wärmeübertragung ab. Bei 920 °C steht nur eine sehr kurze Zeitspanne für eine Kristallisation zur Verfügung. Außerdem nimmt die Oberfläche Energie primär über die IR-Strahlung des Ofens auf. Dabei werden im Vergleich zur konvektiven Erwärmung insbesondere auch die Schwingungsmoden des Kristallwassers angeregt, was zu einem anderen Entwässerungsverhalten im Vergleich zu konvektiver Erwärmung bei 200 °C führen könnte. Dass sich das Anhydrat auch unter Prozessbedingungen kristallin ausbildet, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei den extrem hohen Heizraten die Kinetik der Dehydratisierung so schnell abläuft, dass das intermediäre Dihydrat übersprungen wird oder röntgenamorph bleibt, bis sich das thermodynamisch stabile Anhydrat bildet.

Zur weiteren Untersuchung der Phasenumwandlungen der Phosphatschicht wurden thermische Analysen an der zuvor von der Oberfläche abgetragenen Schicht durchgeführt. Dabei zeigt sich ein zweistufiger Masseverlust zwischen Raumtemperatur und etwa 400 °C (**Abbildung 69**). Der Masseverlust verläuft zunächst bis zu etwa 180 °C steil und anschließend bis zu einer Temperatur von ca. 400 °C flacher. Ab 400 °C geht das Signal zunächst in einen Bereich mit konstanter Masse über. Ab etwa 600 °C steigt die Masse bei der Messung ohne Sauerstoff-Getter bis zum Ende der Messung an. Im DSC-Signal treten um 180 °C schwache endotherme Signale auf. Bei ungefähr 570 °C zeigt sich ein ausgeprägtes endothermes Signal, das dem eutektischen Schmelzen des Al-Si-Überzuges zuzuordnen ist. Direkt anschließend erfolgt ein stark exothermes Signal, begleitet von dem kontinuierlichen, bereits genannten Masseanstieg ab etwa 600 °C. Bei der Messung mit Sauerstoff-Getter steigt die Masse bis 650 °C nur geringfügig an und sinkt anschließend bis 800 °C deutlich ab. Anschließend ist ein Masseanstieg bis zum Ende der Messung sichtbar. Die endothermen und exothermen Signale bei etwa 570 °C sind ebenfalls in der Referenz ohne Phosphatierung

sichtbar (**Abbildung 55**). Erwartungsgemäß bleibt das endotherme Signal der Phasenumwandlung des Stahls in **Abbildung 69** aus, da hier ausschließlich die abgetragene Oberfläche der phosphatierten Probe gemessen wurde.



**Abbildung 69:** TG-DSC Kurven der abgetragenen Phosphatschicht (vor der Wärmebehandlung) unter inerten Bedingungen mit und ohne Sauerstoff-Getter.

Der Masseverlust bis etwa 400 °C spiegelt die schrittweise Dehydratisierung der Phosphatschicht wider. Der Übergang ist hier nicht schlagartig und der erste Masseverlust setzt bereits bei knapp unterhalb von 100 °C ein, was wahrscheinlich der Verdunstung von Feuchtigkeitsanteilen im präparierten Pulver zuzuordnen ist. Das endotherme DSC-Signal zwischen 100 °C und 150 °C ist ebenfalls Feuchtigkeitsanteilen zuzuordnen. Das zweite endotherme Signal, welches sich unmittelbar ab 180 °C anschließt, kann als Phasenumwandlung und der Abspaltung der ersten zwei Mol Kristallwasser interpretiert werden. Der Masseverlust zwischen 180 °C und 400 °C verläuft kontinuierlich, was für eine kontinuierliche Abspaltung des verbleibenden Kristallwassers spricht. Im DSC-Signal gibt es in diesem Temperaturbereich keine eindeutigen Signale, die auf eine Reaktion hindeuten, wobei nahe der Phasenumwandlung zum Anhydrat (Literaturwert: 320 °C)<sup>[51]</sup> das DSC-Signal etwas unruhig wird. Es könnte sein, dass ein Teil dieses Signals auf die Kristallisation des Anhydrats zurückzuführen ist, da das Anhydrat in den XRD-scans der Oberflächen nachweisbar ist (**Abbildung 68**).

Das bei etwa 570 °C beobachtete, ausgeprägte endotherme Signal wird dem eutektischen Schmelzen des Al-Si-Überzugs zugeordnet und fällt in beiden Messungen (mit/ohne Sauerstoff-Getter) gleich stark aus. Das sich anschließende exotherme Signal ist hingegen bei der Messung mit Sauerstoff-Getter deutlich schwächer. Der korrelierte Massenanstieg fällt ebenfalls geringer aus, was auf eine verminderte Oxidation unter Einsatz des Getters hinweist. Die Signalabfolge von endotherm auf exotherm bei 570 °C tritt ebenfalls in der Referenz auf, was zeigt, dass diese Effekte auf den Al-Si-Überzug selbst zurückzuführen sind und nicht durch die Anwesenheit der Phosphatschicht verursacht werden.

In der Messung mit Sauerstoff-Getter liegt ab etwa 675 °C ein deutlicher Masseverlust vor. Dieser könnte mit dem zuvor diskutierten Verlust an Phosphor nach der Wärmebehandlung

zusammenhängen, an dem es zu einer Umsetzung der Phosphatschicht zu teils flüchtigen Phosphorverbindungen wie  $P_4O_{10}$  kommen könnte. (**Abbildung 64**).

### 3.3.3 Weiterverarbeitungseignung

In diesem Abschnitt soll die Weiterverarbeitungseignung der behandelten Bleche hinsichtlich automobiltypischer Anforderungen untersucht werden. Dazu wurden die Lackhaftung, das Korrosionsverhalten nach Lackierung und die Eignung zum Widerstandspunktschweißen (WPS) untersucht.

Um die Eignung zum Widerstandspunktschweißen zu untersuchen, wurde der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Dauer der chemischen Vorbehandlung gemessen. Die in **Abbildung 70** angegebene Behandlungsdauer ist dabei so zu verstehen, dass bei phosphatierten Proben die Reinigungszeit von zehn Sekunden auf die jeweilige Phosphatierungszeit addiert wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass mit zunehmender Behandlungszeit ein Anstieg des elektrischen Widerstands auftritt. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei der Phosphatierungslösung mit hoher Zinknitratkonzentration und niedriger Behandlungsdauer.

Zur Bewertung des Einflusses einer Restbelegung der Phosphatschicht bzw. der Oberflächenoxide wurde der elektrische Widerstand in Abhängigkeit vom Oberflächenauerstoff dargestellt (**Abbildung 71**). Das dargestellte Sauerstoffverhältnis beschreibt das Verhältnis der auf der Probenoberfläche mithilfe von GD-OES gemessenen Sauerstoffauflage zur Sauerstoffauflage der Referenz, die unbehandelt war, aber einer identischen Wärmebehandlung unterzogen wurde (siehe Methodik: **Glimmentladungsspektrometrie (GD-OES)**). **Abbildung 71** zeigt, dass mit zunehmender Oxidation ein linearer Anstieg des elektrischen Widerstands beobachtet wird, was auf die isolierende Wirkung der Oxidschicht bei der Messung zurückzuführen ist. Die erhöhte Oxidaufgabe wirkt als elektrische Barriere und reduziert die metallische Leitfähigkeit der Oberfläche signifikant.

Je höher der elektrische Widerstand wird, desto schneller kann es zu lokaler Überhitzung oder ungleichmäßiger Wärmeverteilung kommen. Zudem nimmt der Verschleiß der Elektroden beim Schweißen mit zunehmenden Widerstand zu.<sup>[146,147]</sup>

Aus den Daten lässt sich ableiten, dass kürzere Behandlungszeiten günstiger für die Erhaltung niedriger Widerstandswerte sind und somit vorteilhaft im Hinblick auf schweißtechnische Anwendungen sein sollten.

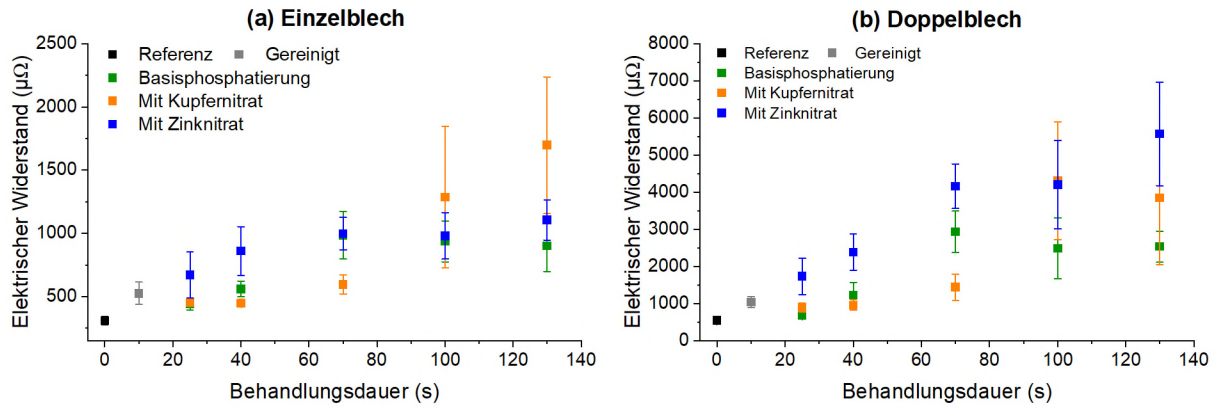


Abbildung 70: Elektrischer Widerstand am Einzel- und Doppelblech in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer.

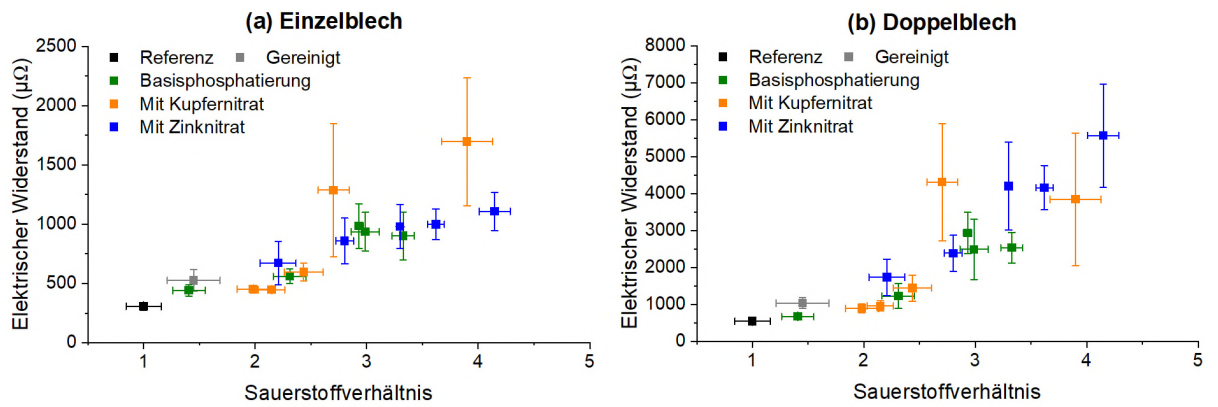
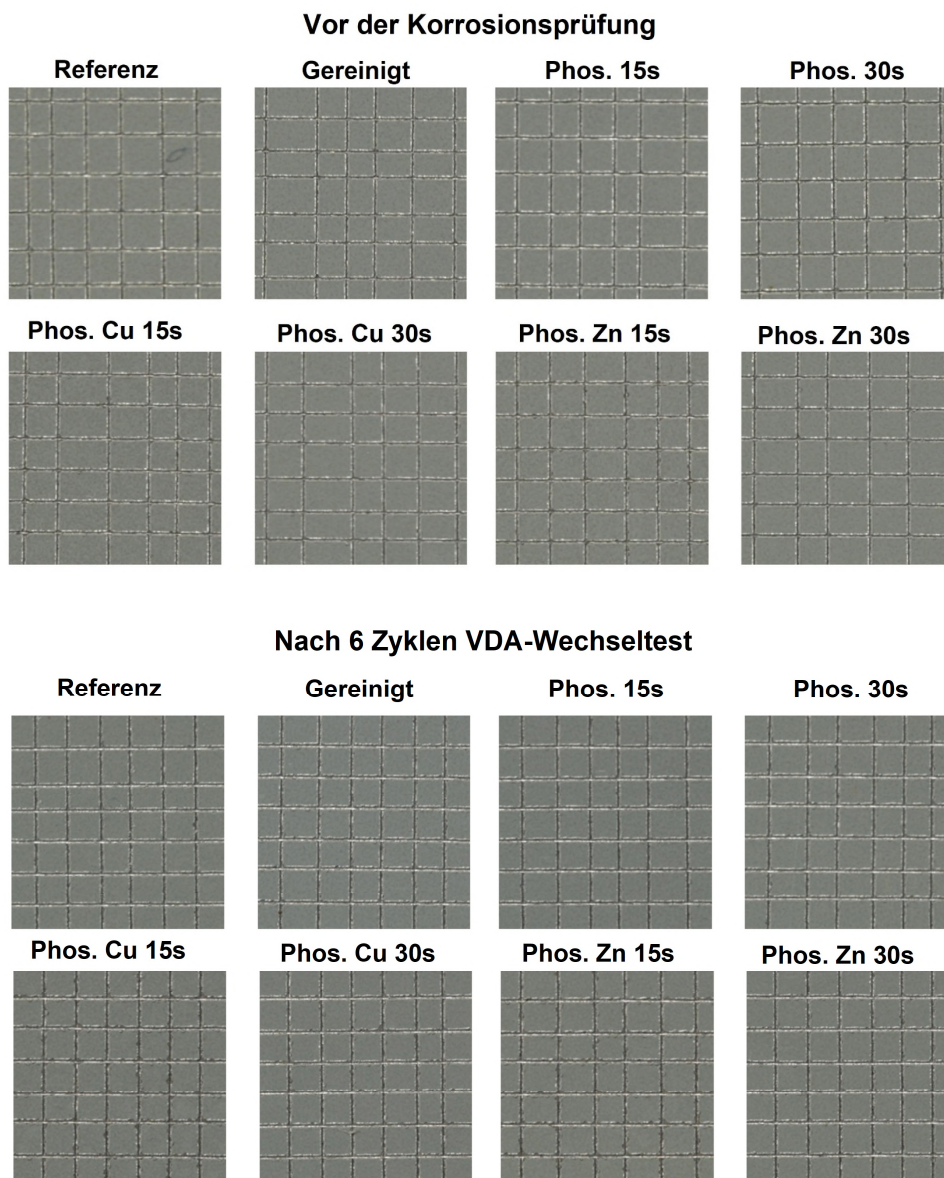


Abbildung 71: Elektrischer Widerstand am Einzel- und Doppelblech in Abhängigkeit von der Sauerstoffbelegung für die verschiedenen Varianten.

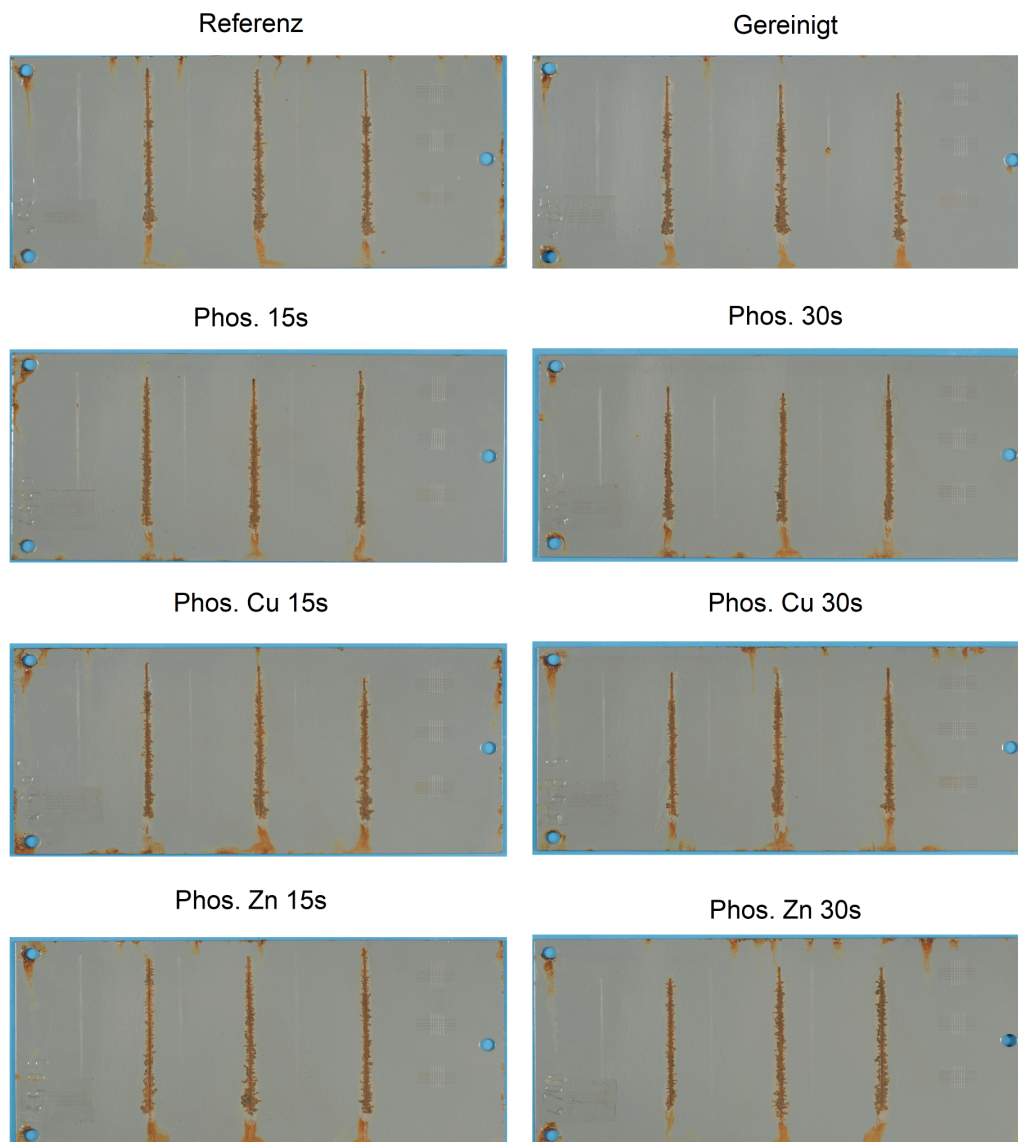
**Abbildung 72** zeigt die Ergebnisse der Gitterschnittprüfung zur Bewertung der Haftfestigkeit des aufgetragenen Lacks. In allen Fällen zeigt sich vor und nach der Korrosionsprüfung eine weitgehend intakte Lackierung mit nur minimaler Abplatzung im Bereich der Schnittlinien. Zwischen den verschiedenen Vorbehandlungsvarianten sind keine signifikanten Unterschiede im Haftungsverhalten erkennbar. Unabhängig von Behandlungsart und -dauer bleibt das Beschichtungsbild in allen Fällen stabil, was auf eine vergleichbar gute Haftfestigkeit des Lacks auf den verschiedenen Oberflächen hinweist.



**Abbildung 72:** Gitterschnittbilder der automobiltypisch lackierten Proben vor und nach der Korrosionsprüfung.

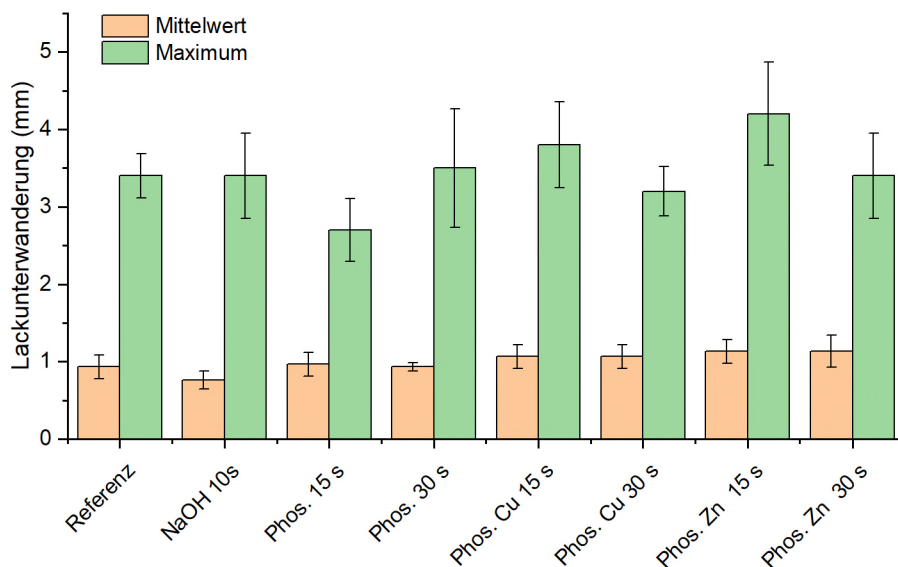
Zur Bewertung des Korrosionsverhaltens wurde die Lackunterwanderung an den Mustern nach Korrosionsprüfung beurteilt.

**Abbildung 73** zeigt die Probenbilder zur Auswertung der Lackunterwanderung. In allen Fällen tritt entlang der Ritzkanten eine Korrosionsausbreitung auf, wobei die Breite der Unterwanderung visuell vergleichbar ist. Es sind keine flächigen Abhebungen oder Blasenbildungen erkennbar. Die Unterschiede zwischen den Proben sind gering und lassen keine signifikante Beeinflussung der Korrosionsneigung durch Art oder Dauer der Phosphatierung erkennen.



**Abbildung 73:** Probenoberflächen nach Korrosionsprüfung zur Ermittlung der Lackunterwanderung.

In **Abbildung 74** ist die durchschnittliche und maximale Lackunterwanderung nach Korrosionsprüfung für die gereinigten und phosphatierten Proben dargestellt. Die Bewertung erfolgte anhand der Ausdehnung der Delamination entlang der Ritzkante. Es liegen keine signifikanten Unterschiede in der Lackunterwanderung vor. Die Mittelwerte der Lackunterwanderung bewegen sich bei allen Proben um einen Wert von 1 mm. Die Maximalwerte liegen zwischen 2,5 mm und 4,2 mm. Die Streuung der Maximalwerte ist jedoch groß, sodass auch hier keine eindeutige Tendenz hinsichtlich einer Verbesserung oder Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit erkennbar ist. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass weder die Reinigung, noch eine kurzzeitige Phosphatierung unter den gegebenen Prüfbedingungen das Korrosionsverhalten signifikant beeinflussen.



**Abbildung 74:** Mittelwert und Maximum der Lackunterwanderung nach Korrosionsprüfung für unterschiedlich vorbehandelte Proben.

Die Phosphatierung zeigt bei kurzen Phosphatierungszeiten keine negativen Auswirkungen auf die Schweißbarkeit, die Lackhaftung oder das Korrosionsverhalten und ist damit, bezogen auf den geringen Probenumfang in dieser Arbeit, kompatibel mit den automobiltypischen Weiterverarbeitungsschritten.

## 4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte zum ersten Mal eine Reinigung und Phosphatierung von Al-Si-beschichtetem Stahl in den Kontext der Warmumformung gestellt werden. Es wurde gezeigt, dass der Emissionsgrad ( $\varepsilon_{920}$ ) der Al-Si-beschichteten Presshärtestähle so gezielt erhöht und dadurch die Aufheizgeschwindigkeit im Ofen signifikant gesteigert werden kann. Dazu wurde der Emissionsgrad anhand des spektralen Reflexionsgrads der Oberflächen ermittelt und mit der Zeit zum Erreichen von 900 °C ( $t_{900}$ ) korreliert.

Durch die Messung des Aufheizverhaltens der Bleche mithilfe eines Thermoelements in den Blechproben konnten die charakteristischen Aufheizkurven des Ausgangsmaterials und der behandelten Bleche ermittelt werden. In den Aufheizkurven liegt bei allen Proben am eutektischen Schmelzpunkt des Al-Si-Überzugs (577 °C) sowie an der Umwandlung von Ferrit zu Austenit (740 °C) eine plötzliche Abnahme der Heizrate vor. Dass der Effekt des Eutektikums trotz einer abdeckenden Phosphatschicht auftritt, weist auf eine partielle Transmission der Ofenstrahlung durch die Phosphatschicht bis zur metallischen Grenzfläche hin, an der Reflexion und Absorption maßgeblich bestimmt werden.

Ein vereinfachtes Strahlungsmodell, das die spezifische Wärmekapazität  $c_p(T)$  und den gemessenen Emissionsgrad verwendet, zeigt, dass das Aufheizerhalten allein anhand schnell messbarer Parameter vorhersagbar ist. Das Modell bildet die gemessenen Aufheizkurven grundsätzlich gut ab und liefert eine gute Einschätzung für behandelte Bleche. Nicht berücksichtigt werden jedoch die Abnahme der Heizrate am eutektischen Schmelzpunkt durch eine auftretende Änderung des Emissionsgrads sowie die generelle Änderung des Emissionsgrads mit der Temperatur, wodurch die Modellierung nur semiquantitativ ist.

Die Steigerung der Aufheizgeschwindigkeit durch die Reinigung und Phosphatierung beruht auf erhöhten Emissionsgraden dieser Varianten, die wiederum auf Veränderungen der Oberflächenchemie zurückzuführen sind. XPS- und GD-OES-Analysen zeigten, dass durch die alkalische Reinigung die oberflächennahe Siliziumkonzentration erhöht wird. Es konnte anhand von chemischer Analyse und einer Simulation der dielektrischen Funktion gezeigt werden, dass das Silizium des Al-Si-Überzugs mit Aluminium dotiert vorliegt und daher breitbandig im infraroten Spektralbereich absorbiert. Aufgrund der intrinsischen Eigenschaften und der erhöhten Konzentration des Siliziums an der Oberfläche steigt der Emissionsgrad der gereinigten Variante gegenüber dem unbehandelten Al-Si-Feinblech (Referenz).

Die anschließende Phosphatierung steigert den Emissionsgrad weiter, was einerseits durch die teilweise Abdeckung der hochreflektierenden Aluminiummatrix mit einer Hopeitschicht geschieht und andererseits eine Folge der Absorption durch metallische Nanopartikel ist, die sich während der Phosphatierung lokal als Zn- und Ni-Partikel an der späteren Grenzfläche zum Hopeit ausbilden.

Bezüglich der metallischen Nanopartikel gibt es zwischen den drei Phosphatierungsvarianten signifikante Unterschiede. Der Zusatz von Kupfer in der Phosphatierungslösung bewirkt eine statistische Verteilung der Phosphatkristalle auf der chemisch inhomogenen Al-Si-Oberfläche

und eine optische Abdunkelung durch Cu-Nanopartikel. Die Cu-Nanopartikel tragen jedoch im IR-Bereich weniger zur Absorption bei. Die Phosphatierungsvariante mit Zinknitrat weist ein besonders schnelles Wachstum der Hopeitschicht auf und erzeugt nur wenige metallische Nanopartikel, wodurch diese Variante gegenüber der Basisvariante eine geringere Heizeffizienz aufweist.

Unter optimalen Badparametern der Phosphatierungslösung (Verwendung von Aktivierung auf Zinkphosphatbasis; pH 3,0–3,1; 1,25 g/L F<sup>-</sup>) erreicht der Emissionsgrad Werte von bis zu 0,71 gegenüber 0,36 bei der Referenz. Entsprechend verringert sich die Aufheizzeit bis 900 °C ( $t_{900}$ ) von ~200 s (Referenz) über ~170 s (gereinigt) auf ~100 s (phosphatiert, Basisvariante). Dabei besteht erwartungsgemäß eine inverse Korrelation zwischen dem Emissionsgrad und der Aufheizzeit.

Der Einfluss der Oberflächentopografie auf den Emissionsgrad ist gegenüber dem chemischen Einfluss gering. Dies wurde durch das Pressen der plättchenförmigen Hopeit-Morphologie gezeigt, wodurch keine signifikante Änderung des Emissionsgrads eintrat.

Die Phosphatschicht auf dem Al-Si-Überzug dehydratisiert unter Gleichgewichtsbedingungen zweistufig, wobei literaturbekannte Hydrat-/Anhydratphasen entstehen. Aus Hopeit ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) entsteht bei 200 °C und 24 h Zinkphosphat-Dihydrat ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und bei 320 °C und 24 h Zinkphosphat-Anhydrat ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Unter Prozessbedingungen ist die Phosphatschicht thermisch instabil. Aus kristallinem Hopeit entsteht nach sehr kurzer Aufheizung (2 s bei 920 °C) zunächst ein amorphes Zwischenprodukt und nach 10 s, analog zu den Gleichgewichtsbedingungen, kristallines Zinkphosphat-Anhydrat. Bei längerer Haltezeit im Ofen (300 s) sind keine kristallinen Zinkphosphatphasen nachweisbar, sondern es werden  $\text{AlPO}_4$  (Tridymit-Struktur) und  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (Gahnit) gebildet. Die Phosphoraufgabe sinkt durch die Wärmebehandlung um rund 60 %, was die Bildung flüchtiger Phosphorverbindungen wie  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  nahelegt.

Nach der Wärmebehandlung (920 °C, 300 s) ist die Mikrostruktur des Stahls bei allen Varianten martensitisch. Der Überzug zeigt die typische  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ -Matrix mit eingebetteten ternären Al-Fe-Si-Phasen. Unterschiede zwischen den Varianten betreffen vor allem die Interdiffusionszone, deren Dicke mit abnehmender Aufheizzeit zunimmt. Dies ist konsistent mit einer effektiv längeren Verweilzeit bei hoher Temperatur infolge der schnelleren Aufheizung und der damit verbundenen früheren Anregung der Diffusionsprozesse zwischen dem Al-Si-Überzug und dem Stahl.

Hinsichtlich der Schweißseignung wurde festgestellt, dass der elektrische Widerstand mit der Sauerstoffauflage annähernd linear ansteigt, was für das Widerstandspunktschweißen ungünstig ist, da es bei höheren Widerständen zu lokaler Überhitzung und höherem Elektrodenverschleiß kommen kann. Die höchsten Sauerstoffauflagen und Widerstände treten allerdings verstärkt bei den Varianten mit längeren Phosphatierungszeiten auf, sodass kurze Phosphatierungszeiten in dieser Hinsicht vorteilhaft sind. Bezüglich des Korrosionsverhaltens und der Lackhaftung gibt es keine signifikanten Verschlechterungen oder Verbesserungen gegenüber der Referenz. Daher liegen bei kurzen Phosphatierungszeiten hinsichtlich der geprüften Weiterverarbeitungseigenschaften keine prozesskritischen Einschränkungen vor.

Insgesamt ließen sich in dieser Arbeit die Vorgänge während der Reinigung und Phosphatierung von Al-Si-beschichtetem Stahl ermitteln und mit einer beschleunigten Erwärmung im Ofen in Zusammenhang bringen. Dabei können bevorzugt kurze Phosphatierungszeiten eingesetzt werden, um die Aufheizphase zu optimieren, ohne die Gefügeausbildung oder das Lackierungs- und Korrosionsverhalten zu beeinträchtigen.

Für eine industrielle Serienumsetzung erscheint es sinnvoll, in zukünftigen Untersuchungen auch Langzeiteffekte in der Ofenatmosphäre zu berücksichtigen. Insbesondere sollte geprüft werden, ob freigesetzte phosphorhaltige Spezies durch bestehende Abluft- und Filtersysteme zuverlässig abgeführt werden.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] F. Ozturk, I. Kacar, M. Koç, *Hot Stamping*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2020**.
- [2] ThyssenKrupp Steel Europe AG, *MBW® Produktinformation: Mangan-Bor-Stähle für die Warmumformung*, **31.05.2025**, <https://www.thyssenkrupp-steel.com/de/branchen/automobiltrucks/hot-forming-excellence/>.
- [3] ArcelorMittal, *Usibor® - Press Hardened Steels*, **15.12.2025**, [https://automotive.arcelormittal.com/products/flat/PHS/usibor\\_ductibor](https://automotive.arcelormittal.com/products/flat/PHS/usibor_ductibor).
- [4] E. Tekkaya, M. H. Lippold, S. T. Billur, *Hot Stamping of Ultra High-Strength Steel*, Springer, Cham, **2018**.
- [5] C. M. Klassen, K. J. Daun, *Surf. Coat. Technol.* **2020**, 393, 125795.
- [6] W. Rausch, *Die Phosphatierung von Metallen*, Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau, **2005**.
- [7] P. Schneider, R. Sigel, M. M. Lange, F. Beier, F. U. Renner, A. Erbe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 4224–4232.
- [8] J. Banik, *Warmumformung im Automobilbau: Verfahren, Werkstoffe, Oberflächen*, Verl. Moderne Industrie, Landsberg/Lech, **2012**.
- [9] W. Bleck, *Werkstoffkunde Stahl für Studium und Praxis*, Mainz, Aachen, **2010**.
- [10] H. Schumann, K. Cyrener, *Metallographie*, Deutscher Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1991**.
- [11] E. C. Bain, *Trans. Inst. Min. Metall. Eng.* **1924**, 1, 25–46.
- [12] V. Läßle, *Wärmebehandlung des Stahls: [Grundlagen, Verfahren und Werkstoffe]*, Verl. Europa-Lehrmittel Nourney Vollmer, Haan-Gruiten, **2003**.
- [13] J. Lechler, *Beschreibung und Modellierung des Werkstoffverhaltens von presshärtbaren Bor-Manganstählen*, Meisenbach, Bamberg, **2009**.
- [14] L. Cho, L. Golem, E. J. Seo, D. Bhattacharya, J. G. Speer, K. O. Findley, *J. Alloys Compd.* **2020**, 846, 156349.
- [15] D. W. Fan, B. C. de Cooman, *ISIJ Int.* **2010**, 50, 1713–1718.
- [16] Z.-X. Gui, Y. Xu, J.-Y. Zhao, Y. Zhang, T.-M. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 316, 595–603.
- [17] K. Wang, Y. Jin, B. Zhu, Y. Zhang, *Surf. Coat. Technol.* **2017**, 309, 282–294.

- [18] H. D. Baehr, K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [19] J. R. Howell, M. P. Mengüç, R. Siegel, *Thermal Radiation Heat Transfer*, CRC Press, Boca Raton, **2016**.
- [20] M. Planck, *Ann. Phys.* **1901**, 4, 553–563.
- [21] W. Wien, *Ann. Phys. Chem.* **1893**, 58, 662–669.
- [22] E. D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, San Diego, **1998**.
- [23] G. Kirchhoff, *Monatsber. Akad. Wiss. Berlin* **1859**, 783–787.
- [24] G. Kirchhoff, *Monatsber. Akad. Wiss. Berlin* **1860**, 783–787.
- [25] S. J. Grauer, E. Caron, N. L. Chester, M. A. Wells, K. J. Daun, *J. Mater. Process. Technol.* **2015**, 216, 89–94.
- [26] J. L. Murray, A. J. McAlister, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1984**, 5.1, 74–84.
- [27] P. Drude, *Ann. Phys.* **1900**, 306, 566–613.
- [28] P. Drude, *Ann. Phys.* **1900**, 308, 369–402.
- [29] G. Grosso, G. Pastori Parravicini, *Solid State Physics*, Academic Press, Amsterdam, **2014**.
- [30] S. Basu, B. J. Lee, Z. M. Zhang, *J. Heat Transf.* **2010**, 132, 23301.
- [31] M. Bass (Ed.), *Handbook of optics*, McGraw-Hill, New York, NY, **1995**.
- [32] R. C. Rumpf, *Implementation of Transfer Matrix Method in MATLAB*, **23.01.2022**, <https://empossible.thinkific.com/courses/tmmmatlab>.
- [33] P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media*, John Wiley & Sons, New York, **1988**.
- [34] A. D. Rakić, *Appl. Opt.* **1995**, 34, 4755–4767.
- [35] T. W. Coslett, *Improvements relating to the Treatment of Iron or Steel for Preventing Oxidation or Rusting*, GB190608667A, **1907**.
- [36] M. W. Akhtar, coauthors, *Corros. Sci.* **2006**, 48, 2399–2411.
- [37] T. S. N. S. Narayanan, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2005**, 9, 130–177.
- [38] Y. Zhang, e. al, *ACS omega* **2023**, 8, 28564–28575.
- [39] G. Machu, *Werkst. Korros.* **1951**, 2, 177–185.
- [40] G. Machu, *Werkst. Korros.* **1954**, 5, 487–495.

- [41] G. W. Jernstedt, *Corrosion Resistant Coatings for Metal Surfaces*, US2310239A, **1943**.
- [42] F. Junge, *Untersuchungen zum Mechanismus der Aktivierung, Keimbildung und des Zinkphosphatkristallwachstums auf industriell produziertem Stahlfeinblech*, Dissertation, Rostock, **2014**.
- [43] T. Kolberg, E. Schönfelder, O. Dahlenburg, M. Walter, *Method for coating metal surfaces with an activating agent prior to phosphating*, WO2010066765A1, **2010**.
- [44] R. Rein, D. Jentsch, *Activating agent for phosphating*, DE4012795A1, **1991**.
- [45] R. Rein, D. Jentsch, *Process for preparing activating agents for zinc phosphating*, DE4012796A1, **1991**.
- [46] G. C. Romig, *Art of producing phosphate coatings on surfaces of iron, zinc, or alloys thereof*, US2164042A, **1939**.
- [47] H. Hering, K. Tegelhüser, *Process for zinc phosphate coating, activation and grain-refining bath for such process*, EP0117599A1, **1984**.
- [48] K. Heung, coauthors, *Surf. Coat. Technol.* **1993**, 59, 157–165.
- [49] A. Whitaker, *Struct. Sci.* **1975**, 31, 2026–2035.
- [50] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 653–658.
- [51] Y. Arnaud, E. Sahakian, J. Lenoir, A. Roche, J. C. Charbonnier, *Appl. Surf. Sci.* **1988**, 32, 296–308.
- [52] Y. Arnaud, E. Sahakian, M. Romand, J. C. Charbonnier, *Appl. Surf. Sci.* **1988**, 32, 281–295.
- [53] C. Paluszkiwicz, A. Stoch, A. Brożek, E. Długoń, *J. Mol. Struct.* **1993**, 293, 291–294.
- [54] M. E. Brown, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 1: Principles and Practice*, Elsevier Science B.V, Amsterdam, **1998**.
- [55] G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, **1996**.
- [56] S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
- [57] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, New York, **2018**.
- [58] P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis, London, **2001**.

- [59] K. Kanaya, S. Okayama, *J. Phys. D Appl. Phys.* **1972**, 5, 43.
- [60] R. Castaing, in *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol. 13, Academic Press, **1960**, S. 317.
- [61] P. Duncumb, S. J. B. Reed, in *X-ray Optics and Microanalysis* (Eds.: R. Castaing, P. Deschamps, J. Philibert), Hermann. Paris, **1968**, S. 133.
- [62] K. F. J. Heinrich, *X-ray absorption and emission in electron probe microanalysis*, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, **1966**.
- [63] J. Philibert, in *X-ray Optics and X-ray Microanalysis* (Eds.: R. Castaing, P. Deschamps, J. Philibert), Academic Press. New York, **1963**, S. 379.
- [64] J.-L. Pouchou, F. Pichoir, *Rech. Aérop.* **1984**, 3, 13–38.
- [65] J.-L. Pouchou, F. Pichoir, *Rech. Aérop.* **1985**, 5, 47–65.
- [66] N. W. M. Ritchie, *WinXRay: Monte Carlo X-ray generation and transport simulator*, **2015**.
- [67] Oxford Instruments, *AZtec Software*, **2022**,
- [68] Imagic Bildverarbeitung AG, *IMS Client*, **2023**, <https://imagic.ch/>.
- [69] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, Springer, Berlin Heidelberg, **2013**.
- [70] M. C. Biesinger, L. W. Lau, A. R. Gerson, R. S. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 257, 887–898.
- [71] A. G. Shard, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, 38, 61201.
- [72] N. Fairley, V. Fernandez, M. Richard-Plouet, C. Guillot-Deudon, J. Walton, E. Smith, D. Flahaut, M. Greiner, M. Biesinger, S. Tougaard, D. Morgan, J. Baltrusaitis, *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2021**, 5, 100112.
- [73] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. A* **1913**, 88, 428–438.
- [74] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications*, CRC Press / Apple Academic Press, Boca Raton, FL, USA, **2016**.
- [75] R. Guinebrière, *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, ISTE Ltd / Wiley, London, UK, **2007**.
- [76] International Centre for Diffraction Data, *Powder Diffraction File*.
- [77] DIN EN ISO 1463, *Metall- und Oxidschichten - Schichtdickenmessung - Mikroskopisches Verfahren*, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

- [78] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, H. Müller-Vogt, H. W. Niese, *Grundlagen und praktische Anwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1984**.
- [79] M. Haschke, J. Flock, M. Haller, *X-Ray Fluorescence Spectroscopy for Laboratory Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2021**.
- [80] G. L. Bosco, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2013**, *45*, 121–130.
- [81] A. Bengtson, *Surf. Interface Anal.* **1993**.
- [82] A. Bogaerts, R. Gijbels, *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 945–953.
- [83] A. Bogaerts, A. Okhrimovskyy, R. Gijbels, *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 1076–1082.
- [84] T. Nelis, R. Payling, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2003**.
- [85] W. Grimm, *Spectrochim. Acta Part B* **1968**, *23*, 443–454.
- [86] ASTM E415-21, *Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry*, Advancing Standards Transforming Markets (ASTM).
- [87] Labsphere, *Integrating Sphere Theory and Applications*, **27.12.2025**, <https://www.labsphere.com/wp-content/uploads/2021/09/Integrating-Sphere-Theory-and-Applications.pdf>.
- [88] L. M. Hanssen, K. A. Snail, in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (Eds.: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), John Wiley & Sons Ltd. Chichester, **2002**, S. 1.
- [89] B. Hapke, *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **2012**.
- [90] J. A. Jacquez, H. F. Kuppenheim, *J. Opt. Soc. Am.* **1955**, *45*, 460–470.
- [91] P.-M. Robitaille, *Prog. Phys.* **2009**, *5*, 17–23.
- [92] J. M. Chalmers, P. R. Griffiths (Eds.), *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2002**.
- [93] VDA 233-102:2013-06, *Zyklische Korrosionsprüfung von Werkstoffen und Bauteilen im Automobilbau*, Verband der Automobilindustrie (VDA).
- [94] DIN EN ISO 2409:2020-12, *Beschichtungsstoffe – Gitterschnittprüfung*, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.

- [95] W. John Eaton, D. Bateman, S. Hauberg, R. Wehbring, *GNU Octave: a high-level interactive language for numerical computations.*, **30.03.2022**, <https://www.gnu.org/software/octave/doc/v5.1.0/>.
- [96] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 330, 377–445.
- [97] A. Trügler, *Optical properties of metallic nanoparticles*, Springer, Cham, **2011**.
- [98] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander Jr, L. L. Long, M. R. Querry, *Appl. Opt.* **1987**, 26, 744–752.
- [99] M. R. Querry, *Optical constants of minerals and other materials from the millimeter to the ultraviolet*, Chemical Research, Development & Engineering Center, US Army Armament Munitions Chemical Command, Aberdeen Proving Ground, MD, **1998**.
- [100] M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander Jr, L. L. Long, M. R. Querry, *Appl. Opt.* **1985**, 24, 4493–4499.
- [101] V. Kucera, M. Cabibbo, F. Průša, J. Fojt, J. Petr-Soini, T. Pilvousek, M. Kolaříková, D. Vojtěch, *Materials* **2021**, 14, 4352.
- [102] D. Shin, J.-Y. Lee, H. Heo, C.-Y. Kang, *Coatings* **2018**, 8, 467.
- [103] R. Gauvin, E. Lifshin, H. Demers, P. Horny, H. Campbell, *Microsc. Microanal.* **2006**, 12, 49–64.
- [104] R. Gauvin, E. Lifshin, H. Demers, P. Horny, H. Campbell, *Win X-ray: A free software package for Monte Carlo simulation of electron trajectories in solids*, **15.10.2025**, <http://montecarlomodeling.mcgill.ca/software/winxray/winxray.html>.
- [105] G. H. Major, N. Fairley, P. M. A. Sherwood, M. R. Linford, J. Terry, V. Fernandez, K. Artyushkova, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, 38, 16404.
- [106] G. Buytaert, H. Terryn, A. Hubin, *Trans. Inst. Min. Metall. Eng.* **2017**, 80, 142–146.
- [107] T. R. Giles, *Met. Finish.* **2001**, 99, 10–20.
- [108] I. van Roy, H. Terryn, G. Goeminne, *Colloids Surf. A* **1998**, 136, 89–96.
- [109] R. D. Shannon, *Acta Cryst A* **1976**, 32, 751–767.
- [110] M. Bastian, *Die Übergangsmetalle Nickel und Kupfer in der Zinkphosphatierung*, Dissertation, Köln, **1999**.
- [111] M. Friedrich, *Systematische Untersuchung korrosionsrelevanter Eigenschaften Mg-Fe-Co-Ni-Mn-modifizierter Hopeite, Phosphophyllite und Scholzite*, Dissertation, Köln, **1992**.

- [112] W. A. Roland, K. H. Gottwald, M. Hamacher, J. W. Brouwer, *Nickel-freie Phosphatiervverfahren*, WO1993020259A1, **1993**.
- [113] Hitoshi Ishii, Yasuhiko Nagashima, *Method of pre-treating metal substrates prior to painting*, WO 95/27809, **1994**.
- [114] M. C. Biesinger, *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49*, 1325–1334.
- [115] D. R. Lide (Ed.), *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., **2008**.
- [116] E. Shkondin, O. Takayama, M. E. A. Panah, P. Liu, P. V. Larsen, M. D. Mar, F. Jensen, A. V. Lavrinenko, *Opt. Mater. Express* **2017**, *7*, 1606.
- [117] E. Barta, G. Lux, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1983**, *16*, 1543–1553.
- [118] C. J. Fu, Z. M. Zhang, *Int. J. Heat Mass Transf.* **2006**, *49*, 1703–1718.
- [119] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, **1998**.
- [120] L. Cho, L. Golem, E. J. Seo, D. Bhattacharya, J. G. Speer, K. O. Findley, *J. Alloys Compd.* **2020**, *846*, 156349.
- [121] M. Barreau, C. Méthivier, T. Sturel, C. Allely, P. Drillet, S. Cremel, R. Grigorieva, B. Nabi, R. Podor, J. Lautru, V. Humblot, J. Landoulsi, X. Carrier, *Mater. Charact.* **2020**, *163*, 110266.
- [122] V. G. Rivlin, G. V. Raynor, *Int. Met. Rev.* **1981**, *26*, 133–152.
- [123] H. Springer, A. Kostka, E. J. Payton, D. Raabe, A. Kaysser-Pyzalla, G. Eggeler, *Acta Mater.* **2011**, *59*, 1586–1600.
- [124] S. Wu, *Al-Si Coating Growth in Hot Stamping Steels*, Dissertation, Guelph, **2024**.
- [125] C. M. Klassen, J. Emmert, K. J. Daun, *Surf. Coat. Technol.* **2021**, *414*, 127100.
- [126] P. P. Dey, P. Modak, A. Ghosh, D. Chakrabarti, P. S. Banerjee, M. Ghosh, *Results Mater.* **2020**, *6*, 100078.
- [127] M. Windmann, A. Röttger, W. Theisen, *Surf. Coat. Technol.* **2014**, *246*, 17–25.
- [128] R. Dohr, D. Mattissen, M. Stang, U. Ruschewitz, *(RSC Applied Interfaces)* **2025**, *2*, 1485–1492.
- [129] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [130] S. Wu, A. Bardelcik, C. Chiriac, A. Elsayed, C. Shi, *Surf. Coat. Technol.* **2023**, *471*, 129913.

- [131] S. Wu, A. Bardelcik, C. Chiriac, C. Shi, *Coatings* **2024**, *14*, 399.
- [132] J. Zhang, K. J. Daun, R. D. L. Smith, *ACS omega* **2023**, *8*, 27002–27009.
- [133] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, J. H. d. Groot, *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. Section 16: Data for 86 Substances*, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., **1979**.
- [134] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. Section 13: Data for 58 Substances*, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., **1976**.
- [135] H. E. Swanson, E. Tatge, *Standard X Ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., **1953**.
- [136] F. L. Katnack, F. A. Hummel, *J. Electrochem. Soc.* **1958**, *105*, 125.
- [137] M. Ellner, J. Mayer, *Scr. Metall. Mater.* **1992**, *26*, 501–504.
- [138] O. W. FLORKE, *Z. Kristallogr.* **1967**, *125*, 134.
- [139] R. Debnath, J. Chaudhuri, *J. Solid State Chem.* **1992**, *97*, 163–168.
- [140] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzkin, H. S. Parker, N. C. Panagiotopoulos, *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns. Section 18: Data for 58 Substances*, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., **1981**.
- [141] H. Saalfeld, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **1964**, *120*, 476–478.
- [142] H. E. Swanson, N. T. Gilfrich, G. M. Ugrinic, *Standard X Ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., **1955**.
- [143] F. C. Hawthorne, R. B. Ferguson, *Can. Mineral.* **1975**, *13*, 377–382.
- [144] M. Rokita, M. Handke, W. Mozgawa, *J. Mol. Struct.* **2000**, *555*, 351–356.
- [145] S. Sri Rajeswary, C. Kannan, *Fuel* **2025**, *379*, 132946.
- [146] I. K. Al Naimi, M. H. Al Saadi, K. M. Daws, N. Bay, *Prod. Manuf. Res.* **2015**, *3*, 185–200.
- [147] R. Dziurka, D. Stanisiz, S. Parzych, W. Zbyrad-Kołodziej, M. Bochenek, *Adv. Sci. Technol. Res. J.* **2025**, *19*, 369–384.

## 6 Anhang

**Tabelle A.1:** Chemische Zusammensetzung der Legierungselemente des Stahls.

Element	Min wt. %	Ist wt. %	Max wt. %
Kohlenstoff	0,205	0,222	0,235
Silizium	0,2	0,23	0,3
Mangan	1,1	1,12	1,3
Phosphor	0	0,013	0,02
Schwefel	0	0,003	0,003
Aluminium	0,02	0,033	0,05
Chrom	0,18	0,2	0,28
Kupfer	0	0,03	0,06
Niob	0	0,001	0,003
Molybdän	0	0	0,03
Stickstoff	0	0,003	0,007
Titan	0,023	0,031	0,038
Vanadium	0	0	0,01
Nickel	0	0,03	0,06
Bor	0,002	0,0026	0,0035
Zinn	0	0,01	0,03
Arsen	0	0	0,01
Calcium	0	0,0004	0,005

**Tabelle A.2:** Schichtmasse und die daraus berechnete Schichtdicke des Al-Si-Überzugs des verwendeten Al-Si-Feinblechs. Die Werte beziehen sich auf eine Blechseite.

Bezeichnung	Al wt. %	Si wt. %	Fe wt. %	Schichtmasse g/m <sup>2</sup>
AS150_1	81,5	8,22	10,3	70,7
AS150_2	81,7	8,3	9,97	72,2
AS150_3	80,8	8,25	11	68,4
Mittelwert	81,3(5)	8,26(4)	10,4(5)	70(2)

**Skript 1:** Octave-Code zur Simulation der Aufheizkurve.

```
%-----  
% Titel:    Octave-Skript zur Berechnung von Aufheizkurven  
% Beschreibung: Dieses Skript berechnet den Temperaturverlauf eines  
%             AISi-beschichteten Stahlblechs bei Wärmebehandlung mittels  
%             Strahlung in einem Ofen. Die Berechnung erfolgt anhand  
%             von gemessenen Reflexionswerten  
%  
% Autor:    Robin Dohr  
% Version:   1.0  
% Datum:    23.06.2025  
%  
% Benötigte Dateien: CpO2.txt (tabellarische Wärmekapazitätsdaten)  
% -----  
% -----  
% Anwendung:  
% Dieses Skript dient zur Berechnung von Aufheizkurven im Rahmen  
% von Untersuchungen zu Phosphatbeschichtungen und Emissionsverhalten.  
%  
% Einschränkungen:  
% - Keine Temperaturabhängigkeit des Emissionsgrades  $\epsilon(T)$   
% - Keine Berücksichtigung von Wärmeleitung oder Konvektion  
% - Nur gültig für die verwendeten Bleche mit bekannter Masse & Fläche  
% -----  
  
clc;  
clear;  
  
% Cp-Daten laden  
% Format: [Temperatur (°C), Cp (J/gK)]  
load('CpO2.txt');  
  
% Simulationsparameter  
R = [0.64, 0.55, 0.43, 0.3975, 0.35386, 0.3079, 0.29]; % Reflexionsgrad  
masseSt = 0.235;    % Masse des Blechs [kg]  
TOfen = 920;       % Ofentemperatur [°C]
```

```
T0 = 30;          % Starttemperatur [°C]
t_max = 300;      % maximale Zeit [s]
dt = 0.1;        % Zeitschritte [s]

% Simulation aufrufen
[T_result, T_linear, t] = SimuliereAufheizkurve(Cp_data, R, masseSt, TOfen, T0,
t_max, dt);

% Plot
figure;
plot(t, T_result(:,1), 'r', t, T_linear(:,1), 'k--');
xlabel('Zeit (s)');
ylabel('Temperatur (°C)');
legend('Cp(T)', 'Cp konstant', 'Location', 'southeast');

title(['Temperaturverlauf für (\epsilon = ', num2str(1-R(1), '%.3f'), ')']);
grid on;
```

**Skript 2:** Hauptfunktion „SimuliereAufheizkurve“ zur Simulation der Aufheizkurve.

```

%-----
% Funktion: SimuliereAufheizkurve
% Berechnet den Temperaturverlauf eines Blechs bei Wärmeeintrag durch
% Strahlung im Ofen unter Berücksichtigung eines konstanten und eines
% temperaturabhängigen Wärmekapazitätsmodells.
%-----

function [T_result, T_linear, t] = SimuliereAufheizkurve(Cp_data, R, masseSt,
TOfen, T0, t_max, dt)

sigma = 5.6704e-8; % Stefan-Boltzmann-Konstante [W/m²K⁴]
K = 273.15; % Umrechnung °C -> K

% Blechgeometrie (Beispiel: 100 × 200 × 1.5 mm)
a = 0.1; b = 0.2; d = 0.0015;
A = 2 * (a*b + a*d + b*d); % Oberfläche [m²]

n_steps = round(t_max / dt);
t = (0:n_steps)' * dt; % Zeitvektor [s]

E = 1 - R; % Emissionsgrad
T_result = zeros(n_steps+1, numel(E));
T_linear = zeros(n_steps+1, numel(E));
Q = zeros(n_steps+1, numel(E));

T_result(1,:) = T0;
T_linear(1,:) = T0;

Q(1,:) = E .* A .* sigma .* ((TOfen + K)^4 - (T0 + K)^4);

for k = 1:numel(E)
    for j = 1:n_steps
        Cp_var = Waermekapa(Cp_data, T_result(j,k)); % temperaturabhängig
        Cp_const = 650; % J/kg·K

        T_result(j+1,k) = T_result(j,k) + dt * Q(j,k) / (Cp_var * masseSt);
    end
end

```

```

% Aktualisiere Wärmestrom für T_linear
Q_linear = E(k) * A * sigma * ((TOfen + K)^4 - (T_linear(j,k) + K)^4);
T_linear(j+1,k) = T_linear(j,k) + dt * Q_linear / (Cp_const * masseSt);

% Aktualisiere Wärmestrom für T_result
Q(j+1,k) = E(k) * A * sigma * ((TOfen + K)^4 - (T_result(j+1,k) + K)^4);
end
end
end

```

**Skript 3:** Hilfsfunktion „Waermekapa“ zur Interpolation der spezifischen Wärmekapazität.

```

%-----
% Funktion: Waermekapa
% Interpoliert die spezifische Wärmekapazität (Cp) aus tabellierten,
% gemessenen Cp-Daten für eine gegebene Temperatur T.
%-----

function Cp = Waermekapa(Cp_data, T)
% Cp_data: [Temperatur (°C), Cp (J/g·K)]
% T: Temperatur in °C
% Rückgabe: Cp in J/kg·K

if T < min(Cp_data(:,1)) || T > max(Cp_data(:,1))
    error('Temperatur T = %.1f liegt außerhalb des gültigen Bereichs.', T);
end

Cp_interp = interp1(Cp_data(:,1), Cp_data(:,2), T, 'linear');
Cp = Cp_interp * 1000; % Umrechnung J/g·K → J/kg·K
end

```