

Abstract

Stainless steels are often used for decorative purposes in household and architecture. Depending from demands and use, an attractive appearance can only be guaranteed if measures are adopted against scratches by daily use and tarnishing by thermal treatment. The intention of the research was the investigation of properties and potential of decorative glass-like sol-gel coatings as a transparent alternative to emails with corresponding properties.

In the present work an earlier developed glass-like sol-gel coating system from the Institut für Neue Materialien (INM) was characterized concerning the demands of the project accompanying industrial partners. It was investigated to what extent the demands could be fulfilled by continuous or line coating and to what extent the system can be shaped, welded or mechanically fitted. Parallel to the investigations at the industrial partners, attempts to optimize the existing system (incorporation of particles, variations of the components) and combination of several coating systems respectively (primer coating and metal oxides) were carried out at INM.

The experiments have shown that the properties of stainless steel surfaces can be clearly improved for several demands by the application of a glass-like coating. By the coating an at least temporary (500 h) tarnish protection at 500 °C can be achieved. The wear resistance of the stainless steel surface will be improved significantly. In this way one can find only occasional scratches after 500 cycles scratch test while the uncoated steel is strongly damaged already after 10 cycles. In addition it was detected for the high temperature area, that the investigated glass-like coatings offer a distinct advantage compared to the up to now usual sealing of surface if the optical appearance of stainless steel is critical. Admittedly, mechanical tests have indicated, that the glass-like coatings provide no sufficient flexibility for eventually necessary shaping operations. On the other side, the glass-like sol-gel coatings offer advantages depending from the requirements in the case of line coating. This is valid concerning scratch resistance, tarnish protection and transparency of the coating as well as easy to clean. Even coloring without larger adverse effects of the metallic optic is possible. However, for the technological implementation of this potential in household, office furniture, in the area of automotive and architecture as well as decorative purposes several optimizations are still necessary.

STUDIENGESELLSCHAFT STAHLANWENDUNG E.V.

Juli 2001

Forschungsbericht P 411

Grundeigenschaften und Potential von dekorativen glasartigen Sol-Gel-Beschichtungen auf Edelstahl für industrielle Anwendungen

Dr. rer. nat. Martin Amlung

Dr.-Ing. Klaus Endres

Dipl.-Chem. Christian Schelle

Dr. rer. nat. habil. Helmut Schmidt

Das Forschungsprojekt wurde vom Institut für Neue Materialien (INM), Saarbrücken, mit finanzieller Förderung und organisatorischer Begleitung durch die Studiengesellschaft Stahlanwendung e.V., Düsseldorf, durchgeführt.

1 EINLEITUNG	1
2 STAND DER TECHNIK	2
3 ZIELSETZUNG	4
4 EXPERIMENTELLES	5
4.1 SOLSYNTHESEN.....	5
4.1.1 Primersystem auf Wasserglasbasis	5
4.1.2 Alkoxidsole	5
4.1.3 Mehrkomponenten-Sol.....	6
4.1.4 Natriumsilikat-Sol (System A).....	6
4.1.5 Variationen von System A.....	7
4.1.6 Einbau von Partikeln.....	7
4.2 PROBENREINIGUNG.....	7
4.3 BESCHICHTUNGSTECHNIKEN	8
4.4 VERNETZUNGSPROZEß	8
4.5 MECHANISCHE CHARAKTERISIERUNG DES VERBUNDWERKSTOFFES	9
4.6 SCHWEIßVERSUCHE.....	10
4.7 UMFORMVERSUCHE	10
4.8 MECHANISCHES FÜGEN.....	11
4.9 KLEBEVERSUCHE.....	11
4.10 KORROSIONSTESTS	11
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	12
5.1 SOLSYNTHESEN.....	12
5.2 MIKROHÄRTEN	16
5.3 SCHWEIßEN UND UMFORMEN	18
5.4 MECHANISCHES FÜGEN	19
5.5 KLEBEVERSUCHE.....	22
5.6 KORROSIONSTESTS	23
5.7 PRAXISTEST AN KÜCHENSPILEN (BLANCO).....	26
6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	28
7 DANKSAGUNG	29
8 LITERATUR	29

VERWENDETE CHEMIKALIEN UND IHRE ABKÜRZUNGEN

Al-iPrOH	Aluminium-isopropylat (Aldrich)
Al-sec.BuOH	Aluminium-sekundärbutylat (Aldrich)
BuOH	Butanol (Fluka)
Ca	Calcium (Fluka)
EtOH	Ethanol (Brennerei Eckart)
HCl	Salzsäure (Aldrich)
IPA-ST	Kieselisol, 30 % Massenanteile SiO ₂ in Isopropanol (Nissan)
IPE	Isopropoxyethanol (Fluka)
iPrOH	Isopropanol (Fluka)
Kieselisol 300/30	Kieselisol, 30 % Massenanteile SiO ₂ in Wasser (Bayer)
KOH	Kaliumhydroxid (Fluka)
MeOH	Methanol (SDS)
MTEOS	Methyltriethoxysilan (Aldrich)
NaOH	Natriumhydroxid (Aldrich)
NaOMe	Natriummethanolat 30 % in Methanol (Fluka)
Natronwasserglas	Natriumwasserglas (Van Baerle)
PhTEOS	Phenyltriethoxysilan (Aldrich)
TEOS	Tetraethoxysilan (Hüls)
Ti-iPrOH	Zirkon-isopropylat (Fluka)
Triethylborat	Borsäuretriethylester (Aldrich)
Zr-iPrOH	Zirkon-isopropylat (Fluka)

1 EINLEITUNG

Edelstähle werden aufgrund ihrer guten Formbarkeit und ihrer einstellbaren Oberflächengüte in einem weiten Anwendungsbereich eingesetzt. Aufgrund des ansprechenden optischen Erscheinungsbildes einer polierten oder strukturierten Edelstahloberfläche (meistens 1.4301) wird dieser häufig für dekorative Zwecke im Haushalts- und Architekturbereich verwendet. Dabei hat die Praxis gezeigt, daß eine polierte Oberfläche intensiv zu reinigen ist, um eine ansprechende Optik zu gewährleisten, bzw. daß sie bei der Reinigung und im täglichen Gebrauch leicht verkratzt wird. Ein weiteres Problem ergibt sich bei thermisch beanspruchten Edelstahloberflächen (z. B. im Backofen), da bei erhöhten Temperaturen eine Verfärbung des Edelstahls auftritt. Langzeituntersuchungen haben gezeigt, daß unter normalen atmosphärischen Bedingungen im Außenbereich kein korrosiver Angriff an der Edelstahloberfläche erfolgt, solange eine Selbstreinigung (z. B. Regen) vorliegt. Fehlt jedoch diese Selbstreinigung, so wird Korrosion beobachtet [1]. Deshalb besteht Bedarf an transparenten Beschichtungen auf Edelstahl, die die Kratzfestigkeit erhöhen und die Reinigung erleichtern, das Anlaufen des Stahls bei Temperaturen im Bereich von 500 °C verhindern, die Möglichkeit bieten, die Stahloberfläche farblich transparent einzufärben und bei denen die charakteristische Oberflächenstruktur des Stahls visuell erhalten bleibt.

Das Standardverfahren zur Applikation von Schutzschichten auf Metallen ist die Emaillierung. Obwohl Email eine kratzfeste, leicht zu reinigende Beschichtung darstellt, ist es aufgrund der hohen Einbrandtemperaturen von Email und dem damit verbundenen Aufschmelzen der Glasfritte und Anlösen der Stahloberfläche nicht möglich, transparent gefärbte Emailsichten auf Stahl zu erzeugen [2]. Zudem können emaillierte Stähle praktisch nicht verformt werden. Eine Vielzahl von Beschichtungen kann über das PVD-Verfahren aufgebracht werden, wobei Atome oder Moleküle aus der Gasphase auf dem Substrat im Vakuum abgeschieden werden. Dabei können Metalle (Aluminium, Titan, Gold, usw.), Carbide, Nitride und Oxide aufgebracht werden. Obwohl mit diesen Schichten ein guter Schutz gegen Korrosion und Verschleiß erzielt werden kann [3], wird aufgrund der Eigenfarbe der Beschichtungen das charakteristische Erscheinungsbild der Stahloberfläche verändert. Bislang sind außer aCH- und DLC-Schichten [4], die über das relativ aufwendige PVD-Verfahren appliziert werden, keine transparenten Färbungen bekannt. Auch sind PVD-Beschichtungen bei großen Bauteilen praktisch nicht realisierbar, da entsprechend dimensionierte Vakuumkammern erforderlich sind. Farbige Beschichtungen auf Stahl können

durch Chromoxide (Polygrat-Verfahren) erzeugt werden. Die hierbei erzeugten Interferenzfarben sind nur in einer begrenzten Farbauswahl erhältlich und außerdem zum Teil sehr empfindlich gegen mechanische Belastung bzw. gegen Verschmutzung.

Als Alternative zu den herkömmlichen Beschichtungsverfahren bieten sich Beschichtungen über den Sol-Gel-Prozeß an. Sie eröffnen derzeit neben organischen Lacken die einzige Möglichkeit, transparente Beschichtungen auf Stahl ohne großen apparativen Aufwand zu erzeugen [5]. Zusätzlich zur einfachen Beschichtungstechnik (Tauchen, Sprühen) bietet der Sol-Gel-Prozeß ökonomische und ökologische Vorteile gegenüber den aufwendigeren, oben genannten Verfahren (Verwendung von Chromverbindungen, PVD-Technik). So konnten Metallteile besonders im Schmuckbereich durch eine transparente Beschichtung aus Wasserglas und Silicasol vor Verkratzen und Verschmutzung geschützt werden [6]. Jedoch war es aufgrund der hohen Temperaturen (ca. 500 °C), die für das Verdichten von glasartigen Sol-Gel-Beschichtungen notwendig sind, nicht möglich, transparente Beschichtungen auf Edelstahl durch Verdichten an Luft ohne Farbänderung des Stahles zu erzeugen. Bisher mußten diese Schichten in einer Inertgasatmosphäre (Argon, Stickstoff) verdichtet werden, da ansonsten der Stahl durch Anlaufen sein optisches Erscheinungsbild veränderte. Auch war es nicht möglich, gefärbte Schichten (außer gelb und rot) zu erzeugen.

2 STAND DER TECHNIK

Am INM wurden bereits unterschiedliche Solsysteme zur Beschichtung von Metallen wie Stahl, Aluminium, Kupfer oder Messing auf der Basis glasartiger Sol-Gel Schichten mit dem Ziel entwickelt, die Korrosions- und Abriebbeständigkeit der jeweiligen Metalle zu verbessern bzw. transparente dekorative Schichten zu erzeugen [7].

Die glasartigen Sol-Gel-Schichten bestehen aus einem anorganischen Netzwerk (z. B. SiO_2), bei dem sich die im Sol enthaltenen organischen Anteile während der Verdichtung (ca. 500 °C) bis auf Si-CH_3 -Gruppen zersetzen. Durch die Entwicklung eines Schichtsystems bestehend aus MTEOS, TEOS und nanopartikulärem Kieselol gelang nach thermischer Verdichtung in Inertgasatmosphäre die Herstellung von glasartigen, 3 - 5 μm dicken Schichten auf Metall, die sich durch eine sehr gute Haftung z. B. auf Edelstahl (Gitterschnitt- und Taber-Test Klasse 0) und durch eine gute Verformbarkeit auszeichnen [8]. Bei thermischer Verdichtung in Luft erhält man geringfügige Veränderungen im optischen Erscheinungsbild (Anlaufen). Dieser Nachteil konnte durch Entwicklung eines ba-

sisch katalysierten, alkalihaltigen SiO_2 -Sols überwunden werden. Durch den basischen pH-Wert des Sols wird die Edelstahloberfläche nicht angegriffen und die Alkalidotierung beschleunigt die Verdichtung der Schicht, so daß ein Anlaufen beim Verdichten in Luft vermieden werden kann. Diese Beschichtung, deren Dicke im Bereich von 3 - 5 μm liegt, bietet einen Anlaufschutz für Edelstahl 1.4301 für Temperaturen bis 500 °C (14 d) und nach 1000 Zyklen Taber Abrader (CS-10F-Rollen, 500 g Belastung) zeigten damit teilbeschichtete Edelstahlbleche (1.4301) auf der beschichteten Seite keinen, auf der unbeschichteten Seite dagegen starken Abrieb. Durch die glasartigen SiO_2 -Schichten konnte auf Aluminium und Messing ein Korrosionsschutz von 3000 h im Salzsprühnebel erzielt werden. Auf Edelstahl tritt mit diesem Schichtsystem bereits nach 1000 h Korrosion auf (keine passivierte Oberfläche). Für Baustahl St 37 bieten die glasartigen Schichten für 24 h einen Korrosionsschutz. Somit konnte ein Beschichtungssystem entwickelt werden, das es erlaubt, transparente farblose Schichten auf Stahl zu erzeugen [9].

Zur Herstellung von farbigen transparenten Beschichtungen auf Edelstahl wurde eine am INM entwickelte Basistechnologie zur Herstellung von absorbierenden glasartigen Schichten in den Farben Rot, Blau, Gelb, Braun, Erdbeerrot und Amber auf Glassubstraten auf Edelstahlsubstrate übertragen, die auf der Erzeugung von Edelmetallkolloiden (Ag, Au, Pd, Cu) in SiO_2 -, SiO_2 -PbO-, TiO_2 - oder ZrO_2 -Matrizes beruht. Dabei werden die Edelmetallkomponenten in Form komplexstabilisierter Ionen dem Sol zugegeben [10-12]. Nach dem Schichtauftrag vollzieht sich die Kolloidbildung simultan zur Verdichtung der Sol-Gel-Matrix über Nukleations- und Wachstumsprozesse, die über die Synthese- und Prozeßparameter in weiten Bereichen einstellbar sind. Die zur Kolloidbildung erforderlichen Reduktionsmittel werden dabei durch organische Sol- bzw. Gelkomponenten bereitgestellt, die sich bei der Verdichtung der Schicht zersetzen. Diese sind so gewählt, daß ein rückstandsfreies und defektfreies Ausbrennen aus der Schicht möglich ist.

Durch Beschichtung des mit dem Na-dotierten SiO_2 -System als Basisbeschichtung versehenen Edelstahls mit einer zweiten edelmetallkolloidhaltigen SiO_2 -PbO-Schicht, konnte ein Teil der für Glassubstrate entwickelten Absorbtionsfarben bereits auf Edelstahl erzeugt werden. Dabei führte eine Beschichtung mit einem Ag-haltigen SiO_2 -PbO-Sol zu einer Gelbfärbung und mit einem Au-haltigen SiO_2 -PbO-Sol konnten in Abhängigkeit von der Oberflächenstruktur und Vorbehandlung des Edelstahls Rot- bzw. Brauntöne erzeugt werden. Somit wurde gezeigt, daß es prinzipiell möglich ist, durch Sol-Gel-Beschichtungen transparente farbige Schichten auf glattem und strukturiertem Edelstahl 1.4301 zu erhalten [9].

3 ZIELSETZUNG

Das ursprüngliche Ziel des Forschungsvorhabens bestand laut Projektantrag darin, Material und Technologie für transparente farbige Beschichtungen auf glatten und strukturierten Edelstahloberflächen weiter zu entwickeln. Die Beschichtung soll einen Langzeitkorrosionsschutz bieten, dabei das Reinigen der Stahloberfläche erleichtern und das Verkratzen vermindern. Hierbei sollen besonders die Einflüsse der Substratoberfläche bzw. des Substratmaterials auf die Beschichtung untersucht werden und damit für spätere industrielle Anwendungen eine Ausgangsbasis geschaffen werden. Im Rahmen grundlegender Untersuchungen soll die Machbarkeit von Färbungen durch Interferenzschichten, erzeugt nach dem Sol-Gel-Verfahren, gezeigt werden.

Da aber bisher unzureichende Kenntnisse über die für die Industrie relevanten Verarbeitungsparameter (Formgebungsprozesse) von glasartigen (glasähnliche Zusammensetzung und Eigenschaften) Sol-Gel-Beschichtungen auf Edelstahl vorlagen, wurde in der ersten Projektbesprechung von der projektbegleitenden Arbeitsgruppe vorgeschlagen, im Rahmen dieser Studie den Stand des bereits vom INM entwickelten Schichtsystems A [13] bezüglich der Anforderungen der projektbegleitenden Industriepartner genauer zu charakterisieren. Insbesondere soll untersucht werden, ob Bauteile vor oder nach der Montage beschichtet werden können, d. h., ob das System umformbar, schweißbar oder mechanisch ffügbar ist. Hierfür soll das bereits existierende Natriumsilikat-System auf verschiedene Substrate aufgebracht werden und bei den Partnern der Arbeitsgruppe untersucht werden. Parallel zu den Tests bei den Industriepartnern sollten am INM Untersuchungen zur Optimierung des vorhandenen Systems (Partikeleinbau, Komponentenvariationen) bzw. zur Kombination mehrerer Schichtsysteme (Primerschicht + Metalloxide) durchgeführt werden.

4 EXPERIMENTELLES

4.1 Solsynthesen

Im Rahmen der Untersuchungen wurden außer den SiO₂-basierten glasartigen Schichten weitere Beschichtungsmaterialien synthetisiert, um z. B. die Abriebbeständigkeit bzw. die mechanischen Eigenschaften der Schichten zu verbessern. Außerdem wurden Primersysteme und Doppelbeschichtungen untersucht, deren Synthesen im folgenden beschrieben sind.

4.1.1 Primersystem auf Wasserglasbasis

Aus früheren Untersuchungen [18] ist bekannt, daß eine Wasserglasschicht Stahl vor Anlaufen schützen kann, jedoch einen unzureichenden mechanischen Schutz bietet. Deshalb sollten Doppelschichten aus Wasserglas und einer harten und chemisch stabilen Metalloxidschicht (s. 4.1.2) untersucht werden.

Natronwasserglas 37/40 wurde unter starkem Rühren mit Wasser in den Volumenverhältnissen 1:1, 1:2, 1:4, 1:6 und 1:8 vermischt. Die gereinigten Substrate (Reinigung s. 4.2) wurden damit mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s tauchbeschichtet, bei Raumtemperatur vorgetrocknet bis alle Flüssigkeit verdunstet war und anschließend 30 min bei 80 °C getrocknet, bevor die Metalloxidschicht appliziert wurde.

4.1.2 Alkoxidsole

Zur Herstellung von Doppelschichten, die zu einer verbesserten Chemikalienbeständigkeit aufgrund der Verwendung von säure- und basenstabilen Metalloxiden führen sollten, wurden die folgenden Systeme verwendet.

- **Aluminium-Alkoxid-Sol:**

10 g Al-sec.-butylat wurden bei RT unter Rühren in 60 g IPE gelöst. Anschließend gab man unter Rühren zur Lösung 2 g Acetylacetonat und 0,8 g Wasser und filtrierte das Sol über einen Spritzenfilter (Porengröße 0,45 µm).

- **Titan-Alkoxid-Sol:**

19 ml Ti-i-propylat wurden bei RT in 80 g i-Propanol unter Rühren gelöst. Man gab 25,4 g Eisessig hinzu. Anschließend wurde das Sol über einen Spritzenfilter (Porengröße 0,45 µm) filtriert.

- **Zirkon-Alkoxid-Sol:**

6 g Zr-i-propylat wurden bei RT in 60 g IPE und 0,45 g HCl_{konz} gelöst. Anschließend wurde das Sol über einen Spritzenfilter (Porengröße 0,45 µm) filtriert.

- **SiO₂-Sol:**

52 ml TEOS wurden mit 40 ml EtOH verdünnt. Hierzu gab man unter Rühren ein Gemisch aus 40 ml EtOH, 1,2 ml HCl (4 molar) und 41,5 ml H₂O. Nach Zugabe wurde 1 h bei RT gerührt.

4.1.3 Mehrkomponenten-Sol

Mittels eines Mehrkomponenten-Sols wurde versucht, eine glasartige Beschichtung, die den chemisch beständigen Duran- bzw. Pyrex-Gläsern entspricht, über die Sol-Gel-Route herzustellen. Die Synthese des Mehrkomponentensols erfolgte wie in der Literatur beschrieben [14]. Es wurde hierbei eine glasartige Beschichtung mit 50,8 Mol% SiO₂, 32,2 Mol% B₂O₃, 8,4 Mol% Na₂O, 7,8 Mol% Al₂O₃, 0,8 Mol% CaO (Anteile beziehen sich auf SiO₂) erhalten.

Da im Laufe der weiteren Untersuchungen Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit dieser Systems auftraten, wurden Reihenuntersuchungen zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit durchgeführt. Diese Untersuchungen umfaßten zum einen den Austausch von Precursoren zur Variation der Hydrolyseeigenschaften (Al-sec.-butylat gegen Al-isopropylat, Na-methanolat gegen NaOH, Wassermengen bei der Hydrolyse, usw.), zum anderen wurden die Syntheseparameter (Zugabegeschwindigkeit, Reihenfolge der Zugabe, Temperatur und Rührzeiten, Ausschluß von Luftfeuchtigkeit) variiert.

4.1.4 Natriumsilikat-Sol (System A)

25 ml (124,8 mmol) Methyltriethoxysilan wurden mit 7 ml (31,4 mmol) Tetraethoxysilan und 0,8 g (20 mmol) Natriumhydroxid über Nacht (mind. 12 h) bei Raumtemperatur gerührt, bis sich alles Natriumhydroxid gelöst hatte und eine klare gelbe Lösung vorlag. Anschließend

wurden 3,2 ml (177,8 mmol) Wasser bei Raumtemperatur langsam in 20 min zugetropft, wobei sich die Lösung erwärmte. Nach Beendigung der Wasserzugabe wurde die klare gelbe Lösung bei Raumtemperatur gerührt bis sie wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war und anschließend über einen 0,8 µm Spritzenfilter filtriert [15].

4.1.5 Variationen von System A

Um die Chemikalienbeständigkeit des Beschichtungsmaterials zu verbessern, wurde sowohl der Organikanteil als auch der Na-Gehalt von System A wie im folgenden beschrieben variiert.

Änderung des Verhältnisses MTEOS:TEOS und Variation des Na-Gehaltes:

Das Verhältnis MTEOS:TEOS wurde im Bereich von 2:1 bis 4:1 variiert, der Na₂O-Gehalt im Bereich von 2 Gew.% bis 4 Gew.%. Na₂O wurde zu 50 Mol% durch K₂O ersetzt. Der Feststoffgehalt betrug jeweils 30 %. Zusätzlich wurde zur Senkung des Feststoffgehalts im Beschichtungssol das NaOH durch Natriummethanolat ersetzt (System B). Die Solsynthesen erfolgten analog zu 4.1.4.

4.1.6 Einbau von Partikeln

Zur Verbesserung der Abriebbeständigkeit der Schichten und zur Erhöhung der Schichtdicken wurden Versuche durchgeführt, unterschiedliche Pigmente und Partikel einzubauen. Dazu wurden Mica M (Glimmer, Fa. Merck, 0,8 - 2 Massen%) und Mullit in das Beschichtungssol eingebracht und unter Verwendung eines Desintegrators im Sol dispergiert.

Zum Einbringen wasserbasierter partikulärer Sole (SiO₂ von Bayer, ZrO₂ und CeO von Nya-col und ZrO₂ von Nissan) in das Beschichtungssol wurde das für die Hydrolyse benötigte Wasser (s. 4.1.4) durch die entsprechende Menge des wasserbasierten Sols ersetzt. Die partikulären Sole mit organischen Lösungsmitteln (Bayer, Nissan) wurden ins Beschichtungssol System A langsam unter Rühren zugegeben (2 - 30 Massen%).

4.2 Probenreinigung

Die Substrate wurden mit P3-Almeco der Fa. Henkel, welches üblicherweise zur Reinigung und Entfettung von Aluminium verwendet wird, gereinigt.

Es wurde eine 5gew.%ige Lösung des Reinigers in Wasser hergestellt. Die Proben wurden im Ultraschallbad 15 min in die 60 °C warme Lösung eingetaucht, anschließend unter Rei-

ben mit warmem Wasser abgespült, mit deionisiertem Wasser nachgespült und 30 min bei 80 °C getrocknet.

4.3 Beschichtungstechniken

• Tauchbeschichtungen:

Zum Tauchbeschichten wurden die Substrate in das Beschichtungssol getaucht und mittels Ziehapparatur mit konstanter Geschwindigkeit herausgezogen. Bei gegebener dynamischer Viskosität η des Sols wird dabei durch die Ziehgeschwindigkeit U die Naßfilmdicke h bestimmt. Hierfür gilt für langsame Ziehgeschwindigkeiten (im Bereich weniger mm/s) die Gleichung 1 nach Landau und Levich [16]:

$$h = 0,94 \cdot \left(\frac{\eta \cdot U}{\gamma} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\eta \cdot U}{\rho \cdot g} \right)^{1/6} \quad \text{Gleichung 1}$$

ρ steht für die Dichte, γ für die Oberflächenspannung des Beschichtungssols und g für die Fallbeschleunigung.

Nach Trocknen bei 80 °C an Luft (60 min) wurden die Beschichtungen anschließend im Ofen thermisch vernetzt und ausgehärtet.

• Sprühbeschichtungen:

Durch eine Sprühpistole wird mit Hilfe von Druckluft das jeweilige Beschichtungssol auf das Substrat gesprüht. Dazu wurde das Sol mit verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, Butylglykol, Isopropanol) in den Volumenverhältnissen 1:1, 2:1, und 1:2 verdünnt. Nach Trocknen bei 80 °C an Luft (60 min) wurden die Beschichtungen anschließend im Ofen thermisch vernetzt.

4.4 Vernetzungsprozeß

Soweit nicht explizit angegeben, wurde folgendes Verdichtungsprofil verwendet:

Nach Trocknung für 1 h bei 80 °C wurde der Ofen (Muffelofen der Fa. Nabertherm) in 7 h auf 500 °C aufgeheizt. Nach Beibehalten dieser Temperatur für 1 h wurde der Ofen abgeschaltet und auf 80 °C abkühlen gelassen, bevor die Probe entnommen wurde.

4.5 Mechanische Charakterisierung des Verbundwerkstoffes

Gitterschnitt-Tape-Test:

Die Schichthaftung wurde mit einem Gitterschnittgerät (Fa. Erichsen) und anschließendem Tape-Test (DIN 53151) untersucht.

Scheuertest:

Der Scheuertest wurde an einem A.A.T.C.C. Crockmeter (Mod. CM5, Atlas Electric Devices) mit einem Scotch-Brite-Reinigungsschwamm unter einem Druck von $0,6 \text{ N/cm}^2$ durchgeführt. Schmierung erfolgte durch 3 g Sidol bei einer Schwammauflagefläche von 16 cm^2 . Es wurden 100, 200 und 500 Hübe gefahren und die Schädigungen wurden visuell beurteilt.

Mikrohärte:

Die mechanischen Eigenschaften beschichteter Substrate wurden mit einem dynamischen Ultramikrohärtemeßgerät der Firma Fischer bestimmt. Aus der Be- und Entlastungskurve wurden durch das Gerät plastische Härte, E-Modul und plastisch/elastische Anteile an der Verformung bestimmt. Der Last-Eindring-Verlauf und die sich entwickelnden Eindruckgeometrien während der Messung sind im Bild 1 schematisch dargestellt.

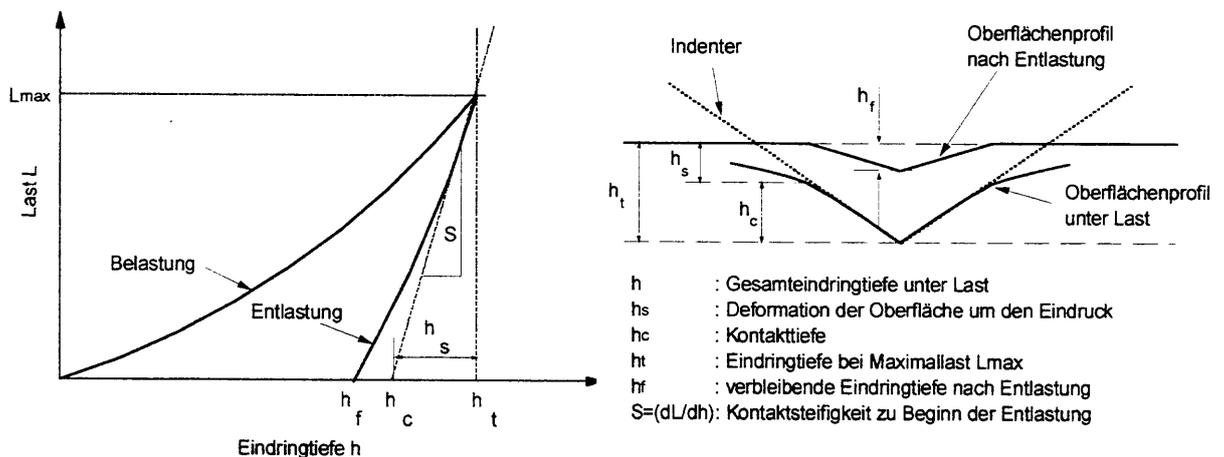


Bild 1: Schematische Darstellung des Last-Eindringtiefen-Verlaufs und der sich entwickelnden Eindruckgeometrien während eines Mikrohärteexperimentes [17].

Nachdem der Indenter die Probenoberfläche detektiert hat, wird die Last innerhalb von 60 Schritten bis zur Maximallast (25 mN im Experiment) erhöht. Nach einer Haltezeit von 10 s wird entlastet. Bei Entlastung des Indenters nimmt die Eindringtiefe aufgrund der elastischen Rückfederung des Eindruckes und seiner Umgebung bis auf die verbleibende Ein-

drucktiefe ab. Die von der Be- und Entlastungskurve eingeschlossene Fläche steht in Zusammenhang zu den plastischen Materialeigenschaften und kann als die zur plastischen Verformung aufgebrauchte Energie angesehen werden. Der Plastizitätskoeffizient quantifiziert den plastischen Verformungsanteil und ist definiert als:

$$P = \frac{A_{\text{plast.}}}{A_{\text{gesamt}}} \quad \text{mit} \quad A_{\text{plast.}} = A_{\text{gesamt}} - A_{\text{elast.}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Mit Hilfe der Maximallast L_{max} , der Gesamteindringtiefe h_t und der Kontaktsteifigkeit zu Beginn der Entlastung S_{max} lassen sich entsprechend des Modells von Oliver et al. [18] die Härte und der Elastizitätsmodul E bestimmen. Es gilt folgender Zusammenhang mit K : Kontaktfläche zwischen Indenter und Probe bei Maximallast, E : Elastizitätsmodul der Probe, ν : Poisson-Zahl der Probe, E_0 : Elastizitätsmodul des Indenters, ν_0 : Poisson-Zahl des Indenters:

$$H = \frac{L_{\text{max.}}}{K} \quad \text{und} \quad E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{K}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_0}{E_0} \quad \text{Gleichung 3}$$

Durch den sehr hohen E-Modul des Indenters (Diamant) gegen über der Probe kann man den E_0 -Term vernachlässigen. Da man bei Beschichtungen die Poisson-Zahl nicht kennt, hat es sich eingebürgert, den reduzierten E-Modul zu vergleichen. Aus jeweils 10 Einzelmessungen wurde ein Mittelwert und die Standardabweichung durch die Auswertesoftware bestimmt.

4.6 Schweißversuche

Mit System A beschichtete Bleche wurden von der Fa. Blanco mit Schutzgas und Plasma verschweißt (Punktschweißen, Plasmaschweißen), anschließend wurde die Qualität der Schweißverbindung visuell beurteilt.

4.7 Umformversuche

Umformversuch wurden an beidseitig beschichteten Blechen ca. 15 x 15 cm² durch hydrostatische Umformung bei der Fa. KTN durchgeführt. Hierfür wurden die beiden Beschich-

tungssysteme A und B verwendet. Abkantversuche mit verschiedenen Radien wurden von der Fa. Blanco an mit System A beschichteten Blechen durchgeführt.

4.8 Mechanisches Fügen

Die Untersuchungen zum mechanischen Fügen wurden am Laboratorium für Werkstoff- und Füge-technik der Universität Paderborn (Prof. Hahn) durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde ein nichtschneidendes Clinchverfahren der Fa. Eckold und ein Stanznietverfahren mit Halbhohniet der Fa. Böllhof eingesetzt. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde der Füge- teilwerkstoff sowohl unbeschichtet, als auch beidseitig beschichtet (System A) eingesetzt. Die einzelnen Füge- teile hatten eine Dicke von 1 mm.

4.9 Klebeversuche

Die Klebeversuche wurden am INM nach DIN 53 281 (Teil 1 - 3) mit unbeschichteten und System-A-beschichteten Stahlblechen (1.4301) durchgeführt. Es handelte sich um einschnittig überlappte Proben der Dimension 25 mm x 200 mm x 1,5 mm, die mittels eines 2-Komponenten-Epoxidklebers (31-42, Fa. LOXEAL s.r.l.) verbunden wurden (Anpreßdruck: 3 N, Dauer: 12 h).

Die anschließende Bestimmung der Klebfestigkeit der einschnittig überlappten Klebungen erfolgte nach DIN 53 283 (Zugscherversuch), die Auswertung erfolgte mittels Weibull-Statistik.

4.10 Korrosionstests

Beschichtete Bleche (System A und B) wurden bei KTN im ESS-Test auf ihre Korrosionsbeständigkeit untersucht.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Solsynthesen

Basierend auf vorhergehenden Untersuchungen existieren derzeit am INM zwei unterschiedliche Synthesewege für die Herstellung von glasartigen Schichten auf Edelstahl, die in ihrer Eignung für die industrielle Anwendung überprüft wurden. Bild 2 zeigt einen schematischen Überblick über die allgemeinen Synthesewege.

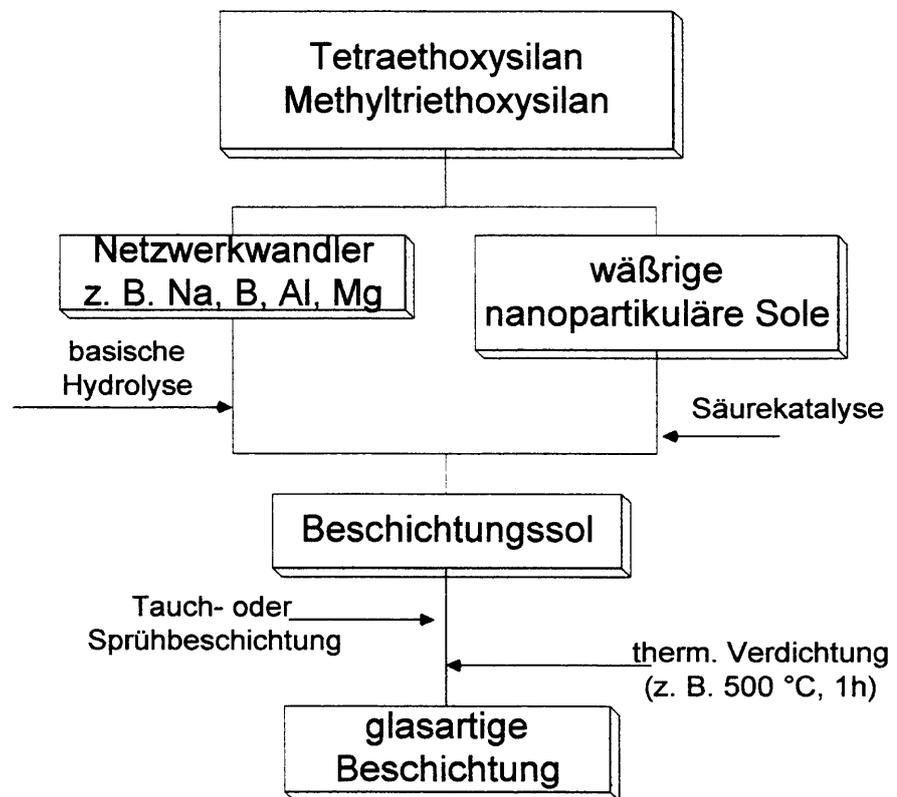


Bild 2: Schematische Übersicht über die unterschiedlichen Synthesewege zur Herstellung von glasartigen Beschichtungen.

Wie man in Bild 2 erkennen kann, unterscheiden sich die beiden Synthesewege im pH-Wert (basisch bzw. sauer) und in der Art der Netzwerkverdichtung. Während im basischen System die Verdichtung des SiO_2 -Netzwerks durch den Einbau von Netzwerkwandlern (Stoffe, die die Ausbildung der dreidimensionalen Verknüpfung im Netzwerk blockieren, z. B. Bor und Natrium) beschleunigt wird, wird in dem sauer katalysierten System ein dichte-

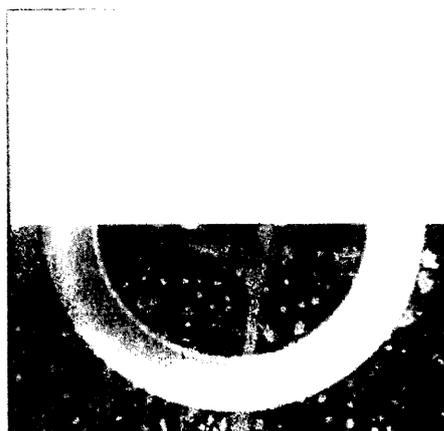


Bild 4: System-A-beschichtetes Blech (obere Hälfte) nach 200 Zyklen Taber-Test (CS-10-Rollen), untere Hälfte unbeschichtet

Nach 200 Zyklen Taber-Test mit CS-10-Rollen (0,5 kg Belastung pro Rolle) sind auf dem beschichteten Teil des Bleches keine Abriebspuren zu erkennen, während der unbeschichtete Teil deutlichen Abrieb zeigt. Ebenso waren nach 200 Zyklen Scheuertest keine Kratzer auf der Beschichtung sichtbar und erst nach 500 Zyklen traten vereinzelte Kratzer auf.

Allerdings zeigte sich im Rahmen der Untersuchungen, daß die Schichten sowohl im Korrosionstest (ESS-Test, s 5.6), als auch bei Biegeversuchen (Clinchen, Stanzen, Umformen, s. 5.3 und 5.4) versagten. Deshalb wurde versucht, alternative Beschichtungsmaterialien zu entwickeln, die erhöhte Flexibilität und verbesserten Korrosionsschutz bei gleicher oder höherer Abriebfestigkeit bieten.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß durch eine Wasserglasschicht (s. Solsynthesen 4.1.1) Stahl vor Anlaufen bei höheren Temperaturen geschützt werden kann [19]. Diese Schichten bieten einen guten Anlaufschutz bis 600 °C, besitzen aber keine ausreichende mechanische Härte und aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit auch keine chemische Beständigkeit. Die Kombination eines Wasserglas-Primers mit einer nachfolgenden Alkoxidbeschichtung (s. 4.1.2) aus TiO_2 , ZrO_2 oder Al_2O_3 sollte eine harte, chemisch inerte Beschichtung ergeben, bei der durch den Primer die Stahloberfläche passiviert und das Anlaufen des Stahls während des Verdichtungsprozesses und bei der anschließenden Temperaturdauerbelastung verhindert wird.

Die Benetzung der Stahloberfläche bei den Beschichtungen mit den Wasser-Wasserglas-Mischungen ist vom Wasserglasanteil und von der Oberflächenstruktur des Substrats ab-

hängig. Während auf den geschliffenen Oberflächen auch bei niedrigen Wasserglaskonzentrationen (Verdünnung bis zu 1:8, s. S. 5) eine gleichmäßige Benetzung erzielt wurde, konnte auf den glatten Oberflächen erst bei einer 1:1 Mischung ausreichende Benetzung erhalten werden. Bei sämtlichen Mischungen (vgl. 4.1.1, S. 5) war die Schichtdicke nicht homogen (Keilbildung beim Tauchbeschichten) und das optische Erscheinungsbild war unbefriedigend (Schlieren, Benetzungsfehler, ungleichmäßige Interferenzfarben aufgrund sehr geringer, schwankender Schichtdicken). Nach Applikation der Alkoxidschichten auf den Wasserglasprimer wurde ein guter Anlaufschutz erhalten, jedoch gelang es nicht, eine homogene und defektfreie Schicht zu erzeugen. An den Benetzungsfehlstellen der Wasserglasschicht waren Anlauffarben des Stahl sichtbar. Auch die mechanische Beständigkeit war aufgrund der geringen Schichtdicke (profilometrisch zu maximal 100 nm bestimmt) nicht gegeben, bereits nach 200 Zyklen Scheuertest waren starke Schädigungen sichtbar. Daher wurde mit diesen Systemen nicht weiter gearbeitet.

Als Alternative wurden Mehrkomponentensysteme (s. Solsynthesen 4.1.3) getestet, die in ihrer Zusammensetzung dem chemisch sehr resistenten Duran-Glas ähnlich sind und bereits aus früheren Untersuchungen [14] am INM existieren. Es wurde versucht, ein derartiges System für die Stahlbeschichtung zu modifizieren. Mit dem Mehrkomponentensol (Bestandteile B, Al, Si, Na, Ca) wurde eine Beschichtung erhalten, die einen guten Anlaufschutz bot, sehr abriebfest war (nach 200 Zyklen Scheuertest keine Kratzer) und eine profilometrisch bestimmte Schichtdicke von ca. 300 nm hatte. Aufgrund der Vielzahl der unterschiedlichen Komponenten erwies sich dieses System jedoch als schwer reproduzierbar. Besonders der Einbau von Bor in das Beschichtungssol bereitet in methanolhaltigen Systemen große Probleme, da der Borsäuremethylester eine extrem leichtflüchtige Verbindung [20] ist, was schließlich zu nicht kontrollierbaren Borverlusten und einer ständig wechselnden Zusammensetzung des Sols führt. Zudem war eine gezielte Steuerung von Hydrolyse und Kondensation aufgrund der vielen Komponenten nicht möglich. Auch der in Reihenuntersuchungen durchgeführte Austausch von Precursoren (Butylate gegen Propylate) und Variationen der Syntheseparameter (Zugabegeschwindigkeit, Reihenfolge, Temperatur, Rührzeiten, Ausschluß von Luftfeuchtigkeit) führten nicht zu einer reproduzierbaren Solsynthese. Hier müßten sehr umfangreiche Studien durchgeführt werden, um das vielversprechende Potential des Mehrkomponentensystem zur Serienreife zu entwickeln. Diese Studien hätten den Rahmen der vorliegenden Untersuchungen jedoch überschritten.

Da die oben beschriebenen Schichtsysteme (Doppelschichten aus Natronwasserglas und Alkoxidsolen, Mehrkomponentensole) keine verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Anlaufschutz, Abriebfestigkeit und Reproduzierbarkeit lieferten, wurde für die weiteren Untersuchungen auf das eingangs beschriebene, gut reproduzierbare Alkalisilikatsystem (System A) zurückgegriffen. Die weiteren Arbeiten beschäftigten sich nun mit der Optimierung von System A.

Es wurde versucht, durch Einbau von Partikeln (s. Solsynthesen 4.1.6, Partikelgröße im Nanometerbereich) die Härte und Abriebfestigkeit von Beschichtungen zu verbessern [21] und gleichzeitig die Transparenz der Beschichtung beizubehalten. Dazu wurden nanopartikuläre Sole (Kieselsole von Bayer und Nissan, ZrO_2 , TiO_2) in das System A eingebaut. Wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist [22], müssen diese partikulären Sole oberflächenmodifiziert [23] werden, um ein stabiles System zu erhalten. Die modifizierten Sole führten jedoch zu keiner Verbesserung der Schichteigenschaften (Abrieb, Härte), sondern nur zu einem geringeren Anlaufschutz (Gelbfärbung), verursacht durch eine verzögerte Verdichtung.

Der Einbau keramischer Partikel (Mullit, Mica) sollte ebenfalls zur Erhöhung der Abriebfestigkeit im Alkalisilikat-Schichtsystem führen. Nach Applikation und Verdichtung entstanden trübe, nicht transparente Beschichtungen, die ein leicht verschlechtertes Abriebverhalten im Vergleich zur Beschichtung ohne Partikel zeigten. Ursache hierfür dürfte die rauhere Oberfläche sein, da die Primärteilchengröße der Partikel im Bereich bis 500 nm liegt. Durch den Einbau der ausgewählten Partikel in das System A konnte daher keine Verbesserung der Abriebfestigkeit erzielt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß trotz der umfangreichen Untersuchungen (z. B. Primer- plus Alkoxidschichten, Mehrkomponenten-Variationen, Oberflächenmodifikationen, unterschiedlich stabilisierte Sole, Partikeleinbau) zur Verbesserung der Eigenschaften von System A keine Weiterentwicklung möglich war, ein Optimum der Eigenschaften von System A scheint daher bereits erreicht zu sein.

5.2 Mikrohärten

Da neben dem Anlaufschutz auch die Härte einer Beschichtung von entscheidender Bedeutung ist, sollte die Mikrohärte von System-A-beschichtetem Edelstahl mit unbeschichtetem Edelstahl und Glas-Objektträgern verglichen werden. In weiteren Untersuchungen

sollte zudem überprüft werden, welchen Einfluß eine von der projektbegleitenden Arbeitsgruppe (insbesondere Fa. BLANCO) geforderte Schnellverdichtung auf die Härte ausübt. In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluß des Austausches der Natriumionen gegen Kaliumionen auf die Härte untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 5 zusammengefaßt.

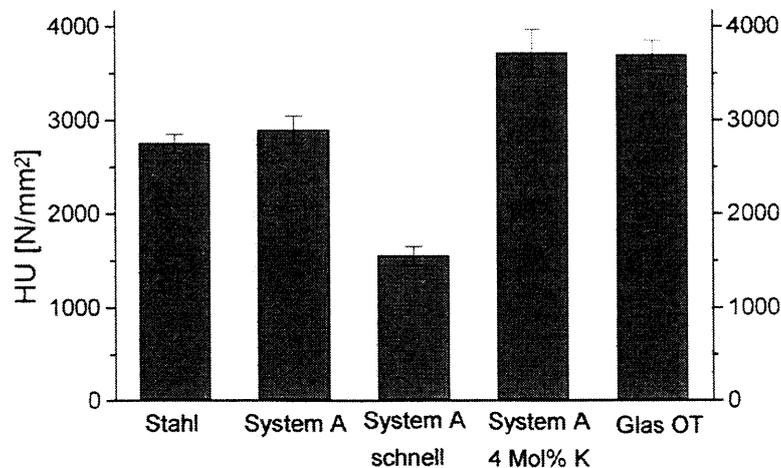


Bild 5: Mikrohärtens [N/mm²] von Stahl, System A, modifizierten Systemen A und Glas

Wie zu erkennen ist, steigt die Härte von System A auf Stahl im Vergleich zum unbeschichteten Stahl leicht an (2900 N/mm² statt 2750 N/mm²). Wird System A schnell verdichtet (30 min statt 7 h), so sinkt die Härte auf 1550 N/mm². Für diesen starken Rückgang der Härte gibt es zwei Erklärungen: zum einen steigt die Porosität der Schicht an, da der Anteil der Restorganik nach Schnellverdichten größer ist, zum anderen sinkt die Vernetzung des Si-O-Si-Netzwerks, da weniger Zeit zur Verfügung steht, um ein regelmäßiges Netzwerk auszubilden. Es konnte bereits in früheren Experimenten mittels DTA-Untersuchungen nachgewiesen werden, daß die Abspaltung der Methylgruppen mit zunehmenden Aufheizraten (1 bis 10 K/min) von 480 °C auf 500 °C verschoben wird.

Durch Einbau von Kalium in System A (s. Solsynthesen 4.1.5) kann die Härte erhöht werden. Sie erreicht mit 4 Mol% Kalium ein Maximum von 3720 N/mm² und liegt damit höher als normales Objektträger-Glas mit 3700 N/mm².

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Mikrohärtens von 1.4301-Stahl mit System A erhöht werden kann, Schnelleinbrand (30 min) führt jedoch zu einer niedrigeren Härte.

5.3 Schweißen und Umformen

Zur Untersuchung der Schweiß- bzw. Umformbarkeit der glasartigen Schichten wurden in Zusammenarbeit mit Mitgliedern der projektbegleitenden Arbeitsgruppe Schweiß- und Umformversuche durchgeführt.

Die Schweißversuche mit Schutzgas und Plasma bei Fa. Blanco ergaben, daß durch Beschichtung mit System A das Schweißverhalten des Stahls verschlechtert wird (s. Bild 6).

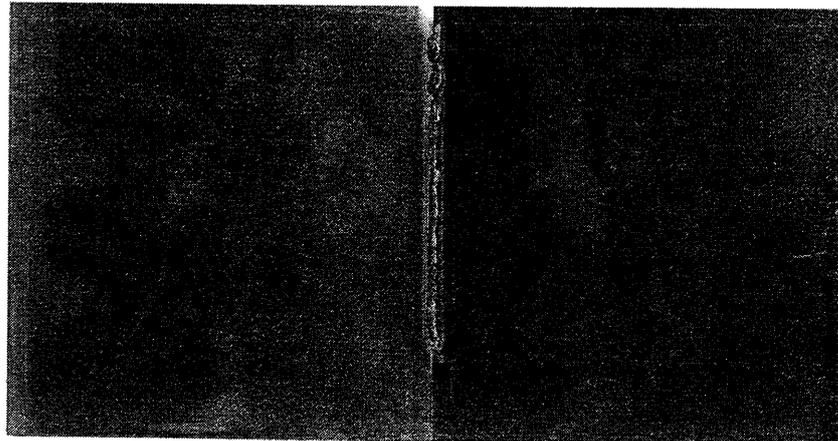


Bild 6: System-A-beschichtetes Edelstahlblech nach Plasmaschweißen

Wie deutlich zu sehen ist, entstanden poröse Nähte, begleitet von einem starken Anlaufen des Stahls.

Tiefziehversuche wurden bei KTN mit System-A-beschichteten Blechen durchgeführt. Bild 7 zeigt das optische Erscheinungsbild eines beschichteten Bleches nach Tiefziehen.

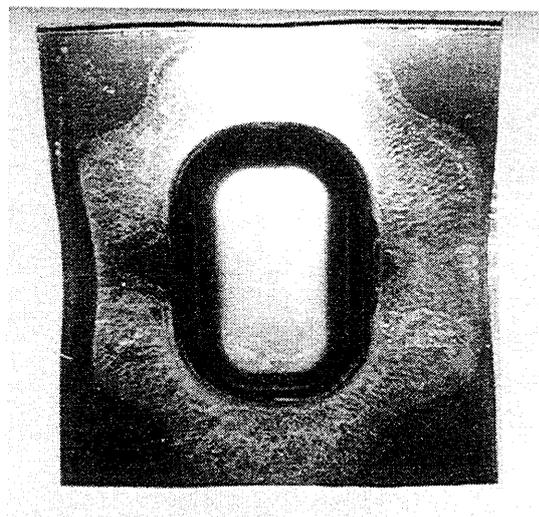


Bild 7: System-A-beschichtetes Edelstahlblech nach Tiefziehen

Man erkennt, daß die Schichten nicht tiefziehfähig sind. Bereits nach geringen Umformungen waren die Schichten abgeplatzt. Auch Abkantversuche ergaben, daß die Schichten bereits bei 90 ° abgeplatzt waren.

Beim derzeitigen Stand der Entwicklungen erscheint ein Aufbringen der Beschichtung vor Verarbeitung als nicht sinnvoll, d. h. nur ein Aufbringen der glasartigen Schichten auf fertige Bauteile ist ratsam.

5.4 Mechanisches Fügen

Als weiteres Verfahren, das für eine Beurteilung der Schicht hinsichtlich der Verarbeitbarkeit untersucht werden sollte, wurde auf Empfehlung der Studiengesellschaft Stahlanwendung das mechanische Fügen untersucht. Dazu wurden beschichtete Bleche dem Laboratorium der Werkstoff- und Fügetechnik der Universität Paderborn zur Verfügung gestellt.

Um den Umfang der Untersuchungen einzuschränken, wurde ein nichtschneidendes Clinchverfahren der Fa. Eckold und ein Stanznietverfahren mit Halbhohniet der Fa. Böllhoff eingesetzt. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde der Fügeblechwerkstoff sowohl unbeschichtet als auch beschichtet eingesetzt. Die einzelnen Fügebleche haben die Dicke von 1 mm, die Werkstoffqualität lautet X5CrNi18 10 (1.4301).

Die Einstellung der Fügeeinrichtungen wurde zunächst anhand des unbeschichteten Referenzwerkstoffs vorgenommen und die optimale Verbindungsausprägung im Querschliff bewertet. Im nächsten Schritt wurde der beschichtete Werkstoff mit den gleichen Einstellungen gefügt und die Verbindungsausprägung im Querschliff beurteilt. Die Beurteilung der Auswirkung der Beschichtung auf den Fügevorgang wurde anhand der Beschreibung der Verbindungsausprägung im Querschliff und der Interpretation der dazugehörigen Kraft-Weg-Verläufe vorgenommen. Der Einfluß der Fügeverfahren auf die Beschichtung wurde durch Fotografieren der Zonen hoher Umformung am jeweiligen Fügeelement dokumentiert.

Clinchen:

Im Vergleich zum unbeschichteten Material erhöhte sich die Fügekraft um nahezu 10 kN (69 kN statt 60 kN). Selbst mit der Einstellung der maximal noch zulässigen Restbodendicke von 0,8 mm läßt sich die Fügekraft (66 kN) nicht unter den Wert der optimalen Einstellung des unbeschichteten Edelstahlbleches reduzieren.

Verbindungen mit der Restbodenstärke von 0,8 mm sind in Bild 8 dargestellt.

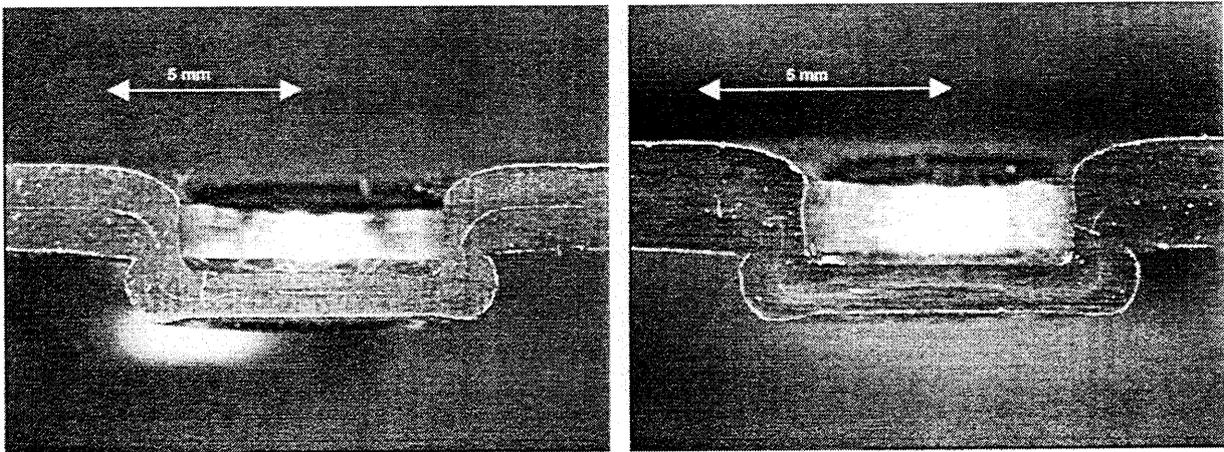


Bild 8: Querschliffe durch die mittels Clinchen erzeugten Verbindungen, unbeschichtete (links) und beschichtete (rechts) Fügeteile, Restbodendicke 0,8 mm

Erkennbar ist, daß der Hinterschnitt bei der Verbindung aus unbeschichteten Fügeteilen kaum vorhanden ist. Der Hinterschnitt bei der Verbindung aus beschichtetem Material ist als minimal zu bewerten. In Bild 9 sind Ober- (Stempelseite) und Unterseite (Matrizenseite) eines Clinchelements dargestellt.

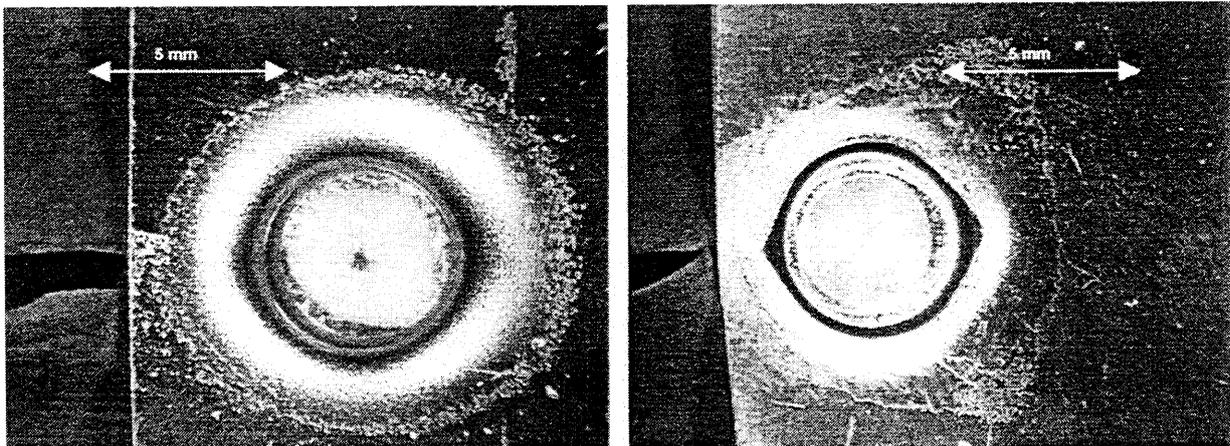


Bild 9: optisches Erscheinungsbild der Clinchelemente mit beschichteten Fügeteilen und einer Restbodendicke von 0,8 mm, stempelseitige (links) und matrizenseitige (rechts) Sicht auf das Fügeelement

Die genaue Betrachtung der stempelseitigen sowie der matrizenseitigen Beschichtungsoberfläche zeigt, daß die Beschichtung die Umformgrade und Kräfte während des Clinchvorgangs nicht unbeschadet erträgt. Auf beiden Seiten ist die Schicht in Kreisform abgeplatzt bzw. stark rissig.

Stanznieten:

Für das Verfahren des Stanznietens mit Halbhohlriet ergaben sich zwei Lösungsvarianten, die untersucht worden sind. Zum einen wurden Standardmatrizen, wie sie handelsüblich sind, mit einem mittig angeordneten Dorn eingesetzt, zum anderen wurden Untersuchungen mit einer für beschichtete Fügeteile modifizierten, härteren Matrize durchgeführt. Diese ist im Matrizengrund flach ausgeführt. Aus diesem Grund reduzieren sich im Matrizengrund die Umformgrade für den Fügeteilwerkstoff.

Die Verarbeitung der beschichteten Werkstoffe zeigte einen wesentlichen Unterschied zu den unbeschichteten. Durch die im Vergleich zum 1.4301-Stahl harte Sol-Gel-Beschichtung der Fügeteile war es nicht möglich, die für unbeschichtete Fügeteile dieser Qualität standardmäßige Niethärte zu verwenden. Die Schneidkante der Niete wird beim Eindringen in das stempelseitige Fügeteil abgeflacht. Der Niet staucht zusammen und schneidet nicht mehr. Für die weiteren Untersuchungen wurde ein härterer Niet gewählt.

Im Unterschied zum Clinchen sind die Kraft-Weg-Kurven beim Nieten unabhängig von der Beschichtung. Es werden jeweils rund 63 kN benötigt. In Bild 10 sind die mit Härte 6 stanzgenieteten Verbindungen zu sehen.

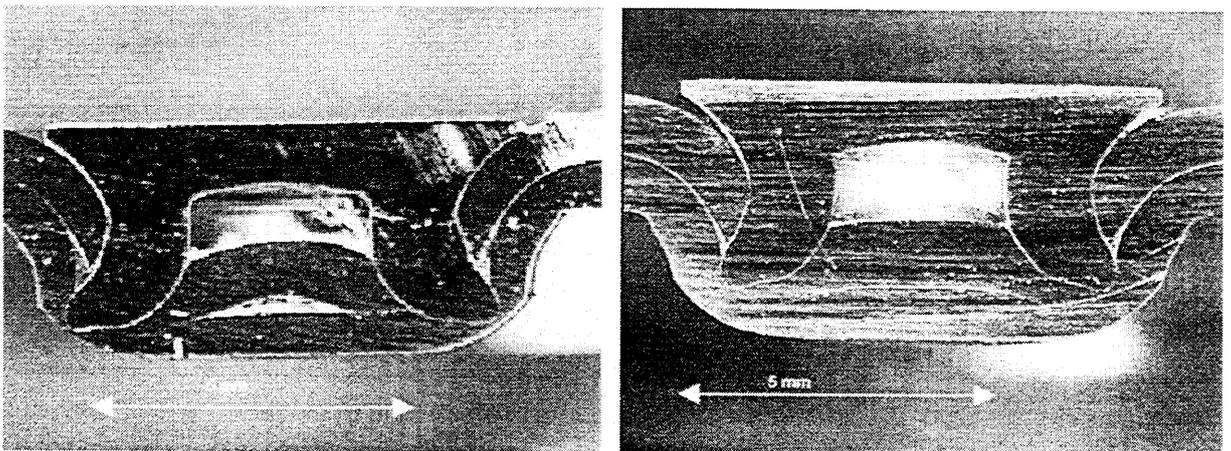


Bild 10: Querschliff durch die stanzgenieteten Verbindungen mit Halbhohlriete der Härte 6, unbeschichtete (links) und beschichtete (rechts) Fügeteile mit Flachmatrize

An den Querschliffen durch die Verbindungen ist erkennbar, daß durch die Verformung der Schneiden der Niete die Aufspreizung der Niete im beschichteten Fügeteil geringer ist. In Bild 11 sind matrizen-seitigen Beschichtungen vergrößert dargestellt.

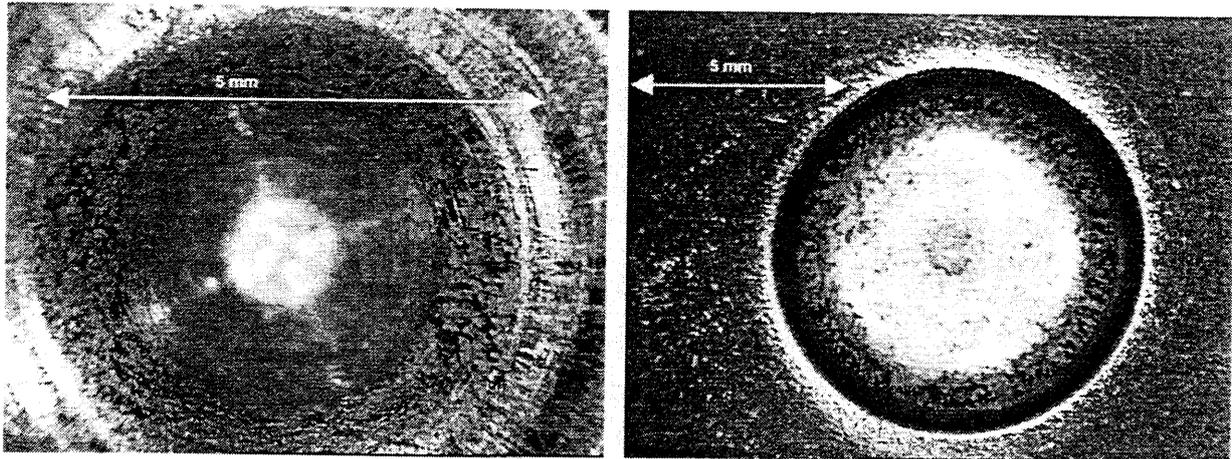


Bild 11: Veränderung der Beschichtung im Bereich der Matrize am Fügepart beim Stanznieten mit Halbhohlniet, Standardmatrize (links) und Flachmatrize (rechts)

Wie deutlich zu sehen ist, zeigt die Beschichtung am matrizenseitigen Fügepart starke Beschädigungen (Abplatzungen, Risse) durch den Fügeprozeß. Stempelseitig konnte das gleiche beobachtet werden, unabhängig von der Verwendung einer Standardmatrize oder Flachmatrize.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß mit Fügeverfahren, deren Wirkprinzip auf einer Verformung der Fügeparten basiert, die Fügeparten nicht ohne Beschädigung der Beschichtung verbunden werden können. In den Prozeßabschnitten, in denen die Randschicht durchgeschnitten oder extrem umgeformt wird, führt die Beschichtung zu einer Erhöhung der Prozeßkräfte. Die Untersuchungen zeigten aber auch, daß die Beschichtung der Bleche die prinzipielle Eignung dieser Fügeparten zum Verbinden mittels mechanischer Fügeparten nicht einschränkt. Genauere Untersuchungen der Tragfähigkeit müssen dies noch untermauern, denn durch die Beschichtung könnte es zu veränderten tribologischen Verhältnissen im Fügeelement kommen, die die Tragfähigkeit beeinflussen.

5.5 Klebeversuche

Neben den bereits untersuchten Verfahren (Clinchen, Nieten, Schweißen, Umformen) sollte das Kleben als Fügeverfahren für Stähle untersucht werden. Um den Einfluß von glasartigen Schichten auf die Klebfestigkeit zu ermitteln, wurden unbeschichtete, unbeschichtete und bei 500 °C getemperte sowie System-A-beschichtete Edelstähle 1.4301 nach DIN 53 281 verklebt (jeweils 10 Proben) und anschließend die Klebfestigkeiten τ_B nach DIN 53 283 ermittelt (s. Gleichung 4).

$$\tau_B = F_{\max} / A$$

Gleichung 4

F_{\max} steht für die Höchstkraft in N vor Versagen, A für die Überlappungsfläche in mm^2 . Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Bild 12 dargestellt.

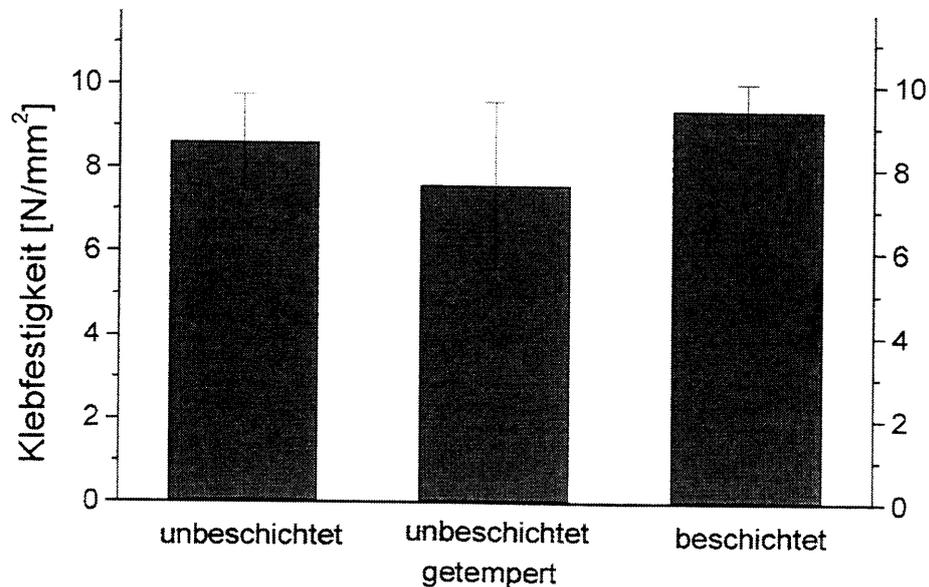


Bild 12: Klebfestigkeiten τ_B [N/mm²] von unbeschichtetem, unbeschichtetem und getemperten, System-A-beschichtetem Stahl 1.4301

Wie zu sehen ist, weisen die mit System-A-beschichteten Proben mit $\tau_B = 9,4 \text{ N/mm}^2$ (8,8 - 10,1) eine höhere Klebfestigkeit als der unbeschichtete Edelstahl mit $\tau_B = 8,6 \text{ N/mm}^2$ (7,5 - 9,8) auf. Da die Beschichtung bei 500 °C verdichtet wird, wurde zum Vergleich auch die Klebfestigkeit von bei 500 °C getempertem Stahl ermittelt. Sie betrug $\tau_B = 7,6 \text{ N/mm}^2$ (5,9 - 9,9). Der etwas niedrigere Wert als beim nicht getemperten Stahl ist durch die Zunderschicht, die beim Tempern entsteht und das Kleben behindert, zu erklären. Wie aus den Werten zu erkennen ist, zeigt der beschichtete Stahl zwar keine signifikante Erhöhung der Klebfestigkeit, aber eine bessere Zuverlässigkeit.

5.6 Korrosionstests

Mittels dieser Tests sollte geprüft werden, in welchem Maße durch glasartige Sol-Gel-Systeme Stähle vor stark korrosiven Umwelteinflüssen, simuliert durch den ESS-Test, geschützt werden können.

Die Korrosionstests wurden bei KTN durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Bild 13 zusammengefaßt.

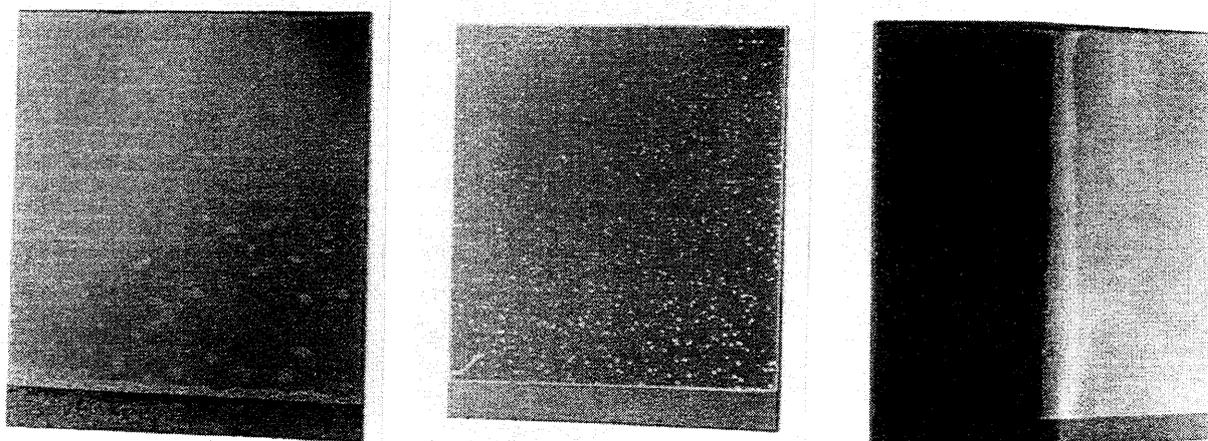


Bild 13: Korrosionsuntersuchungen auf System-A-beschichteten 1.4301-Blechen, 3 h Salzsprühnebeltest nach DIN 50021SS (links), Turnbull-Blau-Test (Mitte), Turnbull-Blau-Test auf der Biegung (rechts)

Nach dreistündigem Korrosionstest im Salznebel (links) zeigte sich deutliche Korrosion (Spaltkorrosion) auf den Stahlblechen. Diese Schädigung war jedoch auf dem unbeschichteten Teil des Bleches (s. Bild 13, links unten) wesentlich stärker ausgeprägt als auf dem beschichteten Teil. Nach Turnbull-Blau-Test wies die Schicht sowohl in der Fläche (Mitte) als auch an Kanten (rechts) Löcher auf.

Worauf die Schädigung der Schichten insbesondere beim Salzsprühnebeltest bereits nach wenigen Stunden zurückzuführen ist, müßte untersucht werden. Mögliche Gründe wären zum einen eine zu geringe Schichtdicke, die keine hermetische „Versiegelung“ der Stahloberfläche zuläßt und zum anderen eine zu hohe Naßfilmdicke beim Beschichten, die beim Verdichten zur Rißbildung und damit zum Vordringen des korrosiven Mediums bis zur Stahloberfläche führt.

Bei Korrosionsuntersuchungen auf System-A-beschichteten 1.4016- und Aluminium-Blechen konnte gezeigt werden, daß ein wesentlich längerer Korrosionsschutz als bei obigem Beispiel möglich ist (s. Bild 14).

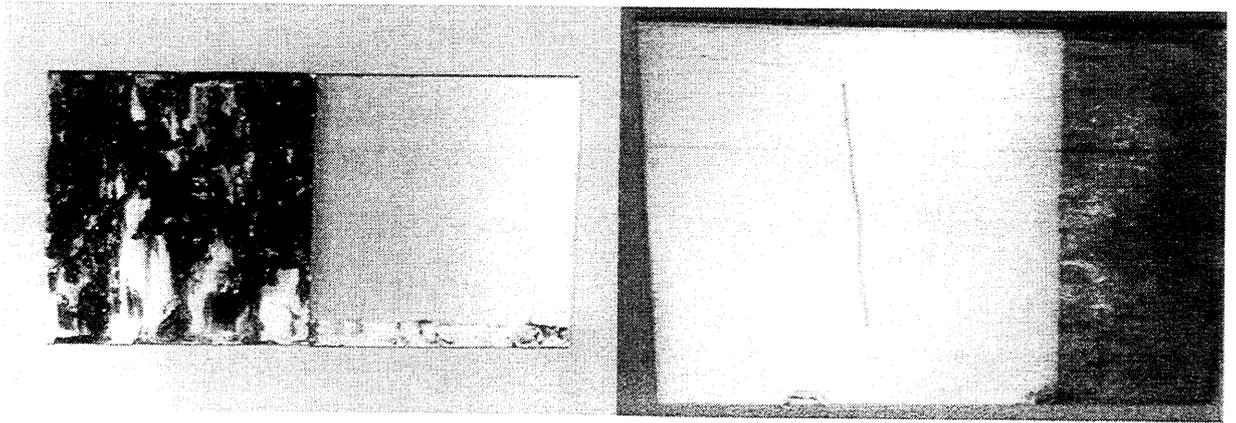


Bild 14: Salzsprühnebeltest auf System-A-teilbeschichtetem 1.4016-Blech (links, 240 h) und System-A-teilbeschichtetem Aluminium-Blech (rechts, 1200 h)

Wie zu sehen ist, kann der System-A-beschichtete Teil des 1.4016-Blech (rechte Hälfte) 240 h Salzsprühnebeltest größtenteils ohne erkennbare Schädigung widerstehen (die Korrosion am unteren Rand ist durch Unterwanderung an der Blechkante entstanden), während der unbeschichtete Teil sehr stark korrodiert ist. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß Edelstahl bis zu 1000 h gegen Salzsprühnebel geschützt werden kann.

Der beschichtete linke Teil des Aluminium-Blech konnte dem Salzsprühnebeltest sogar bis zu 3000 h (im Bild 1200 h) ohne visuelle Schädigung standhalten, auf dem unbeschichteten Blech ist genauso wie beim Edelstahlblech starke Korrosion zu beobachten. Beim beschichteten Aluminium ist im Gegensatz zum Edelstahl keine korrosive Unterwanderung der Schicht zu erkennen, was durch den definierten, schmalen Riß in der Schicht (Bildmitte) verdeutlicht wird.

Insgesamt läßt sich sagen, daß die Korrosionsschutzwirkung von System A von zu beschichtendem Substrat (Edelstahl, Aluminium, etc.) und Schichtgüte (abhängig von Schichtdicke, Haftung, Verdichtungsparametern) abhängig ist und vermutlich je nach Substrat optimiert werden kann. Derzeit werden in einem von der EU geförderten Projekt Untersuchungen am INM durchgeführt, die die Korrosionsbeständigkeit von ähnlich aufgebauten Beschichtungen gegen Salzsprühnebel, Säure-, Base- und Reinigungsmittelangriff sowie den Anlaufschutz bei verschiedenen Temperaturen zum Thema haben. Aus diesen Ergebnissen dürften weitere Rückschlüsse zum Korrosionsschutz und zu Optimierungsmöglichkeiten von System A gewonnen werden.

5.7 Praxistest an Küchenspülen (BLANCO)

Für einen Praxistest bei Fa. Blanco wurden 2 CNS-Spülen mit System A sprühbeschichtet und anschließend thermisch bei 500 °C verdichtet. Die zur Überprüfung der Beschichtung angewandte Kratzbeanspruchung mittels bewegter Besteckteile bewirkte bei den beschichteten CNS-Spülen eine deutlich geringere Schadensausbildung im Vergleich zu nichtbeschichteten Spülen. Ebenso hinterließen auf der Spülenoberfläche durchgeführte Nutzungsbeanspruchungen keine sichtbaren Markierungen. Die mit dem bloßen Auge vorgenommene Begutachtung der Spülenteile wurde auch durch die Kratzfestigkeitsprüfung nach Erichsen bestätigt. Bild 15 zeigt die Ergebnisse des Erichsen Tests bei einer beschichteten Spüle im Vergleich mit einer unbeschichteten Spüle.

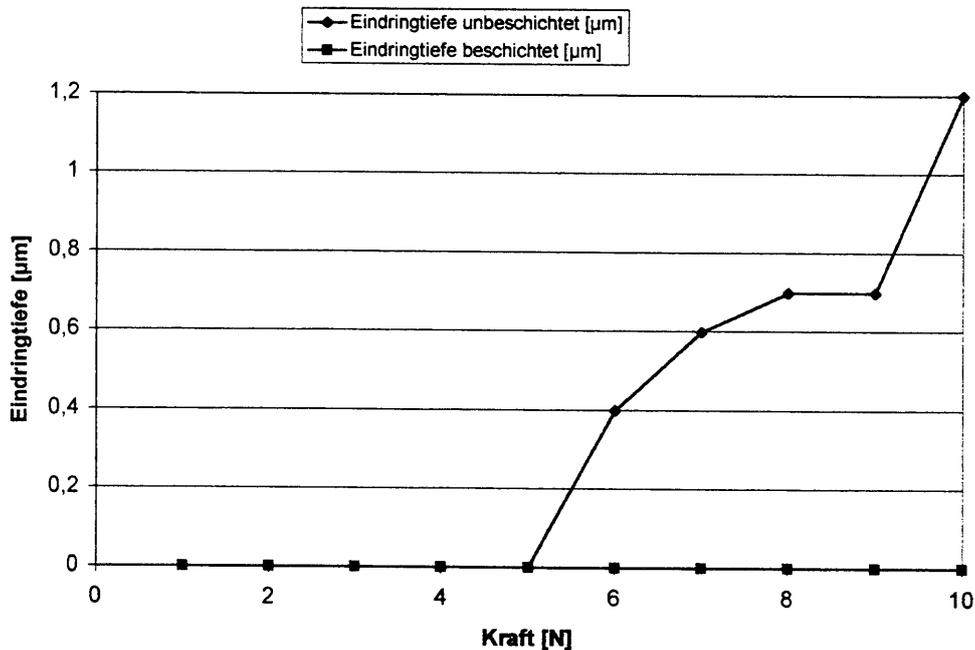


Bild 15: Vergleich der Kratzfestigkeit von CNS-Spülen mit und ohne glasartige Beschichtung; die Kratzer wurden mittels einer Hartmetallkugel (Radius 0,5 mm) erzeugt.

Wie man deutlich sehen kann, wird eine unbeschichtete Spüle ab einer Last von 5 N geschädigt, während bei einer beschichteten Spüle auch bei einer Last von 10 N noch keine Schädigung erkennbar ist.

Des weiteren ergab der Gitterschnitttest einen Kennwert von $GT = 0$, also vollkommen glatte Schnittländer sowie kein Abplatzen von Teilstücken. Auch die Korrosionsbeständigkeit ist als ausreichend zu bezeichnen, da sich erst nach 8-stündiger Expositionsdauer in einer Prüflösung der Fa. Blanco nur vereinzelte Lochfraßstellen auf der beschichteten Seite bemerkbar machten. Allerdings konnte bei zunehmender Expositionsdauer eine Zunahme von

Spannungsrissen beobachtet werden, so daß sich nach Testende eine vollständige Delaminierung der Beschichtung ergab. Die Belastung der Beschichtung durch im Haushalt anzutreffende Lebensmittel und Chemikalien (Reinigungsmittel) hinterließ keine Auffälligkeiten bezüglich einer Beschichtungsschädigung [24]. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß die chemische Resistenz der Beschichtung gegen Reinigungsmittel auch bei einem Einsatz in Groß- oder Gemeinschaftsküchen gegeben ist.

Trotz des positiven Gesamteindrucks verbleiben aber noch einige Mängel, die sich wie folgt darstellen:

- * Stippenausbildung während der Beschichtungsverdichtung
- * Verfärbungen im Randbereich
- * Anlauffarben auf der Rückseite
- * Beschichtungsfehlstellen (Löcher, Abplatzer)
- * Unregelmäßige Beschichtungsstärken

Durch weitere Optimierung der Sprühparameter (Druck, Lösemittel, Verdünnungsgrad) und eine zusätzliche rückseitige Beschichtung dürften diese Mängel jedoch zu beheben sein.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, können durch Aufbringen der glasartigen Beschichtungen die Eigenschaften von Edelstahl 1.4301 in einigen Bereichen deutlich verbessert werden. Durch die Schichten kann ein zumindest temporärer (ca. 500 h) Anlaufschutz bei 500 °C erreicht werden und die Abriebbeständigkeit der Edelstahloberflächen wird signifikant verbessert. So finden sich nach 500 Zyklen Scheuertest nur vereinzelte Kratzspuren, während unbeschichteter Stahl bereits nach 10 Zyklen stark geschädigt ist. Damit konnte gezeigt werden, daß die Wirkung von bisher üblichen Versiegelungsmethoden für Edelstahl (z. B. Klarlacke) um den Bereich des Hochtemperaturschutzes (bis 500 °C) bei Beibehaltung des optischen Erscheinungsbildes von Edelstahl erweitert wurde. Der Vergleich der glasartigen Sol-Gel-Beschichtung mit einer Klarlack-Beschichtung ist sinnfällig, da bei beiden Beschichtungsmethoden die Applikation über dieselben Techniken, d. h. mit kommerziell erhältlichen Naßbeschichtungsanlagen (Sprühpistolen, Sprühanlagen) erfolgt. Da der reine Materialwert des Sols mit dem eines Klarlacks vergleichbar sein dürfte (einige DM/l), bliebe als einziger für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wichtiger Unterschied die für die Verdichtung der Schicht erforderliche Temperaturbehandlung bis 500 °C. Dadurch entstehende Mehrkosten werden durch die Vorteile der Sol-Gel-Beschichtung gegenüber Klarlacken wohl mehr als ausgeglichen.

Allerdings wurden in den durchgeführten Untersuchungen auch die Grenzen der Beschichtungen aufgezeigt. Wie die mechanischen Untersuchungen gezeigt haben, besitzen die Beschichtungen keine ausreichende Elastizität um an beschichteten Blechen Umformungen durchzuführen. Es ist zur Zeit somit nicht sinnvoll, Bauteile bereits vor ihrer Fertigstellung zu beschichten, da durch die Beschichtung eine signifikante Verschlechterung in der Bearbeitbarkeit auftritt (Schweißen, Fügen), bzw. die Beschichtung beim Bearbeiten zerstört wird (Umformen). Beim Kleben dagegen ist eine glasartige Beschichtung förderlich, da die Klebfestigkeit und Zuverlässigkeit ansteigt.

Der Praxistest mit beschichteten Küchenspülen zeigte, daß bei einer relativ komplexen Substratgeometrie, wie sie eine Spüle darstellt, das Problem der Schichtdickenhomogenität und damit auch der Fehlstellenhäufigkeit auftritt. Da es sich jedoch bei diesen Untersuchungen noch um Substrate handelte, die im Labormaßstab von Hand sprühbeschichtet wurden, kann davon ausgegangen werden, daß bei einer Serienfertigung mit automatischen Sprühbeschichtungsanlagen die Homogenität der Beschichtung auf ein Höchstmaß

gesteigert wird. Bei weniger anspruchsvollen Geometrien kann mittels Tauchbeschichtung die Schichtdicke des glasartigen Systems ohne besonderen Aufwand sehr homogen erhalten werden.

Aufgrund der in diesem Projekt erhaltenen Ergebnisse liegt das Hauptpotential der Beschichtung im Haushalts- und Büromöbelsektor, im Automobil- und Architekturbereich und im Dekorschutz. Die Untersuchungen haben ebenfalls gezeigt, daß in einigen Bereichen ein großes Kreativitätspotential vorhanden ist, das durch Optimierungen am System geweckt werden könnte. Untersuchungen mit verschiedenen Organikanteilen im Sol und Verdichtungen unter Schutzgas (Stickstoff, Argon) wären von Interesse, um nach Vernetzung bei 500 °C die Porosität der Beschichtung auf ein Minimum zu senken, was eine weitere Verbesserung der Eigenschaften (insbesondere Korrosionsschutz) durch eine hermetische Versiegelung der Substratoberfläche zur Folge hat.

7 DANKSAGUNG

Die Autoren danken der Studiengesellschaft Stahlanwendung e. V. für die finanzielle Unterstützung sowie dem projektbegleitenden Arbeitskreis und den beteiligten Firmen Krupp Thyssen Nirosta GmbH, Thyssen Krupp Stahl AG, Blanco GmbH + Co KG, Informationsstelle Edelstahl Rostfrei und HDE Metallwerk GmbH für die durchgeführten Untersuchungen und Anregungen.

8 LITERATUR

- [1] R. Ergang und M. B. Rockel; Die Korrosionsbeständigkeit der nichtrostenden Stähle an der Atmosphäre, *Werkstoffe und Korrosion* 1 (1975) 39-41
- [2] A. Petzhold und H. Pöschmann; *Email und Emailiertechnik*, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie (1992)
- [3] M. Simon und H. Thoma; *Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe*, Carl Hanser Verlag (1989)
- [4] K. Kuramoto et al.; US 005691010A
- [5] M. Guglielmi; Sol-Gel Coatings on Metal, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 8 (1997) 443-449
- [6] Citizen Watch Co. Ltd., Tokyo; DE 3324935 A1

- [7] Institut für Neue Materialien, EP 642 475
- [8] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt, P. Kahanek; Glas-Ingenieur **3** (1994) 54
- [9] Institut für Neue Materialien, WO 98/45502
- [10] M. Mennig, M. Schmitt, U. Becker, G. Jung und H. Schmidt; Sol-Gel-Optics III Spie Vol. **123** (1994) 2288
- [11] M. Mennig, M. Schmitt und H. Schmidt; J. Sol-Gel Sci. Technol. **8** (1997) 1035-1042
- [12] M. Mennig, K. Endres, M. Schmidt, H. Schmidt; J. Non-Cryst. Sol. im Druck
- [13] G. Jonschker, M. Mennig, H. Schmidt; DE 197 14 949 A 1
- [14] Institut für Neue Materialien (Roche Patent)
- [15] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt; DE 197 14 949 A 1
- [16] H. Schmidt; Structure and Bonding **77** (1992) 119-151
- [17] R. Rein; Jahresbericht, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken (1993)
- [18] W. C. Oliver und G. M. Pharr; J. Mater. Res. **7** (1992) 6
- [19] C. Schelle; interner Bericht, INM (1995)
- [20] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie
- [21] E. Geiter; Dissertation, Universität des Saarlandes (1997)
- [22] C. Schelle; Dissertation, INM (2000)
- [23] Y. Weeke; Dissertation, INM (2000)
- [24] A. Hajek; interner Bericht, Fa. Blanco (1999)

Forschungsberichte zu abgeschlossenen Projekten der Studiengesellschaft Stahlanwendung e.V.

P 01	Schallgedämpfte Stahlkonstruktionen im Brückenbau	1978	vergriffen
P 02	Stahlanwendung im Tunnelbau	1975	vergriffen
P 03	Berechnungsgrundlagen für Wabenträger	1975	vergriffen
P 04	Stahlbewehrte Betondecken, vorwiegend für den Eisenbahnoberbau	1975	vergriffen
P 05	Stahlbaualternative für die Universität Bielefeld	1973	vergriffen
P 06	Stahlbaualternative für das Hochschul-Aktionsprogramm in NRW	1973	vergriffen
P 07	Verwendung von Stahl im Wohnungsbau	1974	vergriffen
P 08.1	Tragverhalten von Stahlstützen im Verbund mit Beton (Hohlprofile)	1975	€ 18,00
P 08.2	Tragverhalten von Stahlstützen im Verbund mit Beton (offene Profile)	1976	vergriffen
P 08.1-2	Brandverhalten betongefüllter Stahlhohlprofile und offenen Stahlprofilen mit Betonummantelung	1975	vergriffen
P 08.4	Analyse des Istzustandes der Werkstoffeigenschaften in Abhängigkeit von der werkstoff- und verarbeitungsbedingten (Schmieden, Walzen) Qualität starkwandiger Profile und Vollprofile	1977	vergriffen
P 10	Übersicht und Analyse am Markt befindlicher Bausysteme	1975	vergriffen
P 11	Untersuchungen an Verbindungen von geschlossenen und offenen Profilen aus hochfesten Stählen	1982	€ 18,00
P 12	Steifenlose Stahlskelettragwerke und dünnwandige Vollwandträger, Berechnung und Konstruktion	1977	vergriffen
P 13	Entwicklung einer Meßmethode zur Feststellung der Eigenspannungen in Kaltprofilen, die durch Walzprofilieren gefertigt wurden	1978	vergriffen
P 14	Untersuchung über den Einsatz von Stahl in der Wasser-Ver- und -Entsorgung	1979	vergriffen
P 16	Zeit- und Dauerfestigkeit von einfach geschweißten Fachwerkknoten aus Rundhohlprofilen	1980	vergriffen
P 20	Stahl als bleibendes Sicherungselement beim Bau von Tunneln in offener Bauweise	1977	vergriffen
P 21	Stahlkonstruktionen in Fachwerksbauweise für spurgebundenen Schnellverkehr	1977	€ 14,50
P 22	Einfluß von Eigenspannungen auf die Tragfähigkeit von Kaltprofilen mit offenem Querschnitt	1979	€ 18,00
P 23	Traglastversuche an ausbetonierten kaltverformten C-Profilen	1979	vergriffen
P 24.1	Befestigungssysteme – Bauwerksdübel	1981	vergriffen
P 24.2	Befestigungssysteme - Bauwerksanker und Ankerschienen	1981	€ 18,00
P 25	Einfluß unterschiedlicher Geometrien und Reibungsbedingungen des Profilwalzvorganges auf die Eigenspannungsverteilung in Kaltprofilen	1979	vergriffen
P 26	Untersuchungen über die Anwendbarkeit des Bolzenschweißens bei wetterfesten und hochfesten Baustählen	1979	€ 14,50
P 27	Einfluß von Kriechen und Schwinden des Betons auf die Tragfähigkeit von ausbetonierten Hohlprofilstützen	1979	vergriffen
P 35	Brandverhalten von Stahlstützen im Verbund mit Beton und von massiven Stahlstützen ohne Beton	1983	€ 25,50
P 36	Untersuchung des Geräuschverhaltens von Stahlüberbauten in Fachwerksbauweise aus offenen und geschlossenen Hohlprofilen	1977	vergriffen
P 38	Untersuchungen an geschraubten Stirnplatten-Regelanschlüssen für Rechteck- und Rundhohlprofile	1981	vergriffen
P 40	Untersuchung des Trägerverbundes unter Verwendung von Stahltrapezprofilen mit einer Höhe größer als 80 mm	1980	vergriffen
P 41	Auswirkungen fertigungstechnischer Einflußgrößen auf das Verformungs- und Bruchverhalten der Baustähle während der Verarbeitung und Anwendung	1982	€ 18,00
P 42	Untersuchungen zum Tragverhalten von durchlaufenden Stahlprofilblech/ Beton-Verbundplatten mit Stahlprofil/Beton-Verbundunterzügen und zum Brandverhalten von einfeldrigen Stahlprofilblech/Beton-Verbundplatten	1979	vergriffen

P 43	Wirtschaftlich optimierte Raumbauwerke	1980	vergriffen
P 44	Fahrwege in Stahlbauweise für die EMS-Kurzstator- und Langstator-Version	1977	vergriffen
P 46	Untersuchung des Tragverhaltens von Regalkonstruktionen unter vorgegebenen Lastkonstellationen (Bemessungsregeln)	1982	€ 25,50
P 47	Entwicklung und Erprobung einer Stahlschwelle für Strecken der Deutschen Bundesbahn mit schwerem und schnellem Verkehr	1983	€ 14,50
P 51	Untersuchung der Verbundwirkung zwischen Stahlprofil und Beton bei Stützenkonstruktionen	1984	€ 25,50
P 52	Momentenfreier Anschluß an betongefüllte Hohlprofilstützen - Experimentelle Untersuchungen	1981	vergriffen
P 53	Momentenfreie Anschlüsse an einbetonierte Stahlprofilstützen	1980	€ 14,50
P 70	Ermittlung des Tragverhaltens von biegesteifen Rahmenecken aus Rechteck-Hohlprofilen (St 37, St 52) unter statischer Belastung	1981	vergriffen
P 71	Untersuchungen an Verbindungen von geschlossenen und offenen Profilen aus hochfesten Stählen	1981	vergriffen
P 76	Betriebsfestigkeitsversuche von Stahlleichtfahrbahnen mit Trapezhohlsteifen im Eisenbahnbrückenbau	1982	€ 14,50
P 77	Erfassung wirklichkeitsnaher Lasteinleitung in I-Trägern	1982	€ 18,00
P 78	Biegedrillknicken hochfester Stähle	1981	€ 18,00
P 79	Untersuchung zur Verringerung der Fehleranfälligkeit beim Bolzenschweißen mit Hubzündung	1982	€ 14,50
P 79 Fort.	Untersuchung zur Verringerung der Fehleranfälligkeit beim Bolzenschweißen mit Hubzündung	1983	€ 14,50
P 80	Untersuchungen über die Anwendbarkeit des Bolzenschweißens mit Hubzündung beim Schweißen verzinkter Stahlbleche	1982	€ 14,50
P 81	Unterirdische Stahltragwerke - Hinweise und Empfehlungen zur Planung, Berechnung und Ausführung	1982	vergriffen
P 82	Bemessungsverfahren für T-Knoten aus Rechteck-Hohlprofilen	1981	€ 18,00
P 83	Traglastberechnung von ausbetonierten kaltverformten C-Profil-Verbundstützen	1982	vergriffen
P 86	Brandverhalten von Stahl- und Stahlverbundkonstruktionen		
1.1	Brandlasterhebung in Industriehallen	1984	€ 25,50
1.2	Einfluß von Umfassungsbauteilen auf die Brandentwicklung in Industriehallen	1982	€ 14,50
2.2	Brandverhalten von Verbundstützen mit Berücksichtigung der unterschiedlichen Stützen/Riegel-Verbindungen	1985	€ 18,00
2.3	Bemessungshilfen für Verbundstützen mit definierten Feuerwiderstandsklassen	1985	
Band 1	- Theorie, Rechnungsgrundlagen und Beispiele	1985	€ 14,50
Band 2	- Traglasttafeln und Anwendungsbeispiele	1985	€ 18,00
Band 3	- Traglastdiagramme und Anwendungsbeispiele	1985	€ 25,50
2.5	Parameterstudie für Verbundträgerdecken der Feuerwiderstandsklasse F 90 (Versuche am Erwärmungsverhalten)	1984	€ 18,00
2.6	Untersuchungen zum Brandverhalten von Trägern und Rost-Tragwerken mit ausbetonierten Stahlprofilen mit und ohne Verbund von Stahlbetonplatten	1984	€ 18,00
3.1	Projektdefinitionsstudie zum Brandverhalten kompletter Bauwerkssysteme des Stahl- und Stahlverbundes	1982	€ 18,00
3.2	Experimentell gestützte Untersuchungen des Brandwiderstandsverhaltens spezieller kompletter Bauwerkssysteme mit Hilfe von Versuchen an Großmodellen (Maßstab 1 : 4) charakteristischer, querorientierter Hauptrahmenkonfigurationen	1985	€ 18,00
3.3	Berechnung des Brandfall-Tragverhaltens von Hauptrahmentragwerken kompletter Bauwerkssysteme	1985	€ 18,00
3.4	Brandsicherheit bei eingeschossigen Hallen	1985	€ 14,50
3.5	Interaktion zwischen Brand und Konstruktion bei eingeschossigen Hallen	1987	€ 18,00
4.2	Ausbetonierte Stahl-Spezialprofile mit erhöhter Feuerwiderstandsfähigkeit	1986	€ 18,00
4.4	Stahlkonstruktionen mit Wasserkühlung (Studie)	1981	€ 18,00
4.5	Baulicher Brandschutz durch wassergefüllte Stützen in Rahmentragwerken	1985	€ 25,50
P 86-K	Brandverhalten von Hohlprofil-Verbundstützen mit kleinem Querschnitt	1989	€ 18,00

P 93	Eigenspannungen geschweißter Hohlprofilverbindungen und deren Einfluß auf die Zeit- und Dauerfestigkeit	1983 € 25,50
P 95	Untersuchungen zur Technologie und zum Festigkeitsverhalten geklebter Welle-Nabe-Verbindungen	1984 € 18,00
P 96	Untersuchungen zum Fügen höherfester Tiefziehbleche	1983 € 18,00
P 98	Schweißlose Verbindungen im Stahlbau	1983 € 25,50
P 99	Verbundträger mit Stahltrapezprofilblechen mit Rippenhöhen größer als 80 mm	1988 € 18,00
P 100	Erarbeitung von Kennwerten zur Herstellung von Kaltprofilen im Walzverfahren unter dem Gesichtspunkt wirtschaftlicher Fertigung maßgenauer Profile	1986 € 18,00
P 101	Untersuchungen zur Dauer- und Betriebsfestigkeit der Verdübelung von Verbundträgern mit Hilfe von Kopfbolzendübeln	1986 € 18,00
P 102	Experimentelle Untersuchung der Tragfähigkeit von einbetonierten Stahlprofilstützen unter besonderer Berücksichtigung des Langzeitverhaltens von Beton	1987 € 14,50
P 104	Untersuchungen zur Verringerung der Schallabstrahlung von stählernen Eisenbahnbrücken durch konstruktive Maßnahmen	1988 vergriffen
P 109	Tunnelauskleidung aus Stahlblechen und Hinterfüllbeton	1986 € 18,00
P 110	Maßnahmen zur besseren Ausnutzung und Steigerung der Tragfähigkeit von Kaltprofilen	1986 € 18,00
P 111	Kaltgeformte, leichte Stahlprofile als Tragwerkskomponenten in bautechnischer Anwendung	1985 € 25,50
P 121	Stabilisierung von warmgewalzten I-Trägern durch Gitterroste	1985 € 18,00
P 123	Elektrogas-Engspaltschweißen mit bandförmigem Zusatzwerkstoff für senkrechte Schweißpositionen	1987 € 14,50
P 124	Traglast von Verbund-Durchlaufträgern für den Hoch- und Industriebau unter besonderer Berücksichtigung einer nachgiebigen Verdübelung	1987 € 25,50
P 125	Experimentelle Untersuchungen zum plastischen Verhalten von Verbundstützen	1988 € 18,00
P 129	Untersuchung des Festigkeitsverhaltens geklebter und schrumpfgeklebter Welle-Nabe-Verbindungen bei schwingender Torsionsbeanspruchung	1987 € 14,50
P 130	Sicherung einer hohen Qualität geschweißter Stahlkonstruktionen mittels statistisch bewerteter Qualitätskontrolle und Schweißsimulation	1988 € 14,50
P 133	Bolzenschweißen mit hochlegierten Stählen	1987 € 14,50
P 134	Drehbettungswerte für Dachdeckungen mit untergelegter Wärmedämmung	1988 vergriffen
P 137	Bewertung bruchmechanischer Versagenskonzepte im Hinblick auf eine zuverlässige Vorhersage des Bauteilverhaltens	1990 vergriffen
P 138	Integriertes Computer-Programmsystem Kaltwalzprofile	1987 vergriffen
P 145.1	Fires in Transport Tunnels, Report on Full-Scale Tests	1995 € 128,00
P 145.2	Brände in Verkehrstunneln, Bericht über Versuche im Maßstab 1:1	1998 € 128,00
P 145.3	Erfassung, Analyse und Bewertung der derzeitigen Rettungskonzepte bei Brandunfällen in Verkehrstunneln für Straße und Schiene	1995 € 36,00
P 146	Vergleichende Untersuchungen von Engspaltschweißverfahren	1988 € 18,00
P 148	Werkstoff-Modifikation und Technologie-Entwicklung für das Elektronenstrahl-Dickblechschweißen von ferritischen Stählen im Behälter- und Apparatebau	1992 € 25,50
P 149	Erarbeitung eines Konstruktionskonzeptes zur unterirdischen Herstellung von Basisabdichtungen für Mülldeponien unter Einsatz von Stahl als Trag- und Dichtungselement	1993 € 25,50
P 150	Entwicklung und Erprobung einer Meßmethodik zur Kennwertermittlung beim Walzprofilieren für ein CAD-System	1989 € 14,50
P 151	Eigenspannungsabbau in walzprofilieren Kaltprofilen durch Schwingungsüberlagerung während des Profilierens	1989 € 18,00
P 152	Stahlmaste in Vollwandbauweise für Hoch- und Niederspannung	1992 € 25,50
P 153	Rechnerische Simulation eines Rollenrichtvorgangs	1989 € 14,50
P 156	Entwicklung einer Technologie des kombinierten Rundknetens und axialen Stauchens zur Herstellung von Hohlkörpern aus Stahl in Leichtbauweise	1992 € 14,50

P 157	Untersuchungen zur realistischen Erfassung des Gesamtbauwerkverhaltens bei Brandbeanspruchung	1993 € 25,50
P 159	Entwicklung eines Fassadensystems mit großflächigen Stahlbauteilen für anspruchsvolle Lösungen im Geschoßbau	1995 vergriffen
P 162	Steifenarme Stahlverbundträger für den Industrie- und Brückenbau im mittleren Spannweitenbereich	1992 vergriffen
P 163	Untersuchung winderregter Schwingungen an Stahlschornsteinen	1992 € 18,00
P 164	Reduzierung der Schallemission von Stahlschornsteinen	1991 € 18,00
P 165	Weiterentwicklung und Bewertung von Korrosionsschutzsystemen für die Innenflächen von Stahlschornsteinen und Blechkanälen	1993 € 14,50
P 167	Brandverhalten von Stahltrapezprofildächern mit harter Bedachung - Dachdurchbrüche	1990 € 25,50
P 168	Untersuchungen zum Bolzenschweißen mit hochfesten Stählen	1990 vergriffen
P 169	Untersuchung der Auswirkung unterschiedlicher Streckgrenzenverhältnisse auf das Rotationsverhalten von I-Trägern	1992 € 18,00
P 170	Untersuchung des Festigkeitsverhaltens klebgeschrumpfter Welle-Nabe-Verbindungen bei Beanspruchung durch Umlaufbiegung und überlagerte statische Torsion	1992 € 18,00
P 172	Metallkundliche Untersuchung der Versagensmechanismen zeitstandsbeanspruchter Schweißverbindungen	1991 € 25,50
P 173	Entwicklung eines EDV-Systems zur Aufbereitung, Auswertung und Verbreitung von Daten über das Langzeitverhalten deutscher Stähle bei erhöhten Temperaturen	1992 € 18,00
P 174	Bemessung von Einfeld- und Durchlaufträgern aus rundkantigem U-Stahl (DIN 1026) nach dem Traglastverfahren	1991 vergriffen
P 177	Förderung des Einsatzes und der erweiterten Anwendung von Stranggußmaterial in der Automobilindustrie	1993 €18,00
P 180	Optimierung der Technologie und Schweißnahtqualität beim Elektrogas-Engspaltschweißen mit bandförmigem Zusatzwerkstoff für senkrechte Schweißpositionen	1991 € 18,00
P 181	Entwicklung und Bau eines Erprobungsträgers für innovative Schienenfahrzeugbauweisen unter Verwendung nichtrostender und hochfester Stähle	1995 vergriffen
P 182	Untersuchungen zum Tragverhalten sowie zur Feuerwiderstandsdauer formstahlbewehrter Stahlbetonbalken	1991 € 25,50
P 185	Schwingfestigkeit von hochfesten Feinkombastählen im brenngeschnittenen Zustand	1992 € 25,50
P 186	Verringerung der durch Abgasventilatoren angeregten Schallabstrahlung von Stahlblech-Schornsteinen	1992 € 14,50
P 190	Hochfeste Verbindungselemente aus alternativen Werkstoffen ohne Schlußvergütung	1991 € 14,50
P 191	Anwendung wetterfester Baustähle im Brückenbau	1992 € 18,00
P 193	Hochdruckbehälter in Leichtbauweise, aufgebaut aus einem hochfesten und hochzähen Stahlkernbehälter mit einer Faserumwicklung in Umfangsrichtung	1992 € 14,50
P 194	Einsatz von Dachrinnen und Fallrohren aus nichtrostendem Stahl	1996 € 36,00
P 195	Bewertung der Langzeitfestigkeit von Stählen für den Einsatz bei erhöhten Temperaturen	1993 € 36,00
P 196	Verbundträger im Brückenbau, Rissesicherung schlaff bewehrter, durchlaufender Verbundbrücken	1994 vergriffen
P 197	Stahlverbundträger für den Industriebau mit großen Stegöffnungen	1994 € 25,50
P 199	Tragfähigkeit und Verformungsverhalten von Scheiben aus Sandwichelementen mit Stahldeckschichten und PUR-Hartschaumkern	1994 vergriffen
P 207	Verbesserung der Reproduzierbarkeit des Bolzenschweißens mit Hubzündung	1993 € 14,50
P 209	Weiterführende Untersuchungen zum Eigenspannungsabbau in walzprofilierten Kaltprofilen durch Überlagerung niederfrequenter Schwingungen hoher Amplitude während des Profilierens	1992 € 14,50
P 210	Anwendungsbezogene Aufbereitung der neueren nationalen Forschungsergebnisse für Verbundbauteile unter Brandbeanspruchung im Spiegel internationaler Bemessungsvorschläge	1992 € 18,00

P 213	Sicherstellung des Einsatzes von Stahl in Offshore-Bauwerken größerer Tiefe durch Erprobung von höherfesten Rohrknotten-Hybrid-Konstruktionen in bauteilähnlichem Maßstab	1995	€	36,00
P 215	Wirkung von Trapezprofilen aus Stahl zur Sicherung von Bauwerken gegen dynamische Beanspruchung (Erdbeben, Wind)	1993	€	18,00
P 216	Weiterentwicklung einer Meßmethodik zur Ermittlung technologischer Kennwerte für ein CAD-System durch Formänderungsanalyse in den Einformzonenflächen walzprofilierter Kaltprofile	1993	€	14,50
P 217	Korrosionsverhalten von Verbindungen aus oberflächenveredeltem Feinblech	1993	€	14,50
P 219	Entwicklung und Erprobung eines Prozeßsimulationsmodells zur verfahrensspezifischen CAD-Stufenfolgeplanung beim Walzprofilieren	1996	€	18,00
P 220	Entwicklung von Verfahren zur Verbesserung der Lackierbarkeit von nichtrostendem Kaltband	1996	€	18,00
P 221	Untersuchungen zur Prozeßsicherheit von selbstlochenden/-stanzenden Nietverfahren beim Fügen von oberflächenveredelten Feinblechen	1995	€	25,50
P 222	Simulation der Umformung von oberflächenveredelten Feinblech-Verbundwerkstoffen	1995	€	25,50
P 224	Rechnerisch/experimentelle Untersuchungen zur Erfassung des Einflusses von Maßnahmen zur Verhinderung der Brandausbreitung und zur Brandbekämpfung auf die Brandraumtemperaturentwicklung bei Naturbränden	1995	€	18,00
P 225	Ermittlung der Biegewinkelfolge beim Profilieren mit elementaren Berechnungsansätzen	1994	€	18,00
P 226	Schalungsträger aus Walzprofilen ohne Auflagersteifen	1998	€	25,50
P 227	Einfluß von Korrosion auf die Dauerfestigkeit gefügter Bauteile aus oberflächenveredeltem Feinblech (Fahrzeugbau)	1999	€	25,50
P 228	Untersuchungen zur Anwendbarkeit von druckstickstofflegierten martensitischen Stählen bei chirurgischen Instrumenten und hochwertigen Schneidwaren	1999	€	25,50
P 229	Grundlagen für die Dimensionierung von schrumpfgeklebten Welle-Nabe-Verbindungen	1996	€	25,50
P 230	Untersuchung des Querschwingungsverhaltens von Original-Stahlschornsteinen	1996	€	25,50
P 235	Rotationskapazität von 3-Punkt-Biegeträgern unter Normalkraft aus hochfestem Stahl	1997	€	18,00
P 237	Weiterentwicklung der Bemessungsregeln von Anschlüssen im Stahl- und Verbundbau zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit	1997	€	25,50
P 241	Praxisreifmachung der Produktion, Verarbeitung und Anwendung von Höckerblechen	1998	€	25,50
P 242	Untersuchung der Herstellmöglichkeiten eines Kraftstofftanks aus Stahl mit Hilfe hydromechanischer und hydrostatischer Umformverfahren	1998	€	18,00
P 244	Neue Lösungen mit Stahl beim Automobil-Leichtbau	1997	€	61,50
P 247	Strukturen von Feinblechoberflächen und ihr Einfluß auf die einzelnen Stufen des Lackaufbaus	1997	€	18,00
P 249	Synthetische Wöhlerlinien für Eisenwerkstoffe	1999	€	61,50
P 251	Bemessung von Einfeld- und Durchlaufträgern aus rundkantigem U-Stahl (DIN 1026) nach dem Traglastverfahren unter Berücksichtigung einer Drehbettung und einer Normalkraftbelastung	1997	€	18,00
P 252	Nachweis der Gesamtstabilität von Stahlverbundträgern	1997	€	36,00
P 253	Untersuchungen über die schwingungsdämpfende Wirkung von Innenrohren bei Stahlschornsteinen	1995	€	25,50
P 254	Entwicklung eines Hohlkörpermodells zur Überprüfung des Korrosionsschutzes im Fügebereich von Karosseriekomponenten	2000	€	25,50
P 258	Untersuchungen zur Anwendbarkeit hydrostatischer Umformverfahren für die Fertigung von versteiften, flächigen Formleichtbaukomponenten und Prägeteilen aus Stahlblech	1998	€	25,50
P 259	Untersuchungen zum Kleben von Kegelpreßverbindungen und zum Verhalten derartiger Verbindungen bei quasistatischer Beanspruchung	1998	€	18,00

P 260	Untersuchung der Fertigung und der Umformmöglichkeiten von doppelagigen, an einzelnen Stellen durch ein geeignetes Fügeverfahren verbundenen Blechtafeln (Twinbleche)	1997 € 25,50
P 261	Untersuchung des Tragverhaltens bei Flachdecken-Systemen (Slim-Floor Konstruktionen) mit verschiedener Ausbildung der Platten und verschiedener Lage der Stahlträger	1997 € 36,00
P 262	Experimentelle Ermittlung und rechnerische Überprüfung der Dauerfestigkeit praxisnah hergestellter Laserstrahlschweißverbindungen verschiedener Geometrien	1996 € 18,00
P 265	Verbinden organisch beschichteter Bleche aus Stahl durch Stanznieten mit Halbhohlmet	1998 € 25,50
P 274	Entwicklung von Verfahren und Werkzeugsystemen zur Hydroumformung höherfester Stahlbleche	1999 € 36,00
P 275	Untersuchungen zum Austrag von Legierungsbestandteilen aus nichtrostenden Stählen durch Kondensate in Brennwertanlagen	1999 € 18,00
P 277	Entwicklung eines Verfahrens und Ermittlung von Werkstoffkennwerten für eine beanspruchungsgerechte Auswahl verschleißbeständiger Stähle	1999 € 25,50
P 278	Verhalten von Oberflächenbeschichtungen auf Stahlblechen beim Umformen	1998 € 25,50
P 279	Erweiterung der umformtechnischen Grenzen durch Anwendung der Vielpunktziehtechnik	1996 € 25,50
P 281.1	Industrielle Nutzung von Stahlblechverbundwerkstoffen mit geschäumtem Aluminium Projekt 1: Sandwichkonstruktionen aus Stahlblech mit geschäumtem Aluminium	1997 € 36,00
P 283	Eignung des Durchsetzfügens und des Stanznietens zum Fügen höherfester Stahlbleche	2000 € 36,00
P 286	Prospektive Marktstudie zur Anwendung von Stahlschäumen	1995 € 18,00
P 291	Anwendungstechnische Untersuchungen zur Beul- und Faltstrukturierung von dünnwandigen Stahlrohren – Machbarkeitsstudie und prospektive Marktanalyse	1997 € 25,50
P 293	Bemessungsregeln zur Beurteilung des Ermüdungsverhaltens von Kranstrukturen - Klassifizierung von kranbauspezifischen Kerbdetails	2000 € 36,00
P 294	Untersuchung des Korrosionsangriffs auf Bauteile in eingehausten Kompostanlagen unter besonderer Berücksichtigung von nichtrostenden Stählen und des Austrags von Legierungsbestandteilen	1998 € 18,00
P 297	Ermittlung der Langzeiteigenschaften artgleicher Schweißgüter neuer warmfester Stähle	2000 € 36,00
P 298	Statische und dynamische Verformungen von Stahlfunkmasten	1999 € 36,00
P 305	Möglichkeiten und Grenzen des Umformens von Stahlwerkstoffen mit hydraulischen Wirkmedien	1996 € 25,50
P 306	Sensitivitätsanalyse von Prozeßparametern beim Walzprofilieren mit Hilfe der FEM-Simulation	1999 € 18,00
P 307	Strukturierung und Klassifizierung von Stahlblech-Mehrschichtverbunden	1996 € 25,50
P 310	Stahl im Wohnungsbau – Planungsstudie Innovative Wege zum kostengünstigen Bauen	1996 € 25,50
P 316	Innovative Konstruktion von Massengutschiffen in Doppelhüllenbauweise	1998 € 25,50
P 317	Entwicklung hochporöser Stahlschäume Projekt 2: Entwicklung und Evaluierung verschiedener Ansätze zur Herstellung von Stahlschäumen	1998 € 25,50
P 318	Neuer metallischer Schichtverbundwerkstoff für den Großanlagenbau in der Umwelttechnik und chemischen Prozeßindustrie	2000 € 18,00
P 321	Bestimmung der maßgebenden statischen und dynamischen Windlastverteilung an Hallentragwerken aus Stahl unter Ausnutzung des plastischen Tragverhaltens	1999 € 36,00
P 322	Untersuchungen zum Thixoforming als Alternative zur Herstellung komplex geformter Stahlschmiedeteile	1999 € 25,50
P 328	Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften von Stahl nach hydrostatischer Streckumformung	1996 € 18,00
P 331	Entwicklung und Erprobung eines kaltprofilieren Karosseriestruktureils aus Stahl mit integrierten Funktionselementen für die Großserie	1997 € 18,00

P 332	Analyse der Entstehung von Abzeichnungen an Klebungen dünnwandiger Stahlbauteile	2000 € 25,50
P 336	Ermittlung von Einsatz- und Entscheidungskriterien für eine effiziente Anwendung der Vielpunktziehtechnik im Serienbetrieb der Preßwerke	2000 € 25,50
P 337	Vergleich der Schwingfestigkeit hartgedrehter und geschliffener Bauteile	2000 € 25,50
P 341	Entwicklung einer universell einsetzbaren, intelligenten Anschlußtechnik mit Stahl für Montageverbindungen im Bauwesen	2000 € 25,50
P 342	Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Kraffeinleitung bei dünnwandigen Stahlblech-Mehrschichtverbunden (St-MSV) mit filigranen Stützkernen	2000 € 18,00
P 343	Simulation des Spannungs- und Verformungsverhaltens von leichtbaurelevanten Stahlblech-Mehrschichtverbunden (StMV)	1998 € 25,50
P 352	Entwicklung eines pneumomechanischen Tiefziehverfahrens für das Umformen höherfester Stahlbleche	2000 € 25,50
P 354	Mobile Herstellung leichter, einfacher Stahlrohre durch Hydroformen	1998 € 18,00
P 355	Entwicklung einer Prüfmethode zur Ermittlung der Werkstoffeignung für das Innenhochdruck-Umformen	2000 € 25,50
P 363	Biegedrillknicken von kammerbetonierten Verbundträgern ohne Betongurt	2000 € 36,00
P 367	Untersuchung und Erprobung einer Stahl-Spaceframe-Struktur aus Innenhochdruck umgeformten und rollprofilierten Bauteilen	2000 € 25,50
P 368	Charakterisierung von Sandwichbauteilen aus Stahldeckblechen mit einem Kern aus schmelzmetallurgisch hergestelltem, geschäumtem Aluminium	1998 € 18,00
P 373	Vorgefertigte Stahlblechpaneele für den Schiffbau und für weitere Einsatzbereiche	1998 € 25,50
P 374	Untersuchung des Zusammenhangs zwischen PKW-Gewicht und Kraftstoffverbrauch – Messungen an 11 Fahrzeugen auf dem dynamischen Rollenprüfstand	2000 € 18,00
P 383	Erweiterung umformtechnischer Grenzen durch vibrationsüberlagerten Tiefziehprozeß	2000 € 18,00
P 391	Dachstuhl mit Sparren aus oberflächenveredeltem Stahl-Feinblech	1998 € 25,50
P 409	Dauerverhalten von GV-Verbindungen bei verzinkten Konstruktionen im Freileitungs-, Mast- und Kaminbau	2001 € 36,00
P 410	Herstellung eines Kraftstofftanks komplexer Geometrie aus Stahl mit Hilfe der Hydroumformung	2001 € 18,00
P 411	Grundeigenschaften und Potential von dekorativen glasartigen Sol-Gel-Beschichtungen auf Edelstahl für industrielle Anwendungen	2001 € 18,00
P 418	Flexibler Wohnungs- und Bürobau mit Stahl	1999 € 18,00
P 426	Pilotstudie zum Einsatz des Laser-MSG-Hybridprozesses zum Hochleistungsschweißen von Stahl	2001 € 18,00
P 430	Prospektive Marktstudie zur Anwendung von Stahlhohlkugeln und Stahlhohlkugelstrukturen	1999 € 18,00
P 472	Der Werkstoff Stahl im Vergleich zu Konkurrenzwerkstoffen in wichtigen Anwendungsgebieten	2000 € 18,00
P 479	Dauerhafte Sanierung von Industrieschornsteinen durch Einziehen von Stahlröhren	2001 € 18,00
P 520	Statusbericht zu Forschung und Anwendung der wirkmedienbasierten Blechumformung	2001 € 46,00
D 724	Dokumentation 724 – Untersuchungen zum Stanznieten höherfester Stahlfeinbleche – Dissertation von Dipl.-Ing. Axel Schulte	1998 € 25,50
D 734	Dokumentation 734 – Dimensionierung von Windentrommeln Dissertation Dipl.-Ing. Jürgen Henschel	2000 € 25,50
D 736	Dokumentation 736 – Theoretische und experimentelle Untersuchungen der tribologischen Beanspruchung an Formwerkzeugen der Kalksandstein- und Gießerei-Industrie – Dissertation Dipl.-Ing. Gunther Claus Stehr	2001 € 25,50

T 1	Tagungsband: Stahlschornsteinbau – fortschrittliche Lösungen	1992 € 24,50
T 2	Konferenzband: Brandschutz in Verkehrstunneln	1995 € 71,50
T 3	Proceedings: Fire Protection in Traffic Tunnels	1995 € 71,50
T 4	Dokumentation 706 – Innovative Karosserieteilfertigung Kolloquium am 25./26.09.1996 in Chemnitz	1996 € 25,50
T 5	Tagungsband 711 – Neue Lösungen mit Stahl beim Automobil-Leichtbau Kolloquium am 29.01.1997 in Frankfurt a. M.	1997 € 25,50
T 6	Tagungsband 709 – Hausbau mit Stahl Symposium am 10.10.1996 in Gelsenkirchen	1997 € 25,50
T 7	Tagungsband 713 – Forschungskolleg Stahlanwendung '97 Forschungskolleg am 17.04.1997 in Düsseldorf	1997 € 25,50
T 8	Tagungsband 714 – Neuartige Fahrzeug-Leichtbaukonzepte durch Stahlinnovation Dresdner Leichtbausymposium 1997	1997 € 25,50
T 9	Tagungsband 718 – Brand- und Korrosionsschutz von Stahlbauten und -konstruktionen – Bau-Fachtagung am 04.-05.02.1998 in Berlin	1998 € 36,00
T 10	Tagungsband 719 – Innovativer Werkstoffeinsatz in Kraftfahrzeugen Kolloquium am 29. 01.1998 in Aachen	1998 € 25,50
T 11	Tagungsband 721 – - Forschungskolleg Stahlanwendung '98 Stahleinsatz in der Hausgeräteherstellung Forschungskolleg am 30.04.1998 in Düsseldorf	1998 € 25,50
T 12	Tagungsband 722 – Walzprofilieren von Stahl Kolloquium am 02.09.1998 in Düsseldorf	1998 € 25,50
T 13	Tagungsband 725 – Funktionsintegrierte Hybridstrukturen in Leichtbauweise Dresdner Leichtbausymposium 1998	1999 € 25,50
T 14	Tagungsband 723 – Modernes Bauen mit Stahl Stahl '98 – Stahlforum am 12.11.1998 in Düsseldorf	1999 € 25,50
T 15	Tagungsband 726 – Forschungskolleg Stahlanwendung '99 Innovative Fügetechniken für Stahl Forschungskolleg am 21.04.1999 in Düsseldorf	1999 € 25,50
T 16	Tagungsband 730 – Vorsprung durch fertigungsgerechte Leichtbauweisen Dresdner Leichtbausymposium 1999	1999 € 25,50
T 17	Tagungsband 731 – Stahl für moderne Fertigungsverfahren und innovative Produkte 72. Tagung des Wissenschaftlichen Rates der AiF am 23.11.1999 in Düsseldorf	2000 € 25,50
T 18	Tagungsband 732 – Stahl macht mobil Stahl in zukunftsweisenden Verkehrssystemen Stahl '99 – Stahlforum am 11.11.1999 in Düsseldorf	2000 € 25,50
T 19	Tagungsband 733 – Stahl für moderne Automobile Kolloquium am 16.03.2000 in Frankfurt a.M.	2000 € 25,50-
T 20	Tagungsband 735 - Forschungskolleg Stahlanwendung 2000 Stahl in Rauchgasreinigung, Brennwärtekesseln, Schornsteinen und Masten Forschungskolleg am 23.05.2000 in Düsseldorf	2000 € 25,50
T 21	Tagungsband 737 – Innovationsquelle Leichtbau, Fakten – Trends – Visionen Dresdner Leichtbausymposium 2000	2000 € 25,50
T 22	Tagungsband 738 – Modernste Verarbeitungstechniken für Stahl Kolloquium - Kunst trifft Stahl am 14.09.2000 in Düsseldorf	2001 € 25,50
T 23	Tagungsband 740 – Neue Pressenkonzepte für die Blechumformung Podium Umformtechnik am 20.03.2001 in Garching	2001 € 25,50

Vertrieb: Verlag und Vertriebsgesellschaft mbH,
Postfach 10 51 27
40042 Düsseldorf
Fax-Nr.: 0211 / 6707-129