

**Laserinduzierte Nanostrukturierung von Titanoberflächen
für das strukturelle Kleben**

-

**Einfluss auf die Oberflächenmorphologie, Ermüdungs- und
Adhäsionseigenschaften**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Wirt.-Ing. Ante Kurtovic
aus Split / Kroatien

Tag des Kolloquiums:	09.12.2014
Referent:	Prof. Dr.-Ing. Hans Jürgen Maier
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. habil. Mirko Schaper

Für meine Eltern

Liste der Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

A. Kurtovic, E. Brandl, T. Mertens, D. Raps: Verfahren zur Strukturierung einer Oberfläche eines Werkstücks, Patentanmeldung Deutsches Patent- und Markenamt, Amtliches Kennzeichen 10 2011 121 546, Anmeldung 2011, Veröffentlichung 2013, Erteilung 2013.

A. Kurtovic, E. Brandl, T. Mertens, D. Raps: Verfahren zur Strukturierung und chemischen Modifikation einer Oberfläche eines Werkstücks, Patentanmeldung Deutsches Patent- und Markenamt, Amtliches Kennzeichen 10 2011 121 545, Anmeldung 2011, Veröffentlichung 2013, Erteilung 2013.

A. Kurtovic, E. Brandl, T. Mertens, H.J. Maier: Laser induced surface nano-structuring of Ti-6Al-4V for improved adhesive bonding, International Journal of Adhesion and Adhesives 45 (2013) 112-117.

A. Kurtovic, S. Eiselen, P. Amend, T. Mertens, H.J. Maier, M. Schmidt: Laserinduzierte Nano- und Mikrostrukturierung von Titan und Aluminium für hochwertige Klebeverbindungen, In: M. Schmidt, S. Roth, P. Amend Hrsg. Tagungsband Laser in der Elektronikproduktion & Feinwerktechnik, Meisenbach Verlag Bamberg, (2013) 205-218.

A. Kurtovic, T. Mertens, M. Kolb, H.J. Maier: Surface structuring of Ti-6Al-4V for adhesive bonding by laser radiation: Formation of nanostructures, In: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, SAMPE Conference Proceedings Seattle, Washington, (2014).

A. Kurtovic, M. Suess, T. Mertens, H.J. Maier: Investigations on the formation of nanostructures on titanium surface by pulsed laser radiation, Journal of Surface Coatings and Technology, eingereicht (2014).

Kurzzusammenfassung / Abstract

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss einer Laseroberflächenvorbehandlung auf das Strukturierungsverhalten der Titanlegierung Ti6Al4V untersucht. Es konnten Laserparameter identifiziert werden, die sich für eine Oberflächenvorbehandlung des Titans für das strukturelle Kleben eignen.

Eine gleichmäßig ausgeprägte Nanostruktur konnte auf den Titanoberflächen nach der Laservorbehandlung nachgewiesen werden, die zu einer besseren Haftung des Klebstoffs auf der Probenoberfläche führte. Wie die Untersuchungen zeigten, penetriert der Klebstoff in die laserinduzierten Nanostrukturen ein und verklammert sich in diesen. Zusätzlich erzeugt die Laservorbehandlung einen Reinigungseffekt auf der Oberfläche, durch das Abdampfen von Kontaminationen, was eine verbesserte Adhäsion zwischen Probenoberfläche und Klebstoff begünstigt.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses der Laservorbehandlung und nasschemischer Oberflächenvorbehandlungsverfahren (Beizen und Anodisieren) auf das Ermüdungsverhalten. Es konnte festgestellt werden, dass Zugeigenspannungen und die erzeugten Morphologien der jeweiligen Oberflächenvorbehandlungsverfahren (Laser, Beizen und Anodisieren) das Ermüdungsverhalten negativ beeinflussen können, wenn die Oberflächenvorbehandlung an spannungskritischen Bauteilbereichen angewendet wird. Umgeht man durch eine Aussparung oder Maskierung, während der Oberflächenvorbehandlung die spannungskritischen Bauteilbereiche, hat eine Vorbehandlung mit allen Verfahren keine negativen Einflüsse auf das Ermüdungsverhalten.

Im letzten Teil dieser Arbeit wird ein mechanisches Modell der Nanostrukturentstehung nach der Laservorbehandlung entwickelt.

In this study, the influence of a laser surface pre-treatment process on the surface morphology of Ti-6Al-4V was investigated. A particular set of laser parameters could be identified which could be used for the surface pre-treatment for improved structural bonding.

A homogeneous open-pored nanostructure on the titanium surfaces after the laser pre-treatment was obtained. It is demonstrated that the adhesive penetrates into the laser induced nanostructures and interlocks mechanically. Besides the structuring effect, a cleaning effect was obtained and contaminations on the titanium surfaces were removed by the laser process. Thus, the structuring and cleaning character lead to an improved adhesion between the surface and the adhesive.

In addition the effect of the laser and wet chemical surface pre-treatment processes (etching and anodising) on the fatigue behavior was investigated, as tensile stresses and the resultant morphology, induced by the pre-treatment processes, could have a knock down effect on the fatigue behavior. If stress critical parts are not pre-treated, by e.g. masking of these areas, a knock down on the fatigue behavior was not noticed.

In the last part of this work a mechanical model, which describes the nanostructuring effect after laser pre-treatment, was developed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Titan und Titanlegierungen	3
2.1.1	Allgemeines zum Werkstoff Titan	3
2.1.2	Titanlegierungen	4
2.1.3	Titanlegierung Ti6Al4V	5
2.1.4	Oxidstruktur des Titan	6
2.2	Klebertechnik	7
2.2.1	Adhäsionsmechanismen	7
2.2.2	Klebstoffe	14
2.2.3	Beständigkeit von Klebungen	15
2.2.4	Bruchverhalten von Klebungen	18
2.3	Oberflächenvorbehandlungsverfahren für Klebeanwendungen	20
2.3.1	Mechanische Vorbehandlungsverfahren	20
2.3.2	Chemische und elektrochemische Vorbehandlungsverfahren	21
2.3.3	Physikalische Vorbehandlungsverfahren	27
2.4	Einfluss von Oberflächenbehandlungsverfahren auf die Ermüdungseigenschaften	31
2.4.1	Einfluss von Zug- und Druckeigenspannungen	31
2.4.2	Einfluss von Zug- und Druckeigenspannungen am Beispiel Ti6Al4V	32
2.5	Lasertechnik	34
2.5.1	Allgemeines zur Lasertechnik	34
2.5.2	Aufbau eines Lasersystems	34
2.5.3	Physikalisches Wirkprinzip	36
2.5.4	Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Metallsubstrat	37
3	Experimenteller Teil	41
3.1	Titanlegierung Ti6Al4V	41
3.2	Oberflächenbehandlung	41
3.2.1	Oberflächenkonditionierung	42
3.2.2	Oberflächenvorbehandlung	42
3.2.3	Kleben	47
3.3	Prüfmethoden und mechanische Versuche	47
3.3.1	Kondenswasserklimatetest	47

3.3.2	Untersuchung der Ermüdungseigenschaften.....	47
3.3.3	Keilprüfung.....	50
3.3.4	Rollenschälprüfung	51
3.3.5	Versuche für die Modellentwicklung	53
3.4	Analytische Untersuchungsmethoden	54
3.4.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	54
3.4.2	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	54
3.4.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	56
3.4.4	Röntgenbeugung (XRD).....	57
3.4.5	High-Speed-Kamera (HSC).....	57
4	Ergebnisse	59
4.1	Morphologische Analyse nach der Laservorbehandlung.....	59
4.1.1	Morphologische Analyse in der Draufsicht.....	59
4.1.2	Morphologische Analyse im Probenbruch	63
4.2	Chemische Analyse nach der Laservorbehandlung.....	66
4.2.1	Analyse der chemischen Zusammensetzung mittels XPS	66
4.2.2	Analyse der Stöchiometrie mittels EELS (TEM).....	67
4.2.3	Analyse der Kristallinität der Oxidschicht über Feinbereichsbeugung (TEM).....	68
4.3	Stabilität der Oxidschichten unter hydrothermalen Bedingungen.....	70
4.3.1	Morphologische Analyse nach der Auslagerung.....	70
4.3.2	Analyse der Kristallinität der ausgelagerten Oxidschichten über Feinbereichsbeugung (TEM)	73
4.4	Einfluss der Laservorbehandlung auf das Materialgefüge und die Ermüdungseigenschaften.....	75
4.4.1	Einfluss der Laservorbehandlung auf das Materialgefüge	75
4.4.2	Untersuchung des Eigenspannungszustandes nach der Laservorbehandlung mit XRD	77
4.4.3	Untersuchung der Ermüdungseigenschaften nach der Laser- und nasschemischen Vorbehandlung	78
4.5	Untersuchung der Klebefestigkeit nach der Laservorbehandlung.....	86
4.5.1	Keilprüfung.....	86
4.5.2	Rollenschälprüfung	94
4.6	Untersuchungen der Nanostrukturentstehung nach der Laservorbehandlung.....	99

5 Diskussion	107
5.1 Diskussion der Oberflächenmorphologie.....	107
5.1.1 Vergleich der Laserparameter und Einordnung zu bekannten Laserverfahren	107
5.1.2 Vergleich zu nasschemischen Ti6Al4V- Oberflächenvorbehandlungsverfahren.....	109
5.2 Diskussion der chemischen Oberflächenanalyse	111
5.2.1 Vergleich der Laserparameter und Einordnung zu bekannten Laserverfahren	111
5.2.2 Vergleich zu nasschemischen Ti6Al4V- Oberflächenvorbehandlungsverfahren.....	112
5.2.3 Stabilität der Oxidschichten unter hydrothermalen Bedingungen	113
5.3 Diskussion der Ermüdungseigenschaften	115
5.3.1 Oberflächenvorbehandlung ohne Vorbehandlung der Innenbohrung .	115
5.3.2 Oberflächenvorbehandlung mit Vorbehandlung der Innenbohrung	116
5.4 Diskussion der Klebefestigkeitsuntersuchungen	119
5.4.1 Diskussion der Keilprüfungsergebnisse	119
5.4.2 Diskussion der Rollenschälprüfungsergebnisse.....	124
5.5 Mechanisches Modell zum Verständnis der Nanostrukturentstehung ..	127
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	131
7 Literaturverzeichnis	135

1 Einleitung

In den letzten Jahren kommt dem Leichtbau ein stetig wachsender Stellenwert in vielen Industriezweigen, wie z. B. in der Luft- und Raumfahrt und Automobilindustrie, zu. Um die Wettbewerbsfähigkeit für zukünftige Produkte zu erhalten, wird es notwendig sein, neben aktuellen Leichtbauweisen, neue innovative Konzepte umzusetzen. Weiterhin spielt der ökologische Blickwinkel eine entscheidende Rolle: Staatliche Regulierungen, bezogen auf die Reduzierung der CO₂-Emissionen, aber auch Verordnungen wie REACh (**R**egistration, **E**valuation, **A**uthorisation and **R**estriction of **C**hemicals) erfordern weitere Gewichtsreduzierungen bzw. den Einsatz von gesundheitsverträglicheren Materialien und Stoffen für Menschen und Umwelt in der Herstellung, sowie in der Anwendung der Produkte.

Am Beispiel neuester Flugzeugtypen, wie den Airbus A350 XWB, ist der Entwicklungstrend des Leichtbaus im Vergleich zu älteren Flugzeugmodellen sehr gut zu erkennen. Eine wichtige Stellgröße, bezogen auf die oben genannten Punkte, spielt die Werkstoffauswahl. Bereits mehr als 50 % der Struktur des Airbus A350 XWB oder der Boeing 787 bestehen aus carbonfaserverstärktem Kunststoff (CFK), während der in den 1970-iger Jahren indienstgestellte Airbus A300 lediglich einen CFK-Anteil von 7 % aufweist [1].

Der Einsatz neuer Werkstoffe führt zu neuartigen, teils problematischen Materialpaarungen. Unter anderem kann die Werkstoffpaarung CFK mit Aluminium zu Korrosionsproblemen führen, weshalb vermehrt an Metall-CFK-Verbindungsstellen auf den elektrochemisch kompatibleren Werkstoff Titan zurückgegriffen wird.

Zurzeit werden diese Hybridverbindungen (Metall-CFK) hauptsächlich durch mechanische Fügeverfahren (Nieten, Schrauben) verbunden. Dies ist jedoch aufgrund der hohen Kerbempfindlichkeit sowie der niedrigen Scher- und Lochleibungsfestigkeiten des CFK nachteilig. Da Klebeverbindungen hohe mechanische Leistungsfähigkeiten und weitere Vorteile, wie z. B. Gewichtseinsparungen und Designflexibilität aufweisen, ist es ein Ziel in der Luftfahrt, die mechanischen Fügeverfahren zunehmend durch Klebungen zu ersetzen. Um eine beständige adhäsive Klebung zu gewährleisten, ist die Oberflächenvorbehandlung der Werkstoffe ein zentraler Faktor. Für die Verbesserung der Adhäsionseigenschaften an Titan wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene nasschemische Oberflächenvorbehandlungsverfahren, wie z. B. das alkalische Beizen oder verschiedene Anodisierverfahren, entwickelt. Es konnte nachgewiesen werden, dass (nano-)strukturierte Oberflächen das Adhäsionsverhalten deutlich verbessern [2, 3]. Diese Verfahren sind teilweise etabliert, allerdings wird deren zukünftige Verwendung durch neue Verordnungen, wie z. B. REACh, in Frage gestellt.

Trockene Oberflächenvorbehandlungsverfahren, wie die Lasertechnik, stellen innovative, flexible Alternativen dar, die unabhängig von nasschemischen Verfahren eingesetzt werden können. Bisherige Studien haben gezeigt, dass auf metallischen Oberflächen makroskopische Strukturierungen durch Laserpulse möglich sind und im Vergleich zu unbearbeiteten Oberflächen bessere Adhäsionseigenschaften erzielt werden können [4-6].

Ziel dieser Arbeit ist es, aufbauend auf einer Parameterstudie, zu untersuchen, welche Möglichkeiten moderne kurzgepulste Lasersysteme im Hinblick auf die Oberflächenvorbehandlung für das strukturelle Kleben von Titan bieten. Als Referenz dienen die in der Literatur bekannten und etablierten, aber auch neu entwickelte, nasschemische Verfahren für die Titanvorbehandlung (Beizen und Anodisieren).

Im Rahmen dieser Zielsetzung erfolgte eine systematische Analyse der verschiedenen Laserparameter hinsichtlich ihres Einflusses auf die erzeugte Nanostruktur, sowie auf die entstehende Oberflächenmorphologie. Dazu fanden analytische Methoden, wie die Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie, Anwendung. Außerdem sind die Oxidschicht, die chemische Zusammensetzung der erzeugten Oxide und die Stabilität der Oxide unter hydrothermalen Bedingungen im nicht geklebten Zustand ebenfalls Gegenstand dieser Arbeit.

Da nachweislich Oberflächenvorbehandlungsverfahren einen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten der Substrate haben, wurde der Einfluss der Laservorbehandlung auf den Werkstoff sowohl analytisch (Röntgenbeugung) als auch mit Ermüdungsversuchen betrachtet.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Untersuchung der Laservorbehandlung von Ti6Al4V für strukturelle Klebeanwendungen. Zur Beurteilung der Adhäsionseigenschaften kommen genormte mechanische Versuche (Keilprüfung und Rollenschälprüfung) zum Einsatz.

Darüber hinaus erfolgten weitere Untersuchungen (u. a. High-Speed-Kamera-Aufnahmen) zur Erlangung von Erkenntnissen über die Entstehung der Nanostrukturierung durch die Laservorbehandlung. Basierend auf diesen Untersuchungsergebnissen wird in der Diskussion ein Modell der Nanostrukturentstehung entwickelt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Titan und Titanlegierungen

2.1.1 Allgemeines zum Werkstoff Titan

Titan und Titanlegierungen zeichnen sich primär durch zwei typische Eigenschaften aus: Die hohe spezifische Festigkeit und die gute Korrosionsbeständigkeit [7]. Aus diesem Grund wird dieses Metall sehr häufig in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt. Typische Bauteile in der Luftfahrt sind Rumpfteile, Hydraulikleitungen, Fahrwerkskomponenten, Fensterrahmen und vor allem Triebwerkskomponenten. In der Raumfahrt kommt Titan z. B. in den Satellitentankanlagen und weiteren strukturellen Bauteilkomponenten zum Einsatz [8]. Titan ist das neunthäufigste Element in der Erdkruste. Mit einer Dichte von $4,5 \text{ g/cm}^3$ gehört es noch zu der Kategorie der Leichtmetalle. Die geringe Dichte des Materials bringt sehr gute Voraussetzungen für den Einsatz als Leichtbauwerkstoff mit sich. Der Schmelzpunkt liegt bei einer Temperatur von $1668 \text{ }^\circ\text{C}$. Titan zeichnet sich durch eine ausgezeichneten Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit bis hin zu Temperaturen von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ aus. Dies ermöglicht den Einsatz in Umgebungen, bei denen Umweltfaktoren, wie z. B. oxidierende oder säurehaltige Medien, von Bedeutung sind. Zudem besitzen Titan und Titanlegierungen wesentlich bessere spezifische Festigkeitswerte als vergleichbare Metalle. Das hervorragende Streckgrenzenverhältnis und die gute Dekorfähigkeit gehören ebenfalls zu den vorteilhaften Eigenschaften von Titan [7].

Die Existenz von Titanoxid wurde erstmalig von William Gregor 1791 erwähnt. Dieser entdeckte die bis dahin noch unbekannte Metallverbindung in magnetischem Eisensand aus Cornwall. Vier Jahre später erhielt dieses Oxid, welches bei Untersuchungen an Rutil, einem oxidischen Erz, entdeckt wurde, seinen Namen durch Martin Klaproth [9]. Zur industriellen Gewinnung von Titanschwämmen wurde in den 1940er Jahren der von William Justin Kroll entwickelte Kroll-Prozess eingeführt. Bei diesem Verfahren werden Reduktionsabläufe an Ilmenit oder Rutil durchgeführt. Ein wesentlicher Schritt ist hierbei die Erzeugung von Titan-tetrachlorid aus Titandioxid. Durch die anschließende Reduktion mithilfe von Magnesium entsteht der sogenannte Titanschwamm. Dieser wird durch einen Verdichtungsprozess in einem Vakuumlichtbogenofen zu dem gewünschten Endprodukt verarbeitet. Die Zugabe der gewünschten Legierungsbestandteile erfolgt während des Umschmelzvorganges [7]. Die Titanschwämme stellen das Ausgangsmaterial zur Herstellung jeglicher Halbzeuge auf Titanbasis dar. Die Gewinnung von Titan ist, aufgrund des erforderlichen Aufwandes zur Herstellung des Materials, mit hohen Kosten verbunden, die sich im Preis des Metalls widerspiegeln. Titan wird vor allem bei hohen Anforderungen und speziellen Anwendungen, wie z. B. in der Luft- und Raumfahrt, aber auch, aufgrund

der guten Biokompatibilität, in der Medizintechnik eingesetzt [10]. Weitere Anwendung findet Titan in der Chemieindustrie und der Energietechnik [11].

2.1.2 Titanlegierungen

Die Vielfalt der Materialeigenschaften von Titanwerkstoffen beruht auf den verschiedenen Gittermodifikationen. Reines Titan liegt unterhalb von $882\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ (Transustemperatur) als hexagonale dichte Kugelpackung vor (α -Phase), während es oberhalb der Transustemperatur als kubisch-raumzentriertes Gitter (β -Phase) kristallisiert [12].

Die Eigenschaften der Titanlegierungen werden maßgeblich durch die Legierungselemente beeinflusst. Diese können in drei Gruppen unterteilt werden: α -stabilisierende Elemente, β -stabilisierende Elemente und neutrale Elemente.

Zu den α -stabilisierenden Elementen gehören Aluminium, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Das α -Phasengebiet wird durch diese Legierungselemente zu höheren Temperaturen erweitert und es entsteht ein zweiphasiges $\alpha+\beta$ -Gebiet aus.

Den gegenteiligen Effekt erzielen die β -stabilisierenden Legierungselemente (β -isomorph: Molybdän, Vanadium, Tantal, Niob und β -eutektoid: Eisen, Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silizium, Wasserstoff), welche das β -Phasengebiet bei den β -isomorphen Elementen bis auf Raumtemperatur stabilisieren können. Die dritte Gruppe der neutralen Elemente hat keinen Einfluss auf die Bereiche der α - und β -Phase. Abbildung 2-1 stellt schematisch den Einfluss der Legierungselemente dar.

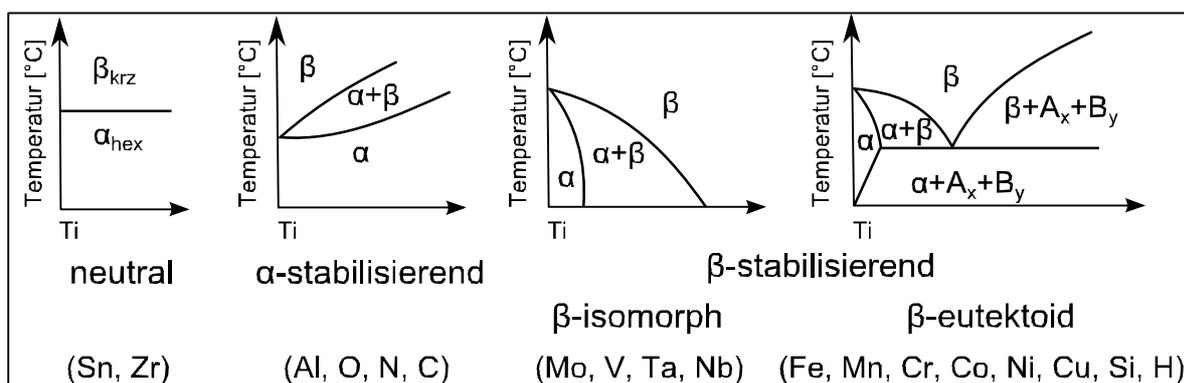


Abbildung 2-1: Einfluss der Legierungselemente des Titan auf die Phasengebiete [7, 12]

Die Legierungselemente bewirken eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften, wie z. B. E-Modul und Dichte. Neben den physikalischen Eigenschaften kann auch die Beständigkeit der Werkstoffe im Hinblick auf Korrosion und Oxidation beeinflusst werden. Tabelle 2-1 zeigt den Einfluss der Phasengebiete auf die jeweiligen Materialeigenschaften [7].

Tabelle 2-1: Einfluss der Phasengebiete auf die Materialeigenschaften [7, 12]

Materialeigenschaften	α	$\alpha+\beta$	β
Dichte	+	+	-
Festigkeit	-	+	++
Duktilität	-/+	+	+/-
Bruchzähigkeit	+	-/+	+/-
Korrosionsverhalten	++	+	+/-
Oxidationsverhalten	++	+/-	-
Schweißbarkeit	+	+/-	-
Kaltverformbarkeit	-	-	-/+

++ besonders hoch; + hoch; - niedrig

Durch thermomechanische Behandlung der Legierungen ist es möglich verschiedene Gefüge einzustellen. Dies kann mit Hilfe von Lösungsglüh-, Verformungs-, Rekristallisations-, Spannungsfreiglüh- und Auslagerungsbehandlung, sowie einer Kombination dieser Verfahren durchgeführt werden. Die zusätzliche Variation der Abkühlrate stellt ein weiteres Instrument der Gefügebeeinflussung dar. Im folgenden Abschnitt wird dies am Beispiel der in dieser Arbeit verwendeten Legierung Ti6Al4V exemplarisch erläutert.

2.1.3 Titanlegierung Ti6Al4V

Die weltweit am häufigsten eingesetzte Titanlegierung ist die Legierung Ti6Al4V, welche einen Anteil von über 50 % bezogen auf kommerziell genutzte Titanlegierungen aufweist. In der Luft- und Raumfahrt liegt dieser Anteil sogar bei über 80 % [13].

Diese Legierung enthält ca. 6 Ma.-% Aluminium zur Stabilisierung der α -Phase und ca. 4 Ma.-% Vanadium zur Stabilisierung der β -Phase und wird daher den $\alpha+\beta$ Legierungen zugeordnet. Bei der Erstarrung bildet sich zunächst die kubisch raumzentrierte β -Phase durch Kristallisation aus der Schmelze. Erreicht die Legierung eine β -Transustemperatur von 980 °C, schließt sich an das einphasige β -Gebiet das zweiphasige ($\alpha+\beta$)-Gebiet an. Eine Umwandlung der dichtest gepackten Gleitebene des kubisch raumzentrierten β -Gitters {110}, in die Basalebene {0001} des hexagonalen α -Gitters findet statt. Bei dieser diffusionsgesteuerten Umwandlung werden α -Keime an den β -Korngrenzen gebildet. Bei einer geringen Abkühlrate führt dies zur Bildung von α -Kolonien. Durch zunehmende Triebkraft kann sich ein Korbgeflecht aus α -Lamellen aufgrund der 12 möglichen Orientierungsvarianten einstellen. Der plattenförmige oder nadelige Martensit der Titanlegierung entsteht, wenn eine schnelle Abkühlung von oberhalb der Martensitstarttemperatur stattfindet. Aufgrund des β -stabilisierenden Vanadiums zeigt die Legierung auch mit einer sehr schnellen Abkühlrate keine vollständige Umwandlung der β - in die α -Phase [7].

Die schematische Darstellung eines Schnitts durch das ternäre System (Ti-6Al)-V in Abbildung 2-2 zeigt den Einfluss des Vanadiums auf die Stabilität der Phasen.

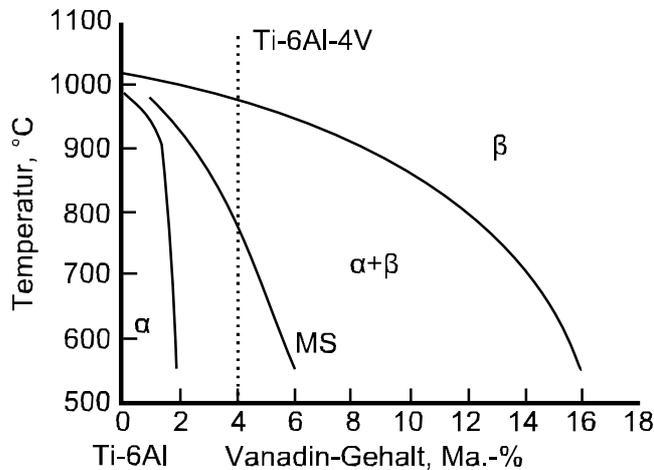


Abbildung 2-2: Pseudo-binäres Phasendiagramm von (Ti-6Al)-V [7, 12]

Im Vergleich zu reinem Titan mit einer Transustemperatur von ca. 882 °C, erfolgt die Phasenumwandlung der Ti6Al4V-Legierung bei ca. 995 °C. Das Auftreten von zwei möglichen Phasen bei Raumtemperatur ermöglicht dieser Legierung ein breites Spektrum an Eigenschaften.

2.1.4 Oxidstruktur des Titan

Das sehr gute Korrosionsverhalten des Titan und seiner Legierungen lässt sich auf das Ausbilden einer dünnen und dichten Oxidschicht zurückführen, die das Metall durch die, bei vielen Metallen bekannte, Passivierung vor korrosiven Angriffen schützt [7].

Neben den Differenzierungsmerkmalen der Morphologie und der Kristallstruktur unterscheiden sich die Titanoxide auch in ihrer chemische Zusammensetzung und Stöchiometrie. Daher werden verschiedene Stöchiometrien in der Literatur beschrieben (Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 , Ti_3O_5 , TiO_2 , TiO , Ti_2O_3) [14-16]. Bezogen auf die in Abschnitt 2.1.2 erwähnten Phasen, besteht die größte Löslichkeit von Sauerstoff in der α -Phase mit bis zu 33 At.-% [14, 15, 17]. Titan kann in drei Oxidationsstufen vorliegen, wobei Ti^{4+} den stabilsten Zustand darstellt, sodass sich bevorzugt Titandioxid TiO_2 bildet (Ti^{4+} und $2 O^{2-}$). Das Titandioxid kommt wiederum in unterschiedlichen Modifikationen (Rutil, Brookit, Anatas und amorph) mit verschiedenen Eigenschaften vor [18]. Die thermodynamisch stabilste Modifikation ist dabei das Rutil, gefolgt von Brookit, Anatas und dem amorphen Zustand [19]. In diesem Zusammenhang kommt der Titanoberfläche und seiner Stöchiometrie eine äußerst wichtige Eigenschaft zu, da diese den Bindungspartner zu anderen Stoffen (Klebstoffe, Lacke etc.) darstellt. Verschiedene Autoren diskutieren diese Eigenschaft bezogen

auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. Das Titandioxid enthält unter normalen Bedingungen Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) auf der Oberfläche, die bei einer Bindung zu organischen Systemen eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Adhäsionseigenschaften spielen können [3, 20, 21]. Betrachtet man wiederum die Titanlegierungen (z. B. Ti6Al4V), können auf der Oberfläche neben dem Titandioxid weitere Oxide, wie z. B. Al_2O_3 , vorkommen, die zu einer Variation der Titanoxidschicht und ihrer Eigenschaften führen [17].

2.2 Klebetechnik

2.2.1 Adhäsionsmechanismen

Adhäsion bezeichnet die makroskopisch zweidimensionale Aneinanderhaftung artgleicher oder artfremder Substanzen und wird im Allgemeinen als Anziehungskraft zwischen zwei wechselwirkenden Grenzflächen beschrieben. Die Adhäsion ist eines der wichtigsten stofflichen Phänomene in der Natur [22, 23].

Die Festigkeit einer Klebung wird durch Bindungskräfte bestimmt, welche wiederum in Adhäsionskräfte und Kohäsionskräfte unterteilt sind. Abbildung 2-3 veranschaulicht diese Unterscheidung.

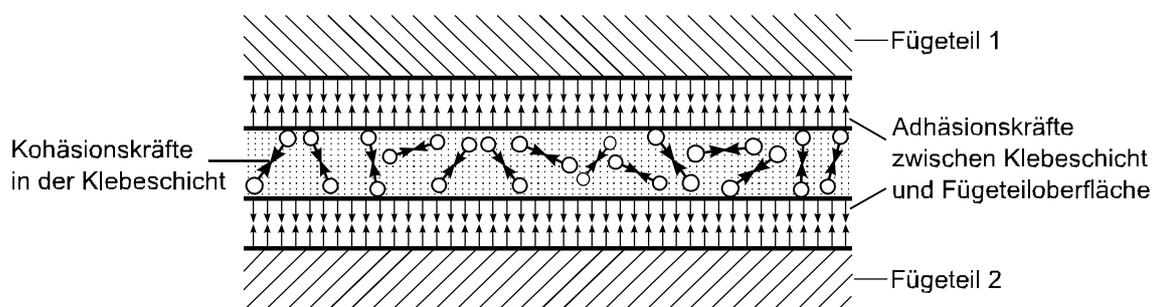


Abbildung 2-3: Adhäsions- und Kohäsionskräfte in Klebeverbindungen [23]

Die Adhäsionskräfte auf die Wechselwirkung zwischen Klebschicht und Fügeteiloberfläche zurückzuführen, während die Kohäsionskräfte die Wechselwirkungen innerhalb der Klebeschicht darstellen [23].

Klassische Adhäsionstheorien beschreiben den Vorgang der sich ausbildenden Adhäsionskräfte, allerdings ist es nicht möglich einen einzigen Mechanismus zu definieren, der die Adhäsion ganzheitlich beschreibt. In Abbildung 2-4 werden die verschiedenen Adhäsionsmodelle dargestellt [22, 24].

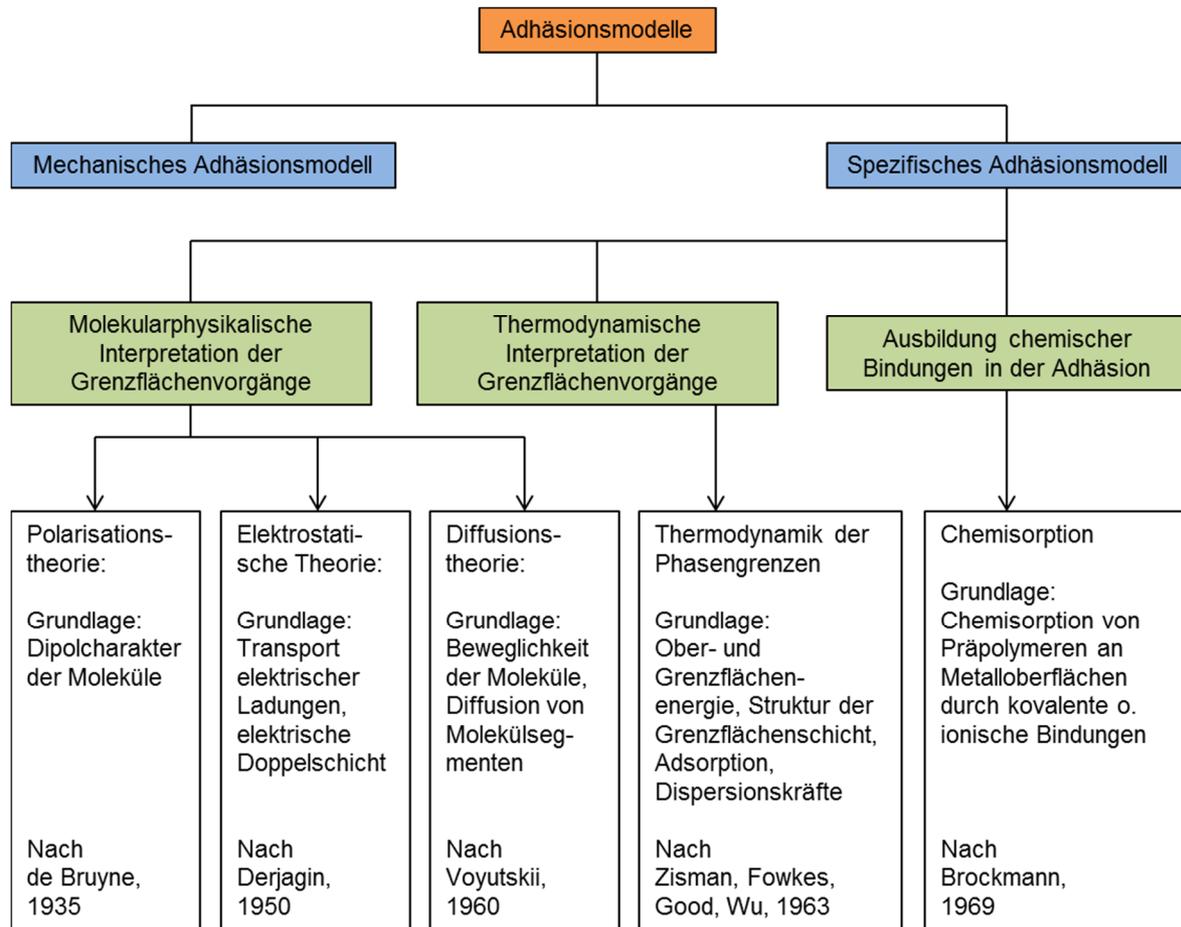


Abbildung 2-4: Übersicht über die Adhäsionsmodelle [22, 24]

Im Folgenden werden die Adhäsionsmodelle und -theorien genauer erläutert:

Mechanisches Adhäsionsmodell

Das mechanische Adhäsionsmodell beschreibt die formschlüssige Verankerung des sich in der flüssigen Phase befindlichen Klebstoffs während des Aushärtens. Die Verankerung des Klebstoffs kann in Poren, Kapillaren und Hinterschneidungen erfolgen [23]. Brockmann und Habenicht zufolge ist die mikroskopische Rauheit oder Mikromorphologie der Fügeoberfläche als ein dreidimensionales System anzusehen und trägt zu einer erheblichen Vergrößerung der wirksamen Oberfläche und der Anzahl der reaktiven Stellen an der Oberfläche bei. Ausgeprägte feine Kapillarstrukturen können im Kontakt mit flüssigem Klebstoff dazu führen, dass Klebstoffmoleküle eindringen und Bindungen zu der Oberfläche ausbilden. Auch „Nano-Morphologien“ üben einen positiven Einfluss auf das Adhäsions- und Alterungsverhalten aus [22, 23]. Zur Unterscheidung der verschiedenen

Oberflächenvorbehandlungsverfahren werden in der Literatur häufig Differenzierungen bezüglich der Oberflächentopographien vorgenommen.

Einige Autoren unterscheiden die Oberflächentopographien nach vier Gruppen (Tabelle 2-2):

Tabelle 2-2: Gruppeneinteilung der Oberflächentopographien [2, 25-27]

Gruppeneinteilung	Beschreibung der Gruppe
Gruppe 1	gering ausgeprägte Makrostrukturen bis 1 μm und Makrostrukturen kleiner 1 μm bis 0,1 μm
Gruppe 2	gleichmäßig ausgeprägte Makrostrukturen bis 1 μm
Gruppe 3	gleichmäßig ausgeprägte Makrostrukturen bis 0,1 μm
Gruppe 4	gleichmäßig ausgeprägte Nanostrukturen kleiner 0,1 μm

Gruppe 1 fasst gering makro- und mikrostrukturierte Oberflächen zusammen. Als Makrostrukturierung werden Strukturgrößen $> 1 \mu\text{m}$ bezeichnet, während mit der Mikrostrukturierung Topographien $< 1 \mu\text{m}$ bis 0,1 μm definiert werden.

Die Gruppe 2 bezieht Oberflächen ein, deren Makrostrukturierung ($> 1 \mu\text{m}$) homogen auf der Oberfläche ausgeprägt ist. Gruppe 3 fasst all jene Mikrostrukturierungen zusammen, die, wie bei Gruppe 2, ebenfalls homogen über der gesamten Oberfläche verteilt sind [25-27]. Erweitert wird die oben erwähnte Gruppeneinteilung der Oberflächenvorbehandlungen durch das Hinzuziehen von nanostrukturierten Oberflächen. Mertens et al. fordern das Hinzufügen einer vierten Gruppe, die Oberflächentopographien mit Strukturen $< 100 \text{ nm}$ beschreibt. Dies soll die Unterscheidung zwischen ausgeprägten mikro- (Gruppe 3) und nanostrukturierten (Gruppe 4) Oberflächen ermöglichen [2]. Untersuchungen haben gezeigt, dass durch ausgeprägte Mikro- und Nanostrukturierungen der Oberflächen die Haftungseigenschaften deutlich verbessert werden konnten [2, 3, 26]. Die verschiedenen Oberflächenvorbehandlungsverfahren und ihr Einfluss auf das Klebeverhalten werden in Abschnitt 2.3 genauer erläutert.

Polarisationstheorie

De Bruyne entwickelte 1935 die Polarisationstheorie zur Beschreibung von hochfesten Klebeverbindungen zwischen glatten Metalloberflächen mit organischen Klebstoffen. Lange Zeit wurde es für unmöglich gehalten, dass chemische Bindungen zwischen zwei artfremden Materialien entstehen können [22]. Die Wechselwirkung der Polarisationstheorie basiert auf der Existenz von permanenten und oszillierenden Dipolen in chemisch abgesättigten Systemen, die miteinander wechselwirken. Die Wechselwirkungen sind in der Regel durch geringere Bindungsenergien gekennzeichnet als chemische Wechselwirkungen, jedoch können sie zwischen artfremden Stoffen wirksam werden. Diese intermolekulare Wechselwirkung wird heute als physikalische Bindung bezeichnet und in drei wichtige Gruppen eingeteilt:

- Permanente Dipole
- Induzierte Dipole
- Dispersionskräfte

Permanente Dipole existieren z. B. in Molekülen, in denen ein Atom mit höherer Kernladungszahl, z. B. Sauerstoff, mit einem Atom niedrigerer Kernladungszahl, z. B. Wasserstoff, verbunden ist. Die Bindung entsteht, da die statistische Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Bindungsalphabet zum größeren Kern hin verschoben wird. Somit ergibt sich ein Dipol.

Des Weiteren können permanente Dipole in benachbarten Molekülen ohne eigene permanente Polarität Gegendipole induzieren (induzierte Dipole) und dadurch statische Anziehungskräfte bilden, die im Vergleich zu Dipol-Dipol-Bindungen geringere Bindungsenergien aufweisen.

Die Dispersionskräfte bilden schwach oszillierende Dipole zwischen Atomen aus, da in Abhängigkeit der Zeit die statistische Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen nicht ganz gleichmäßig ist [22, 28].

Diese physikalischen Bindungen tragen zur spezifischen Adhäsion bei, jedoch sind die erzeugten Kräfte nicht ausreichend, um sehr gute Adhäsionswerte zu erklären. Weiterhin könnten hochpolare Stoffe, z. B. Wasser, in Klebungen eindringen und zu einer Zerstörung der Dipol-Bindungen führen. Es ist allerdings nachgewiesen, dass Klebeverbindungen mit sehr guter Wasserbeständigkeit erzeugbar sind, sodass die Existenz weiterer Bindungen plausibel erscheint [24].

Diffusionstheorie

Diese spezifische Adhäsionstheorie behandelt die Diffusion von Makromolekülen aus dem Klebstoff in den Substratwerkstoff und umgekehrt. Voyutskii [29] entwickelte diese Theorie 1960 und begründet sie damit, dass polymere Werkstoffe im wenig oder nicht vernetzten Zustand keine statischen Systeme bezogen auf ihre molekulare Anordnung sind, sondern bewegliche Gebilde, in denen sich Molekülketten zumindest oberhalb der Glasübergangstemperatur in Form von atomarer Rotation bewegen können. Diese Theorie konnte am Beispiel von Polymer-Polymer-Klebungen nachgewiesen werden [11, 23, 24]. Allerdings ist eine Diffusion polymerer Moleküle in eine Metalloberfläche und umgekehrt nicht möglich [23].

Elektrostatische Theorie

Die Theorie wurde 1950 von Derjaguin entwickelt und wird auch als elektrische Doppelschicht bezeichnet [23, 30]. Der Theorie nach entsteht die Adhäsion durch Ausbildung von elektrostatischen Kräften zwischen Klebstoff und Substrat. Die elektrische Doppelschicht ist einige Atom- und Molekülschichten dick und ruft durch Ladungsverschiebungen an der Grenzfläche zweier Phasen (Klebstoff und Substrat) eine elektrisch geladene Zone hervor. Ausführlich wird diese Theorie von Bischof und Possart geschildert [31]. Doch auch hier zeigt sich in der Literatur, dass weitere Bindungsarten existieren müssen, da die Ausbildung elektrischer Doppelschichten nicht ausreichend zur Adhäsion beitragen kann [11, 23, 24, 32].

Thermodynamik der Phasengrenzen

Die Deutung der Adsorptionsvorgänge aufgrund thermodynamischer Betrachtungen beruht auf der Grundlage der Benetzungsvorgänge [11, 23, 24, 33].

Der Kontakt eines Tropfens, z. B. Klebstoff, auf einer festen Oberfläche bildet verschiedene Phasengrenzen aus, die sich durch den Benetzungswinkel (α_b) und der damit resultierenden Oberflächenspannung des Substrats, unter der Annahme, dass das System mit dem umgebenden Gas im Gleichgewicht ist, veranschaulichen lassen.

Nach der Young'schen Gleichung lässt sich wie folgt die Oberflächenspannung des Substrats berechnen [34] :

$$\sigma_{SU} = \gamma_{SK} + \sigma_{KU} \cdot \cos(\alpha_b) \quad (2.1)$$

σ_{SU} bezeichnet die Oberflächenspannung des Substrats im Gleichgewicht mit dem Umgebungsmedium. γ_{SK} stellt die Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Klebstoff dar

und σ_{KU} beschreibt die Oberflächenspannung des Klebstoffs im Gleichgewicht mit dem Umgebungsmedium.

Das Benetzungsverhalten lässt sich mit der schematischen Darstellung in Abbildung 2-5 erläutern:

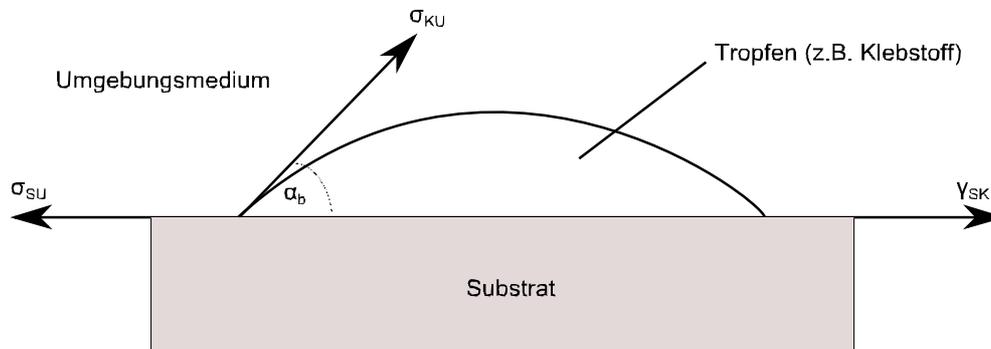


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Benetzungsverhaltens eines Tropfens auf einem Substrat [34, 35]

Nach Dupré lässt sich mit Hilfe der Oberflächenspannung auch die Adhäsionsarbeit (W_A) nach folgender Formel berechnen [35]:

$$W_A = \sigma_{KU} (1 + \cos(\alpha_b)) \quad (2.2)$$

Die Gleichung zeigt, dass mit einem Benetzungswinkel von 180° die Adhäsionsarbeit null wird, was einen punktförmigen Kontakt zwischen Tropfen (z. B. Klebstoff) und Substrat bedeuten würde.

Da auch Oberflächentopographien einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten haben, wurde von Wenzel für die Berechnung zusätzlich ein Rauheitsterm eingefügt [36].

Die oben erläuterten Berechnungen haben zur Annahme, dass der Benetzungsvorgang reversibel ist. Im thermodynamischen Sinne besteht wegen der durch die Chemisorption gegebenen chemischen Bindungen keine „reine“ Phasengrenze, sodass die Energie der Oberfläche und ihr Benetzungsvermögen alleine als Deutung der Adhäsionskräfte nicht gegeben ist [23].

Chemisorption

Neben der oben erwähnten molekularphysikalischen und thermodynamischen Interpretationen der Grenzflächenvorgänge, wird nach Brockmann in dem spezifischen Adhäsionsmodell (Abbildung 2-4) auch noch die Ausbildung chemischer Bindungen, die sogenannte Chemisorption, betrachtet [22]. Bis Anfang der 1960er Jahre wurden chemische Wechselwirkungen als Ursache von Adhäsion für nicht möglich gehalten. Erst seit 1960 wurde bei Untersuchungen zur Haftfestigkeit an Metalloberflächen festgestellt, dass sich Stoffe irreversibel über chemische Bindungen an den Substratoberflächen anbinden lassen [37-40]. Als ein weiterer Nachweis von chemischen Bindungen zwischen Metalloberflächen und organischen Substanzen dienen die Untersuchungen von Lewis und Forrestal. Sie stellen eine bessere Haftung von Polypropylen zu Metallen fest, indem dem Polypropylen chemische reaktive Gruppen wie Dihydroxyboranyl- oder Epoxygruppen zugegeben werden [41].

Durch die chemischen Bindungen, auch primäre Bindungen genannt, können deutlich höhere Bindungsenergien (2 bis 20-mal stärker) als bei physikalischen Bindungen (z. B. Dipole) erreicht werden [32]. Das Auftreten von Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) auf der Metalloberfläche, bzw. dem Metalloxid, und Hydroxylgruppen in organischen Materialien, kann zur Entstehung chemischer Bindungen zwischen Substrat und beispielsweise Klebstoff führen [42]. Nach Habenicht liegt der Grund für sehr gute Adhäsionseigenschaften in dem Vorliegen chemischer Bindungen in der Grenzschicht. Diese können so hoch sein, dass es sogar zu einem Versagen im Klebstoff [23] oder zu einem Versagen nahe der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Substratoberfläche kommt [43].

2.2.2 Klebstoffe

Klebstoffe müssen zwei Grundvoraussetzungen erfüllen:

Zum einen muss beim Fügevorgang der Klebstoff eine hohe molekulare Beweglichkeit haben und die Eigenschaften einer viskosen Flüssigkeit aufweisen, um sich den Unebenheiten der Fügeoberfläche bis in den Nanometerbereich anzupassen und einen Stoffschluss mit der starren Fügeoberfläche zu ermöglichen.

Zum anderen muss nach dem Fügevorgang der Klebstoff eine sehr geringe molekulare Beweglichkeit besitzen, sodass Zug-, Scher-, und Schälkräfte übertragen werden können [22]. In der Literatur wird eine Vielzahl von Klebstofftypen erwähnt, die sich nach der Art der Aushärtemechanismen unterscheiden lassen (Abbildung 2-6) [22, 24, 44].

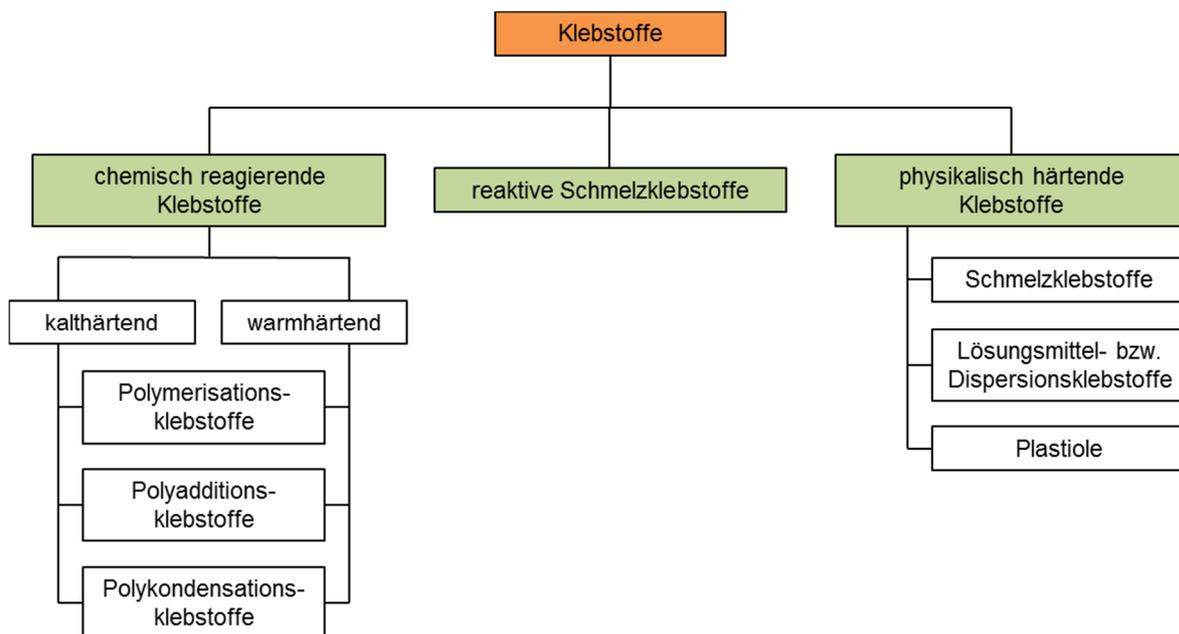


Abbildung 2-6: Einteilung der Klebstoffe nach ihrem Aushärtemechanismus [22, 24]

Für die in dieser Arbeit gezeigten Versuche und Untersuchungen stehen vor allem die chemisch reagierenden warmhärtenden Klebstoffe im Mittelpunkt. Es wird ausschließlich ein auf Epoxidharz basierendes Einkomponenten-Klebstoffsystem verwendet. Daher werden im Folgenden die reaktiven Schmelzklebstoffe und die physikalisch härtenden Klebstoffe nicht betrachtet.

Die Gruppe der chemisch reagierenden Klebstoffe enthält niedrigviskose, fließfähige, Substanzen, in denen reaktive chemische Gruppen vorhanden sind, die miteinander reagieren können. Es entstehen polymere Stoffe mit einer hohen Molekularmasse und guter mechanischer Widerstandsfähigkeit [23].

Einkomponenten-Systeme lassen sich einfacher verarbeiten als Mehrkomponenten-Bindemittel, allerdings muss für die Aushärtung Energie, z. B. in Form von Wärme hinzugeführt werden. Warmhärtende Systeme haben häufig Härtungstemperaturen zwischen

60 °C und 180 °C und erreichen höhere Festigkeiten als kalthärtende Systeme. Die Basisarzte bestehen unter anderem aus Phenolharzen und Epoxidharzen. Bei der Vernetzung bzw. Härtingsreaktion des Epoxidharzes kommt es zu einer Ausbildung von Hydroxylgruppen, die bei einer Klebeverbindung zu Substratoberflächen eine Rolle spielen können [3, 22, 44].

2.2.3 Beständigkeit von Klebungen

Neben der mechanischen Beanspruchung (Zug-, Scher-, und Schälkräfte) wirken weitere chemisch-physikalische Belastungen ein, die von dem umgebenden Klima abhängig sind. Sehr kritisch ist die Kombination mechanischer und chemisch-physikalischer Belastungen über die Zeit, welche die Grenzfläche zwischen Klebstoff und Substrat erheblich beeinträchtigen können [23].

Den stärksten Schädigungsmechanismus stellt die Diffusion von Wasser in die Klebefuge dar. Die Schädigung erfolgt durch die relative Kleinheit des Wassermoleküls bei einem gleichzeitig vorhandenen großen Dipolmoment. Es kann zu einer sogenannten „Konkurrenzadsorption“ gegenüber den polaren Gruppierungen der Klebeschichtmoleküle kommen. Feuchtigkeitseinflüsse führen zu einer Abnahme der Klebefestigkeit mit zunehmender Auslagerungszeit [11, 45]. Abbildung 2-7 veranschaulicht den Einfluss des Wassers und der Temperatur auf die Klebefestigkeit am Beispiel einer Stahlklebung mit Epoxidklebstoff [46].

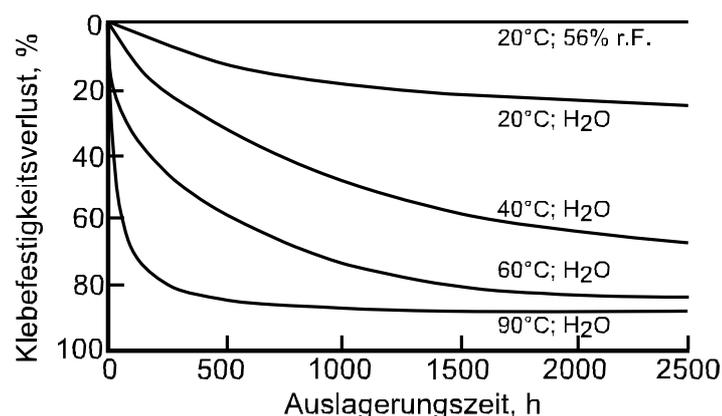


Abbildung 2-7: Veränderung der Klebefestigkeit von Stahlklebungen mit Epoxidklebstoff in Abhängigkeit der Auslagerung in Wasser und feucht-warmen Klima [46]

Des Weiteren ist zu unterscheiden, ob die vorhandenen Umgebungseinflüsse auf mechanisch belastete oder unbelastete Klebeverbindungen wirken. Durch die mechanische Klebeschichtverformung kommt es zu einer beschleunigten Diffusion des Wassers an die Grenzflächen [47].

Das Eindringen des Wassers in die Klebefuge wird als Migration bezeichnet und kann auf zwei verschiedene Arten (Diffusion und Kapillarkräfte), die getrennt und gleichzeitig auftreten können, erfolgen:

Diffusion

Die Diffusion des Wassers wird durch die Fick'schen Gesetze beschrieben und führt in der Regel zum Konzentrationsausgleich zweier Phasen, der temperaturabhängig ist. Im Verlauf des Konzentrationsausgleichs bewegen sich Moleküle von Bereichen höherer zu Bereichen niedrigerer Konzentration. Es wird der Zusammenhang zwischen dem Diffusionsstrom (j) und der Konzentrationsabnahme (dc) auf einer Strecke (dx) bei konstanter Temperatur und konstantem Druck wie folgt dargestellt:

$$j = -D \left(\frac{dc}{dx} \right) \quad (2.3)$$

D stellt dabei den Diffusionskoeffizienten dar [11], welcher bei dem in dieser Arbeit verwendeten Epoxid-Filmklebstoff FM 73 M je nach Temperatur und relativer Feuchte variiert. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 95 % und einer Temperatur von 50 °C liegt D bei $5,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [48]. Diffusionskoeffizienten für weitere Bedingungen sind in der Literatur auffindbar [49].

Kapillarkräfte

Durch mikromechanische Schädigungen in der Klebeschicht, Klebeschichtverformungen an der Klebfugenkante oder durch Fehlstellen, kann Wasser durch Kapillarkräfte eindringen und zu einer Schädigung der Klebung führen. Es wird vorausgesetzt, dass Risse, Poren oder Spalte vorliegen. Aufgrund eines sich ausbildenden Kapillardrucks läuft dieser Vorgang sehr schnell ab.

Grundsätzlich wird die Einwirkung der Feuchtigkeit auf die Grenzschicht (zwischen Klebstoff und Substrat) und auf den Klebstoff unterschieden durch:

Feuchtigkeitseinflüsse auf die Grenzschicht Klebstoff/Substrat

Wie bereits oben beschrieben, kann es durch die Einflüsse des Wassers zu einer „Konkurrenzadsorption“ gegenüber den polaren Gruppierungen der Klebeschichtmoleküle kommen, sodass dies zu einer Abnahme der Klebefestigkeit an der Grenzschicht führt. Es wurde gezeigt, dass die Ausbildung von sekundären Bindungen an der Grenzschicht zwischen sandgestrahlten Oberflächen und der Klebeschicht (z. B. Van-der-Waals Bindun-

gen) eine geringere Stabilität durch die Migration des Wassers in feucht-warmen Bedingungen aufweist [50].

Um die Langzeitbeständigkeit von Metallklebungen zu erhöhen, ist die Ausbildung von kovalenten, primären, Bindungen zwischen Klebstoff und Substrat sehr wichtig. Lewis et al. weisen nach, dass chemische Bindungen die Grenzfläche einer Phenolharz-Aluminiumklebung stabilisieren [51], da das Wasser durch sein Dipolmoment die chemische Bindung nicht auftrennen kann. Untersuchungen an Titansubstraten zeigen, dass hohe initiale Klebefestigungen erzielt werden können, jedoch eine Aussage über das Langzeitverhalten in feucht-warmen Klima nicht möglich ist. Durch eine Oberflächenvorbehandlung, die zu einer porösen Oxidschicht führt, kann die Langzeitbeständigkeit deutlich verbessert werden [52-54]. Die mechanische Verankerung des Klebstoffs wird als weiterer Grund für die verbesserten Adhäsionseigenschaften genannt [55, 56]. Neben dem Aspekt der mechanischen Verankerung, spielt auch die deutlich vergrößerte Oberfläche eine Rolle, die eine höhere Dichte an primären Bindungen zwischen Klebstoff und Substrat aufweist [57].

Feuchtigkeitseinflüsse auf den Klebstoff

Die Einwirkung von Feuchtigkeit auf die Klebeschicht lässt sich in reversible und irreversible Effekte unterscheiden:

- Reversible Effekte: Plastifizierung
- Irreversible Effekte: Delamination durch Quellung, Hydrolyse und Rissbildung

Die Plastifizierung führt, durch die Diffusion des Wassers, zu einer Absenkung der Glasübergangstemperatur (T_g) des Klebstoffs. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Klebstoff FM 73 M kommt es bei einer Luftfeuchtigkeit von 95 % zu einer Reduktion der Glasübergangstemperatur von 99 °C auf 80 °C. Da der Vorgang jedoch reversibel ist, kann durch Trocknung der ursprüngliche Zustand wiederhergestellt werden [58].

Quellvorgänge können durch die Anreicherung von Wassermolekülen an polare Bereiche der Klebeschicht entstehen, die bei einer hohen Feuchtigkeitskonzentration zu einer Kondensation des Wassers in grenzschnichtnahe Poren führen. Nach Cognard kann es durch die Ausbildung osmotischer Drücke zu Quellvorgängen kommen, die wiederum zu einer nicht reversiblen Delamination der Klebeschicht führen [59].

Estergruppen in Klebeschichten sind anfällig für Hydrolyse. Durch die Kombinationen von Wasser und einem hohen pH-Wert kann eine Kettenspaltung verursacht werden, die einen Festigkeitsverlust der Klebung zur Folge hat [60].

Negative Auswirkungen zeigen sich bei statischer Belastung in hoher Luftfeuchtigkeit (99 % rel. Feuchtigkeit) [23]. Untersuchungen an Aluminiumklebungen mit Epoxidklebstoff weisen unter diesen Bedingungen an der Grenzschicht zwischen Klebstoff und Substrat eine Versprödung des Klebstoffs und dadurch entstehende Risse nach [61].

2.2.4 Bruchverhalten von Klebungen

Das Bruchverhalten von Klebeverbindungen wird in der DIN EN ISO 10365 dokumentiert [62]. Die nach der Norm definierten Bruchbildarten sind bei mechanischen Prüfungen zur Beschreibung der Bruchursachen anzuwenden und gelten unabhängig von der Art des Fügepartikels und des angewendeten Klebstoffs. Abbildung 2-8 zeigt die verschiedenen Brucharten von Klebungen [23].

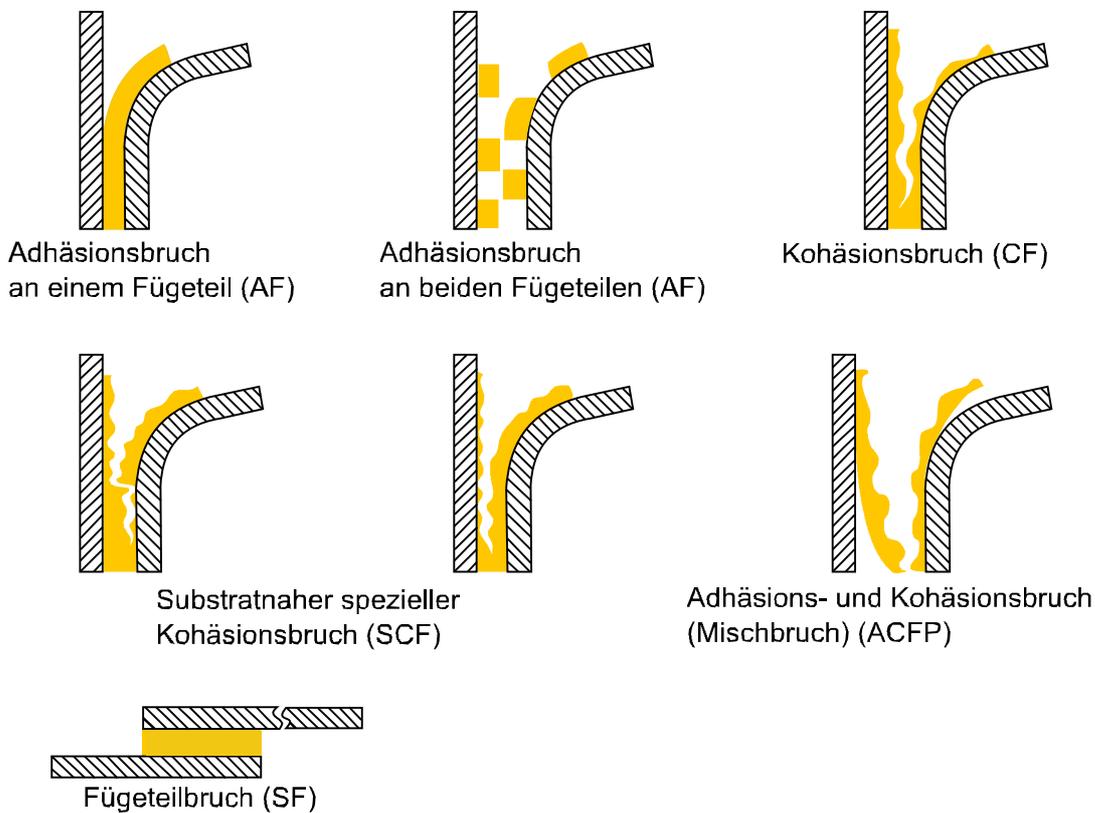


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Brucharten von Klebungen [23]

Adhäsionsbruch

Wenn weder auf dem Füge­teil Klebeschichtreste noch an der Klebeschicht Füge­teilreste nachweisbar sind, dann liegt ein reiner Adhäsionsbruch vor. Allerdings tritt diese Form des Bruchverhaltens nicht immer idealisiert auf. Untersuchungen haben gezeigt, dass auf der Füge­teiloberfläche Anteile von Klebeschichtpolymeren nachgewiesen werden können, sodass das Bruchverhalten zunächst als makroskopisch adhäsiv beschrieben werden kann [63, 64]. Bikermann hat für dieses Phänomen ein theoretisches Konzept aufgestellt, welches eine Trennung exakt zwischen den Atom- bzw. Moleküllagen der beteiligten Phasen als unwahrscheinlich bezeichnet [65]. Er geht davon aus, dass zwischen der Klebeschicht und Füge­teiloberfläche eine extrem dünne Schicht („weak boundary layer“) vorliegt, in der ein kohäsives Versagen auftreten kann. Diese dünne Schicht kann aus folgenden Gründen versagen:

- Im Grenzschichtbereich können in der Klebeschicht Gaseinschlüsse vorliegen.
- Das Vorliegen von Unterschieden in der strukturellen Ausbildung des Polymers im Grenzschichtbereich als in der Klebeschicht.
- Das Vorhandensein chemisorptiver Bindungen im Grenzschichtbereich zwischen Substrat und Klebeschicht, welche die Vernetzungsfähigkeit zu den nachfolgenden Molekülen in die Klebeschicht beeinflussen.
- Inhomogenitäten des Polymers im Grenzschichtbereich, bedingt durch chemische Reaktionen mit den Oxid- und/oder Hydroxidschichten der Metalloberfläche.

Der Bruch verläuft somit nicht in der Adhäsionsgrenze, sondern im grenzschichtnahen Bereich. Die in der Grenzschicht verlaufenden Schwachstellen werden demnach auch durch die Oberflächenmorphologie beeinflusst [23].

Kohäsionsbruch

Nach einem Kohäsionsbruch besteht eine intakte Verbindung zwischen der Klebeschicht und dem Füge­teil, da das Versagen im Klebstoff auftritt. Demzufolge ist das Versagen der Verbindung auf die Festigkeit des Klebstoffs zurückzuführen. Das Versagen ist von den Beanspruchungsbedingungen, wie der Temperatur, der Beanspruchungsgeschwindigkeit und den wirkenden Spannungszuständen abhängig.

Aus den Erkenntnissen über die Lebensdauer, die Alterung von Klebungen und aus weiteren Zusammenhängen, können mathematische Berechnungen erstellt werden, mit denen eine Bestimmung der Lebenszeit der Klebeverbindung möglich ist. Aus diesem Grund ist es essentiell für die Auslegung von Bauteilen, ein kohäsives Versagen von Klebungen zu gewährleisten [23].

2.3 Oberflächenvorbehandlungsverfahren für Klebeanwendungen

Die Oberflächenvorbehandlung spielt für Klebeverbindungen eine zentrale Rolle, da die in Kapitel 2.2 beschriebenen Adhäsionseigenschaften maßgeblich von der Oberflächenbeschaffenheit der Substrate abhängen. Ein wesentliches Ziel der Verfahren ist es, fertigungsbedingte Verunreinigungen und Verschmutzungen (Kontaminationen) zu entfernen und die durch den Fertigungsprozess physikalisch und morphologisch veränderte Oberfläche für Klebeanwendungen vorzubereiten.

In der Literatur wird eine Vielzahl von Oberflächenvorbehandlungsverfahren genannt, die sich in drei Kategorien unterteilen lassen: mechanische, chemische bzw. elektrochemische und physikalische Verfahren [22-24, 66].

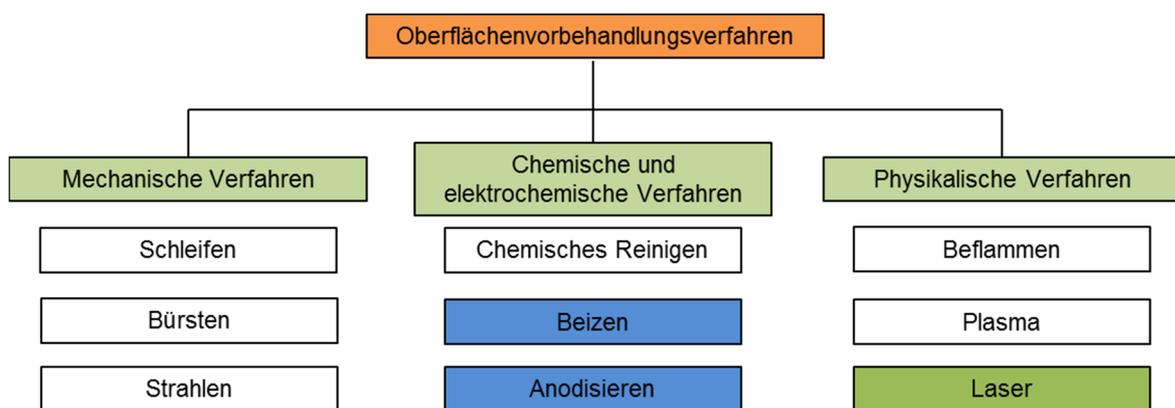


Abbildung 2-9: Zusammenfassung der Oberflächenvorbehandlungsverfahren [22-24, 66]

Abbildung 2-9 zeigt die Einteilung der verschiedenen Oberflächenvorbehandlungsverfahren. Die blau hinterlegten chemischen- bzw. elektrochemischen Verfahren werden im Folgenden, speziell für Titan und Titanlegierungen, genauer erläutert, da diese Verfahren als Referenz zu der Laservorbehandlung (grün hinterlegt) dienen. Die weiß hinterlegten übrigen Verfahren sind nicht Gegenstand dieser Arbeit und werden nur kurz beschrieben.

2.3.1 Mechanische Vorbehandlungsverfahren

Schleifen, Bürsten oder Strahlen sind allgemein bekannte, mechanische Oberflächenvorbehandlungsmethoden, mit denen Verunreinigungen und gealterte Oxidschichten entfernt werden können. Bestehen keine hohen Anforderungen bezüglich der Alterungsbeständigkeit, können diese Verfahren eingesetzt werden. Bei dem Werkstoff Titan ist auf die hohe Reaktivität gegenüber Sauerstoff zu achten, sodass nach einer mechanischen Vorbehandlung sofort geklebt oder die Oberfläche mit einem Oberflächenschutz (z. B. Primer) nachbehandelt werden sollte. Das Ergebnis einer mechanischen Vorbehandlung ist eine makroskopisch raue Oberfläche, bestehend aus einer dünnen Oxidschicht, die die wirk-

same Oberfläche vergrößert [10, 11, 22, 23, 67]. Die qualitativ hochwertigsten und reproduzierbarsten Ergebnisse, im Hinblick auf die Klebefestigkeit und Langzeitbeständigkeit von Titan im feucht-warmen Klima, konnten bei der mechanischen Vorbehandlung durch das Strahlen mit dem Strahlgut Korund erzielt werden [68].

2.3.2 Chemische und elektrochemische Vorbehandlungsverfahren

Chemisches Reinigen

Die chemische Reinigung wird oft auch als „Entfetten“ bezeichnet. Die einfachste Anwendungsart dieses Verfahrens ist das Abwischen der Fügeiteiloberflächen mit lösungsmittelgetränkten (u. a. mit Aceton oder Isopropanol) Tüchern sowie das Tauchen. Jedoch kann es zu unkontrollierten Entfettungsgraden kommen, da mögliche Fetтанreicherungen im Lösungsmittel entstehen können. Eine bessere Fettfreiheit wird durch die Dampfentfettung erreicht. Hierbei werden die Fügeiteile in eine je nach Siedepunkt des Lösungsmittels erwärmte Lösungsmitteldampfphase gegeben. Durch die Kondensation des Lösungsmittels an den kalten Fügeiteilen folgt ein „Abwaschen“ der Fettanteile. Mit diesem Verfahren kommt es zu keiner erneuten Befettung der Fügeiteiloberflächen, da sich das Fett in der Entfettungsanlage unterhalb der Fügeiteile in einem Reservoir anlagert. Weiterhin gibt es eine Vielzahl von druck- und temperaturgesteuerten Verfahren für wässrige und lösungsmittelhaltige Entfettungsmittel, die sich durch einen hohen Automatisierungsgrad auszeichnen [23].

Die Entfettungsmittel lassen sich wiederum in halogenierte Kohlenwasserstoffe, halogenfreie Kohlenwasserstoffe, wässrige Medien und alternative Lösungsmittel unterscheiden. Typisch bei den halogenierten Kohlenwasserstoffen sind die Substituenten Fluor und Chlor, die allgemein unter den Begriffen Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) bekannt sind. Aufgrund der Schädigung der Ozonschicht, sind die FCKW für industrielle Anwendungen verboten. Die CKW dürfen in geschlossenen Systemen unter Beachtung von Emissionsgrenzwerten eingesetzt werden. Über Jahrzehnte waren diese Lösungsmittel aufgrund ihres universellen Lösungsvermögens für Öle, Fette und sonstige Oberflächenverunreinigungen weit verbreitet.

Halogenfreie Kohlenwasserstoffe verfügen ebenfalls über sehr gute Fettlösungseigenschaften. Der Umgang mit Ihnen weist allerdings strenge Brand- und Explosionsschutzbestimmungen auf, da diese niedrige Flammpunkte besitzen.

Neben den reinen Kohlenwasserstoffen sind ebenfalls Alkohole (Isopropylalkohol) sowie Ester (Essigsäureethylester) oder Ketone (Aceton, Methylethylketon MEK) im Einsatz. Von Snorgen wird jedoch darauf hingewiesen, dass das Reinigen mit Aceton oder Methylethylketon zu schlechteren Ergebnissen führt als das Reinigen mit wässrigen Lösun-

gen. Daher sollte seiner Ansicht nach die Reinigung mit Lösemitteln nur einen Vorprozess darstellen [23, 69].

Wässrige Medien basieren auf dem Mechanismus des Emulgierens, Dispergierens und der chemischen Umsetzung. Fette werden durch das Einwirken der Emulgatoren oder Dispersionsmittel in alkalischen Medien in lösliche Fettseifen (Verseifung) umgewandelt. Die wässrigen Entfettungsmittel enthalten häufig Tenside bzw. Komplexbildner, die schädigend für das Ökosystem sein können. Aus diesem Grund wurden bzw. werden alternative Lösungsmittel entwickelt, die einen geringeren Umwelteinfluss und ein geringeres Sicherheitsrisiko darstellen. Diese Lösungsmittel basieren auf Naturprodukten wie Rapsöl, Sojaöl-Methylester und Lactat-(Milchsäure-)ethylester. Sie haben gute Lösungseigenschaften, besitzen hohe Flammpunkte und sind biologisch abbaubar [23].

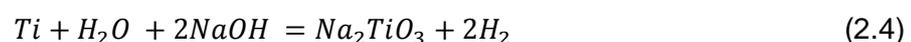
Für Titanwerkstoffe werden u. a. auf Natronlauge basierende Lösungen bei höheren Temperaturen für das chemische Reinigen verwendet [52, 53].

Beizen

Um einen reproduzierbaren Ausgangszustand von Oberflächen zu schaffen, werden häufig Beizprozesse angewandt, sodass sich fertigungsbedingte verformte Oberflächenschichten abtragen lassen. Da durch die Bildung eines Titanfluoridkomplexes Titan aufgelöst werden kann, spielen beim Beizen dieses Werkstoffs unter anderem flusssäurehaltige Lösungen eine wichtige Rolle [70]. Ebenfalls ist es mit einer HF/HNO₃-Lösung (5 Vol.-% Flusssäure und 45 Vol.-% Salpetersäure) möglich, amorphe Oxidschichten zu erzeugen [71]. Durch die Beizprozesse können Makrostrukturen auf den Oberflächen erzeugt werden, die zu einer besseren Haftung geklebter Titanbauteile führen [2, 24]. Für Titan sind neben den flusssäurehaltigen Beizlösungen weitere Beizverfahren auf Basis von anorganischen Säuren bekannt.

Auch auf Natronlauge basierende Beizverfahren für die Vorbehandlung von Titan und Titanlegierungen wurden entwickelt. Das Produkt Turco 5578 der Firma Henkel wird für das alkalische Beizen von Titanbauteilen verwendet und dient in dieser Arbeit als ein Referenzverfahren für die Klebeversuche. Neben Natronlauge besteht dieses Produkt aus Natriummetasilikat und Diphosphaten. Bei Temperaturen zwischen 80 °C - 95 °C der Beizlösung können Beizraten zwischen 5 µm/h und 51 µm/h erreicht werden.

Die an der Oberfläche stattfindende Reaktion wird in folgender Gleichung beschrieben:



Durch dieses Verfahren wird eine Oberfläche mit einer großen Makrorauheit erzeugt, die mit einer TiO_2 -Oxidschicht bedeckt ist und eine Schichtdicke von ca. 20 nm - 40 nm besitzt [3, 11, 52-54, 72]. In Abbildung 2-10 ist die Morphologie der Oberfläche als auch die Oxidschichtdicke (ca. 20 nm) in der Seitenansicht des mit Turco 5578 vorbehandelten Ti6Al4V zu sehen [3].

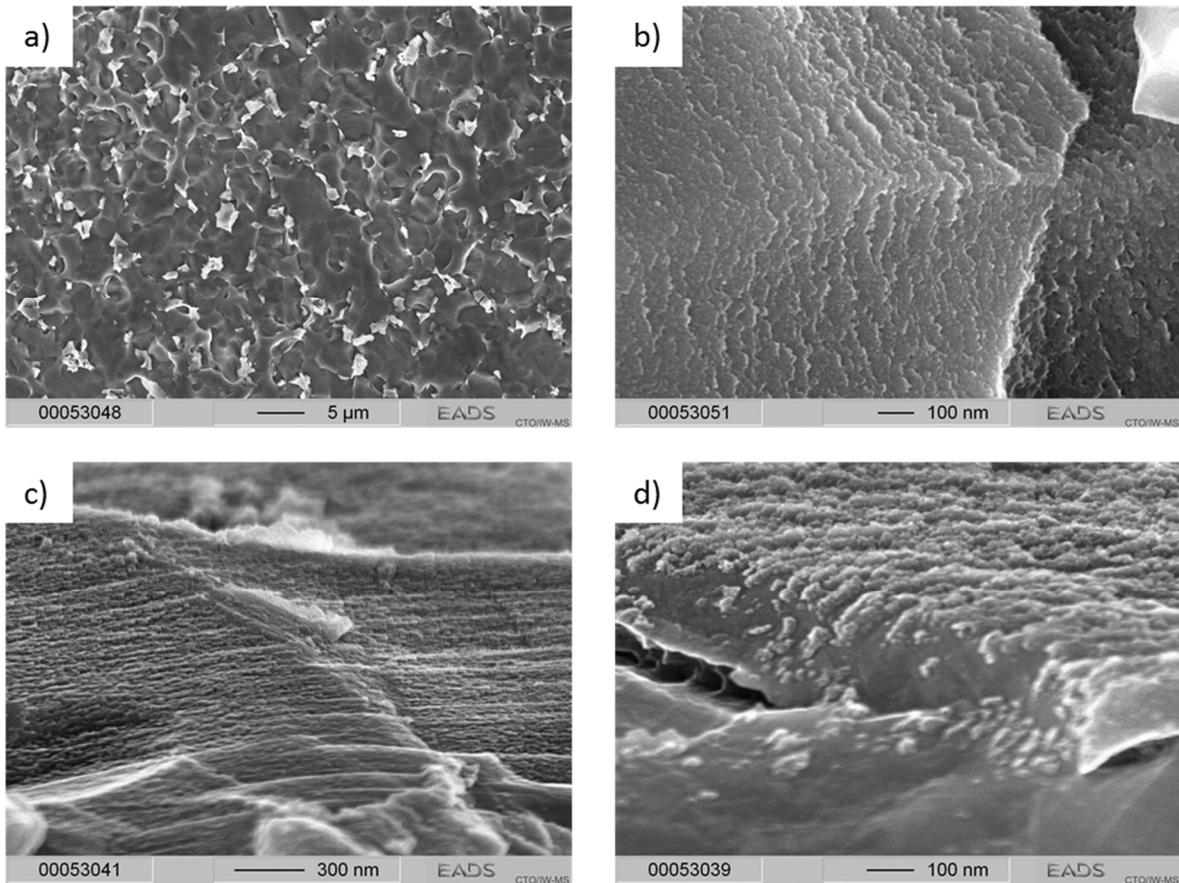


Abbildung 2-10: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V Oberfläche nach der Vorbehandlung mit Turco 5578: a) Übersichtsaufnahme der Oberfläche, b) Detail der Oberfläche, c) Seitenansicht der Oberfläche, d) Detail der Seitenansicht [2, 3]

Anodisieren

Weitere wichtige Vorbehandlungsverfahren für Titan und Titanlegierungen sind Anodisierverfahren. In der Luftfahrt ist das Anodisieren von Metallbauteilen vor einer Beschichtung oder einem strukturellen Klebprozess mittlerweile als Standardprozess etabliert. In der Literatur wird eine Vielzahl dieser Vorbehandlungsverfahren beschrieben. Da zwei Methoden (NaTESi-Anodisieren und TiO₂-Nanoröhren-Anodisieren) als weitere Referenzverfahren zur Laservorbehandlung für Klebeanwendungen von Titan in dieser Arbeit dienen, werden im Folgenden diese beiden Prozesse spezifischer erläutert:

Matz entwickelte eine auf Natronlauge basierende Methode zur Vorbehandlung von Titanbauteilen, dessen Name (**NaTESi**) sich auf die Bestandteile zurückführen lässt: **N**atriumhydroxid, **N**atriumtartrat für die Komplexbildung der Titanionen, **E**thylendiamintetraessigsäure (EDTA), um die Nukleation von Fremdionen an der Oberfläche zu vermeiden und Natriummetasilikat als Gerüststoff für die Verbesserung der Badfunktionalität [73]. Bei Temperaturen von 30 °C und einer Behandlungszeit von 15 min. wird dieses Verfahren durchgeführt. Untersuchungen zeigen, dass sich eine Beizrate von ca. 55 µm/h ergibt und eine Oxidschicht aus TiO₂ (Rutil) und TiO gebildet wird [3].

Der Aufbau des Anodisierverfahrens wird in Abbildung 2-11 schematisch dargestellt [3]. Das zu behandelnde Bauteil wird als Anode geschaltet, während als Gegenelektrode der Edelstahl X5CrNiMo17-12-2 verwendet wird.

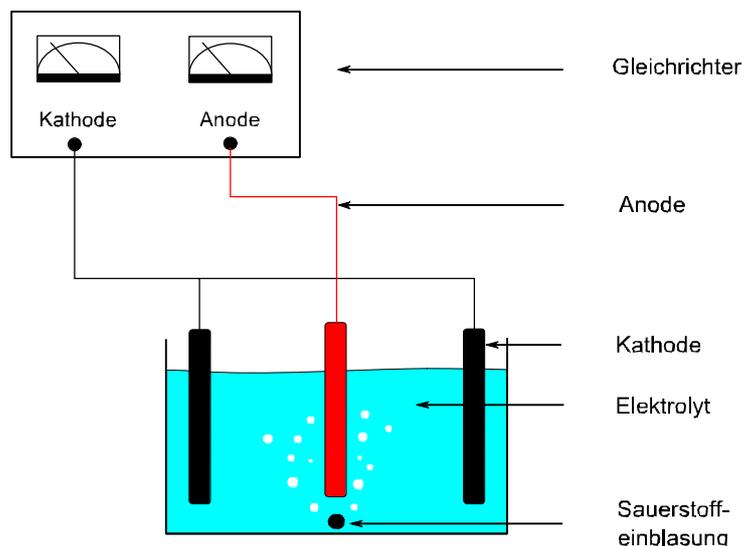


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung des Anodisieraufbaus [3]

In Abhängigkeit der Prozessparameter (Spannung, Stromdichte, Elektrolytzusammensetzung und der Temperatur) lassen sich die resultierenden Oxidschichten variieren. Die

konkreten Parameter für das NaTESi-Anodisieren können der Literatur entnommen werden [3, 73].

Abbildung 2-12 zeigt die von Mertens untersuchte Morphologie der Oberfläche wie auch die Schichtdicke in der Seitenansicht von anodisiertem Ti6Al4V [2, 3].

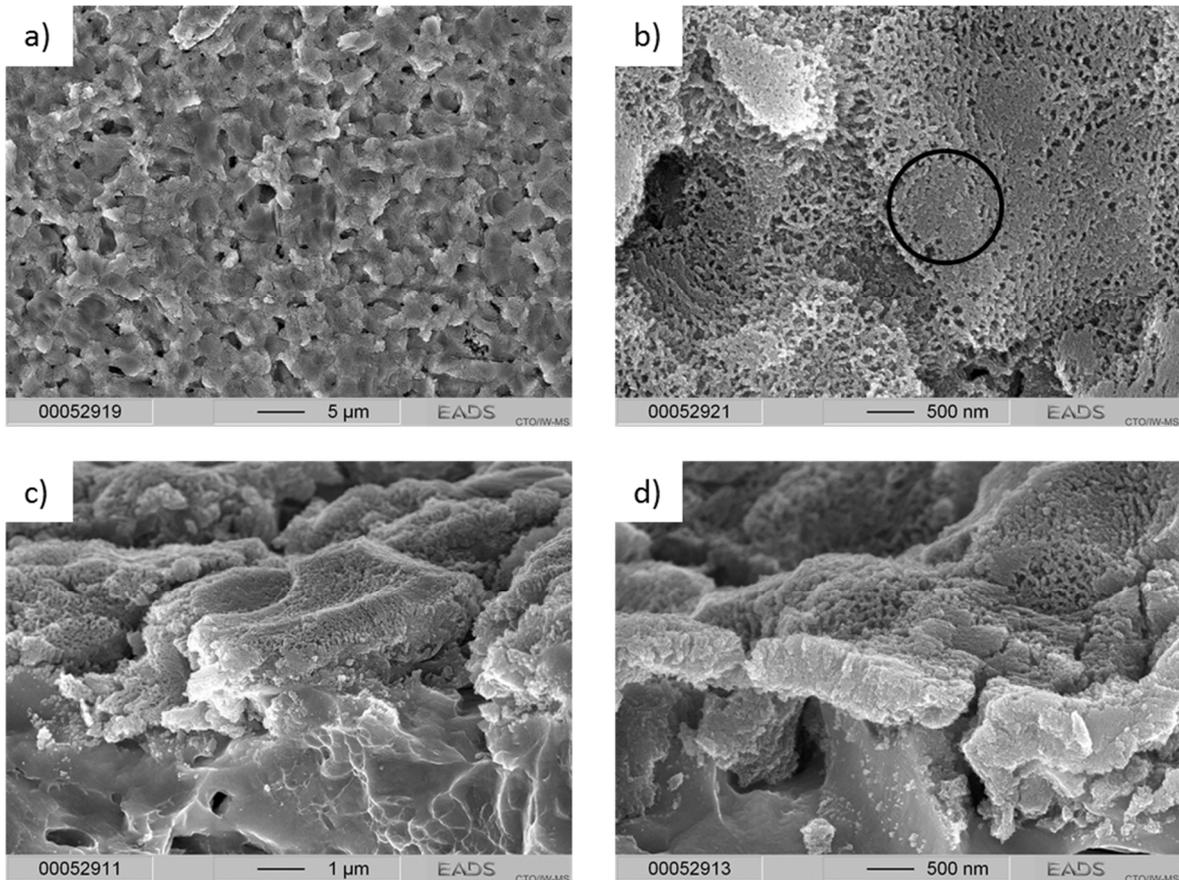


Abbildung 2-12: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V Oberfläche nach der Vorbehandlung mit NaTESi-Anodisieren: a) Übersichtsaufnahme der Oberfläche, b) Detail der Oberfläche, c) Seitenansicht der Oberfläche, d) Detail der Seitenansicht [3]

Eine nanostrukturierte Oberfläche kann mit diesem Verfahren auf Ti6Al4V mit Porengrößen < 100 nm erzeugt werden. Manche Bereiche der Oberfläche wirken jedoch nicht offenporig und bleiben geschlossen (schwarzer Kreis, Abb. 2-12 b). Im Probenbruch (Abb. 2-12 d) wurde eine Schichtdicke von ca. 600 nm gemessen [3].

Die Verwendung des Verfahrens ist wegen des Komplexbildners EDTA aufgrund von Umweltunverträglichkeit bedenklich, sodass die Entwicklung weiterer nasschemischer Verfahren als Vorbehandlung für das strukturelle Kleben von Titan aktuell Gegenstand der Forschung ist.

TiO₂-Nanoröhren-Anodisieren ist das zweite Anodisierverfahren, welches als weiteres Referenzverfahren zu der Laservorbehandlung in dieser Arbeit dient. Seit einigen Jahren wird dieses Verfahren untersucht und weiterentwickelt [3, 74-79]. Das elektrochemische

Anodisieren in Elektrolytlösungen mit Fluorzusätzen führt zur Bildung von Nanoröhren, die senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Nanoröhren lassen sich durch verschiedenste Elektrolyte elektrochemisch auf Titan erzeugen. Dabei gilt es, neben der Elektrolytzusammensetzung, das angelegte Potential während des Anodisiervorgangs zu variieren, um verschiedenste Morphologien, Oxidschichtdicken und Röhrendurchmesser zu erzielen [3, 74-79]. Von Mertens wurde das TiO_2 -Nanoröhren-Anodisieren intensiv untersucht, um diese Vorbehandlung für strukturelle Klebeanwendungen von Titanbauteilen zu optimieren [3]. Die erzielten Morphologien sind in Abbildung 2-13 zu sehen.

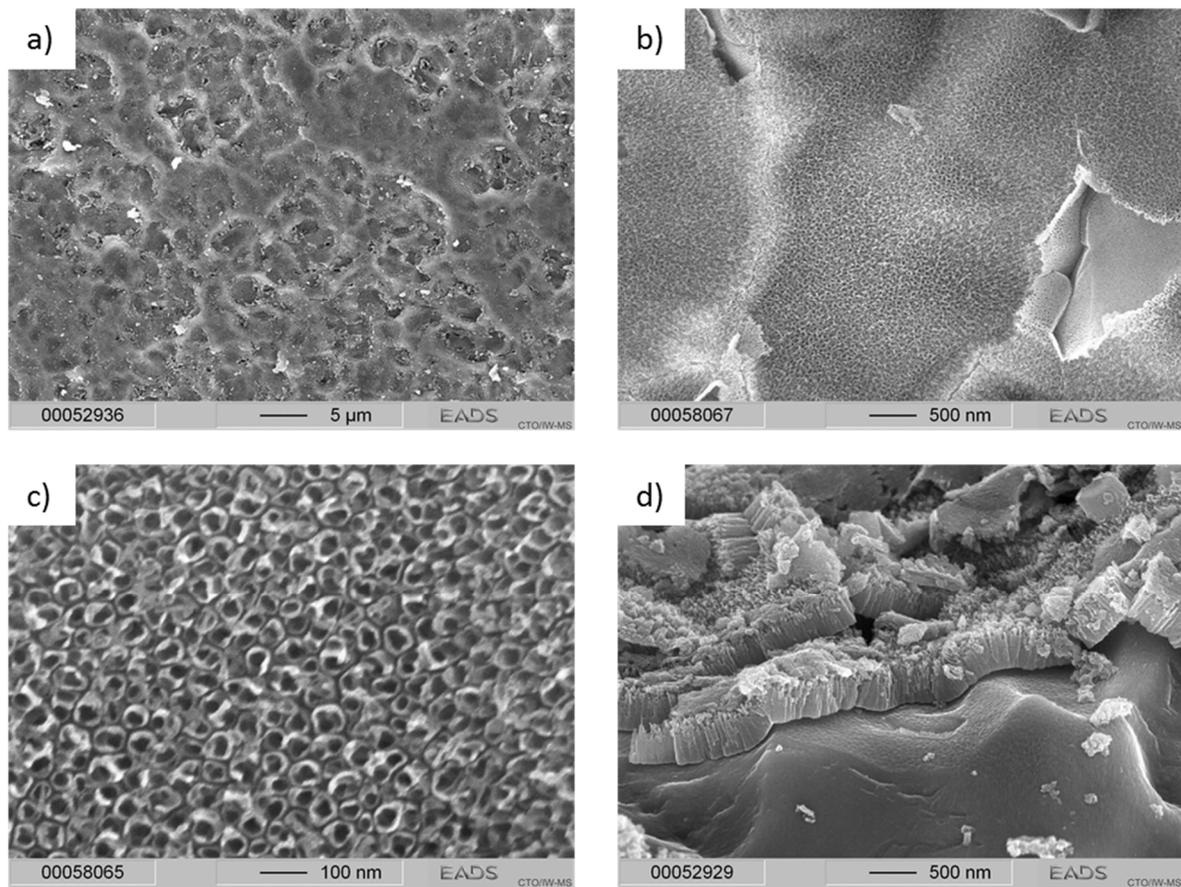


Abbildung 2-13: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V Oberfläche nach der Vorbehandlung mit TiO_2 -Nanoröhren-Anodisieren: a) Übersichtsaufnahme der Oberfläche, b) Detail der Oberfläche, c) Detail der Oberfläche, d) Detail der Seitenansicht [3]

Die offenporigen Nanoröhren mit einem Durchmesser von ca. 40 nm (Abb. 2-13 c) und einer Oxidschichtdicke von ca. 400 nm sind ersichtlich (Abb. 2-13 d). Im Ausgangszustand ist das nanoröhrenbildende Oxid amorph [3]. Wichtig bei diesem Anodisierverfahren ist das im Elektrolyt vorhandene Fluorid, da dieses TiO_2 auflösen kann [80, 81]. Die Bildung der Nanoröhren wird in Fachkreisen kontrovers diskutiert, sodass sich in der Literatur verschiedene komplexe Theorien entwickelt haben [82-85].

Die Ergebnisse der Klebefestigkeitsuntersuchungen sowie die chemischen und stöchiometrischen Untersuchungen der oben erwähnten chemischen und elektrochemischen Oberflächenvorbehandlungsverfahren (Beizen und Anodisieren) werden später in der Diskussion ausführlich erläutert und mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen der Laserbehandlung verglichen.

2.3.3 Physikalische Vorbehandlungsverfahren

Beflammen

Das Beflammen zählt zu den thermischen Vorbehandlungsverfahren und wird vorwiegend bei Kunststoffen für die Reinigung der Oberfläche und zur Modifizierung der Oberflächenchemie vor dem Kleben angewendet. Es findet auch Anwendung bei der Vorbehandlung von Metallen. Durch das Vorbeiführen des Fügeteils an einer im Sauerstoffüberschuss brennenden Gasflamme erfolgt die Vorbehandlung. Es entstehen Temperaturen von 200 °C - 400 °C, die durch die hohe thermische Energie und die Anwesenheit von Sauerstoff zur Oxidation der Oberfläche und somit zu einer chemischen und morphologischen Veränderung führen. Des Weiteren werden durch die hohen Temperaturen Verunreinigungen verdampft. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die schlechte Kontrollierbarkeit, sowie die hohe thermische Belastung, welche zu einem Verzug der Fügeteile führen kann [23, 86].

Plasma

Die Erfahrungen bei der Vorbehandlung von Titan mittels Plasma sind nach dem aktuellen Stand der Technik nur begrenzt, da dieses Verfahren hauptsächlich für die Vorbehandlung von Kunststoffen eingesetzt wird [23]. Durch das Aufbrechen der aus Elektronen bestehenden Atomhülle mithilfe von Stoßprozessen hoher Energie wird ein Plasma erzeugt. Als Folge liegt ein ionisiertes Gas mit positiv, negativ und neutral geladenen Ladungsträgern für die Oberflächenvorbehandlung vor [87].

Anwendungen sind das Plasmareinigen und das Plasmaätzen durch den Beschuss der Substratoberfläche mit energiereichen Ionen. Zudem ist durch die Verwendung reaktiver Gase eine Oberflächenaktivierung (z. B. durch die Erzeugung hydrophiler und polarer Gruppen) möglich. Die so erzeugten Funktionsschichten verbessern die Benetzbarkeit und Adhäsionseigenschaften der Oberfläche, woraus eine bessere Anbindung von Lacken und Klebstoffen resultiert [23, 88]. Untersuchungen an Titan ergeben, dass plasma-polymerisierte Acetylen-Beschichtungen auf TiAl6V4 nur bedingt geeignet sind, da die Haftung der Beschichtung zur Substratoberfläche gering ist [89].

Laservorbehandlung

Die Laservorbehandlung von Substratoberflächen ist durch die rasante Entwicklung der Lasertechnik in den letzten Jahren erheblich in den Fokus gerückt. Gepulste Lasersysteme mit Pulslängen von einigen wenigen Femtosekunden bis Nanosekunden ermöglichen es, Oberflächen möglichst schonend vorzubehandeln.

Studien haben gezeigt, dass die Laservorbehandlung von Oberflächen für verschiedenste Anwendungen nutzbar ist.

Untersuchungen an Aluminium und Stahl demonstrieren durch eine Vorbehandlung mit gepulsten Lasersystemen (1064 nm Wellenlänge) die Verbesserung der Klebefestigkeitseigenschaften [4, 90, 91]. Der Grund für die verbesserten Festigkeiten wurde untersucht: Neben einer makroskopischen Aufrauung der Oberfläche, wird ein Reinigungseffekt nachgewiesen. Eine Laservorbehandlung von Aluminium AW 6016 führt zu einer Reduzierung der Kohlenstoffkontamination auf der Oberfläche, welche mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen wurde. Zudem weisen die Autoren darauf hin, dass sich der Oxidgehalt auf der Oberfläche erhöht [91]. Jahani zeigt durch eine Laservorbehandlung mit Wellenlängen im UV-Bereich (248 nm und 308 nm) ebenfalls eine Verbesserung der Klebeeigenschaften von verzinktem Stahl [4]. Die Autoren führen dies auf die modifizierte Oberflächenmorphologie und erhöhte Rauheit zurück. Abbildung 2-14 zeigt die laservorbehandelte verzinkte Stahloberfläche.

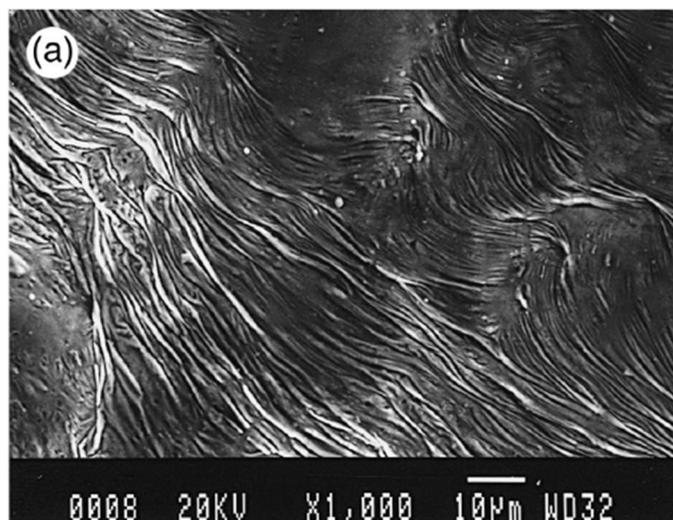


Abbildung 2-14: Laservorbehandelte verzinkte Stahloberfläche [4]

Deutlich zu sehen sind die wellenartigen Muster auf der Oberfläche, die typisch für Laservorbehandlungen sind [4]. Durch diese Muster kann die Rauheit der Oberfläche und somit die Größe der Oberfläche erhöht werden.

Der Werkstoff Titan ist vielfach im Zusammenhang mit Laservorbehandlungen in der Literatur erwähnt [5, 6, 92-96]. Für Implantate ist eine raue Oberfläche sehr wichtig, um die Stabilität des einwachsenden organischen Materials zu gewährleisten [92, 94]. Voroboyev und Trtica demonstrieren durch eine Vorbehandlung von reinem Titan mit gepulsten Lasersystemen (Wellenlängen zwischen 266 nm und 1064 nm) eine morphologische Veränderung der Oberflächen. Abbildung 2-15 zeigt beispielhaft zwei verschiedene Titanoberflächen nach der Laservorbehandlung.

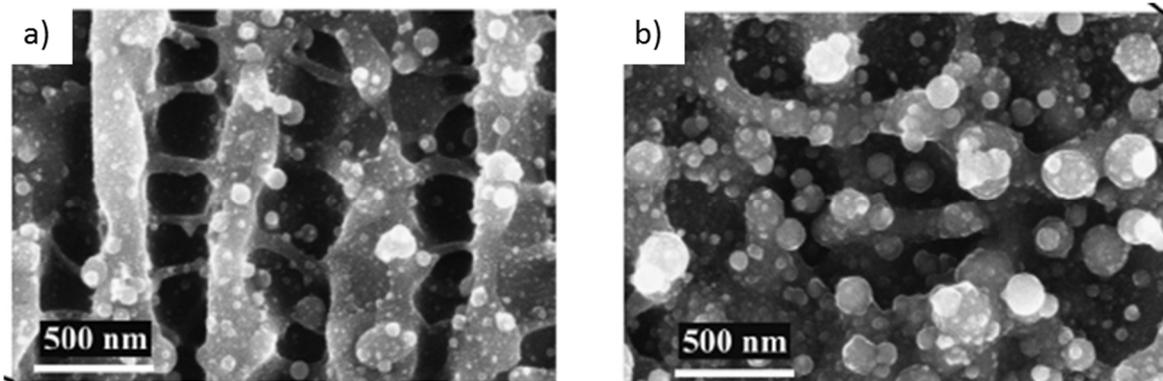


Abbildung 2-15: REM-Aufnahmen nach der Vorbehandlung von Titanoberflächen mittels Femtosekundenlaser: a) 20-fache Abtastung und b) 2-fache Abtastung der Oberfläche bei gleicher Laserintensität [92]

Durch Variation der Abtastrate können die Autoren verschiedene Oberflächen erzeugen, die regelmäßige Poren mit Größen von 0,5 µm bis 1 µm erkennen lassen. Die 20-fache Abtastung der Oberfläche führt zu der Ausbildung einer tieferen Struktur im Vergleich zu der 2-fachen Abtastung [92].

Klebevorbehandlungen von Titan mittels Laser wurden von diversen Autoren untersucht [5, 6, 93], wobei eine Steigerung der Klebefestigkeit durch eine gepulste Laserstrahlung mit verschiedenen Wellenlängen nachgewiesen wird. Alle Autoren führen dies auf die veränderte Morphologie zurück, die die wirksame Oberfläche vergrößert und mehr chemische Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Klebstoff zulässt [5, 6, 93]. Zudem wird von Baburaj et al. und Zimmermann et al. ein erhöhter Titandioxidanteil auf der Oberfläche gemessen [5, 93].

Während Molitor et al. [6] die Ausbildung von Morphologien mit einem Durchmesser von ca. 10 µm feststellen (Abbildung 2-16 a, b), erzeugen Baburaj et al. [5] regelmäßige Strukturen mit Dimensionen von ca. 100 µm (Abbildung 2-16 c, d).

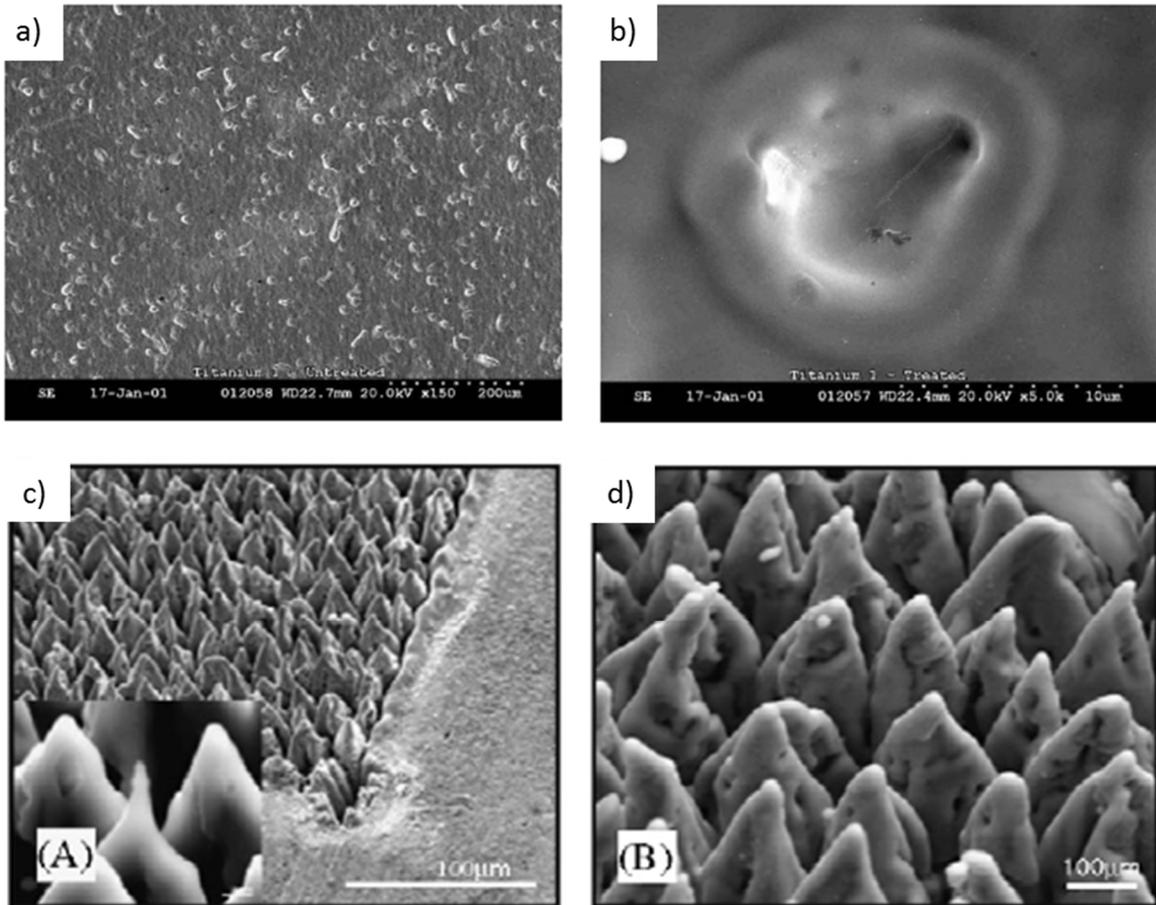


Abbildung 2-16: REM-Aufnahmen nach der Vorbehandlung von Titanoberflächen mittels Laser: a) Morphologien mit Durchmesser 10 µm, b) Detail von a), c) Morphologien mit Durchmesser 100 µm, d) Detail von c) [5, 6]

Jüngste Ergebnisse von Zimmermann et al. lassen sogar eine, durch gepulste Laserstrahlung induzierte (1064 nm Wellenlänge), nanostrukturierte Oberfläche erkennen. Nach einer dreifachen Abtastung der Oberfläche kann noch keine Modifizierung der Oberfläche erzielt werden, während nach fünffacher Abtastung Nanostrukturen entstehen (Abbildung 2-17 a, b). Die Risse auf den Probenoberflächen durch den erhöhten Wärmeeintrag sind ersichtlich [93].

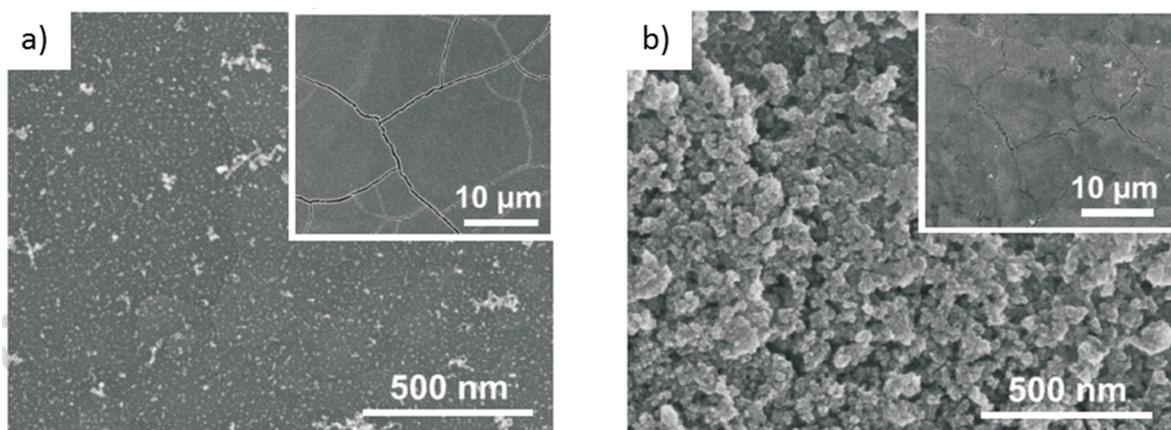


Abbildung 2-17: REM-Aufnahmen nach der Vorbehandlung von Titanoberflächen mittels Laser: a) dreifache Abtastung der Oberfläche, b) fünffache Abtastung der Oberfläche [93]

2.4 Einfluss von Oberflächenbehandlungsverfahren auf die Ermüdungseigenschaften

2.4.1 Einfluss von Zug- und Druckeigenspannungen

Der Einfluss von Oberflächenbehandlungsverfahren kann sich sowohl positiv als auch negativ auf die Ermüdungseigenschaften auswirken. Kugelstrahlen, Tiefwalzen und Laser-shock-peening sind bekannte Methoden, die durch das Einbringen von Druckeigenspannungen bewusst die Ermüdungseigenschaften von Titanlegierungen und weiteren Metallen positiv beeinflussen [97-100]. Diese Verfahren beeinflussen folgende Eigenschaften [7]:

- Oberflächenrauheit
- Oberflächenmorphologie
- Betrag der Versetzungsdichte oder Kaltverfestigung
- Eigenspannungen (Zug- und Druckeigenspannungen)

Dabei wird durch eine zunehmende Oberflächenrauheit die Rissbildung begünstigt. Die Kaltverfestigung, welche allerdings ein schnelleres Mikrorisswachstum hervorruft, verzögert die Rissbildung. Druckeigenspannungen können das Mikrorisswachstum ebenfalls verzögern [7].

Abbildung 2-18 stellt den Einfluss von Zug- und Druckeigenspannungen auf die Dauerfestigkeit dar. Zugeigenspannungen können die Dauerfestigkeit verringern, während das Einbringen von Druckeigenspannungen die Dauerfestigkeit positiv beeinflussen kann [101].

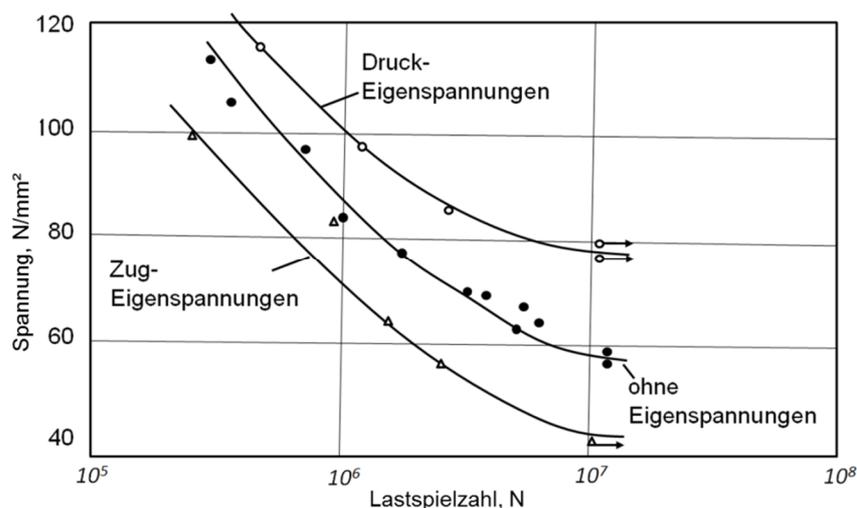


Abbildung 2-18: Einfluss von Zug- und Druckspannungen auf die Dauerfestigkeit am Beispiel einer Aluminiumlegierung [101]

2.4.2 Einfluss von Zug- und Druckeigenspannungen am Beispiel

Ti6Al4V

Wagner et al. untersuchten den Einfluss diverser Verfahren mit Wöhlerversuchen an Ti6Al4V [97, 99]. Als Referenzzustand wählen die Autoren elektropoliertes Titan (EP) und vergleichen dieses mit gesandstrahltem- (SP), ultraschallgestrahltem- (USP) und Laser shock-gepeentem-Titan (LPwC) (Abbildung 2-19).

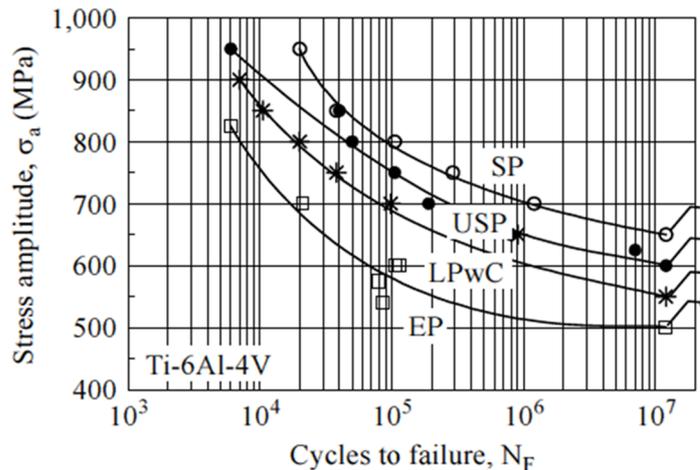


Abbildung 2-19: Einfluss verschiedener Oberflächenbehandlungsverfahren auf die Lebensdauer dargestellt im Wöhlerdiagramm [97]

Die Verfahren führen zu einer parallelen Verschiebung der Wöhlerkurven in dem Diagramm nach oben und somit zu verbesserten Ermüdungseigenschaften durch das Einbringen von Druckeigenspannungen [97, 99].

Aber auch negative Effekte werden durch Vorbehandlungsverfahren festgestellt. Insbesondere bei Verfahren, die nicht darauf abzielen, die Ermüdungseigenschaften zu verbessern, sondern die Oberfläche für beispielsweise Implantatanwendungen zu vergrößern [102]. Durch die nasschemische Vorbehandlung in einem alkalischen Bad und einer Hydrogen-Peroxid-Lösung von reinem Titan, wird die Rauheit der Probenoberflächen erhöht. Die Lebensdauer der Proben verringert sich allerdings um mehr als die Hälfte im Vergleich zu nicht nasschemisch vorbehandelten Proben [102]. Weitere Untersuchungen von Son et al. an Ti6Al4V (Abbildung 2-20) zeigen, dass Plasmavorbehandlungen der Oberfläche ebenso zu einer verringerten Dauerfestigkeit führen, verglichen mit nicht vorbehandelten Proben (Con. für Conventional) [103]. Die Autoren führen den negativen Einfluss auf die veränderte Oberflächenrauheit und -morphologie zurück, welche die Rissbildung beschleunigt [102, 103].

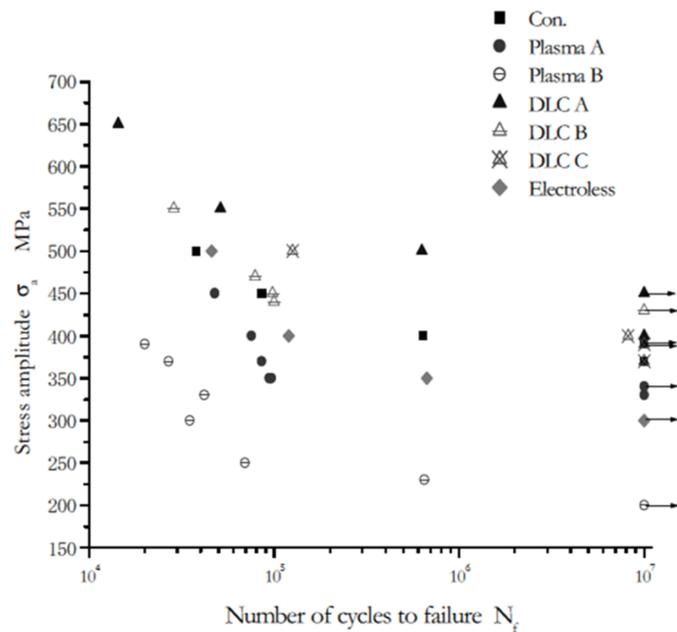


Abbildung 2-20: Einfluss einer Plasmavorbereitung von Ti6Al4V auf die Lebensdauer dargestellt im Wöhlerdiagramm [103]

Da im Bereich der Luftfahrt die Ermüdungseigenschaften von oberflächenvorbereiteten Substraten bestimmte Grenzwerte nicht überschreiten dürfen, wird in dieser Arbeit der Einfluss der Laservorbereitung, aber auch der Referenzverfahren Beizen mit Turco 5578, NaTESi-Anodisieren und TiO_2 -Nanoröhren-Anodisieren, untersucht. Aktuell sind in der Literatur für diese Verfahren keine Kennwerte oder Daten bezüglich des Ermüdungsverhaltens vorhanden.

2.5 Lasertechnik

2.5.1 Allgemeines zur Lasertechnik

Optische Technologien gehören zu den innovativsten und zukunftsorientiertesten Technologien unserer Zeit. Die rasante Entwicklung von Lasergeräten begann 1960 mit der Entwicklung des weltweit ersten Lasersystems durch Theodore H. Maiman. Dieser Rubinlaser gehörte mit einer Wellenlänge von 694,3 nm und einem Cr:Al₂O₃-Kristall zu den Festkörperlasern. Noch heute sind Festkörperlaser in der Industrie aufgrund der leistungsstarken Dioden, der robusten Bauformen und der ökonomischen Betriebsweise von großer Bedeutung [104]. Im Laufe der Zeit ist ein vielseitiges Spektrum für die verschiedensten Anwendungen des Lasers entstanden, das durch die Entwicklung neuer Laserstrahlquellen und die kontinuierliche Verbesserung der Strahleigenschaften eine ständige Erweiterung erfährt. Sogar die Medizintechnik verlässt sich bei der Behandlung von Tumor-, Augen- und Hautkrankheiten bereits auf die Lasertechnik [105]. Weitere Anwendungsfelder sind die Kommunikation (Lichtleiter, Laserdrucker, Telefonsysteme), Mess- und Prüftechnik, Handel (Strichcodierung, Codierscanner, Codierprüfsysteme) und die Unterhaltung (CD, DVD, Blue-Ray, Laserdisplays).

Eines der wichtigsten Anwendungsgebiete für die industrielle Nutzung ist die Materialbearbeitung: Schneiden, Bohren, Abtragen, Strukturieren, Aufbauen, Verbinden und Beschriften mit Laserstrahlung ermöglicht es, äußerst präzise, verschleißfrei und mit geringer Wärmeeinwirkung Materialien, wie z. B. Metalle, Kunststoffe und Keramiken, effektiv zu bearbeiten [105, 106].

2.5.2 Aufbau eines Lasersystems

Allgemein lässt sich ein Lasersystem in drei Elemente aufgliedern: die Anregungsquelle, das Verstärkungsmedium, auch aktives Medium genannt, und die optischen Resonatoren (Abbildung 2-21).

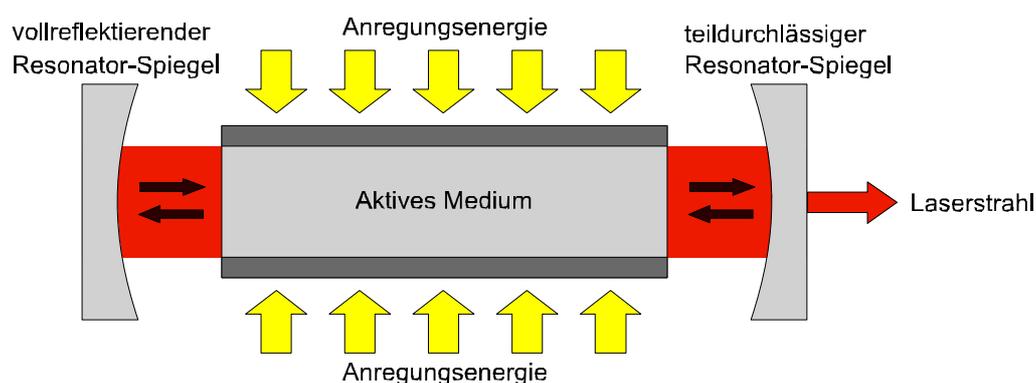


Abbildung 2-21: Schematischer Aufbau eines Lasersystems [104, 110]

Aktives Medium und Resonator

Die zwei grundlegenden Bestandteile einer Strahlquelle sind das aktive Medium und der Resonator.

Das aktive Medium, oder Verstärkungsmedium genannt, ist die Substanz, die das Laserlicht emittiert und in der es verstärkt wird. Es kann aus unterschiedlichen Materialien bestehen und auch in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorkommen. Das aktive Medium bestimmt die Wellenlänge und das zeitliche Verhalten eines Lasers und legt dadurch seinen Einsatzbereich fest. Da dieses der wichtigste Bestandteil eines Lasers ist, erfolgt in den meisten Fällen auch die Einteilung der Lasertypen nach dem Verstärkungsmedium. Zu unterscheiden sind dielektrische Festkörperlaser (z. B. Nd:YAG-Laser, Nd:YVO₄-Laser), Flüssigkeitslaser, auch Farbstofflaser genannt (Dye-Laser), Gaslaser (z. B. HeNe-Laser, CO₂-Laser) und Halbleiterlaser (z. B. GaAs-Laser) [107, 108].

Der Resonator bestimmt die Ausbreitungsrichtung des Laserlichts und sorgt für die ausreichende Verstärkung des Laserstrahls durch stimulierte Emission, die mit Hilfe eines vollreflektierenden- und eines teildurchlässigen Resonator-Spiegels erzeugt wird. Die Laserstrahlung wird durch diese Spiegel immer wieder vor und zurück (schwarze Pfeile, Abbildung 2-21), durch das aktive Medium, reflektiert, sodass es zu der bereits oben erwähnten Verstärkung durch stimulierte Emission kommt. Der teildurchlässige Resonator-Spiegel erlaubt es, die Laserstrahlung auszukoppeln, um diese für den Anwender nutzbar zu machen [109, 110].

Anregungsquelle / Anregungsenergie

Die Anregungsquelle, auch Pumpquelle genannt, liefert die Anregungsenergie (gelbe Pfeile, Abbildung 2-21), um die zur Verstärkung benötigte Inversion zu erzeugen und aufrechtzuerhalten. Diese Anregungsenergie kann durch optische, elektrische oder chemische Pumpeinrichtungen geliefert werden. In älteren Lasersystemen wurden für optische Pumpeinrichtungen noch Blitzlampen verwendet, während beispielsweise in modernen Lasersystemen die weniger anfälligen Dioden für den Transfer der Energie zum aktiven Medium eingesetzt werden. Des Weiteren lässt sich die Pumpquelle nach Art ihrer Anregung unterteilen. Es wird zwischen dem Dauerstrich- und dem Pulsbetrieb unterschieden. Der Dauerstrichbetrieb ist durch eine kontinuierliche Anregung des aktiven Mediums gekennzeichnet, wobei es zu einer kontinuierlichen Laseremission kommt (cw – continuous wave). Eine gepulste Laseremission wird durch eine gepulste Anregung des aktiven Mediums erreicht, die hohe Impulsspitzenleistungen ermöglicht. Mittlerweile ist es mit modernen Lasersystemen möglich, Pulslängen von Nanosekunden bis zu einigen Femtosekunden zu erreichen [107, 109, 111].

2.5.3 Physikalisches Wirkprinzip

„Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“ (kurz Laser) beschreibt die grundlegende Funktion des Laserlichts: die Verstärkung des Lichts durch stimulierte Emission.

Es wird zwischen drei Prozessen unterschieden, die in Abbildung 2-22 dargestellt sind: die Absorption der Strahlung, die spontane Emission der Strahlung und die stimulierte Emission der Strahlung, welche für die Erzeugung der Laserstrahlung essentiell ist. Mehrere Elektronen der Atome eines Mediums können sich dabei im gleichen Energiezustand befinden (dargestellt durch die Punkte auf den Energieniveaus) [110].

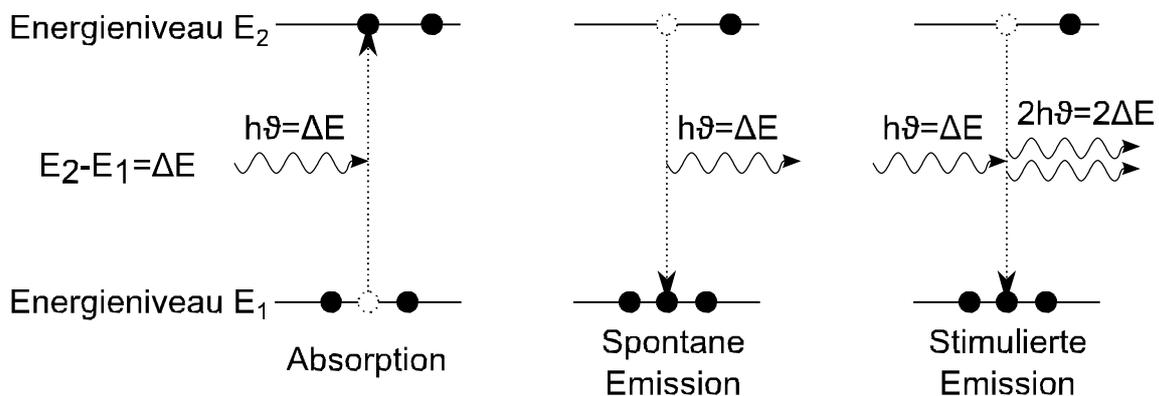


Abbildung 2-22: Photonische Übergänge zwischen zwei Energieniveaus der Elektronen eines Mediums [110]

Wenn das elektromagnetische Feld eines Lichtstrahls mit einem Elektron eines Teilchens des Energieniveaus E_1 wechselwirkt, kann Strahlungsabsorption auftreten. Als Bedingung muss $\nu = \Delta E/h$ (ν = Kreisfrequenz, h = Planck'sches Wirkungsquantum) gelten, damit die Energiequanten des Strahlungsfeldes die passende Energie $h\nu = \Delta E$ aufweisen. Das Teilchen kann dann dem elektromagnetischen Strahlungsfeld die Energie $h\nu = \Delta E$ entziehen und dabei in den oberen Energiezustand $E_2 = E_1 + \Delta E$ übergehen.

Befindet sich ein Elektron im angeregten Energieniveau E_2 , kann es durch Ausstrahlung eines Photons spontan in einen tiefer liegenden Energiezustand (E_1) zurückkehren (schematisch in der Mitte von Abbildung 2-22 dargestellt). Die Absorption und die spontane Emission finden allerdings nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit statt, sodass eine stimulierte Emission für die Erzeugung der Laserstrahlung notwendig ist.

Die stimulierte Emission entsteht, wenn Elektronen eines Teilchens mit einem elektromagnetischen Strahlungsfeld wechselwirken. Dies bedeutet, dass ein Elektron aufgrund von Absorption eines Photons, sich im angeregten Zustand E_2 befindet und nun durch ein neues Photon ein weiteres Mal stimuliert wird. Daraus folgt der erzwungene Übergang des angeregten Elektrons in das Energiegrundniveau E_1 . Die frei werdende Energie in der Form von zwei Photonen wird abgestrahlt. Das zweite Photon weist jedoch die gleiche

Frequenz, Phase und Richtung auf, wie das stimulierende Photon (vgl. Abbildung 2-22). Dies bedeutet, dass die einfallende und die erzeugte Strahlung kohärent sind. Zieht man nun in Betracht, dass es in einem aktiven Medium mehr als nur ein Atom mit seinen Elektronen gibt, wird eine Kettenreaktion ausgelöst und die Anzahl der Photonen steigt erheblich an. Es wird durch stimulierte Emission eine kohärent verstärkte Strahlung erzeugt [108-110, 112].

Voraussetzung für die stabile Aufrechterhaltung dieses Prozesses ist die sogenannte Besetzungsinversion. Dies bedeutet, dass die Anzahl der Elektronen, welche sich in einem höheren Energieniveau befinden, größer ist, als die Anzahl der Elektronen im Grundniveau. Durch verschiedene Schemata (z. B. 4-Niveau Systeme), können in einem sogenannten Pumpband Elektronen gespeichert werden, um diese bei der benötigten Besetzungsinversion in einem höheren Energieniveau freizugeben. Mit Hilfe der Resonatoren, die permanent die Strahlung durch das Medium reflektieren, entsteht so ein Prozess, der sich selbst verstärkt und eine kohärente Laserstrahlung erzeugt [104, 108-110].

2.5.4 Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Metallsubstrat

Die physikalischen Vorgänge bei der Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Werkstück (Metalloberfläche) können einfach mit dem Kolbenmodell dargestellt werden (Abbildung 2-23). Der Laserstrahl (Strahldurchmesser d_l) trifft dabei auf die Oberfläche des Werkstücks auf und erhitzt dieses. Ein Teil wird verdampft, sobald die Temperatur die Sublimationstemperatur (T_v) überschreitet. Am Rand des Bearbeitungsvolumens bildet sich ein Schmelzfilm der Dicke d_s . Ein Teil der Schmelze wird in Form von Tröpfchen durch den Dampfdruck des sublimierten Metalls ausgetrieben. Die typischen Tröpfchen sind in Mikroskopen sichtbar [110].

Der Einfluss, z. B. auf die oben beschriebene Schmelzfilmdicke, hängt u. a. von dem Absorptionsverhalten des Substrats in Abhängigkeit zu der Wellenlänge und der Intensität der Laserstrahlung ab, sodass sich verschiedene Oberflächentopographien und -morphologien (Abschnitt 2.3.3) ergeben. Da der Absorptionsgrad von den optischen Konstanten des Werkstoffs und den chemischen und geometrischen Eigenschaften, sowie der Temperatur abhängt, kann dieser in der Regel nur durch experimentelle Messungen bestimmt werden [113]. Zudem treten weitere Verlustleistungen bei der Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Werkstück auf, wie z. B. thermische Strahlung, konvektiv an die Umgebung abgegebene Leistung, an das Werkstück abgegebene Wärme, unter Sauerstoffatmosphäre auftretende Verbrennung und die Plasmabildung, die auch zu einer Veränderung der Absorption führt [110].

Weitere Modelle, welche die Interaktion einer gepulsten Laserstrahlung mit Metalloberflächen beschreiben (Zwei-Temperatur-Modell, Coulomb-Explosion, Phasenexplosion) stehen im Einklang mit dem Kolbenmodell [110]. Zusätzlich wird darauf hingewiesen [114-118], dass durch die kurzen Laserpulse die normalerweise üblichen Wärmeleitungsmechanismen nicht wirken und das Material direkt in den Plasmazustand übergeht, in dem sich ionisierte Atome des Metalls befinden. Das Coulomb-Modell beschreibt, dass die ionisierten Atome sich aufgrund ihrer positiven Ladung abstoßen, sodass das Material sehr schnell expandiert [114, 116]. Auch das Modell der Phasenexplosion geht auf die durch die Verdampfung entstehenden Drücke ein, wie sie in Abbildung 2-23 zu sehen sind. Die hohen Drücke führen dazu, dass das Material aus der Bearbeitungszone in Richtung der freien Oberfläche befördert wird [117, 118].

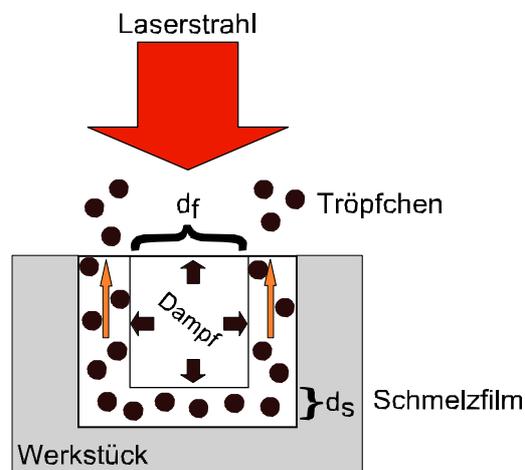


Abbildung 2-23: Kolbenmodell [110]

Weiterhin wurde der Einfluss von Laserstrahlung auf das Gefüge von Titan im Drahtauftragsschweißen untersucht [119-121]. Brandl zeigt, dass durch den Einfluss der hochenergetischen Laserstrahlung das Gefüge unterhalb der Oberfläche aufgeschmolzen wird und wiederum sehr schnell erstarrt. Dies führt zur Entstehung eines sehr feinen Gefüges, welches zur Oberfläche hin erstarrt [119-121]. Auch die oben erwähnten Modelle beschreiben eine durch die Interaktion der Laserstrahlung mit der Metalloberfläche auftretende Schmelzzone.

Das Gefüge von Ti6Al4V wurde auch nach einem Lasersinter-Prozess untersucht und zeigt desgleichen ein sehr feines nadeliges Korngefüge durch den Schmelzprozess in Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen, die mittels electron backscatter diffraction (EBSD), die Phasen hervorheben (Abbildung 2-24) [122].

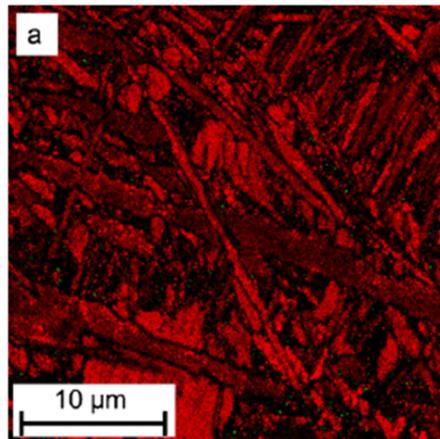


Abbildung 2-24: REM-EBSD-Aufnahmen zur Phasendarstellung von Ti6Al4V Gefüge nach einem Lasersinter-Prozess [122]

3 Experimenteller Teil

3.1 Titanlegierung Ti6Al4V

Für alle Versuchsreihen dieser Arbeit wurde der Titanwerkstoff Ti6Al4V des Herstellers Titanium Metals Corporation (TiMet) verwendet. Es handelt sich dabei um eine $\alpha+\beta$ -Legierung. Der Wärmebehandlungszustand „mill annealed“ bedeutet, dass die Bleche warmgewalzt und bei ca. 760 °C für 30 min. gegläht wurden. Die Abkühlung erfolgte an Luft. In Tabelle 3-1 ist die chemische Zusammensetzung aufgeführt [123].

Tabelle 3-1: Chemische Zusammensetzung der Legierung Ti6Al4V [123]

Elemente	Ti	Al	V	Fe	C	N ₂	O ₂	H ₂	Y	Andere
Ma.-% (min)	Rest	5,50	3,50	-	-	-	-	-	-	-
Ma.-% (max)	Rest	6,75	4,50	0,30	0,08	0,05	0,20	0,0015	0,005	0,40

3.2 Oberflächenbehandlung

Die gesamte Oberflächenbehandlung erfolgte in drei Schritten, die sich in ihrer zeitlichen Abfolge folgendermaßen darstellen:



Abbildung 3-1: Prozess der Oberflächenbehandlung

Beginnend mit der Oberflächenkonditionierung, wurde zunächst für alle verwendeten Titanbleche durch ein alkalisches Entfetten und Beizen der Proben ein einheitlicher Ausgangszustand geschaffen. Im Anschluss erfolgte die Oberflächenvorbehandlung. Im Mittelpunkt steht hier die Laservorbehandlung. Nasschemische Verfahren, wie das NaTESi-Anodisieren und das TiO₂-Anodisieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls durchgeführt, weil diese Verfahren für den Vergleich zur Laservorbehandlung bei einzelnen Versuchen (z. B. Ermüdung) herangezogen wurden. Die Nachbehandlung erfolgte durch das Kleben.

3.2.1 Oberflächenkonditionierung

Zunächst wurden alle Titanproben alkalisch gereinigt, um prozessbedingte Oberflächenkontaminationen zu entfernen. Das anschließende alkalische Beizen führt zu einer reproduzierbaren Oberfläche, die für alle nachfolgenden Versuche einen gleichen Ausgangszustand gewährleistet. Da beim alkalischen Beizen Ablagerungen auf den Oberflächen entstehen können, erfolgte im letzten Schritt der Oberflächenkonditionierung ein Ultraschallreinigungsprozess. Um Badverschleppungen zu vermeiden, wurden zwischen jedem Schritt die Proben in einer Kombination aus Tauch- und Spritzspülen für 3 min. mit vollentsalztem (VE)-Wasser gereinigt. Als Ergebnis wurden Oberflächen, wie in Abbildung 2-10 zu sehen, erhalten.

Die Prozessparameter der Oberflächenkonditionierung finden sich in Tabelle 3-2.

Tabelle 3-2: Parameter der chemischen Oberflächenkonditionierung [3]

		Entfetten	Alkalisches Beizen	Ultraschall
Produkte		P3 Almeco 18	Turco 5578	VE-Wasser
Temperatur	°C	70 ± 3	95 ± 3	23 ± 3
Dauer der Behandlung	min	15	5	5
Konzentration	g/l	30	495	-
Spülen		VE-Wasser < 30 µS/cm (Dauer: 3 min)	VE-Wasser < 30 µS/cm (Dauer: 3 min)	VE-Wasser < 30 µS/cm (Dauer: 3 min)
Trocknungstemperatur	°C	-	-	RT

3.2.2 Oberflächenvorbehandlung

Laservorbehandlung

Die Laservorbehandlung erfolgte mit dem Lasersystem „Powerline E Air 25“ der Firma Rofin (Abbildung 3-2). Dabei handelt es sich um einen nanosekundengepulsten Neodym dotierten Yttrium-Orthovanadat-Laser (Nd:YVO₄), welcher polarisiertes Licht mit einer Wellenlänge von 1064 nm emittiert. Der Arbeitspunkt des Lasers liegt somit im nahen Infrarotbereich. Die mittlere Leistung beträgt 25 W und es kann eine Pulsfrequenz von bis zu 200 kHz bereitgestellt werden. Das Lasersystem verfügt über einen Scankopf, der mit zwei Spiegeln ausgestattet ist. Über Schrittmotoren werden die Spiegel bewegt, sodass eine homogene Bearbeitung bzw. Schraffur der Oberflächen realisierbar ist. Die Bearbeitung erfolgte senkrecht zu den Metalloberflächen.

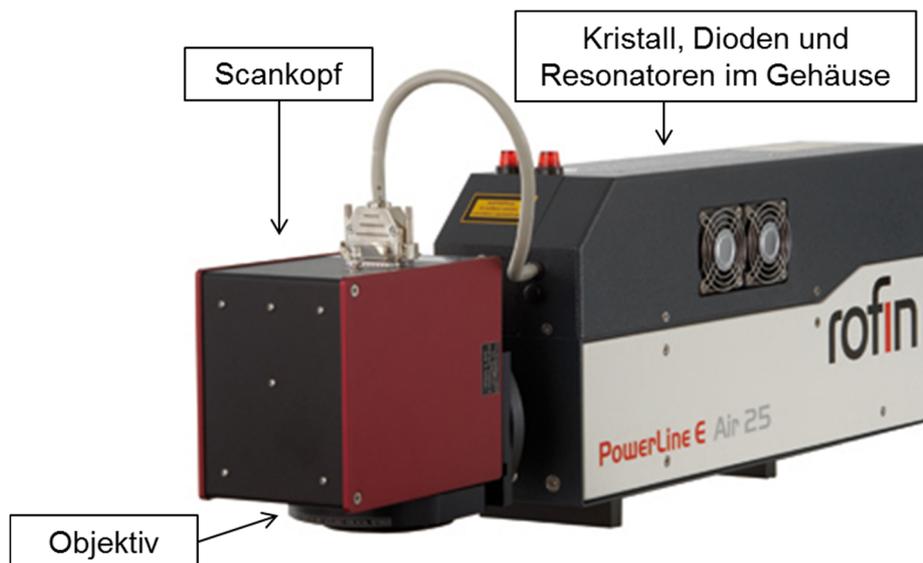


Abbildung 3-2: Lasersystem Powerline E Air 25 mit Scankopf und 160 mm Brennweite

Bei diesem Lasersystem lassen sich verschiedene Parameter (im Folgenden durch Fettdruck hervorgehoben) variieren, die wiederum einen Einfluss auf die entstandenen Oberflächenstrukturen haben:

Leistungsparameter

Die **Stromstärke** in **Ampere** gibt die Leistung der Laserdioden bzw. der Pumpdioden des Lasers an. Die **Frequenz** in **kHz** beschreibt die Anzahl der, auf die Oberfläche auftreffenden, Laserpulse pro Sekunde. Das Spektrum des Lasers liegt hier zwischen 1 kHz bis 200 kHz. Durch die Kombination der Frequenz mit der Stromstärke lässt sich maßgeblich die Impulsspitzenleistung und somit die Leistungsdichte des Lasers ändern. Bei einer Stromstärke von 43 Ampere und einer Frequenz von 10 kHz kann der Laser eine maximale Leistungsdichte von $1,45 \text{ GW/cm}^2$ je Puls über eine Impulsdauer von 13 ns bereitstellen. Die Leistungsdichte wird in dieser Arbeit in **GW/cm^2** beschrieben. Die auf die Oberfläche einwirkende Impulsspitzenleistung des Lasers wird hierbei auf die bearbeitete Fläche bezogen. In Abhängigkeit der Leistungsdichte variiert die Impulsdauer, die den Zeitraum zwischen dem Beginn eines Laserpulses und dem Ende des Laserpulses definiert. Dieser Parameter lässt sich nicht direkt ändern, sondern variiert je nach Impulsspitzenleistung und wird in Nanosekunden angegeben.

Scankopfparameter

Am Scankopf sind weitere Parameter variierbar. Die **Brennweite der Optik** bestimmt den Fokus des Laserpulses. Hier stehen zwei Brennweiten zur Verfügung. Bei einer Brennweite von 160 mm hat der Laserpuls einen Durchmesser von ca. $95 \mu\text{m}$, während bei der Brennweite von 300 mm der Laserpuls im Fokus einen Durchmesser von ca. $106 \mu\text{m}$ besitzt. Je nach verwendeter Brennweite, führt dies auch zu einer Änderung der Fläche und

somit der Leistungsdichte. Die **Bearbeitungsgeschwindigkeit** kann von 1 mm/s bis 3000 mm/s variiert werden. Eine Variation dieses Parameters kann zu einer häufigeren Überlappung der einzelnen Pulse, bei geringeren Geschwindigkeiten, oder zu einem größeren Abstand zwischen den Laserpulsen, bei höheren Geschwindigkeiten, führen. Mit einer Bearbeitungsgeschwindigkeit von 800 mm/s ist eine homogene Abtastung der Oberfläche durch die Laserpulse möglich (Abbildung 3-3, links). Die dimensionslose **Wiederholrate** gibt an, wie oft der Bearbeitungsprozess wiederholt wird. Eine 3-fache Wiederholrate führt zu einer 3-fachen identischen Abtastung der Oberfläche.

Der **Linienabstand** beschreibt den Abstand zwischen einer Reihe von Laserpulsen ausgehend von dem Mittelpunkt der Laserpulse. Wählt man mit der 160 mm Brennweite (Durchmesser ca. 95 μm) ein Linienbreite von 80 μm , kommt es an den Rändern des Laserpulses von 2 Pulsen gerade zu einem Überlapp, sodass mit diesem Parameter eine homogene Abdeckung der gesamten Titanoberfläche gewährleistet ist. Bei einem Linienabstand von 20 μm , führt dies zu einem höheren Überlapp (Abbildung 3-3). Die resultierende kreisförmige Morphologie auf den Titanoberflächen wird als Laserspot bezeichnet.

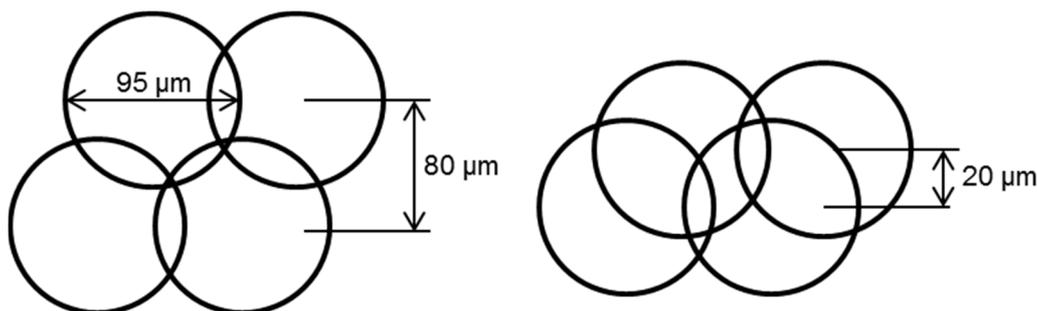


Abbildung 3-3: Einfluss des Parameters Linienabstand auf den Abstand zwischen den Laserpulsen

Da, wie oben beschrieben, sehr viele Laserparameter miteinander kombiniert werden können und diese sich untereinander beeinflussen, war eine Vorauswahl an Parametern notwendig. Auf Probenplatten mit einer Größe von 20 mm x 20 mm wurden jeweils 70 verschiedene Parameter aufgetragen (Abbildung 3-4). Jedes Parameterfeld hatte dabei eine Feldgröße von 1 mm x 1 mm. Durch die für das Rasterelektronenmikroskop geeignete Größe einer Parametermatrix, war es möglich, mit einer Parametermatrix 70 verschiedene Parametersätze zu untersuchen. So wurde eine Vorauswahl an relevanten Laserparametern getroffen, die im Verlauf dieser Arbeit untersucht wurden.

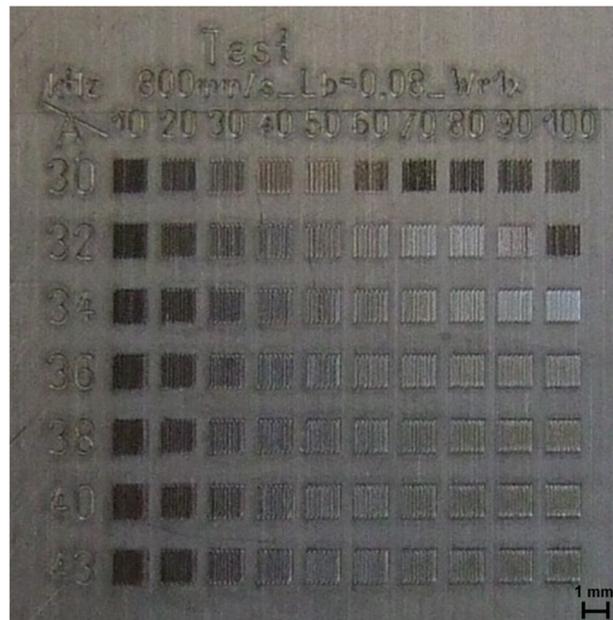


Abbildung 3-4: Matrix mit 70 verschiedenen Laserparametern

Tabelle 3-3 sind die ausgewählten Laserparameter zu entnehmen, mit denen die nachfolgenden Untersuchungen durchgeführt wurden (Abschnitt 3.3 und 3.4). Für eine einfachere Zuordnung, besitzen die Parameter eine Nummerierung von 1 bis 5. Parameter 1 stellt die geringste Leistungsdichte dar, während Parameter 5 die höchste Leistungsdichte bei dreifacher Wiederholung, geringerem Linienabstand und geringerer Geschwindigkeit besitzt. Die Parameter 2, 3 und 4 weisen Leistungsdichten zwischen diesen beiden Extremen auf. Der Übergang von Parameter 2 zu Parameter 3 unterscheidet sich nur durch die verwendete Brennweite, sodass die Differenz der Leistungsdichte gering ist ($0,43 \text{ GW/cm}^2$ und $0,54 \text{ GW/cm}^2$).

Tabelle 3-3: In dieser Arbeit verwendete Laserparameter

Laserparameter	Parameter 1	Parameter 2	Parameter 3	Parameter 4	Parameter 5
Leistungsdichte, GW/cm^2	0,02	0,43	0,54	1,45	1,45 (3x)
Impulsdauer, ns	62,50	16,30	16,30	13,00	13,00
Frequenz, kHz	100	10			
Stromstärke, A	30			43	
Brennweite, mm	300		160		
Linienabstand, μm	80				20
Wiederholrate, -	1				3
Geschwindigkeit, mm/s	800				400

NaTESi-Anodisieren

Dieses Verfahren ist in der Literatur [3] und in Abschnitt 2.3.2 in Abbildung 2-12 beschrieben. Da für die Ermüdungsuntersuchungen zu diesem Verfahren keine Daten vorliegen, wurden die Parameter zur Herstellung solcher Oberflächen auf Ti6Al4V aus der Literatur reproduziert [3] und Ermüdungsversuche durchgeführt. Tabelle 3-4 stellt die verwendeten Prozessparameter dar.

Tabelle 3-4: Prozessparameter für das NaTESi-Anodisieren [3]

NaTESi-Anodisieren		
Ansatz		Natriumhydroxid 300 g/l, Natriumtartrat 65 g/l, Ethylendiamintetraessigsäure 30 g/l, Natriummetasilikat 6 g/l
Spannung	V	10
Temperatur	°C	30 ± 3
Stromdichte	A/dm ²	2
Behandlungsdauer	min	15
Spülen		VE-Wasser < 30 µS/cm (Dauer: 3 min)
Trocknungstemperatur	°C	RT

TiO₂-Nanoröhren-Anodisieren

Da auch eine Untersuchung des TiO₂-Nanoröhren-Anodisierens im Hinblick auf die Ermüdungseigenschaften erfolgte, wurden ebenfalls nach den Prozessparametern von Mertens [3] Titanoberflächen für diese Versuche hergestellt. Des Weiteren wird die Morphologie in Abschnitt 2.3.2 und Abbildung 2-13 dargestellt. Tabelle 3-5 zeigt die verwendeten Prozessparameter.

Tabelle 3-5: Prozessparameter für das TiO₂-Nanoröhren-Anodisieren [3]

TiO ₂ -Nanoröhren-Anodisieren		
Ansatz		Ammoniumsulfat 130 g/l, Ammoniumfluorid 5 g/l
Spannung	V	20
Temperatur	°C	30 ± 3
Stromdichte	A/dm ²	-
Behandlungsdauer	min	30
Spülen		VE-Wasser < 30 µS/cm (Dauer: 3 min)
Trocknungstemperatur	°C	RT

3.2.3 Kleben

Das in der Luftfahrt häufig verwendete polymerfaserverstärkte Epoxid Folienklebstoffsystem FM 73 M (300 g/m²) des Herstellers Cytec Engineering Materials Inc. wurde für sämtliche Klebeversuche verwendet. Mit einem Messer wurde der Filmklebstoff in die entsprechende Probenform geschnitten und auf die vorbehandelte Probenoberfläche mit der Hand angedrückt. Nach dem Ablösen der Trennfolie, die zur besseren Handhabbarkeit des Klebstoffs aufgebracht ist, wurde die zweite vorbehandelte Probenoberfläche auf den Klebstoff aufgedrückt. Anschließend wurden alle Probetafeln in einem Autoklavprozess ausgehärtet. Zu Beginn des Prozesses wurde die Temperatur über 60 min. auf 120 °C aufgeheizt und dann 90 min. bei einem Autoklavdruck von 0,25 MPa gehalten. Anschließend begann der Abkühlprozess von 120 °C auf 25 °C mit einer Abkühlrate von ca. 1,7 °C/min. Insgesamt dauerte der gesamte Aushärteprozess ca. 210 min. und gewährleistet einen reproduzierbaren Vernetzungsgrad mit gleichbleibenden mechanischen Klebstoffeigenschaften. Die Klebstoffdicke lag bei ca. 0,2 mm - 0,25 mm.

3.3 Prüfmethoden und mechanische Versuche

3.3.1 Kondenswasserklimatest

Zur Prüfung der Oxidschichtstabilität (ohne Klebung) wurde der Kondenswasserklimatest nach der DIN EN ISO 6270-2 [124] durchgeführt. Bei diesem Test wurden die laservorbehandelten Proben einer Temperatur von 40 °C ± 3 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100 % ausgesetzt. In der Prüfkammer HK499 M von der Firma Köhler GmbH wurde die Bodenwanne der Prüfkammer mit Reinstwasser (Füllhöhe von 10 mm) befüllt. Anschließend erfolgte die Auslagerung der Proben in einem Kunststoffgestell in einem Winkel von 20° zur Senkrechten.

Nach jeweils 336 h, 1000 h und 3000 h wurden Proben der Prüfkammer ohne Abschaltung der Heizung entnommen und für die weiteren Untersuchungen (Analyse der Morphologie und chemischen Zusammensetzung) präpariert. Titanbleche, die mit den Laserparametern 2 - 5 vorbehandelt wurden, wurden diesem Test unterzogen.

3.3.2 Untersuchung der Ermüdungseigenschaften

Da, wie bereits in Abschnitt 2.4 beschrieben, der Einfluss von Oberflächenbehandlungsverfahren auf die Ermüdungseigenschaften bekannt ist, wurden Proben mit verschiedenen Laserparametern und nasschemischen Verfahren (Entfetten mit P3-Almecco, Beizen mit Turco 5578, NaTESi-Anodisieren und TiO₂-Anodisieren) vorbehandelt und diesbezüg-

lich untersucht. Nach der Airbus Industrie Material Specification (AIMS) für Titanlegierungen [125] dürfen bei der Verwendung vorgeschriebener Probengeometrien nach einer Oberflächenbehandlung bestimmte Grenzwerte bei Wöhlerversuchen nicht unterschritten werden (siehe Tabelle 3-6).

Tabelle 3-6: Anforderungen nach AIMS 03-18-004 für Ti6Al4V Plattenmaterial [125]

σ_{\max} in MPa	Zyklen	R-Verhältnis	Probengeometrie	Probenrichtung
410	30.000	0,1	K_t 2,3	LT
290	100.000			
250	200.000			
200	1.000.000			

Bei der vorgeschriebenen Probengeometrie handelt es sich um die Probenform K_t 2,3 Typ T min, die nach der DIN 6072 definiert wird (Abbildung 3-5) [126]. Die Bohrung stellt eine Nietbohrung dar, bei der zwei Betrachtungsarten der Oberflächenvorbehandlung von Interesse sind:

- Prüfung der K_t 2,3 Typ T min Proben mit Vorbehandlung der Innenbohrung (gesamte Fläche der Bohrung, wie in Schnitt A-A, Abbildung 3-5)
- Prüfung der K_t 2,3 Typ T min Proben ohne Vorbehandlung der Innenbohrung

Bei einem Einsatz können in der Produktion beide Fälle relevant sein. Zunächst könnte die gesamte Oberfläche vorbehandelt und anschließend die Nietbohrung gesetzt werden oder es wird zuerst die Nietbohrung gesetzt und anschließend eine vollflächige Oberflächenvorbehandlung durchgeführt (Vorbehandlung der Innenbohrung).

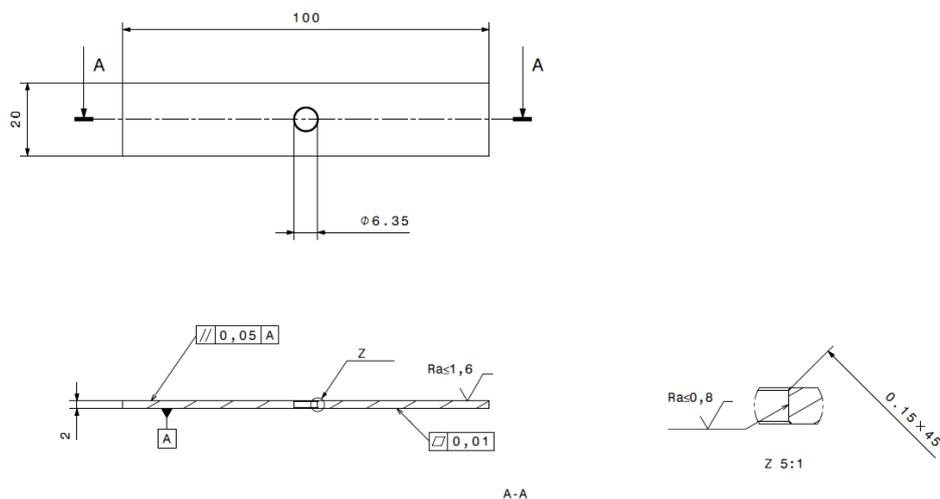


Abbildung 3-5: Probengeometrie einer flachen Ermüdungsprobe K_t 2,3 Typ T min [126]

Um eine Vorbehandlung der Innenbohrung bei den nasschemischen Prozessen zu vermeiden, wurden die Proben in der Innenbohrung mit einem Stopfen versehen. Bei der Laservorbehandlung konnte über das Beschriftungsprogramm die Bohrung der Proben durch eine Aussparung der hinterlegten Zeichnung nicht vorbehandelt werden. Ansonsten erfolgte die Vorbehandlung beidseitig auf der ganzen Probenfläche.

Eine Wöhlerlinie setzt sich aus jeweils 10 Ermüdungsproben auf verschiedenen Lastniveaus zusammen. Über die Weibullgleichung kann anschließend die Wöhlerlinie erstellt werden:

$$\sigma_a = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{e^{\left[\frac{\log(N)}{c_3}\right]^{c_4}}} \quad (3.1)$$

Die Konstanten der Weibullgleichung ergeben sich folgendermaßen:

- C_1 : 45% der Dauerfestigkeit (MPa), $\sigma_a = 0,45 \sigma_{\max} = C_1$ für $N \rightarrow \infty$
- C_2 : 45% der Zugfestigkeit (MPa), $\sigma_a = 0,45 \sigma_{\max} = C_2$ für $N \rightarrow 0$
- C_3 und C_4 sind dimensionslose Größen, welche die Steigung und Form der Wöhlerkurve zwischen den zwei Asymptoten (C_1, C_2) beeinflussen.

Die Weibullgleichung erfasst mathematisch das Streuverhalten beim Versagen von Proben bezogen auf das schwächste Glied. Durch die ermittelten Prüfergebnisse einer Prüfreihe wird eine Wöhlerlinie im Anschluss interpoliert. Es ist möglich die Verteilung zu modifizieren, dass eine Normal- oder Exponentialverteilung abgebildet werden kann [127].

Die Prüfung der Proben erfolgte mit der Resonanzprüfmaschine Mikrotron 654 der Firma Rumul in einem klimatisierten Raum mit einer konstanten Temperatur von 23 °C. Die Mikrotron 654 kann eine Prüflast von max. 24 kN erreichen. Je nach Masse und Steifigkeit lassen sich die Frequenzbereiche zwischen 40 - 230 Hz oder 70 - 250 Hz einstellen [128]. Die Prüffrequenzen lagen bei den in dieser Arbeit dargestellten Versuchen bei 106 Hz - 108 Hz. Nach 1×10^7 Zyklen wurde der Versuch beendet und als Durchläufer gewertet. Die Zugproben wurden mit der servohydraulischen Prüfmaschine der Serie PSA der Firma Instron, früher Schenck, geprüft.

Die Untersuchung der Ermüdungseigenschaften erfolgte an Proben, die mit den Laserparametern 1, 4 und 5 (Tabelle 3-3) vorbehandelt wurden. Diese Parameter wurden gewählt, da diese sowohl die geringste als auch die höchste Impulsspitzenleistung abdecken und somit der Einfluss der Parameter auf die Ermüdung untersucht werden konnte.

3.3.3 Keilprüfung

Der Einfluss der Oberflächenvorbehandlung mittels Laser auf die resultierenden Klebeeigenschaften erfolgte mit der Keilprüfung nach DIN 65448 [129]. Für diesen Test wurden zwei Probestafeln mit den Abmessungen 150 mm x 150 mm \pm 0,1 mm und einer Blechdicke von 2 mm \pm 0,1 mm auf einer Seite vorbehandelt und anschließend, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, mit dem Klebstoff FM 73 M verklebt. Die Probestafeln wurden daraufhin mit einer Wasserstrahlanlage in fünf Prüfkörper mit einer Breite von 25 mm \pm 0,5 mm getrennt. Beidseitig wurden von der gesamten Probestafel 5 mm Randabfall berücksichtigt, um Randeffekte (z. B. ungleichmäßige Klebstoffdicken) in den Prüfungen zu vermeiden. Die Proben wurden umläufig überfräst und an der Stirnseite zur Führung des Keils mit einer 0,7 mm - 1,4 mm tiefen Nut versehen. Daraufhin wurde ein Edelstahlkeil mit den Abmessungen 20 mm x 25 mm \pm 0,1 mm, einer Dicke von 3,2 mm \pm 0,1 mm und einem Winkel von 30° an der Spitze innerhalb von 10 s - 15 s mit der Zugprüfmaschine Z100 der Firma Zwick eingetrieben. Pro Laserparameter wurden 5 Proben getestet (Tabelle 3-3). Nachdem der Initialriss, nach dem Eintreiben des Keils, auf den Proben unter einem Stereomikroskop (ZEISS Stemi SV 6) bei 20-facher Vergrößerung markiert wurde, erfolgte die Auslagerung der Proben in der Klimakammer SB11/1000 der Firma Weiss Technik AG (bei einer Temperatur von 50 °C \pm 2 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 95 % \pm 2 %). Nach jeweils 75 min, 24 h, 48 h, 96 h, 168 h, 336 h, 500 h und 1000 h wurden die Proben der Klimakammer für maximal 1 h entnommen und der Rissfortschritt auf den Kanten der Proben unter dem Stereomikroskop markiert (Abbildung 3-6).

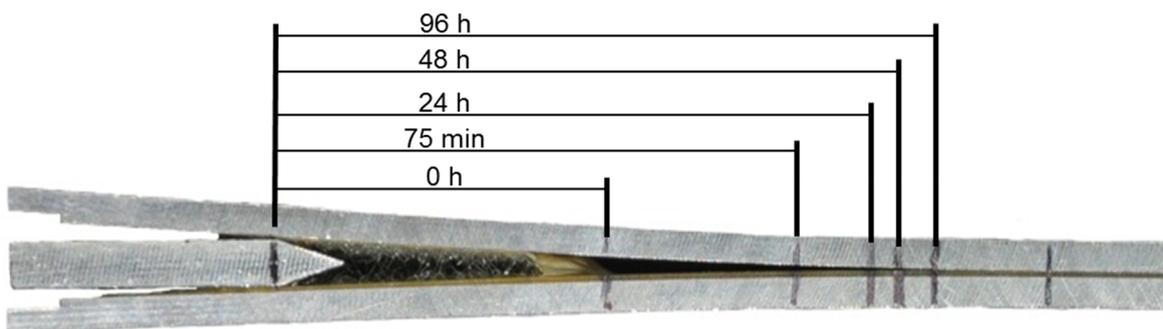


Abbildung 3-6: Keiltestprobe mit der Markierung des Rissfortschritts bis 96 h

Die Messung des Rissfortschritts erfolgte mit einem Lineal ab der schwarz markierten Kante des eingetriebenen Keils (Abbildung 3-6). Da pro Vorbehandlungsparameter 5 Proben geprüft und der Rissfortschritt beidseitig auf einer Probe gemessen wurde, berechnet sich der Mittelwert aus 10 Messwerten pro Vorbehandlungsparameter. Zu der Standardabweichung addiert sich zusätzlich ein Ablesefehler von 0,5 mm, um die Ableseungenauigkeit zu berücksichtigen.

Die Formänderungsenergie, welche in den Füge­teilen aufgrund der Verformung gespeichert ist, wird durch den Rissfortschritt in der Klebschicht abgebaut bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Zusätzlich beeinflusst die Alterung der Klebeverbindung in dem feucht-warmen Klima die Rissausbreitung.

Nach Beendigung und Auswertung der Keilprüfung erfolgte die mechanische Trennung der Proben, um die Versagensart nach DIN EN ISO 10365 (adhäsiver Bruch, kohäsiver Bruch oder Mischbruch) der Proben zu bestimmen.

3.3.4 Rollenschälprüfung

Um den Schälwiderstand der Klebungen zu bestimmen, wurde die Rollenschälprüfung nach DIN 1464 durchgeführt [130]. Für diesen Test wurde zunächst ein Titanblech mit den Abmessungen 200 mm x 250 mm ± 0,1 mm und einer Blechdicke von 2 mm ± 0,1 mm, welches auch als Rückenblech bezeichnet wird, vorbehandelt. Anschließend wurde es mit dem Schälblech mit den Abmessungen 200 mm x 300 mm ± 0,1 mm und einer Blechdicke von 0,4 mm ± 0,1 mm, welches ebenfalls vorbehandelt wurde, mit dem Klebstoff FM 73 M verklebt. Aus dieser Proben­tafel wurden 10 mm Randabfall berücksichtigt, um Rande­ffekte zu verhindern. Die Proben­tafeln wurden daraufhin mit einer Wasserstrahlanlage in sechs Prüfkörper mit einer Breite von 25 mm ± 0,5 mm getrennt. Pro Laserparameter wurden (Tabelle 3-3) 12 Proben geprüft, um eine statistische Auswertung zu ermöglichen.

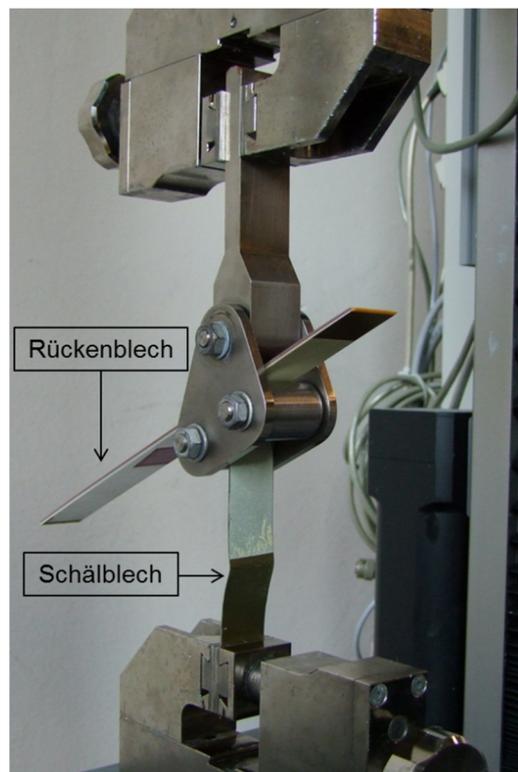


Abbildung 3-7: Darstellung einer Rollenschälprobe während der Prüfung
Das Schälblech ist unten eingespannt; das Rückenblech im oberen Teil der Prüfvorrichtung

Die anschließende Prüfung (Abbildung 3-7) wurde an 6 ausgelagerten und 6 nicht ausgelagerten Proben durchgeführt. Die Auslagerung der Proben erfolgte wiederum in der Klimakammer SB11/1000 der Firma Weiss Technik AG bei einer Temperatur von $50\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ und einer relativen Feuchtigkeit von $95\% \pm 2\%$ und dauerte 1000 h. Zwischen der Entnahme und der Prüfung der Proben lag eine maximale Zeitspanne von 1 h. Die mechanische Prüfung wurde an der Zugprüfmaschine Z100 der Firma Zwick durchgeführt. Während der Prüfung wurden die Traversenbewegung und die anliegende Kraft aufgezeichnet. Wie beispielhaft dargestellt (Abbildung 3-8), wurde dabei die Schäl­länge von 40 mm bis 180 mm ausgewertet, die sich wiederum in zwei Bereiche unterteilt. Der erste Bereich (40 mm bis 100 mm) ist als „Bereich vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser“ bezeichnet, an den sich ein Bereich (110 mm bis 180 mm) anschließt, bei dem nach einer Schäl­länge von 100 mm für ca. 0,5 s ein netzmittelhaltiges Wasser (VE- Wasser + 1 % Tensidlösung) eingespritzt wird. Dieser 2. Bereich wird auch als Nassschälprüfung bezeichnet und soll an der Grenzfläche zwischen Substratoberfläche und Klebstoff eine zusätzliche Beanspruchung durch das Einspritzen von Wasser herbeiführen (siehe Abschnitt 2.2.3).

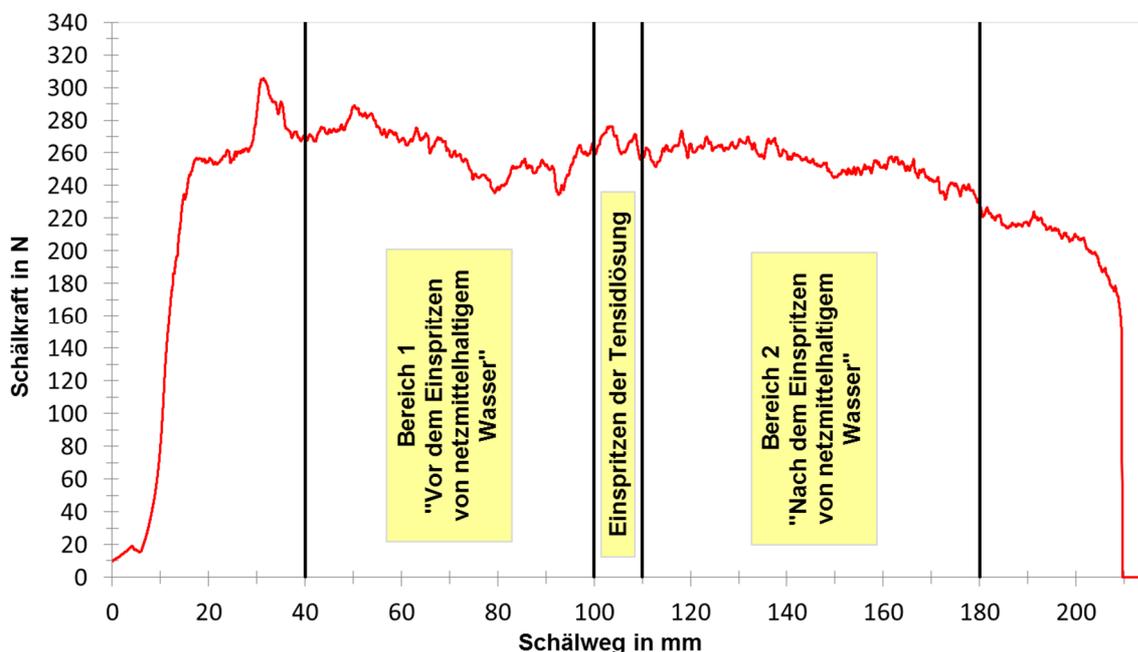


Abbildung 3-8: Kraft-Weg-Diagramm am Beispiel einer Rollenschälprobe ohne zusätzliche Auslagerung

Basierend auf dem Diagramm lässt sich der Schälwiderstand (S_w) in kN/m ermitteln. Dieser ergibt sich aus der Schälkraft (F) für einen Bereich, bezogen auf die Probenbreite (b).

$$S_w = \frac{F}{b} \quad (3.2)$$

Somit ließ sich für jeden Laserparameter (Tabelle 3-3) ein mittlerer Schälwiderstand für den 1. und 2. Bereich inklusive der Standardabweichungen ermitteln. Nach Beendigung

der Rollenschälprüfung wurde die Versagensart der Proben nach DIN EN ISO 10365 (adhäsiver Bruch, kohäsiver Bruch oder Mischbruch) bestimmt. Die Vorbehandlung der Keil- und Rollenschälproben erfolgte mit allen Laserparametern (Tabelle 3-3).

3.3.5 Versuche für die Modellentwicklung

Zum Verständnis der in dieser Arbeit mittels Laserstrahlung erzeugten Nanostruktur, wurden ergänzende, grundlegende Versuche durchgeführt, um anschließend ein Modell aus allen gewonnen Erkenntnissen entwickeln zu können. Anhand dieses Modells soll die Entstehung der Nanostrukturen auf Metalloberflächen erläutert werden.

Eine Titanplatte mit den Abmessungen (20 mm x 20 mm x 2 mm) wurde zum Teil mit dem Laserparameter 4 (Tabelle 3-3) vorbehandelt. Anschließend wurden die drei, mit schwarzen Rechtecken in Abbildung 3-9 markierten, Bereiche im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, um den Einfluss auf nicht behandelte Gebiete zu analysieren. Der Abstand der Rechtecke, mit einer Fläche von 1 mm x 1 mm, untereinander betrug ca. 1,5 mm. Das linke Rechteck stellt den Übergang von dem laservorbehandelten zu dem unbehandelten Bereich dar.

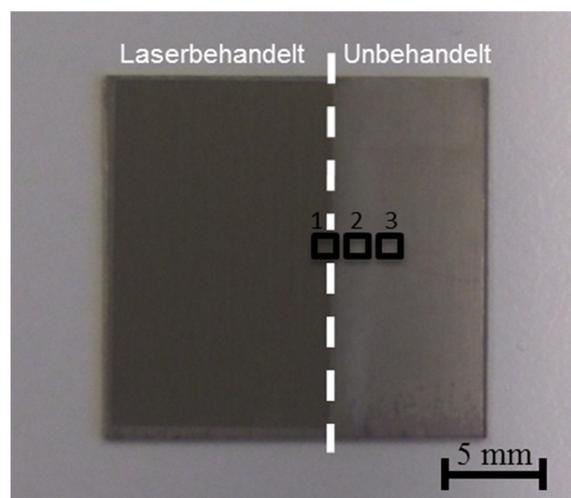


Abbildung 3-9: Bis zur gestrichelten weißen Linie vorbehandelte Ti6Al4V-Probe [131]

Weiterhin wurde eine Titanplatte mit den gleichen Abmessungen auf den Boden eines Becherglases mit deionisiertem Wasser, bei einem Wasserstand von ca. 20 cm, gelegt und anschließend vollflächig laservorbehandelt. Sowohl die Oberfläche als auch Rückstände im Wasser (anschließend auf einem Siliziumwafer getrocknet) wurden im REM nach der Laservorbehandlung untersucht [131].

3.4 Analytische Untersuchungsmethoden

3.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Untersuchung der Oberflächenmorphologie und der Bruchflächen geklebter Proben, nach der Vorbehandlung mit den Laserparametern (Tabelle 3-3), erfolgte mit dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop JSM-6320 der Firma JEOL bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und mit dem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop AU-RIGA der Firma ZEISS bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV. Um die Leitfähigkeit der Probenoberflächen zu erhöhen, wurden diese vor der Untersuchung mit einer Platinschicht bedampft. Dies erfolgte mit dem Beschichtungsgerät der Firma Emitech (Typ K575) bei 20 mA und 1×10^{-1} mbar in einer Argonatmosphäre. Für die Untersuchung mit dem JEOL-Gerät dauerte dieser Vorgang 25 s und bei der Untersuchung mit dem Zeiss-Gerät dauerte der Beschichtungsvorgang 5 s.

Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde auch zusätzlich die Oxidschichtdicke nach der Vorbehandlung der Titanbleche mit den verschiedenen Laserparametern (Tabelle 3-3) untersucht. Dafür wurden die Proben (ca. 20 mm x 20 mm, Probendicke 2 mm) einseitig angesägt, für ca. 10 s in flüssigen Stickstoff getaucht und anschließend mechanisch gebrochen. Die Messungen der Oxidschichtdicke im REM erfolgte an drei verschiedenen Stellen zur Bestimmung eines Mittelwertes inklusive der Standardabweichung.

3.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Ein weiteres Verfahren zur Charakterisierung der erzeugten Nanostrukturen, des Einflusses auf das Gefüge und der Interaktion zwischen Klebstoff und Substratoberfläche ist die Transmissionselektronenmikroskopie.

Ähnlich wie bei der Rasterelektronenmikroskopie, wird auch hier ein hochenergetischer Elektronenstrahl über die Probe geführt. Jedoch sind bei diesem Verfahren die transmittierenden Elektronen von Interesse, was eine aufwändigere Präparation der Proben zur Folge hat.

Die Untersuchungen der Oxidschichten und der Interaktion zwischen Klebstoff und Titanoxid erfolgte am Institut für Schicht- und Oberflächenanalytik GmbH (IFOS) mit einem Elektronenmikroskop der Firma JEOL (JEOL 2010) mit Gatan Imaging Filter (GIF 863) und slow-scan CCD-Kamera (Model 794) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Die dünnen durchstrahlbaren planparallelen Lamellen wurden mit Hilfe eines Focused-Ion-Beam Systems (FEI ALTURA 865 dual-beam FIB) mit in-situ-Manipulator mit einer Dicke von 50 nm - 75 nm hergestellt und auf eine Trägerfolie appliziert. Um die obo-

re Lamellenkante vor zu starker Schädigung durch den Ionenstrahl zu schützen, wurde je nach Probe durch ein integriertes Gasinjektionssystem eine Wolfram-Schutzschicht bzw. durch Ionenstrahlabscheidung amorpher Kohlenstoff abgeschieden. Zur Identifizierung der Kristallstruktur wurde auch eine Feinbereichsbeugung (SAD) mit Parallelbeleuchtung durchgeführt.

Mit der Methode der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) können mit dem TEM Elemente identifiziert und somit die Stöchiometrie der erzeugten Titanoxide ermittelt werden. Dabei wird die Probe mit dem Elektronenstrahl bestrahlt. Ein Teil der Elektronen durchdringt ungehindert die Probe, ein anderer Teil tritt mit der Probe in Wechselwirkung. Dabei werden die Elektronen elastisch und inelastisch, bezogen auf die Änderung von Richtung und Geschwindigkeit, gestreut. Der Energieverlust inelastisch gestreuter Elektronen ist signifikant für bestimmte Wechselwirkungen, wie z. B. die Ionisierung eines Atoms. Legt man den Fokus auf eine Anzahl von Elektronen mit einem bestimmten Energieverlust, so können anhand typischer Intensitätsverläufe Elemente quantifiziert werden [132, 133].

Zur Charakterisierung der Elementverteilung in geklebten Proben wurde die energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) angewendet. Bei der EFTEM werden, im Gegensatz zu EELS, nur Elektronen bestimmter Bewegungsenergie zur Bilderzeugung verwendet. Die Bildintensität kann mit einem bestimmten Wechselwirkungsprozess in Verbindung gebracht und die Verteilung von Elementen in der Probe bildlich sichtbar gemacht werden. Dafür wird ein Bild mit Elektronen, deren Energieverlust genau der Ionisationsenergie eines bestimmten Elements entspricht, und ein Bild mit einem Energieverlust unmittelbar vor der Ionisationskante gemacht. Ein Abgleich dieser beiden Bilder zeigt jene Bildstellen hell, an denen das Element quantitativ vermehrt vorhanden ist [133, 134].

Weitere TEM-Analysen erfolgten an der Universität Paderborn, um den Einfluss der Laservorbereitung auf das Materialgefüge bzw. die Schmelzzone zu untersuchen. Dünne Scheiben wurden aus den laservorbereiteten Proben geschnitten und mechanisch auf eine Folienstärke von 100 µm geschliffen. Anschließend wurden die Proben einer Elektropolitur mit einer 5 %-igen Perchlorsäurelösung bei einem Potential von 21 V bei -30 °C unterzogen. Das TEM arbeitete mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV.

3.4.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist ein Verfahren zur zerstörungsfreien qualitativen und quantitativen Analyse der chemischen Oberflächenzusammensetzung. Weiterhin ist die Identifikation chemischer Bindungszustände möglich. Daraus können Erkenntnisse über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche in einem Bereich von 0,5 nm - 10 nm erlangt werden.

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf der Entstehung von Photoelektronen aufgrund der Wechselwirkung von Photonen mit gebundenen Elektronen in der Probenoberfläche. Sobald die Energie der Strahlung größer ist als die Bindungsenergie des entsprechenden Elektrons, kann dieses aus dem Festkörper gelöst werden. Die emittierten Elektronen können anschließend bezüglich ihrer kinetischen Energie untersucht werden. Aus der Differenz der Anregungsenergie und der kinetischen Energie lässt sich die Bindungsenergie der Elektronen berechnen und somit die zugehörigen Elemente identifizieren. Die Verfahren der Photoelektronenspektroskopie werden anhand der anregenden elektromagnetischen Strahlung unterschieden. Dabei kann UV-Strahlung zur Anregung im ultravioletten Bereich oder Röntgenstrahlung zum Einsatz kommen. Bei der Anregung durch die charakteristischen Linien von Röntgenröhren spricht man von der Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Es wird mit monochromatischer Al K_{α} -Strahlung gearbeitet. Aufgrund der starken Wechselwirkung mit der Materie ist die Austrittstiefe der emittierten Elektronen nur 0,5 nm - 10 nm, sodass die resultierenden Informationen aus den obersten Atomlagen der Proben gewonnen werden [135].

Für die XPS-Analyse wurde das Quantum 2000 Spektrophotometer von Physical Electronics angewendet. Der Winkel zwischen dem Analysator und der Probenoberfläche betrug 45° und es wurde unter einem Druck von 10^{-8} mbar gearbeitet. Der analysierte Bereich hatte einen Durchmesser von 200 μm . Für die quantitative Auswertung der Spektren musste die integrale Fläche unter den ermittelten Peaks berechnet werden. Dafür wurde zunächst der Untergrund nach Shirley abgezogen [136]. Anschließend konnte mit Hilfe der atomaren Sensitivitätsfaktoren nach Moulder für das gesuchte Element die Konzentration an der Oberfläche bestimmt werden [137].

Die Analyse erfolgte an Ti6Al4V-Proben, die jeweils mit den Laserparametern 1 - 5 (Tabelle 3-3) vorbehandelt wurden und zusätzlich an einer Ti6Al4V-Probe, die nur mit Isopropanol (wurde vorher nicht gebeizt) gereinigt wurde, um einen Ausgangszustand zum Vergleich hinzuziehen zu können. Die Proben hatten eine Größe von ca. 20 mm x 20 mm bei einer Probendicke von 2 mm. Weiterhin wurden auch gezielt ausgewählte Bruchflächen geklebter Proben mittels XPS analysiert, um Klebstoffrückstände auf den adhäsiv versagten Probenteilen festzustellen.

3.4.4 Röntgenbeugung (XRD)

Die Messung der Eigenspannungen in den Probenoberflächen nach der Laservorbehandlung erfolgte über die Röntgenbeugung (engl.: X-ray diffraction, XRD) [138]. Der physikalische Hintergrund der Röntgenbeugung beruht auf der Wechselwirkung zwischen den auftreffenden Röntgenstrahlen und der Elektronenhülle der Atome eines Werkstoffs.

In dieser Arbeit wurde das $\sin^2(\psi)$ -Verfahren für die Eigenspannungsmessung verwendet [138]. Um ein Tiefenprofil der Eigenspannungen innerhalb der Proben zu messen, erfolgte ein Abtrag der Probenoberflächen. In dieser Arbeit wurde das Beizprodukt Turco 5578 (Tabelle 3-2) verwendet, welches einen konstanten Abtrag von 3,6 $\mu\text{m}/5 \text{ min.}$ gewährleistet. Die Eigenspannungsmessungen erfolgten mit dem Gerät iXRD der Firma Proton Manufacturing LTD an Ti6Al4V-Proben mit den Abmessungen 30 mm x 30 mm und einer Probendicke von 2 mm, die jeweils mit den Laserparametern 1, 4 und 5 (Tabelle 3-3) vorbehandelt wurden. Diese Parameter wurden ausgewählt, da sie untereinander einen hohen Unterschied bezüglich ihrer Laserintensität darstellen.

3.4.5 High-Speed-Kamera (HSC)

Zur bereits angesprochenen Untersuchung der Entstehung der Nanostrukturen (Abschnitt 3.3.5) auf den Titanoberflächen wurde eine Photron Fastcam PCI 1024 High-Speed-Kamera (HSC) mit einem OLYMPUS DF PL Objektiv verwendet, welche die Aufnahmen digital auf einem Computer abspeichert. Die Einstellungen der Kamera können Tabelle 3-7 entnommen werden. Durch die Aufnahme von 27000 Bildern pro Sekunde, war es möglich, ca. 3 Aufnahmen pro Laserpuls bei einer Pulsfrequenz von 10 kHz (Laserparameter 4, Tabelle 3-3) zu erhalten. Um einen Einblick in den Interaktionsprozess zwischen Metalloberfläche und Laserstrahl zu erhalten, wurde vor das Objektiv der Kamera ein Lichtfilter installiert.

Weiterhin wurde eine Aufnahme bei geringerer Vergrößerung ohne Lichtfilter durchgeführt, um das in der Literatur beschriebene Plasma aufnehmen zu können.

Tabelle 3-7: Einstellungen der High-Speed-Kamera

Parameter	Einheit	Einstellung
Aufnahmerate	1/s	27000
Shutter-Geschwindigkeit	s	0.000037
Bild-Breite		256 Pixel
Bild-Höhe		64 Pixel

4 Ergebnisse

4.1 Morphologische Analyse nach der Laservorbehandlung

4.1.1 Morphologische Analyse in der Draufsicht

Nach der Laservorbehandlung mit den aus Tabelle 3-3 ausgewählten Laserparametern, wurde die Morphologie der Oberflächen des Ti6Al4V mit Hilfe der REM untersucht.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4-1 zeigen, bei einer geringen Vergrößerung (500 x), die entstandenen Morphologien auf den Titanoberflächen [139-143].

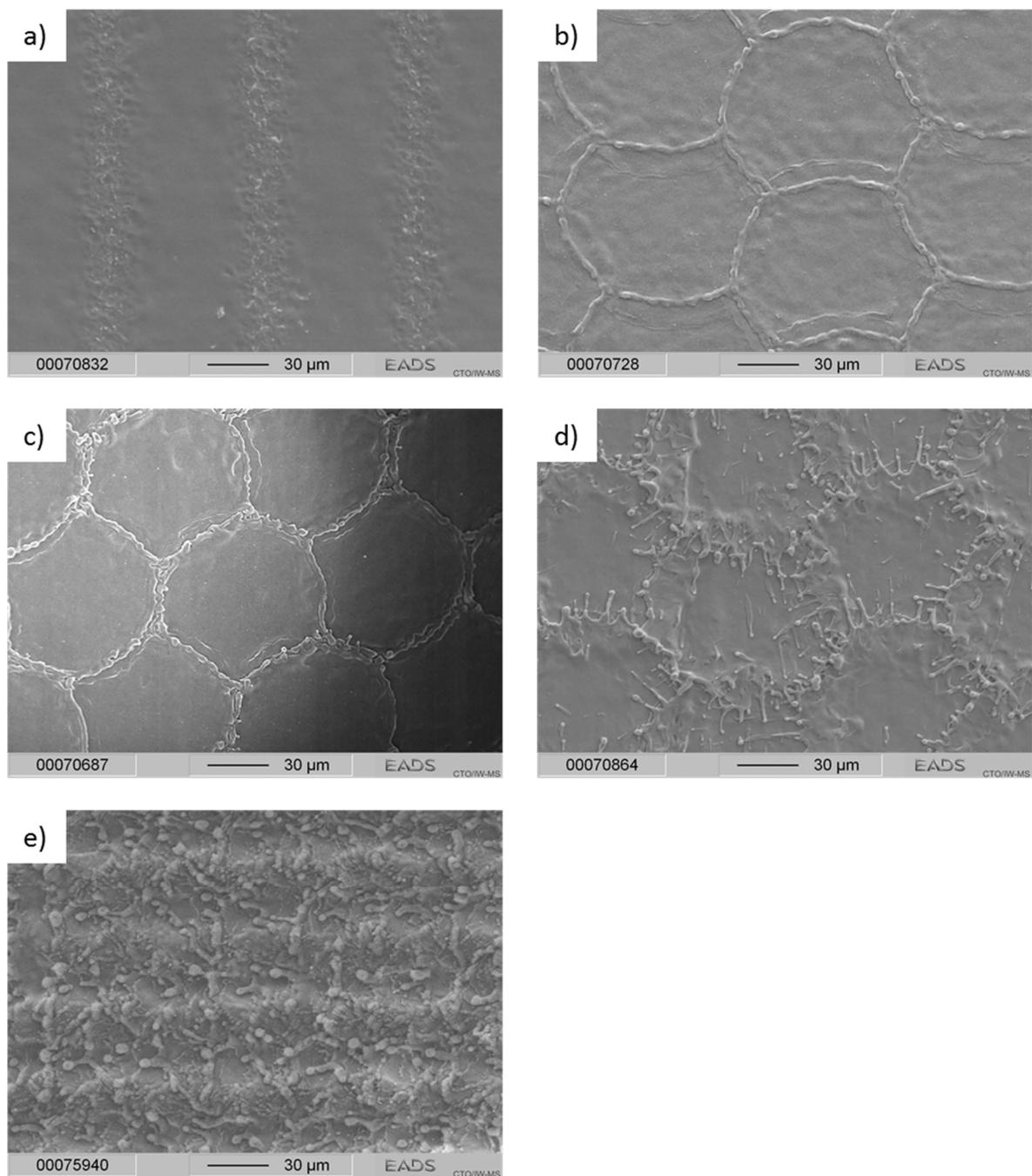


Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V-Oberflächen nach der Laservorbehandlung mit den Laserparametern a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5 [139-141]

Nach der Laservorbereitung mit dem Parameter 1 (Abbildung 4-1 a) sind, im Vergleich zu den Parametern 2 bis 4, keine Spuren der Laserspots zu sehen. Lediglich eine Glättung der Oberfläche mit einer Spurbreite von ca. $80 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$ ist zu erkennen.

Der Durchmesser des kreisförmigen Laserspots auf der Titanoberfläche bei Laserparameter 2 (Abbildung 4-1 b) beträgt im Durchschnitt ca. $106 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$. Bei diesem Parameter ist die homogene Abdeckung der gesamten Oberfläche durch die überlappenden Laserpulse ersichtlich. Auch bei den Laserparametern 3 (Abbildung 4-1 c) und 4 (Abbildung 4-1 d), mit einem geringeren Durchmesser des Abdrucks von ca. $95 \mu\text{m} \pm 8 \mu\text{m}$, ist die homogene Abdeckung durch die überlappenden Laserspots vorhanden. Im Unterschied zu dem Parameter 3, sind bei der Vorbereitung mit Parameter 4 mehr Schmelzspritzer zu sehen. Allgemein lässt sich bei den Laserparametern 2 bis 4 eine hervorstehende Wulst an den äußeren Rändern der Laserspots erkennen.

Die Vorbereitung mit Laserparameter 5 (Abbildung 4-1 e) lässt auf der Titanoberfläche keine Laserspots bzw. geschmolzene Aufhäufungen erkennen. Durch den häufigen Überlapp der Laserpulse, sind mehr Schmelzspritzer als bei den übrigen Laserparametern zu beobachten. Abbildung 4-3 zeigt die Vorbereitung mit denselben Laserparametern in der Detailansicht bei hoher Vergrößerung (50.000 x). Die Vergrößerungen wurden im Inneren eines kreisförmigen Laserspots auf der Titanoberfläche aufgenommen, wie in Abbildung 4-2 beispielhaft an Parameter 4 dargestellt [144].

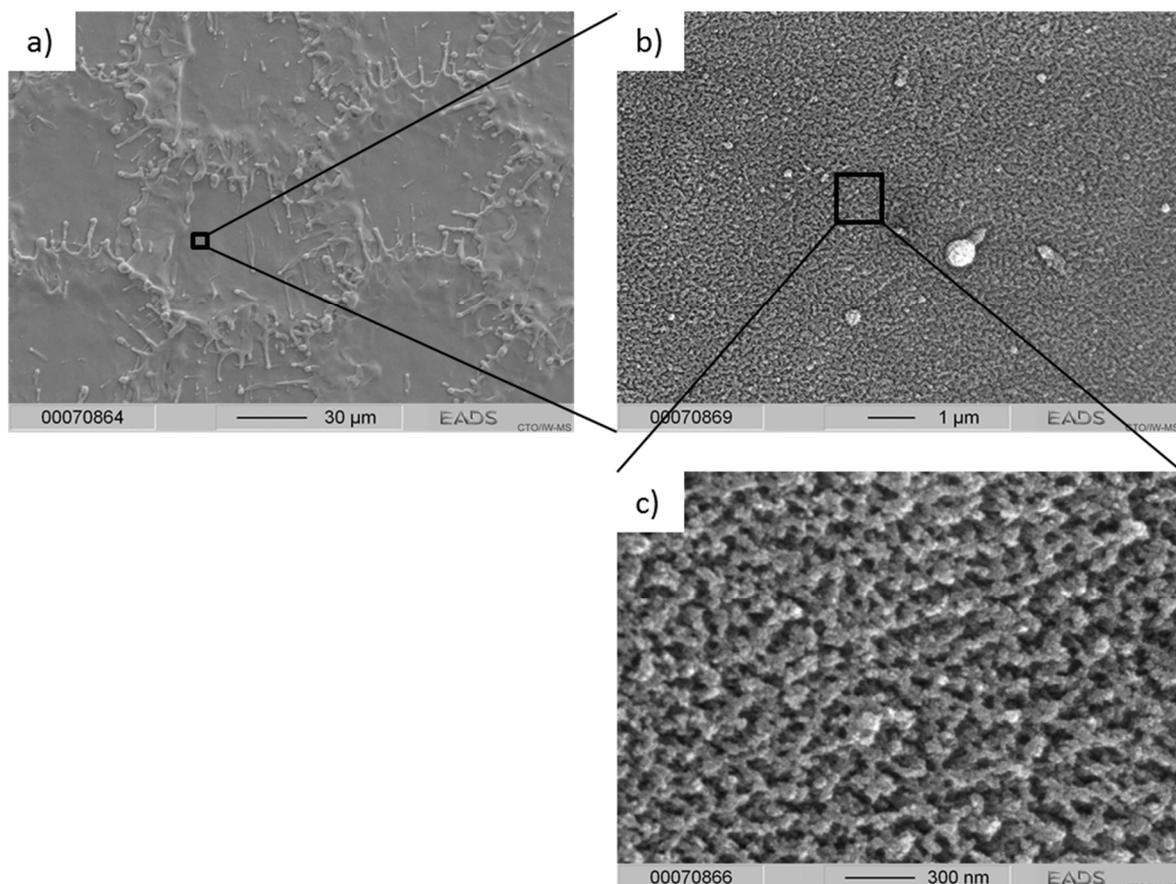


Abbildung 4-2: REM Aufnahme der Ti6Al4V-Oberfläche nach der Laservorbereitung mit dem Laserparameter 4 bei verschiedenen Vergrößerungen [139, 144]

An den äußeren Schmelzrändern der Laserspots ließ sich die gleiche Struktur auf den Oberflächen für alle Parameter erkennen, sodass die Detail-Aufnahmen der Nanostruktur im Inneren des Laserspots auf der Titanoberfläche für alle Laserparameter, die untersucht wurden, repräsentativ sind.

In der Detailansicht (Abbildung 4-3 a) ist auf der Oberfläche keine Strukturierung zu beobachten, während die Vorbehandlung mit den Parametern 2-5 eine Nanostrukturierung auf den Oberflächen nach der Laservorbehandlung bei den hohen Vergrößerungen aufweist (Abbildung 4-3 b-e). Die Vorbehandlung mit Parameter 2 zeigt meist klobig entstandene Strukturen auf den Oberflächen auf, die Hohlräume mit Dimensionen zwischen 10 nm und 100 nm zeigen. Die Bearbeitung der Proben mit den Laserparameter 3 und 4 weisen ebenfalls diese Hohlräume auf (zwischen 10 nm und 100 nm), allerdings besteht bei diesen Parametern die entstandene Nanostruktur auf der Oberfläche aus ästeligen Strukturen, sodass die Oberfläche eine feinere Struktur aufweist als bei Parameter 2 (Abbildung 4-3 b). Zusätzlich werden durch diese feineren Strukturen mehr Hohlräume auf der Oberfläche ersichtlich, die gleichmäßig verteilt sind.

Nach der Vorbehandlung mit Laserparameter 5 (Abbildung 4-3 e) sind größere Hohlräume zwischen den Nanostrukturen, die im Vergleich zu den Parameter 3 und 4 (Abbildung 4-3 c und d) gröber erscheinen, zu beobachten. Sie weisen Längen von bis zu 500 nm auf und können bis 200 nm breit sein. Weiterhin besteht die Morphologie im Vergleich zu der Vorbehandlung mit den Laserparametern 3 und 4 (Abbildung 4-3 c und d) aus größeren Nanostrukturen zwischen den Hohlräumen [139, 140, 143].

Die Tiefe der Nanostrukturen lässt sich über die REM-Aufnahmen der Draufsicht nicht bestimmen, sodass über den Probenbruch (Abschnitt 4.1.2), sowohl die morphologische Zusammensetzung, als auch die Dicke der Nanostrukturen bzw. Oxide zu bestimmen waren.

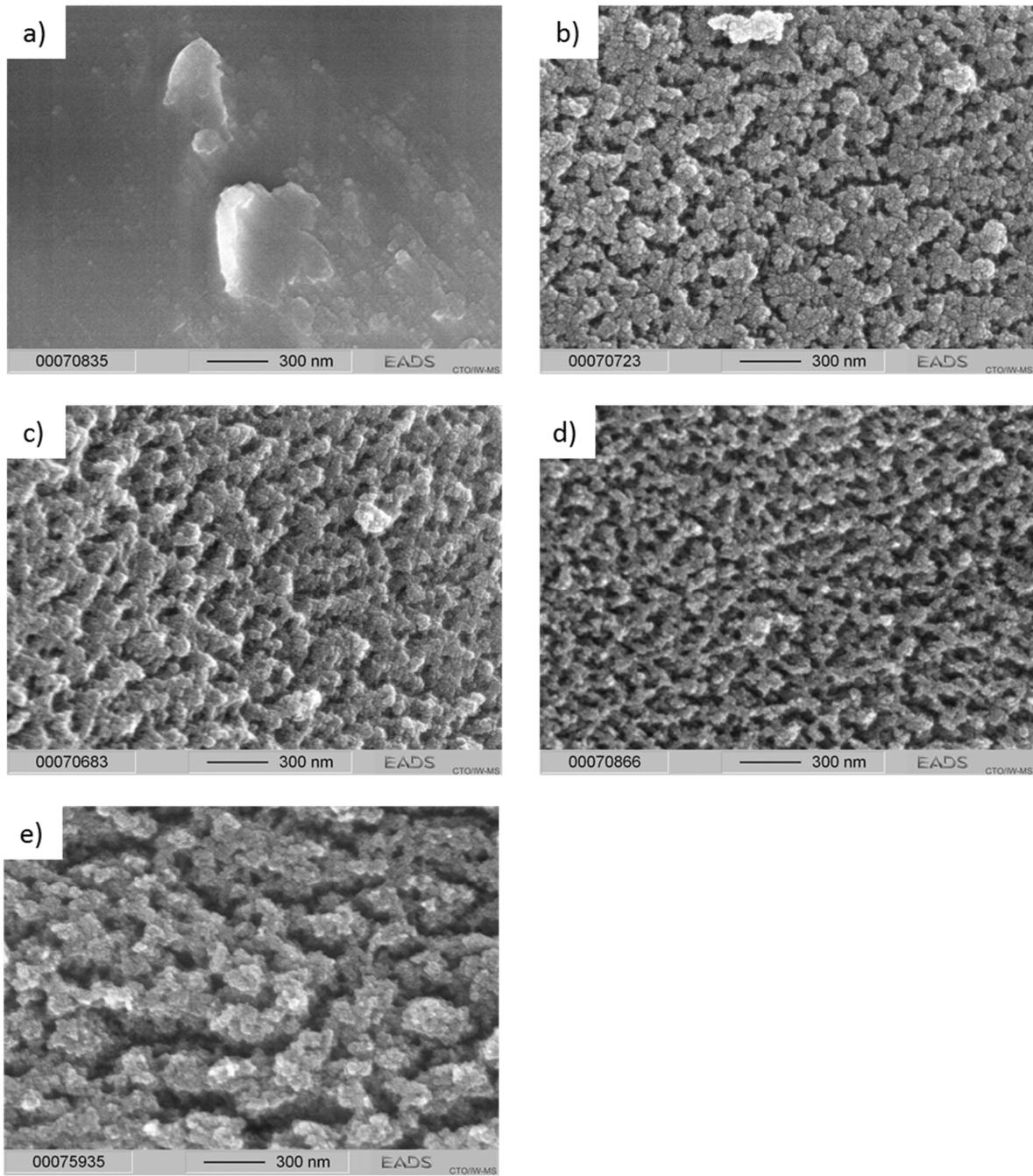


Abbildung 4-3: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V-Oberflächen nach der Laservorbehandlung mit den Laserparametern a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5 [139]

4.1.2 Morphologische Analyse im Probenbruch

Eine detailliertere Betrachtung der Nanostruktur wird durch den Probenbruch ermöglicht, um die Höhe der entstandenen Nanostruktur bzw. Oxidschicht und ihren Aufbau charakterisieren zu können. Neben der REM-Untersuchung, wurde auch an gezielt ausgewählten Laserparametern eine TEM-Analyse durchgeführt.

Abbildung 4-4 stellt schematisch an einer mit Laserparameter 4 vorbehandelten Probe den Analysebereich bei den REM-Untersuchungen im Probenbruch dar.

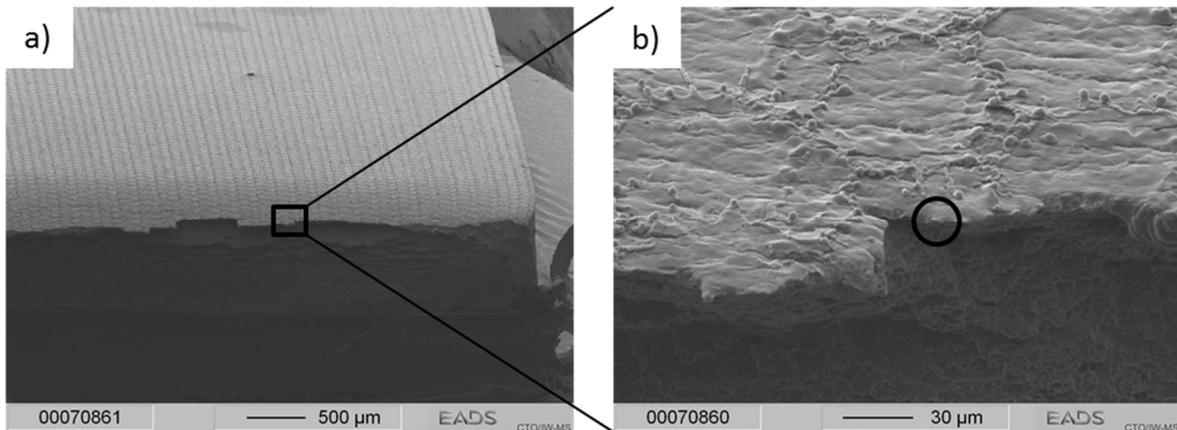


Abbildung 4-4: REM Aufnahme der Ti6Al4V-Oberfläche nach der Laservorbehandlung mit Laserparameter 4 im Probenbruch bei verschiedenen Vergrößerungen [131, 139]

An der Bruchkante (Abbildung 4-4 a) ergeben sich viele Möglichkeiten die Schichtdicke der Nanostruktur mit dem REM morphologisch zu untersuchen, wie beispielhaft in Abbildung 4-4 b mit dem schwarzen Kreis dargestellt. In den Abbildung 4-4 a und b sind zudem die überlappenden Laserspots auf der Titanoberfläche zu erkennen [139].

In Abbildung 4-5 sind für die 5 Parameter die Probenbrüche in der Detailansicht bei hoher Vergrößerung abgebildet (bis 75.000x). Während die Vorbehandlung mit Parameter 1 keine Nanostruktur, aber dafür ein kompaktes Oxid mit einer Dicke von ca. $157 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$ aufweist (Abbildung 4-5 a), ist bei Parameter 2 bis 5 (Abbildung 4-5 b-e) die Nanostruktur im Probenbruch ersichtlich. Parameter 2 liefert eine Oxidschichtdicke von ca. $114 \text{ nm} \pm 33 \text{ nm}$. Parameter 3 (Oxidschichtdicke von $152 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$) und Parameter 4 (Oxidschichtdicke von $161 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$) ergeben im Vergleich zu Parameter 2 eine homogenere Nanostruktur bzw. Oxidschichtdicke, die sich wiederum in 2 Bereiche unterteilen lässt. Ein kompaktes Oxid im unteren Bereich mit einer Höhe von ca. 50 nm nach der Vorbehandlung mit Parameter 3 (Abbildung 4-5 c, nummeriert mit 2) bzw. ca. 60 nm nach der Vorbehandlung mit Parameter 4 (Abbildung 4-5 d, nummeriert mit 2) und einem zerklüfteten Bereich oberhalb dieser kompakten Schicht (Abbildung 4-5 c und d, nummeriert mit 1).

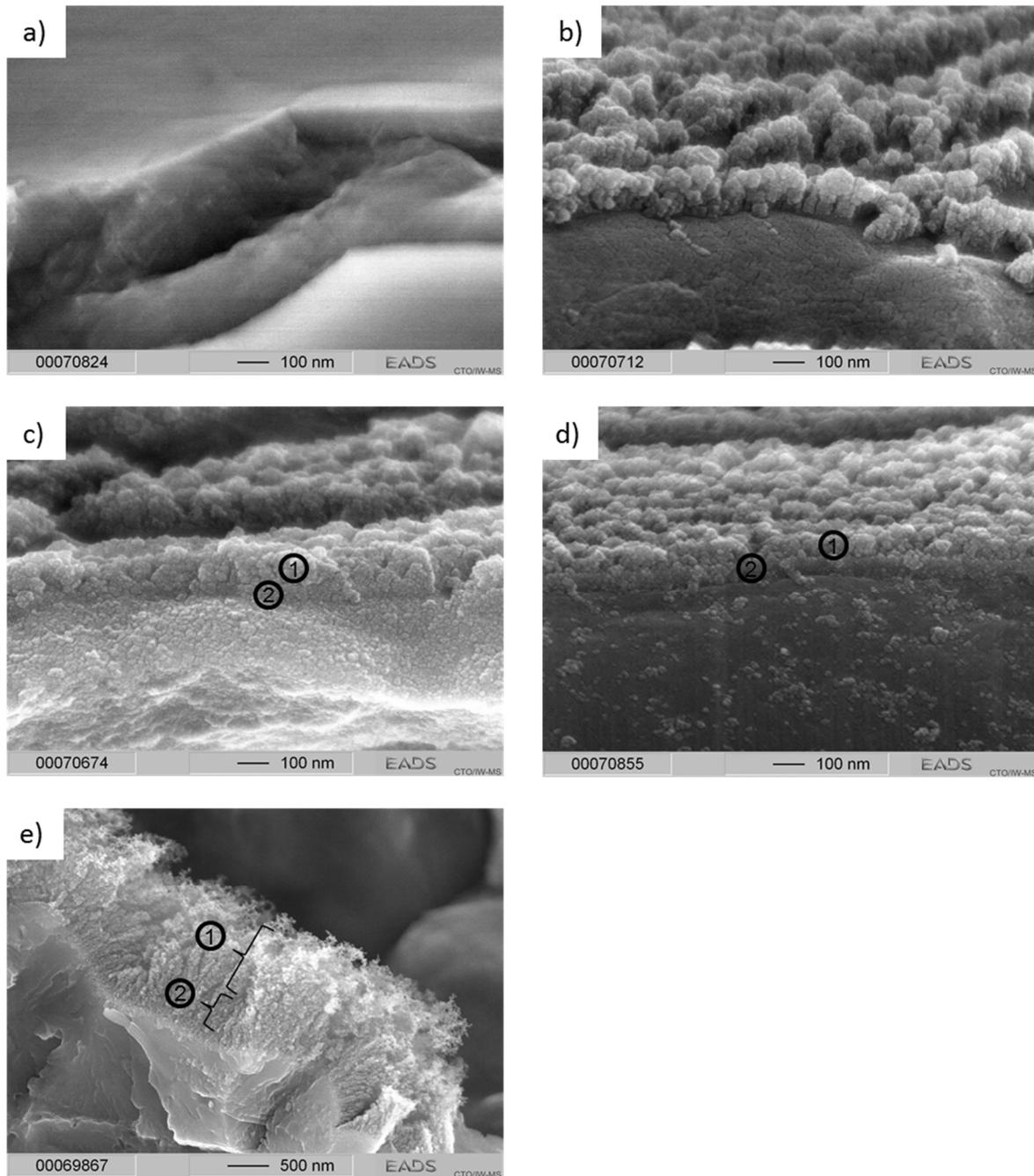


Abbildung 4-5: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V-Oberflächen nach der Laservorbehandlung im Probenbruch mit den Laserparametern a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5 [139, 142]

Die Bearbeitung mit Parameter 5 (Abbildung 4-5 e) charakterisiert sich durch die Ausbildung einer $1100 \text{ nm} \pm 100 \text{ nm}$ hohen Oxidschicht. Dieser Parameter ergibt im unteren Bereich (ca. 300 nm , nummeriert mit 2) ebenfalls ein kompakteres Oxid, während der obere Bereich der Oxidschicht offenerporiger erscheint und zusätzlich eine faserige Struktur zeigt [139, 142].

Zusätzlich wurden an den Proben, die mit den Parametern 2, 4 und 5 vorbehandelt wurden, TEM-Analysen durchgeführt (Abbildung 4-6). Die Analysen zeigten ebenfalls, dass sich bei Parameter 2 die Nanostruktur inhomogener in Bezug auf die Höhe im Vergleich zu den Parametern 4 und 5 ausgeprägt hat. Die kompaktere Schicht im unteren Bereich

der Nanostruktur mit einer Höhe von 50 nm - 60 nm ist in Abbildung 4-6 b deutlich erkennbar. Auch nach der Vorbehandlung mit Parameter 5 (Abbildung 4-6 c) ist die Einteilung der Nanostruktur in eine kompaktere Schicht im unteren Bereich (ca. 300 nm) und eine zerklüftete Schicht im oberen Bereich zu sehen. In Abbildung 4-6 a und b ist die Zusammensetzung der Nanostruktur erkennbar. Diese setzt sich aus feinen Nanopartikeln zusammen, die einen Durchmesser von ca. 15 nm - 30 nm besitzen. Auf die Entstehungsweise der Nanostruktur nach der Laservorbehandlung wird in Abschnitt 4.6 näher eingegangen. Im unteren Bereich, unterhalb der Nanostruktur der drei Aufnahmen in Abbildung 4-6, ist jeweils das Grundmaterial zu erkennen.

Weiterhin sind Hohlräume (helle Bereiche) in der Nanostruktur bzw. Oxidschicht erkennbar.

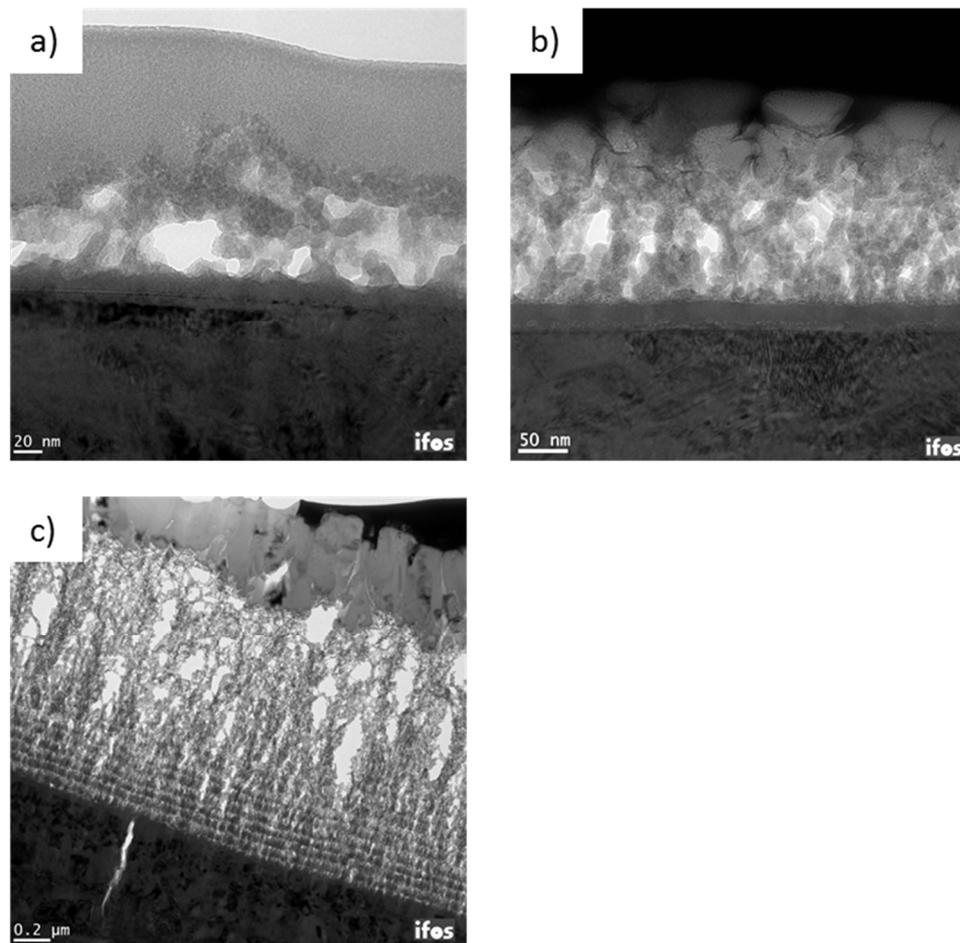


Abbildung 4-6: TEM-Aufnahmen der Ti6Al4V-Oberflächen nach der Laservorbehandlung mit den Laserparametern a) 2, b) 4, c) 5

4.2 Chemische Analyse nach der Laservorbehandlung

4.2.1 Analyse der chemischen Zusammensetzung mittels XPS

Zunächst wurden die Oberflächen mittels XPS untersucht. Wie bereits in Abschnitt 3.4.3 erwähnt, lassen sich Informationen aus der obersten Oxidschicht in einem Bereich von 0,5 nm - 10 nm gewinnen. Tabelle 4-1 fasst die Ergebnisse der Untersuchung zusammen.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der XPS- Untersuchung

Elemente		Ti	Al	V	O	C	N	Andere (Na, Cl, Ca, Fe)
Gereinigt mit Isopropanol	At.-%	9,4	1,7	0,4	40,1	44,3	1,4	2,8
Laserparameter 1	At.-%	13,5	2,8	0,5	54,0	17,9	-	11,3
Laserparameter 2	At.-%	17,2	2,4	1,4	55,6	21,2	2,1	-
Laserparameter 3	At.-%	17,1	1,9	2,4	59,1	17,9	-	1,6
Laserparameter 4	At.-%	16,7	2,3	1,2	54,3	23,9	1,6	-
Laserparameter 5	At.-%	19,1	3,6	1,1	59,1	16,3	0,9	-
Zuordnung der Elemente		TiO ₂	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Oxide/Hydroxide/ Kontaminationen	Kontaminationen	.	Kontaminationen

Bei Betrachtung der Oberfläche, welche ausschließlich mit Isopropanol gereinigt wurde (ungebeizt), ist ein hoher Kohlenstoffanteil ersichtlich (ca. 44 At.-%), gefolgt von Sauerstoff mit ca. 40 At.-%. Der Rest bezieht sich auf die Legierungsbestandteile (Ti, Al und V) und andere Rückstände auf den Oberflächen (ca. 4 At.-%). Nach der Laservorbehandlung zeigt sich für alle Laserparameter eine deutliche Verringerung des Kohlenstoffanteils auf der Oberfläche. Dabei lassen sich die Laserparameter untereinander in 2 Kategorien aufteilen. Kategorie 1 beinhaltet Parameter 1, der nur noch ca. 18 At.-% Kohlenstoff auf der Oberfläche aufweist und im Vergleich zu der Oberfläche, welche nur mit Isopropanol gereinigt wurde, einen erhöhten Sauerstoffanteil besitzt (54 At.-%). Der Bestandteil des Titan nimmt auf der Oberfläche zu (ca. 14 At.-%). Allerdings lassen sich weiterhin ca. 11 At.-% anderer Elemente auf der Oberfläche detektieren (Na, Cl, Ca, Fe), welche die Abgrenzung zu der 2. Kategorie ermöglichen (Laserparameter 2 bis 5). Bei diesen Parametern verhält sich die Verteilung der Elemente wie bei Parameter 1, jedoch sind, bezogen auf Stickstoff und die anderen Elemente (Na, Cl, Ca, Fe), je Laserparameter lediglich ca. 2 At.-% auf den Oberflächen vorhanden. Auch der Bestandteil des Titans ist im

Durchschnitt ca. 4 At.-% höher als bei Parameter 1. Der Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt entspricht in etwa den Anteilen, die bei Laserparameter 1 gemessen wurden.

Die XPS-Übersichtsspektren lassen keine präzise Aussage über die entstandene Stöchiometrie des Oxids auf der Oberfläche zu, daher wurde im nächsten Abschnitt diese mit Hilfe von EELS bestimmt.

4.2.2 Analyse der Stöchiometrie mittels EELS (TEM)

Zur Bestimmung der Stöchiometrie wurden zwei signifikante Laserparameter (2 und 5) ausgewählt, da diese eine Nanostruktur erzeugen und bei den später dargestellten Klebeuntersuchungen (Abschnitt 4.5) unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. An diesen Parametern wurden bei den TEM-Untersuchungen EELS-Messungen (Abschnitt 3.4.2) durchgeführt, die eine Quantifizierung der Elemente und stöchiometrische Zuordnung erlauben.

Abbildung 4-7 zeigt das Ergebnis für die EELS-Messung an einer Probe, die mit Laserparameter 2 vorbehandelt wurde.

In diesem Spektrum lassen sich 84,6 At.-% Kohlenstoff detektiert, welcher auf die Probenpräparation zurückzuführen ist. Da zum Schutz der TEM-Probe amorpher Kohlenstoff abgeschieden wurde, lässt sich diese große Menge an Kohlenstoff im analysierten Bereich erklären. Ansonsten lässt sich über das Verhältnis von Titan (5,2 At.-%) zu Sauerstoff (10,2 At.-%) auf entstandenes Titandioxid (TiO_2) schließen.

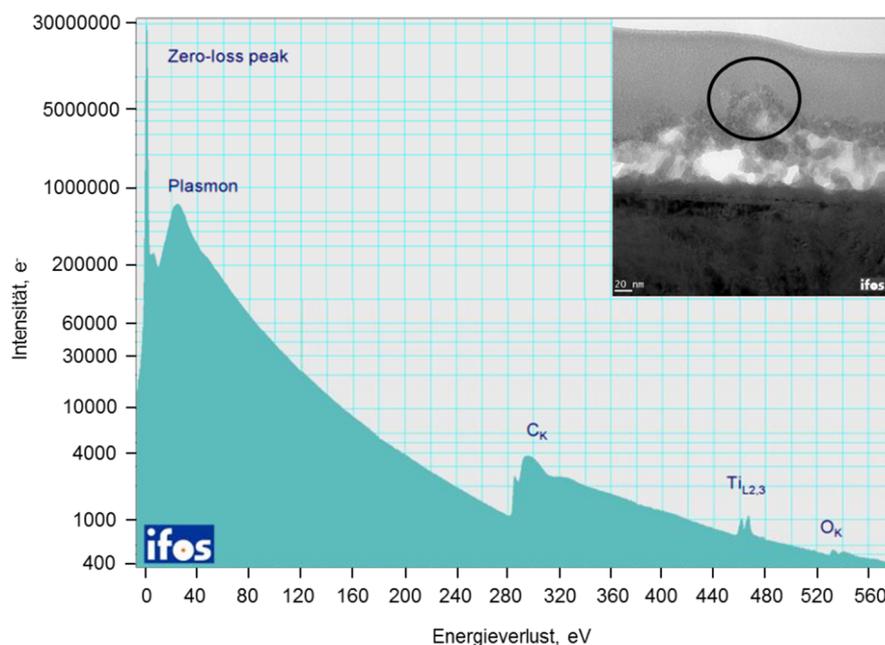


Abbildung 4-7: EELS-Messung und analysierter Bereich (oben rechts, schwarzer Kreis) nach der Laservorbehandlung mit dem Laserparameter 2

Abbildung 4-8 zeigt das Ergebnis für die EELS-Messung an einer Probe, die mit Laserparameter 5 vorbehandelt wurde.

Da bei Laserparameter 5 die Oxidschicht eine große Dicke aufweist, war es möglich einen größeren Bereich zu analysieren. Auch bei diesem Parameter lassen sich Kohlenstoffreste (5,4 At.-%) detektieren, die auf die Probenpräparation zurückzuführen sind. Es lässt sich durch das Verhältnis von Titan (29,4 At.-%) zu Vanadium (1,9 At.-%) und Sauerstoff (63,3 At.-%) desgleichen auf Titandioxid (TiO_2) schließen.

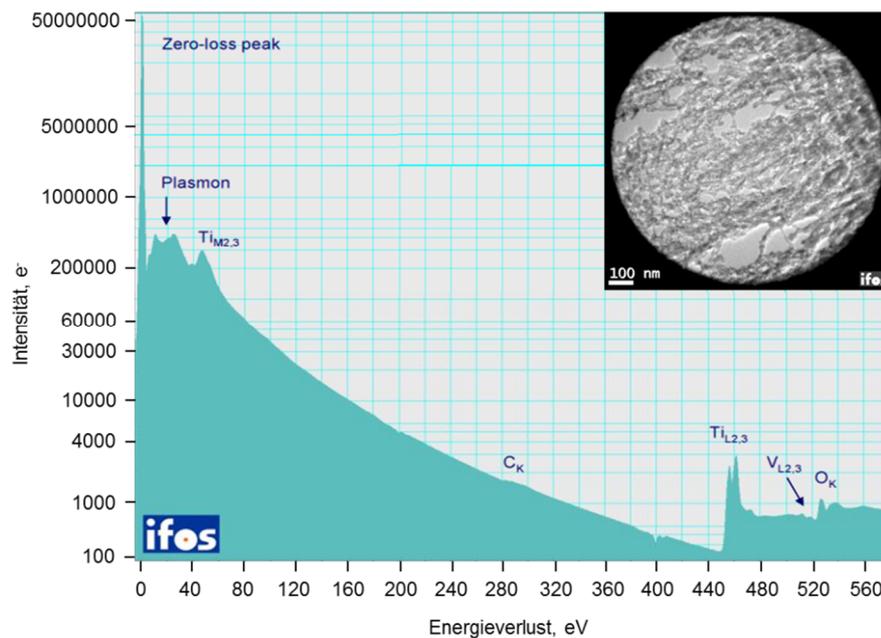


Abbildung 4-8: EELS-Messung und analysierter Bereich (oben rechts) nach der Laservorbehandlung mit dem Laserparameter 5

4.2.3 Analyse der Kristallinität der Oxidschicht über Feinbereichsbeugung (TEM)

Anhand der Laserparameter 2, 4 und 5 wurde untersucht, ob die entstandene Oxidschicht kristallin oder amorph vorliegt. Die Ergebnisse der Feinbereichsbeugung sind in Abbildung 4-9 dargestellt und stellen jeweils ein Detail der Abbildung 4-6 dar. Den Ergebnissen nach der Vorbehandlung mit Parameter 2 (Abbildung 4-9 a, b), Parameter 4 (Abbildung 4-9 c, d) und Parameter 5 (Abbildung 4-9 e, f) ist zu entnehmen, dass das entstandene Titandioxid nach der Laservorbehandlung beugungsamorph vorliegt, da keine Beugungsreflexe gemessen wurden.

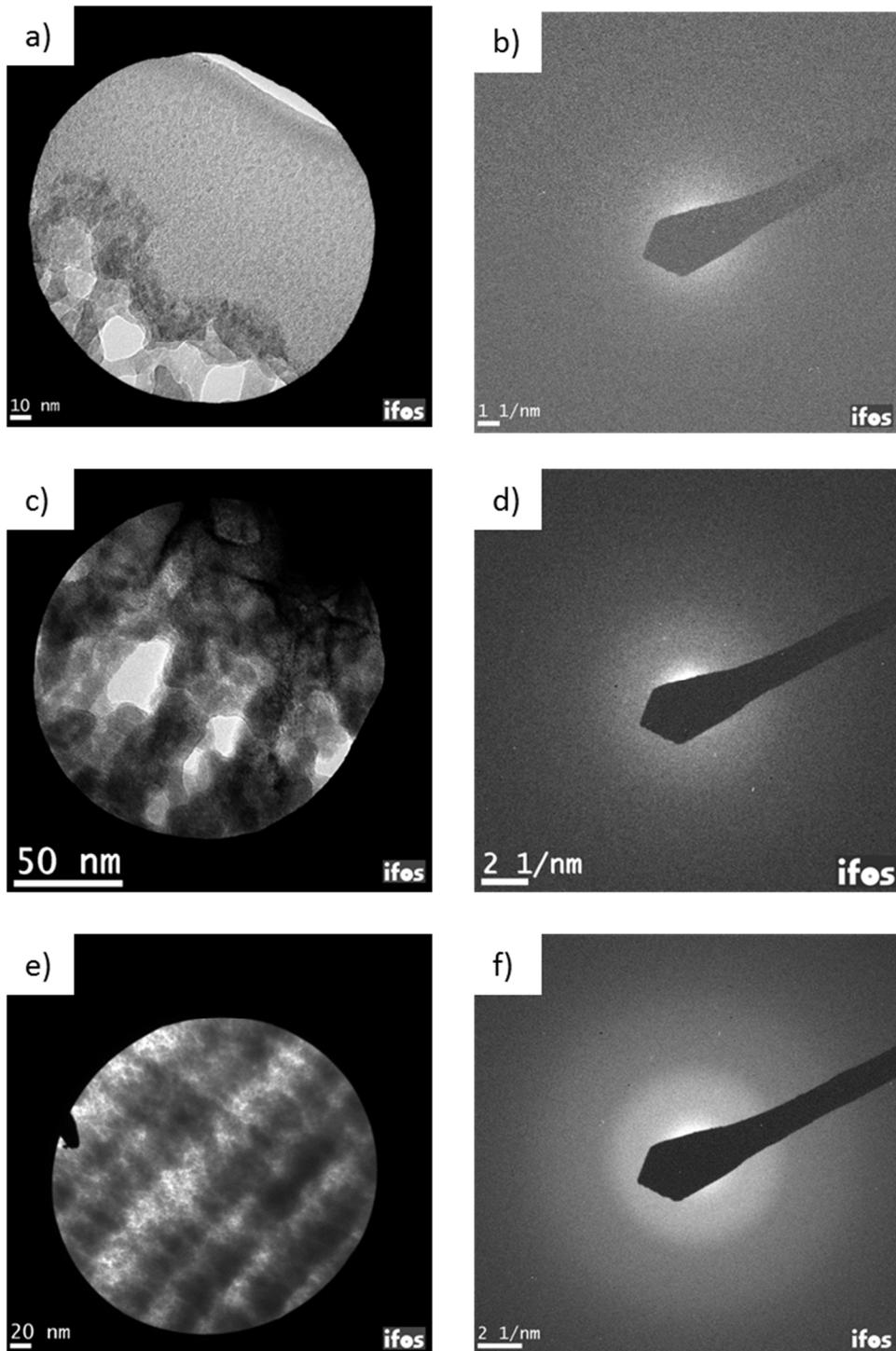


Abbildung 4-9: Feinbereichsbeugung nach der Laservorbehandlung: a) Detail der Nanostruktur von Laserparameter 2, b) Beugungsbild an a), c) Detail der Nanostruktur von Laserparameter 4, d) Beugungsbild an c), e) Detail der Nanostruktur von Laserparameter 5, f) Beugungsbild an e)

4.3 Stabilität der Oxidschichten unter hydrothermalen Bedingungen

4.3.1 Morphologische Analyse nach der Auslagerung

Die nach der Laservorbehandlung erzeugten Oxidschichten wurden, zur Untersuchung der Stabilität, im Kondenswasserklimatetest (Abschnitt 3.3.1) ungeklebt ausgelagert. Hierbei wurden die Proben, die mit Laserparameter 2 bis 5 vorbehandelt wurden und eine nanostrukturierte Oxidschicht aufweisen, untersucht. Nach jeweils 336 h, 1000 h und 3000 h wurden die Proben entnommen und im REM betrachtet.

Abbildung 4-10 zeigt für die Vorbehandlung mit den Parametern 2 - 5 die Morphologien nach 336 h Auslagerungszeit in der Draufsicht bei hoher Vergrößerung (50.000 x). Die REM-Aufnahmen mit geringen Vergrößerungen sind hier nicht enthalten, da diese keine Unterschiede zu den Aufnahmen aus Abbildung 4-1 erkennen lassen.

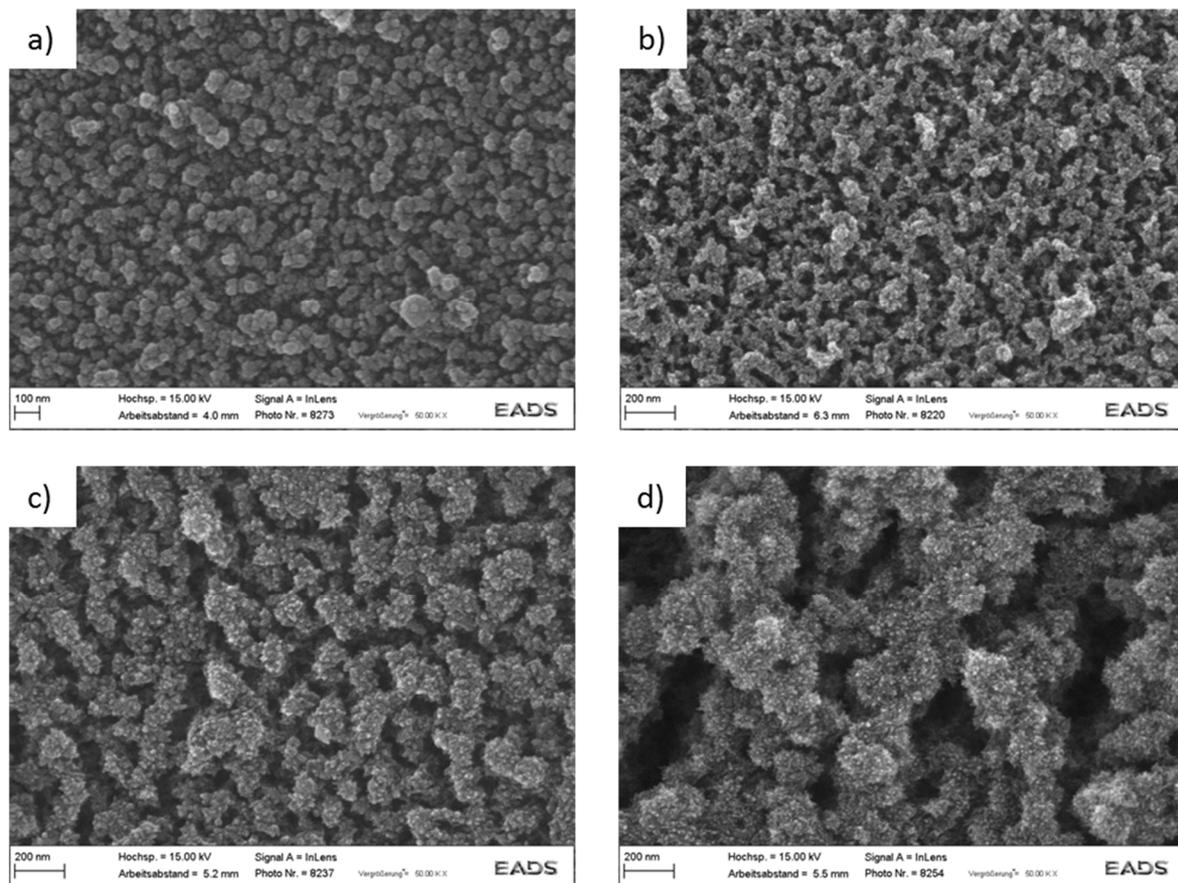


Abbildung 4-10: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V-Oberflächen nach der Laservorbehandlung und 336 h Auslagerung bei 40 °C und 100% r.F. mit den Laserparametern a) 2, b) 3, c) 4, d) 5

Wiederum ist erkennbar, dass auf den Oberflächen nanostrukturierte Bereiche zu sehen sind, die Hohlräume mit Dimensionen zwischen 10 nm - 100 nm aufweisen. Parameter 2 (Abbildung 4-10 a) zeigt erneut eine gröbere Nanostruktur als Parameter 3 (Abbildung 4-10 b), der eine feine ästelige Nanostruktur liefert. Auffällig ist jedoch die Veränderung

der Nanostruktur von Parameter 4 (Abbildung 4-10 c) und 5 (Abbildung 4-10 d), wobei die Ausbildung einer nadeligen Struktur während der Auslagerung zu beobachten ist. Mit zunehmender Auslagerungszeit verstärkt sich der Eindruck, dass sich die Morphologie verändert hat. Abbildung 4-11 stellt die Morphologien nach 1000 h Auslagerungszeit dar.

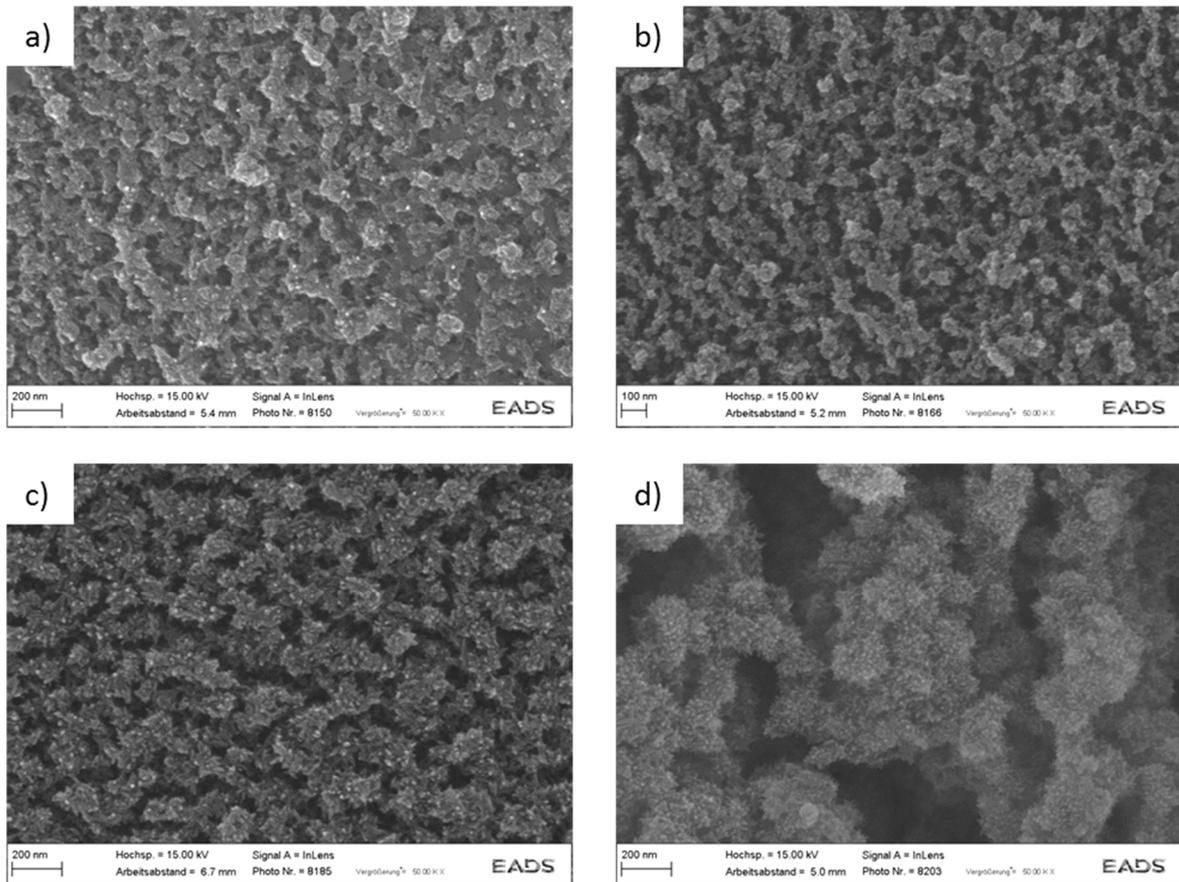


Abbildung 4-11: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V-Oberflächen nach der Laservorbehandlung und 1000 h Auslagerung bei 40 °C und 100% r.F. mit den Laserparametern a) 2, b) 3, c) 4, d) 5

Im Vergleich zu Abbildung 4-10, ist bei Abbildung 4-11 zu sehen, dass ein Beginn der Veränderung der Nanostruktur nach 1000 h Auslagerungszeit bei Parameter 2 (Abbildung 4-11 a) einsetzt. Auch hier lässt sich die Bildung erster Nadeln erkennen, die in der Aufnahme hell erscheinen. Für Parameter 3 (Abbildung 4-11 b) zeigt sich keine Veränderung der Morphologie, während die Parameter 4 (Abbildung 4-11 c) und 5 (Abbildung 4-11 d) weiterhin eine nadelige Struktur liefern. Im Vergleich zu den Morphologien mit den Parametern 4 und 5, die nach 336 h Auslagerungszeit im REM untersucht wurden (Abbildung 4-10 c und d), ist wahrzunehmen, dass diese Parameter längere Nadeln zur Folge haben bzw. ein Wachstum der Nadeln feststellbar ist (Abbildung 4-11 c und d).

Abbildung 4-12 zeigt die Nanostrukturen für die Parameter 2 bis 5 nach 3000 h Auslagerung in REM-Aufnahmen.

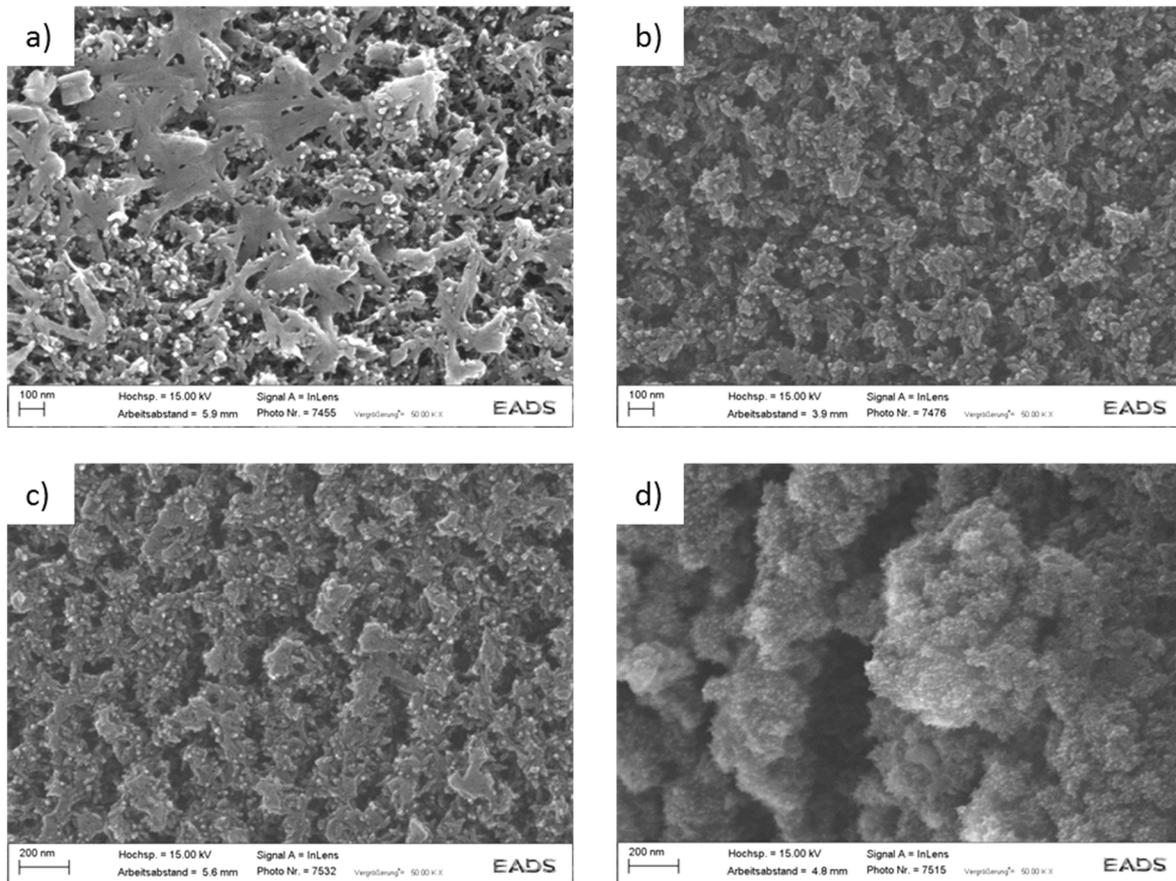


Abbildung 4-12: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V-Oberflächen nach der Laservorbereitung und 3000 h Auslagerung bei 40 °C und 100% r.F. mit den Laserparametern a) 2, b) 3, c) 4, d) 5

Nach 3000 h Auslagerung im Kondenswasserklimatetest, ist bei sämtlichen Parametern die Modifizierung der Nanostruktur und die Ausbildung feiner Nadeln an der Probenoberfläche zu erkennen. Für Parameter 2 (Abbildung 4-12 a) ist nun sogar die Ausbildung größerer Nadeln erkennbar, die dazu führen, dass Hohlräume verschlossen sind. Die restlichen Parameter (Abbildung 4-12 b, c, d) ergeben trotz der Ausbildung der Nadeln die bekannten Hohlräume mit Dimensionen zwischen 10 nm - 100 nm.

Auch im Probenbruch ist die Ausbildung einer nadeligen Struktur in der Oxidschicht während des Kondenswasserklimatests beobachtbar. Exemplarisch für den Probenbruch werden die REM-Aufnahmen nach 3000 h gezeigt (Abbildung 4-13). Im Vergleich zum Ausgangszustand (ohne Auslagerung) ist keine Veränderung der Oxidschichtdicke feststellbar.

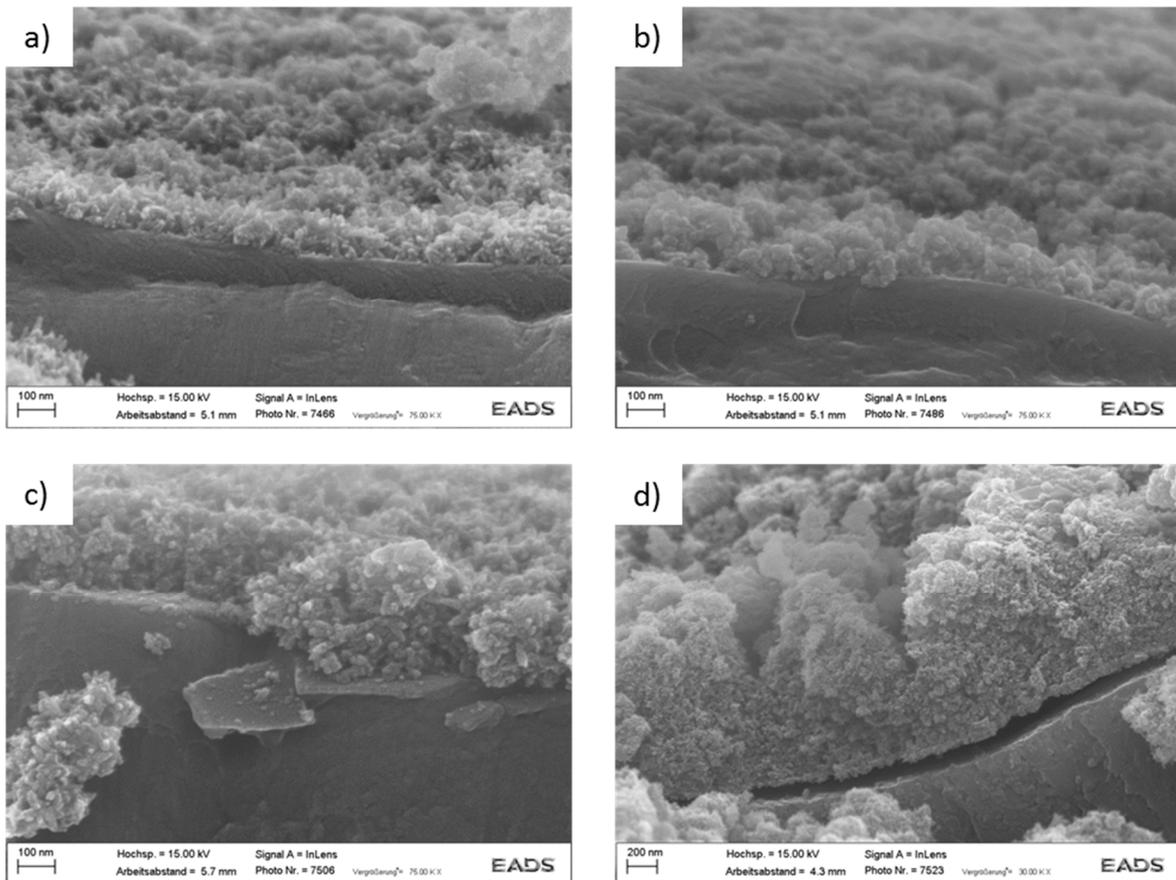


Abbildung 4-13: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V-Probenbruchflächen nach der Laservorbehandlung und 3000 h Auslagerung bei 40 °C und 100% r.F. mit den Laserparametern a) 2, b) 3, c) 4, d) 5

4.3.2 Analyse der Kristallinität der ausgelagerten Oxidschichten über Feinbereichsbeugung (TEM)

Aufgrund der beobachteten Veränderungen der Morphologie der Nanostrukturen im feucht-warmen Klima, wurde, analog zu Abschnitt 4.2.3, eine Feinbereichsbeugung zur Bestimmung der Kristallmodifikation der Oxidschicht durchgeführt. Hier wurden Proben mit Laserparameter 4 untersucht, da bei diesem Parameter eine eindeutige Veränderung der Morphologie auf den REM-Aufnahmen erkennbar ist. Es wurde der Zustand nach 1000 h im Kondenswasserklimatest untersucht, um eine bessere Vergleichbarkeit zu den vorherigen Analysen und zu den später folgenden Untersuchungen der Kristallinität in der Keilprüfung zu ermöglichen. Die bei der Feinbereichsanalyse sichtbaren Beugungsreflexe in Abbildung 4-14 weisen auf eine einsetzende Kristallisation während des Auslagerungsprozesses hin. Eine genaue Zuordnung der Debye-Ringe und die Analyse der Modifikation der Oxidschicht waren nicht möglich. Lediglich der erste Ring mit einem mittleren Netzebenenabstand von ca. 0,35 nm deutet, verglichen zu Literaturwerten [145], auf Anatas hin.

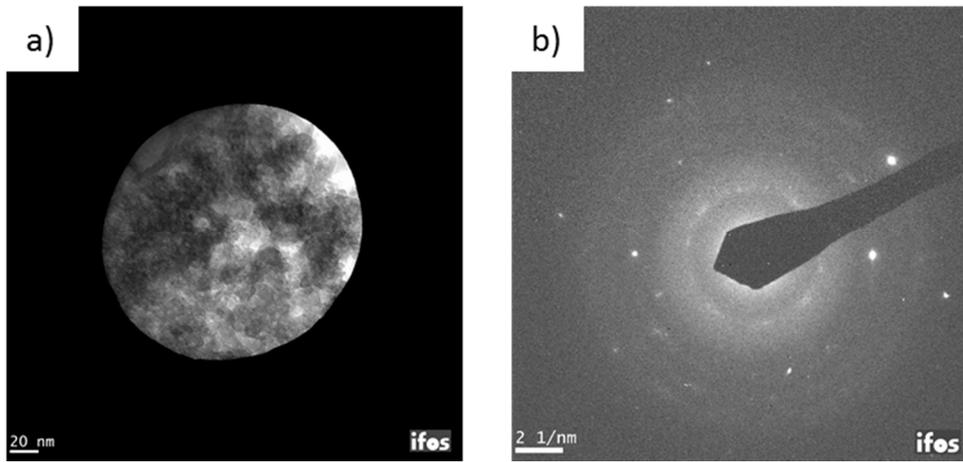


Abbildung 4-14: Feinbereichsbeugung nach der Laservorbehandlung mit dem Parameter 4 und anschließender Auslagerung über 1000 h im Kondenswasserklimat: a) Detail der Nanostruktur, b) zugehöriges Beugungsbild an a)

4.4 Einfluss der Laservorbehandlung auf das Materialgefüge und die Ermüdungseigenschaften

In dem gesamten Abschnitt 4.4 wird der Fokus auf die Laserparameter 1, 4 und 5 gelegt. Parameter 1 wurde gewählt, da dieser keine Nanostruktur erzeugt und somit zu den für die Klebungen relevanten Parametern 4 und 5 einen guten Kontrast bildet. Weiterhin kann dadurch untersucht werden, welchen Einfluss Oberflächen mit und ohne Nanostruktur nach der Laservorbehandlung auf das Materialgefüge und die Ermüdungseigenschaften haben.

4.4.1 Einfluss der Laservorbehandlung auf das Materialgefüge

In Abbildung 4-15 sind REM-Aufnahmen von Schliffen der Titanproben nach der Laservorbehandlung mit den Parametern 1, 4 und 5 dargestellt. Sie zeigen den Einfluss auf das Materialgefüge im Oberflächenbereich. Bei Laserparameter 1 (Abbildung 4-15 a und b) ist in dem Schliff ein geringer Einfluss auf das Materialgefüge nach der Laservorbehandlung erkennbar (schwarze gestrichelte Linie, Abbildung 4-15 b), der bis ca. 1 μm unterhalb der Oberfläche zu sehen ist. In Oberflächennähe sind die Körner des Materials kaum erkennbar. Deutlicher wird der Einfluss nach der Laservorbehandlung bei Parameter 4 (Abbildung 4-15 c und d). Bereits in Abbildung 4-15 c ist unterhalb der Probenoberfläche ein Bereich erkennbar, in dem sich das Materialgefüge geändert hat. Die Detail REM-Aufnahme (Abbildung 4-15 d) zeigt ein sehr feines Gefüge (Korngröße $< 1 \mu\text{m}$), welches sich nach der Laservorbehandlung ausgebildet hat. Die ausgebildete feinkörnige Schicht hat eine Dicke von ca. 1,6 μm .

In Abbildung 4-15 e und f ist das Materialgefüge im Probeschliff nach der Laservorbehandlung mit Parameter 5 dargestellt. Bereits bei geringer Vergrößerung im REM (Abbildung 4-15 e) ist zu sehen, dass sich an der Probenoberfläche eine wellenförmige Struktur ausgebildet hat. Der Abstand der Wellenspitzen zum Minimum der Täler beträgt ca. $8 \mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$. In der Detailaufnahme (Abbildung 4-15 f) ist desgleichen ein Bereich mit einer Dicke von ca. 3 μm zu sehen (eingegrenzt durch die schwarze gestrichelte Linie), in dem die Kornstruktur, aufgrund der Probenpräparation, nicht erkennbar ist und das Material aufgeschmolzen wurde. Weiterhin sind in dieser Detailaufnahme Risse an der Probenoberfläche, in der Spitze einer Welle (schwarzer Pfeil, Abbildung 4-15 f), zu sehen.

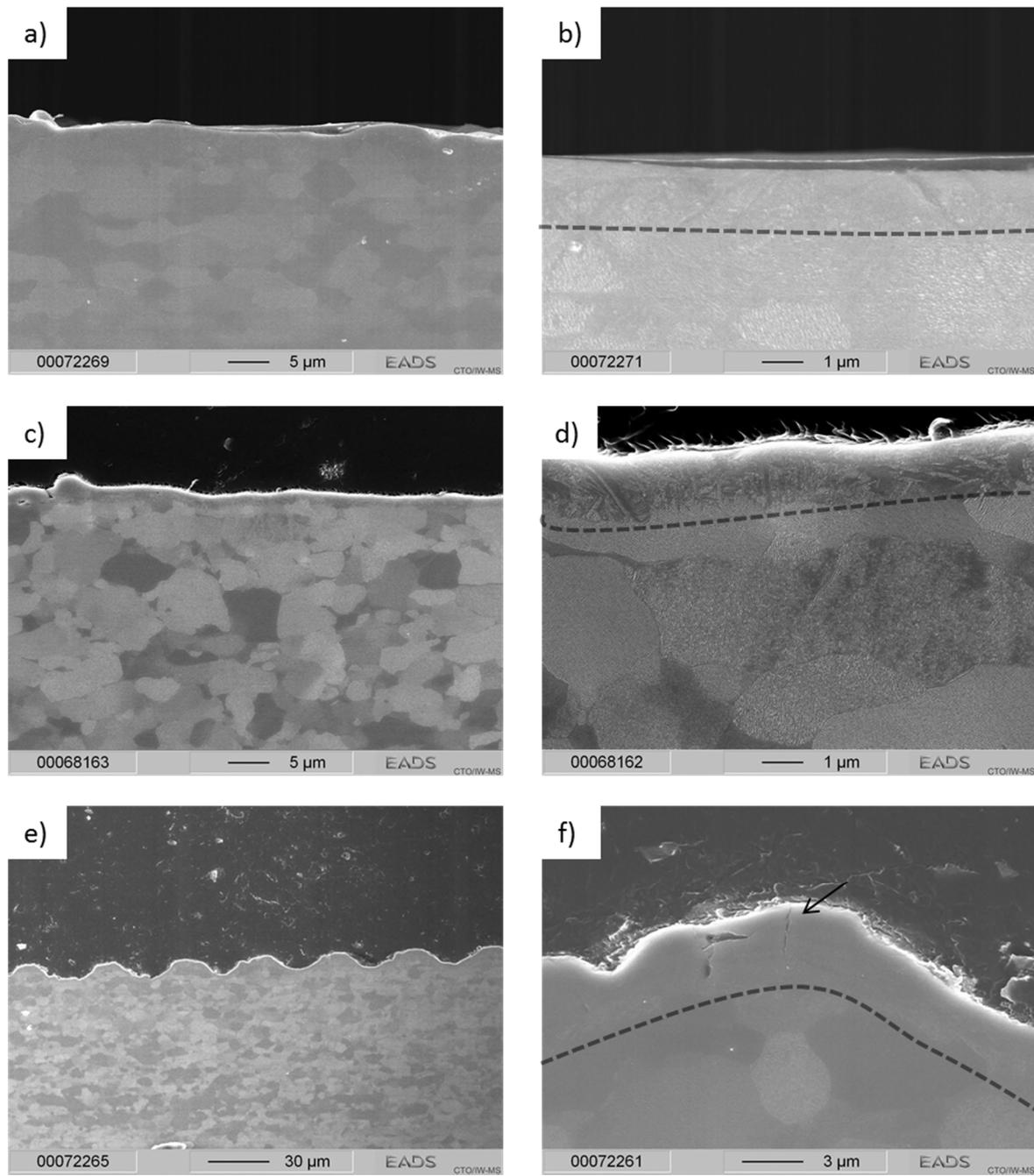


Abbildung 4-15: REM-Aufnahmen der Ti6Al4V-Schleife nach der Laservorbehandlung mit den Laserparametern a), b) 1, c), d) 4, e), f) 5

4.4.2 Untersuchung des Eigenspannungszustandes nach der Laservorbehandlung mit XRD

Die Eigenspannungen nach der Laservorbehandlung wurden in diesem Abschnitt mit der Röntgenbeugung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-16 zusammengefasst.

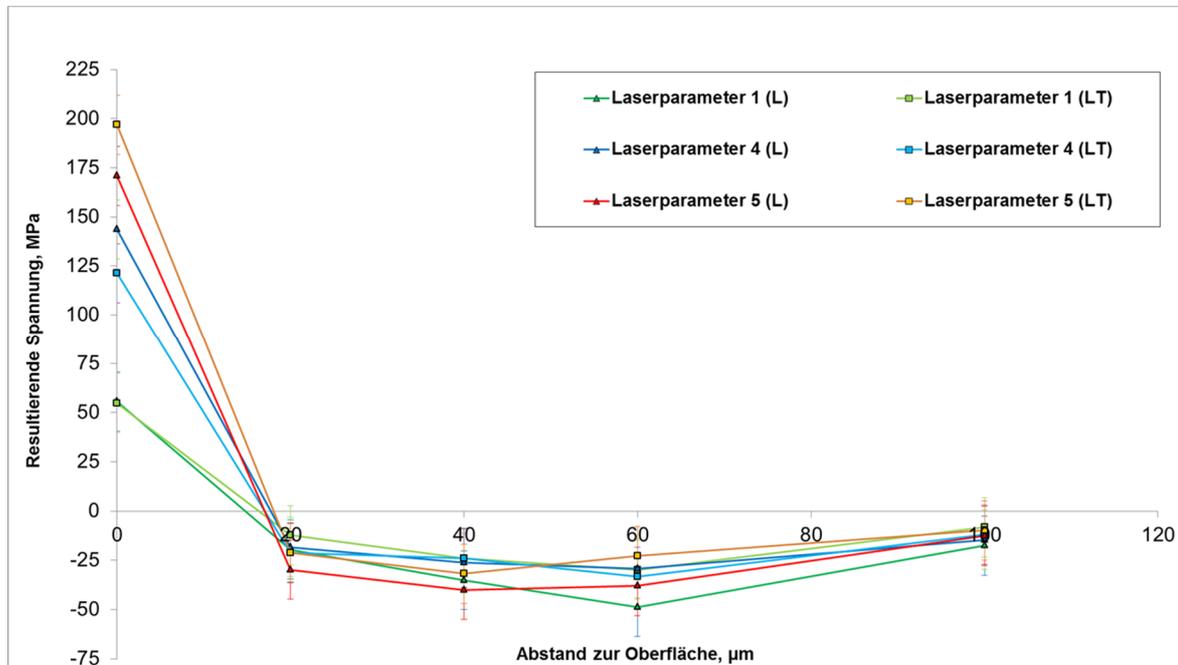


Abbildung 4-16: Resultierende Eigenspannungen nach der Laservorbehandlung mit den Parametern 1, 4 und 5 in Walzrichtung (L) und quer zur Walzrichtung (LT) [146]

In der Abbildung 4-16 wird deutlich, dass mit steigender Intensität der Laservorbehandlung Zugeigenspannungen auf der Oberfläche entstehen. Parameter 1, der keine Nanostruktur auf der Oberfläche aufweist, zeigt nach der Laservorbehandlung in L- und LT-Richtung ca. 55 MPa \pm 15 MPa Zugeigenspannungen auf der Oberfläche. Bei Parameter 4, der eine Nanostruktur erzeugt, wurden in L-Richtung ca. 144 MPa \pm 15 MPa und in LT-Richtung ca. 121 MPa \pm 15 MPa Zugeigenspannungen gemessen. Eine weitere Zunahme der Zugeigenspannungen erfolgt durch die Laservorbehandlung mit Parameter 5. Es konnten ca. 170 MPa \pm 15 MPa in L-Richtung und ca. 197 MPa \pm 15 MPa in LT-Richtung gemessen werden. Zusätzlich wurden an der Oberfläche einer gebeizten Probe mit Turco 5578 die Eigenspannungen analysiert, um den Ausgangszustand der Proben zu den laservorbehandelten Proben vergleichen zu können. Es wurde ein Wert von ca. -6 MPa \pm 15 MPa ermittelt [146].

Nach der Messung der Zugeigenspannungen auf der Oberfläche, wurden mit dem Beizbad Turco 5578 ca. 20 µm der Oberfläche abgetragen, um den Einfluss der Laservorbehandlung unterhalb der Oberfläche zu untersuchen. Die Werte für alle Parameter liegen in einem Bereich zwischen -15 MPa \pm 15 MPa und -30 MPa \pm 15 MPa. Der weitere Verlauf unterhalb der Oberfläche (40 µm, 60 µm) zeigt, dass weiterhin Druckeigenspannungen in

einem Bereich von ca. $-25 \text{ MPa} \pm 15 \text{ MPa}$ bis $-50 \text{ MPa} \pm 15 \text{ MPa}$ detektiert werden konnten. Bei einem Abstand von $100 \mu\text{m}$ zur Probenoberfläche, treten nur noch Druckeigenstressungen von ca. $-15 \text{ MPa} \pm 15 \text{ MPa}$ auf [146].

Alle Messwerte sind mit einer Standardabweichung von 15 MPa angegeben. Dieser Wert ist auf Erfahrungswerte bezüglich der Genauigkeit des Messsystems zurückzuführen [147]. Die realen gemessenen Werte der Standardabweichung liegen unterhalb von 15 MPa .

4.4.3 Untersuchung der Ermüdungseigenschaften nach der Laser- und nasschemischen Vorbehandlung

Die Untersuchung des Ermüdungsverhaltens erfolgte mit $K_t 2,3$ Typ T min Proben (Abschnitt 3.3.2) ohne und mit Vorbehandlung der Innenbohrung. Somit konnte der Einfluss durch die Vorbehandlung der Innenbohrung untersucht werden.

Laservorbehandlung

Abbildung 4-17 zeigt die Ergebnisse der Ermüdungsuntersuchungen in Wöhlerlinien nach der Laservorbehandlung mit den Laserparametern 1, 4 und 5 ohne Vorbehandlung der Innenbohrung.

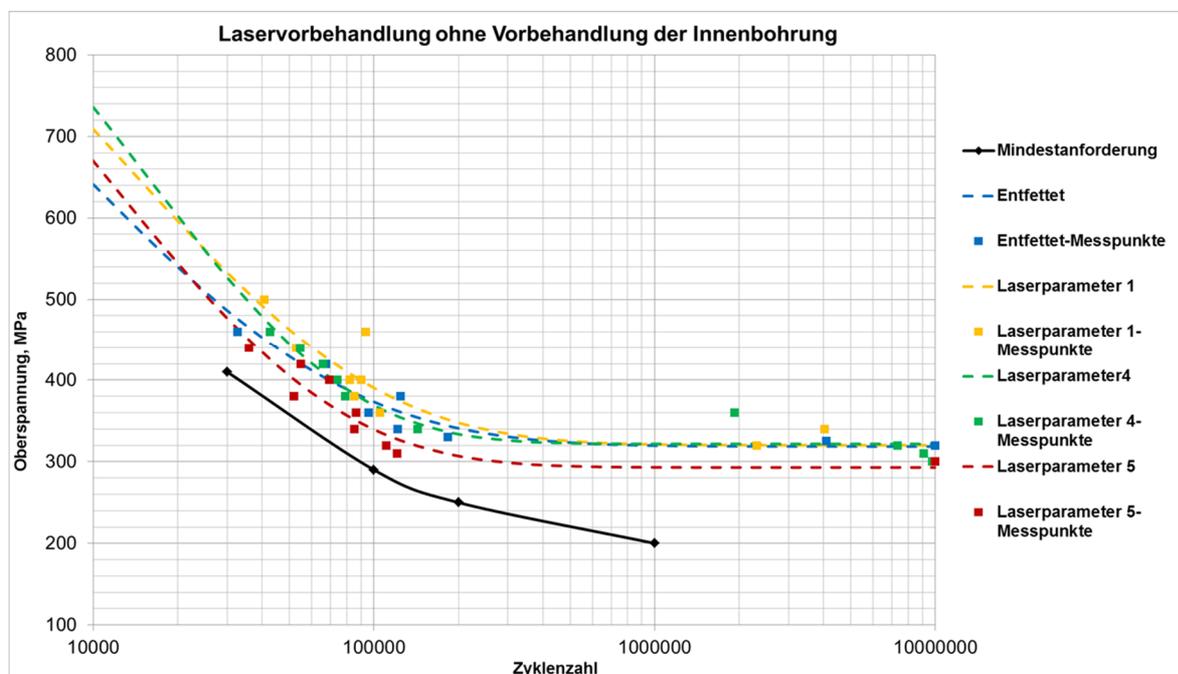


Abbildung 4-17: Wöhlerlinien der laservorbehandelten Proben ohne Vorbehandlung der Innenbohrung inkl. einer Wöhlerlinie, bei der die Proben entfettet wurden [146]

Zusätzlich wird, zum besseren Vergleich, eine Wöhlerlinie dargestellt, bei der die Proben lediglich entfettet wurden, um einen komplett unbehandelten Zustand der Proben zu cha-

rakterisieren. Die schwarze Linie stellt die Mindestanforderungen an die Oberflächenvorbehandlungsverfahren dar, die in AIMS 03-18-004 definiert sind [125]. Die Wöhlerlinien bzw. Messpunkte sollten sich oberhalb dieser Linie befinden. Die gestrichelten Linien zeigen die nach der Weibullgleichung aus den Messpunkten berechneten Wöhlerlinien.

Es ist zu sehen, dass alle Kurven über den Mindestanforderungen liegen. Im Dauerfestigkeitsbereich unterscheiden sich die Wöhlerlinien der entfetteten Proben von denen der Laserparameter 1 und 4 kaum. Jedoch zeigt die Wöhlerlinie der Proben, die mit Laserparameter 5 vorbehandelt wurde, einen Abfall im Dauerfestigkeitsbereich zu den anderen Wöhlerlinien von ca. 20 MPa (Abbildung 4-17). Im Bereich der Zeitfestigkeit nähern sich die Wöhlerlinien der Proben, die entfettet wurden und die mit Laserparameter 5 vorbehandelt wurden an, während die der Laserparameter 1 und 4 ca. 20 MPa oberhalb dieser verlaufen.

Die Bruchflächen zeigen für alle in Abbildung 4-17 dargestellten Messpunkte dasselbe Bruchbild. Daher werden beispielhaft für Laserparameter 4 zwei Bruchflächen auf verschiedenen Lastniveaus gezeigt (Abbildung 4-18) [146].

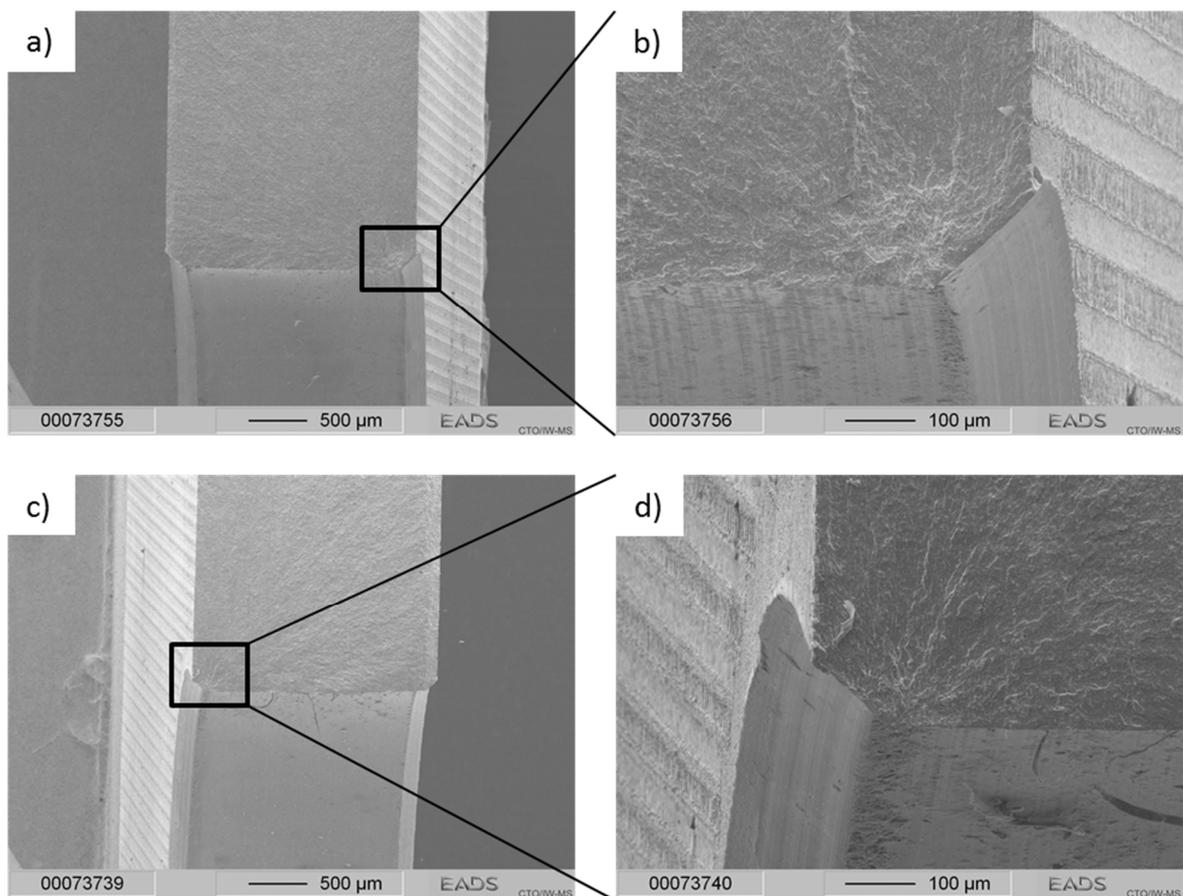


Abbildung 4-18: Bruchflächen der mit Laserparameter 4 vorbehandelten Ermüdungsproben ohne Vorbehandlung der Innenbohrung: a) Lastniveau von $\sigma_o = 320$ MPa, b) Detail von a), c) Lastniveau von $\sigma_o = 400$ MPa, d) Detail von c) [146]

Weiterhin versagten alle Proben orthogonal zur Belastungsrichtung mittig in der Bohrung. Im Detail lässt sich erkennen, dass alle Proben zudem an der äußeren Fase der Bohrung ihren Rissinitiierungsort haben.

Bei zusätzlicher Vorbehandlung der Innenbohrung ist für die Laserparameter ein deutlicher Abfall der Wöhlerlinien zu beobachten (Abbildung 4-19).

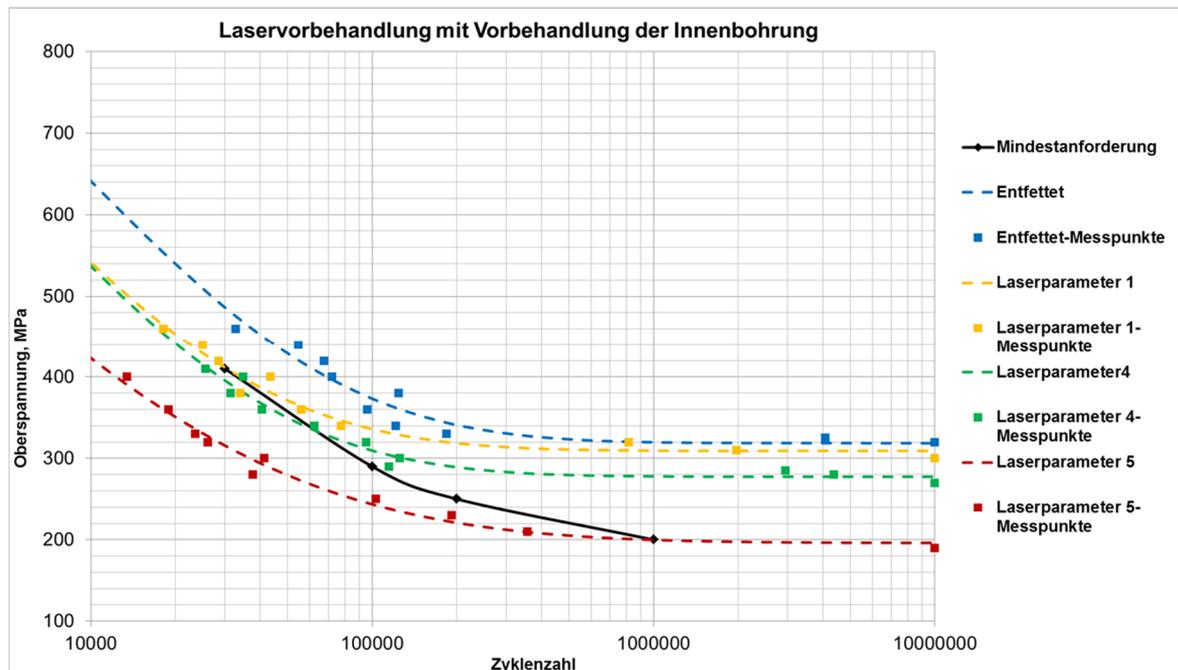


Abbildung 4-19: Wöhlerlinien der laservorbehandelten Proben mit Vorbehandlung der Innenbohrung inkl. einer Wöhlerlinie, bei der die Proben entfettet wurden [146]

Im Zeitfestigkeitsbereich kommt es zu einem Abfall der Wöhlerlinien für sämtliche Laserparameter. Die Messpunkte für die Laserparameter 1 und 4 liegen jetzt im Bereich der Mindestanforderungen. Die Proben mit Laserparameter 1 zeigen im Dauerfestigkeitsbereich nur einen geringfügigen Abfall im Vergleich zu der Wöhlerlinie aus Abbildung 4-17. Demgegenüber weist die Vorbehandlung mit Parameter 4 einen deutlich höheren Abfall von 30 MPa auf. Sehr deutlich ist der Unterschied mit Laserparameter 5. Hier liegen nun alle Messwerte unterhalb der Mindestanforderungen und im Dauerfestigkeitsbereich kommt es zu einem Abfall von 300 MPa (Abbildung 4-17) auf 200 MPa (Abbildung 4-19). Auch die Bruchflächen weisen auf ein verändertes Verhalten, aufgrund der Vorbehandlung der Innenbohrung, hin. Viele Proben versagen nicht mehr an der Fase der Bohrung, sondern innerhalb der Bohrungsfläche (Abbildung 4-20). Besonders im Zeitfestigkeitsbereich versagen nun alle Proben innerhalb der Bohrungsfläche. Mit Laserparameter 5 ist festzustellen, dass sehr viele Rissinitiierungsorte innerhalb der Probenbohrung aufzufinden sind (Abbildung 4-20 c und d) [146].

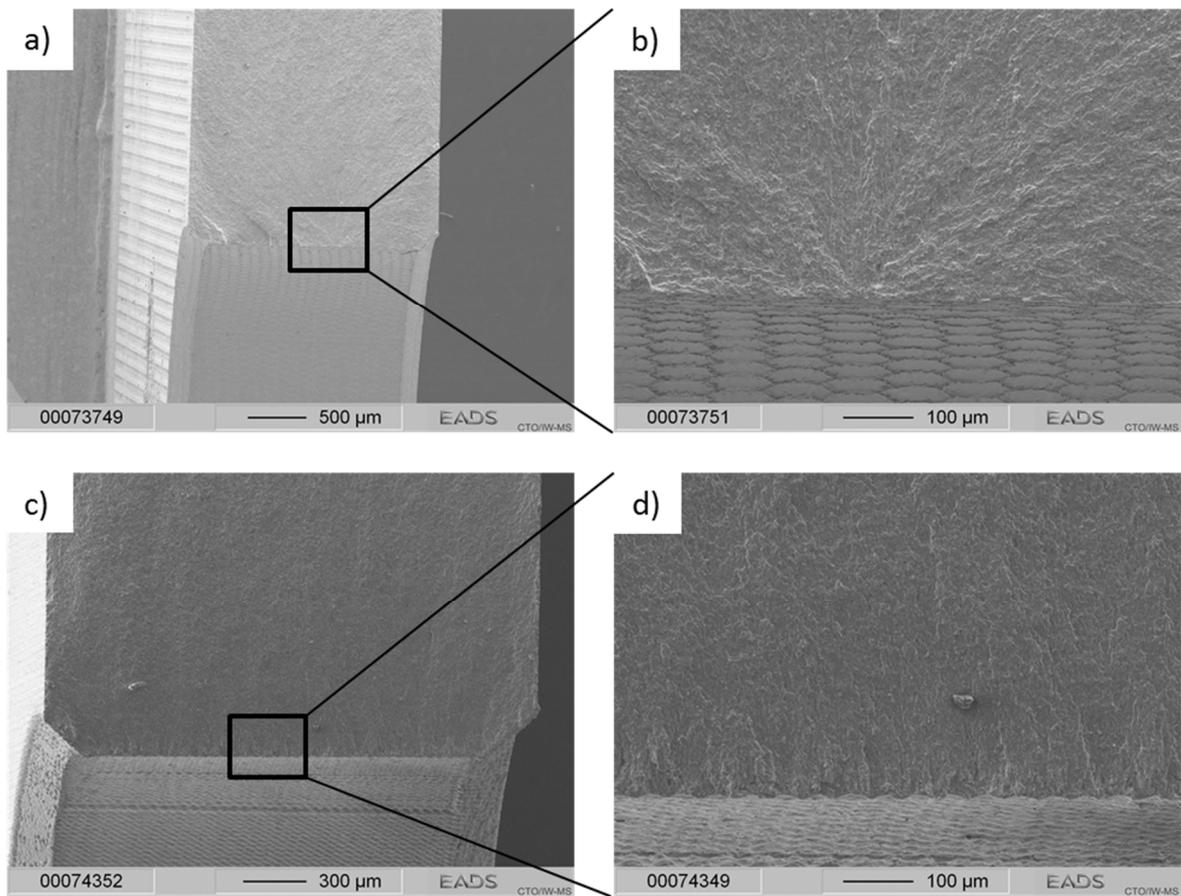


Abbildung 4-20: Bruchflächen der mit Laserparameter 4 und 5 vorbehandelten Ermüdungsproben mit Vorbehandlung der Innenbohrung: a) Laserparameter 4 bei einem Lastniveau von $\sigma_o = 400$ MPa, b) Detail von a), c) Laserparameter 5 bei einem Lastniveau von $\sigma_o = 330$ MPa, d) Detail von c) [146]

Die mit den Laserpulsen erzeugten Makrostrukturen sind in den höheren REM Vergrößerungen im Inneren der Bohrungen zu sehen (Abbildung 4-20 b und d).

Nasschemische Vorbehandlung

Da die nasschemischen Verfahren als Referenzverfahren dienen und in der Literatur keine Angaben zu deren Einfluss auf Ermüdungseigenschaften auffindbar sind, wurden diese ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Abbildung 4-21 zeigt die Proben der Wöhlerlinien der nasschemischen Verfahren ohne Vorbehandlung der Innenbohrung (Beizen mit Turco 5578, Anodisieren mit NaTESi und TiO₂-Nanoröhren). Auch bei dieser Abbildung sind die Ergebnisse der entfetteten Proben als Wöhlerlinie und die Mindestanforderungen dargestellt. Bei den Wöhlerlinien sind kaum Unterschiede erkennbar. Die Wöhlerlinie für die gebeizten Proben fällt im Dauerfestigkeitsbereich gering auf 310 MPa ab im Vergleich zu den anderen Wöhlerlinien, die zwischen 320 MPa und 340 MPa liegen. Sämtliche Wöhlerlinien in Abbildung 4-21 liegen über den Mindestanforderungen.

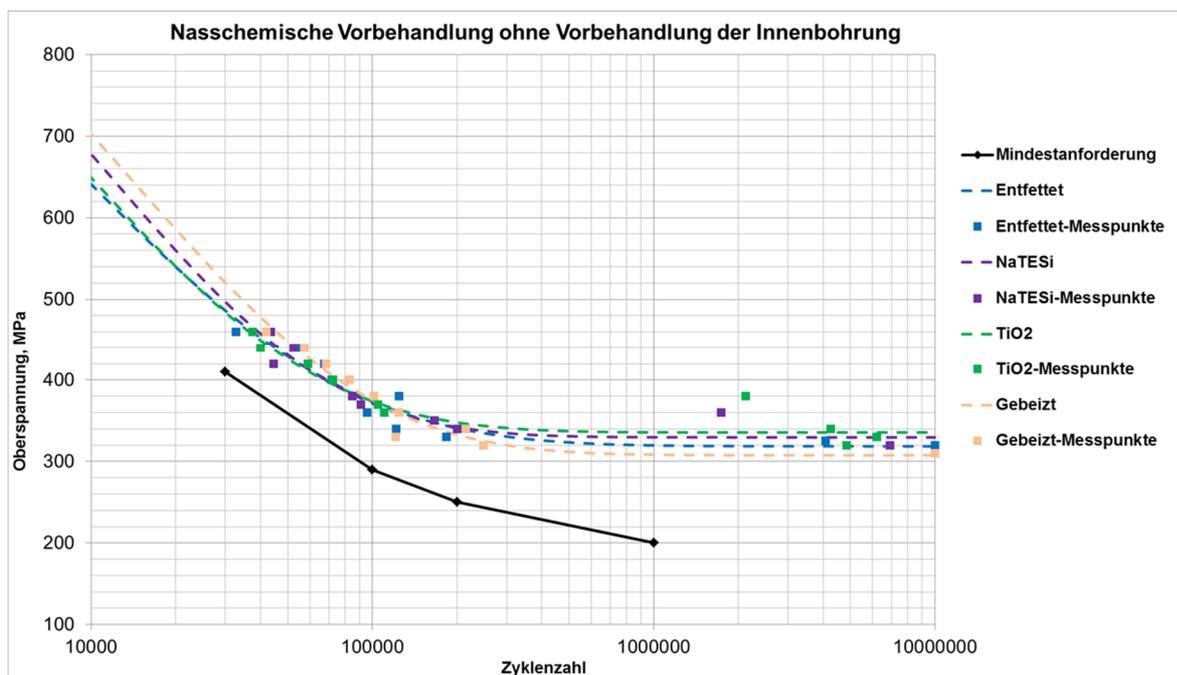


Abbildung 4-21: Wöhlerlinien der nasschemisch vorbehandelten Proben ohne Vorbehandlung der Innenbohrung inkl. einer Wöhlerlinie, bei der die Proben entfettet wurden [146]

Die Bruchbilder der in Abbildung 4-21 dargestellten Wöhlerlinien sind in Abbildung 4-22 zu sehen. Auch hier Versagen alle Proben an der Fase, wie es bereits bei den laservorbehandelten Proben zu sehen war, die nicht in der Innenbohrung vorbehandelt wurden (Abbildung 4-18). Beispielhaft sind hier die Bruchflächen der Proben Beizen mit Turco 5578 und TiO₂-Nanoröhren-Anodisieren mit dargestellt (Abbildung 4-22) [146].

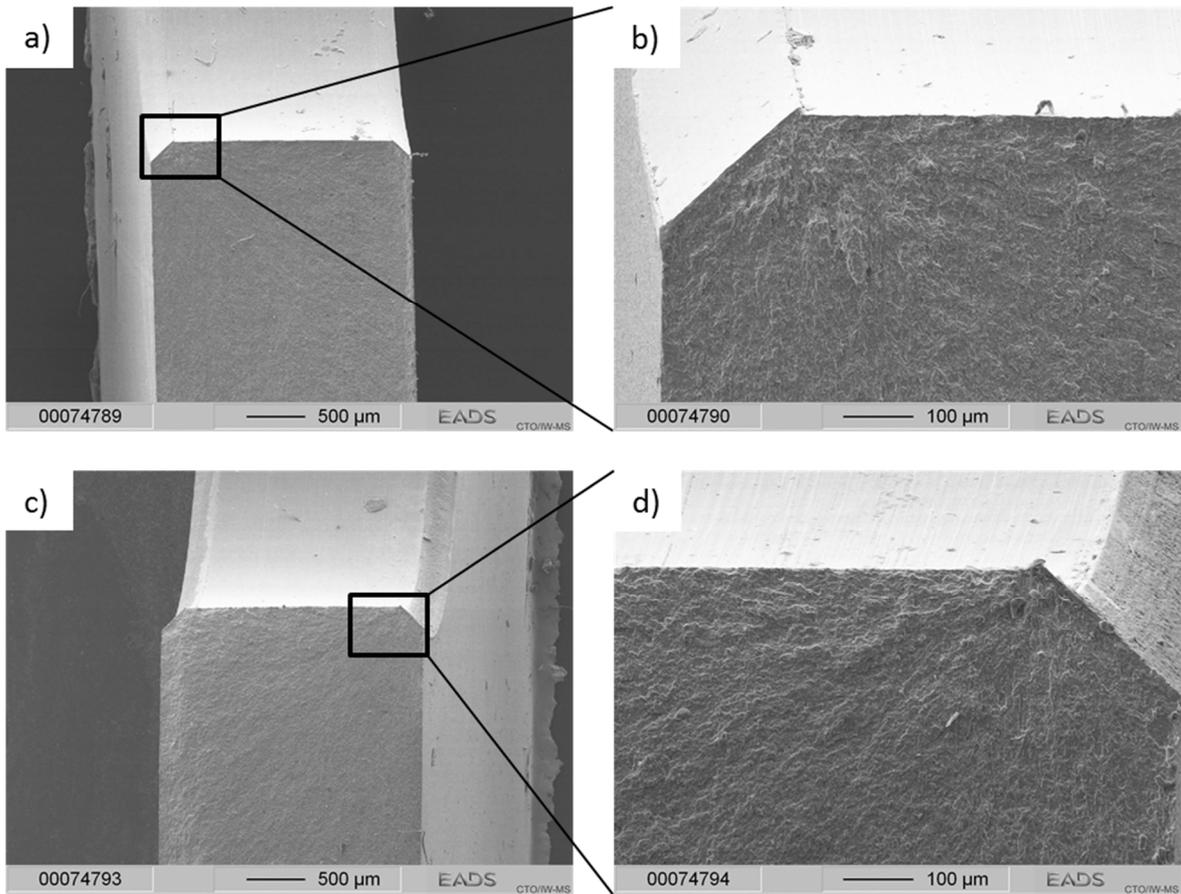


Abbildung 4-22: Bruchflächen der nasschemisch vorbehandelten Ermüdungsproben ohne Vorbehandlung der Innenbohrung: a) Beizen mit Turco 5578 bei einem Lastniveau von $\sigma_o = 320$ MPa, b) Detail von a), c) Anodisieren mit TiO_2 -Nanoröhren bei einem Lastniveau von $\sigma_o = 440$ MPa, d) Detail von c) [146]

Auch bei der nasschemischen Vorbehandlung ist ein Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Vorbehandlung der Innenbohrung zu beobachten. Abbildung 4-23 zeigt die Wöhlerlinien mit der Vorbehandlung der Innenbohrung. Eine deutliche Veränderung ist für die beiden Anodisationsverfahren zu erkennen. Im Zeitfestigkeitsbereich fallen die Wöhlerlinien, im Vergleich zu denen aus Abbildung 4-21, ab. Die Werte liegen nun im Bereich der Mindestanforderungen. Im Dauerfestigkeitsbereich gibt es kaum Unterschiede. Die Werte der Wöhlerlinien liegen in einem Bereich von ca. 320 MPa bis 340 MPa (Abbildung 4-23). Die Wöhlerlinie der gebeizten Proben mit Vorbehandlung der Innenbohrung (Abbildung 4-23) lässt kaum Unterschiede zu der Wöhlerlinie der gebeizten Proben ohne Vorbehandlung der Innenbohrung (Abbildung 4-21) erkennen [146].

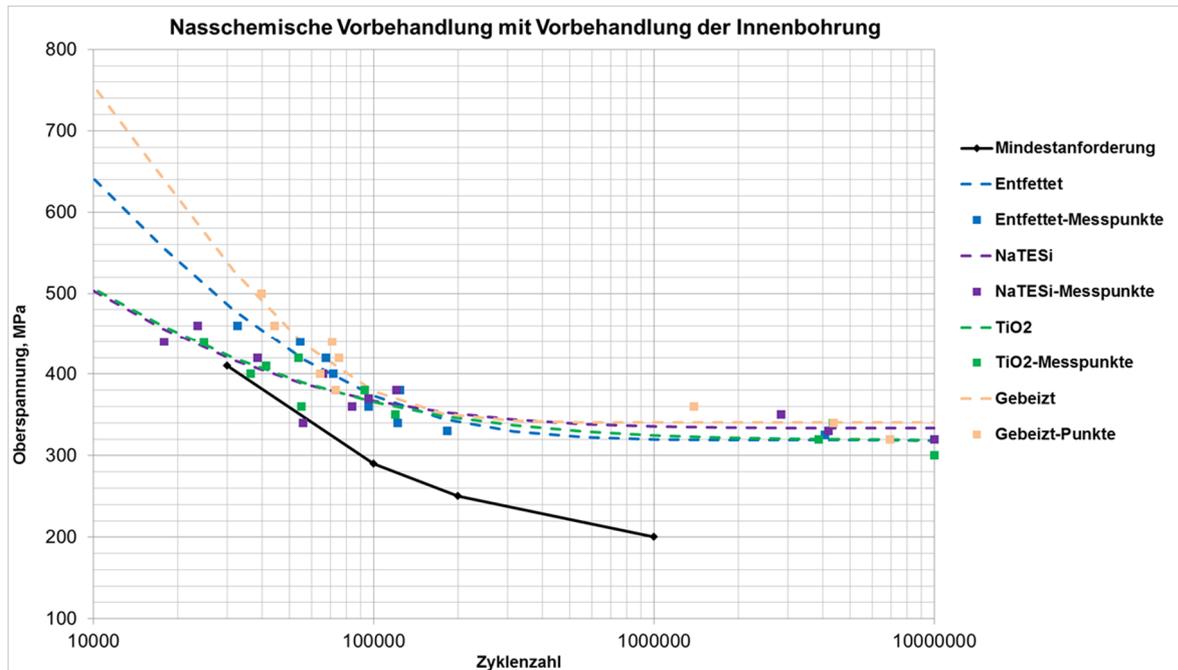


Abbildung 4-23: Wöhlerlinien der nasschemisch vorbehandelten Proben mit Vorbehandlung der Innenbohrung inkl. einer Wöhlerlinie, bei der die Proben entfettet wurden [146]

Die Bruchbilder spiegeln ebenfalls das Verhalten der laservorbehandelten Proben (mit Vorbehandlung der Innenbohrung) wider (Abbildung 4-24). Bei den im Zeitfestigkeitsbereich geprüften Proben befindet sich der Rissinitiierungsort nun innerhalb der Bohrung. Demgegenüber liegt der Rissinitiierungsort im Dauerfestigkeitsbereich überwiegend an der Faser der Bohrung.

Die gebeizte Probe zeigt für die Proben, die bei einem sehr hohen Lastniveau geprüft wurden ($\sigma_0 = 500$ MPa), auch ein Versagen innerhalb der Probenbohrung (Abbildung 4-24). Die weiteren Bruchflächen der gebeizten Proben versagten überwiegend an der Fase der Bohrung [146].

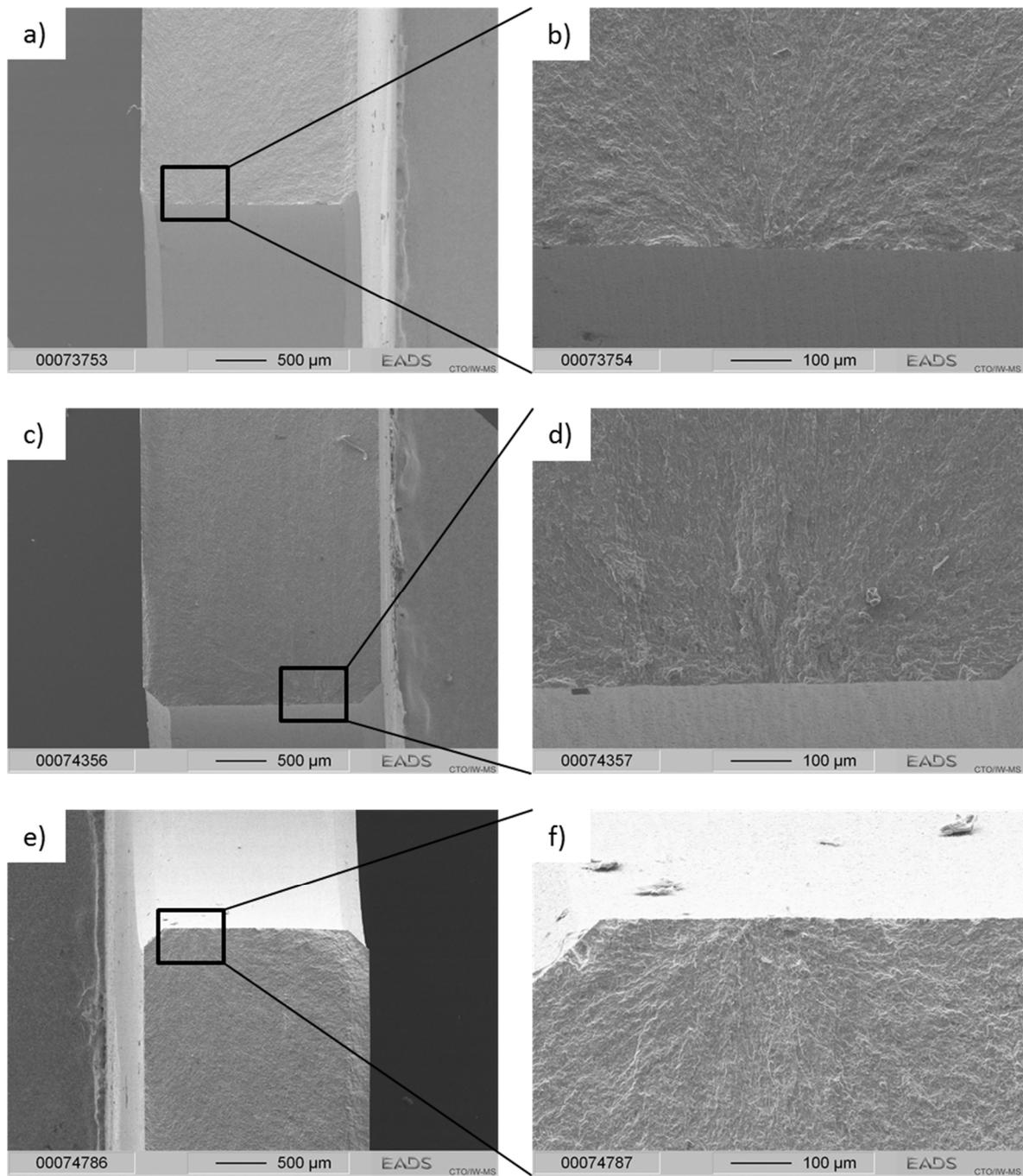


Abbildung 4-24: Bruchflächen der nasschemisch vorbehandelten Ermüdungsproben mit Vorbehandlung der Innenbohrung: a) NaTESi-Anodisieren bei einem Lastniveau von $\sigma_o = 400$ MPa, b) Detail von a), c) TiO₂-Nanoröhren-Anodisieren bei einem Lastniveau von $\sigma_o = 440$ MPa, d) Detail von c), e) Beizen mit Turco 5578 bei einem Lastniveau von 500 MPa, f) Detail von e) [146]

4.5 Untersuchung der Klebefestigkeit nach der Laservorbehandlung

4.5.1 Keilprüfung

Mechanische Auswertung der Keilprüfung

Die Untersuchung der Klebefestigkeit nach der Laservorbehandlung erfolgte für alle Laserparameter (jeweils 5 Keilproben). Zunächst ließ sich für die Laserparameter über 1000 h Auslagerungszeit bei 50 °C und 95 % relativer Feuchtigkeit der durchschnittliche Rissfortschritt ermitteln. In Abbildung 4-25 ist das Ergebnis der laservorbehandelten Proben zu sehen. Die Risslänge ist über die Auslagerungszeit aufgetragen.

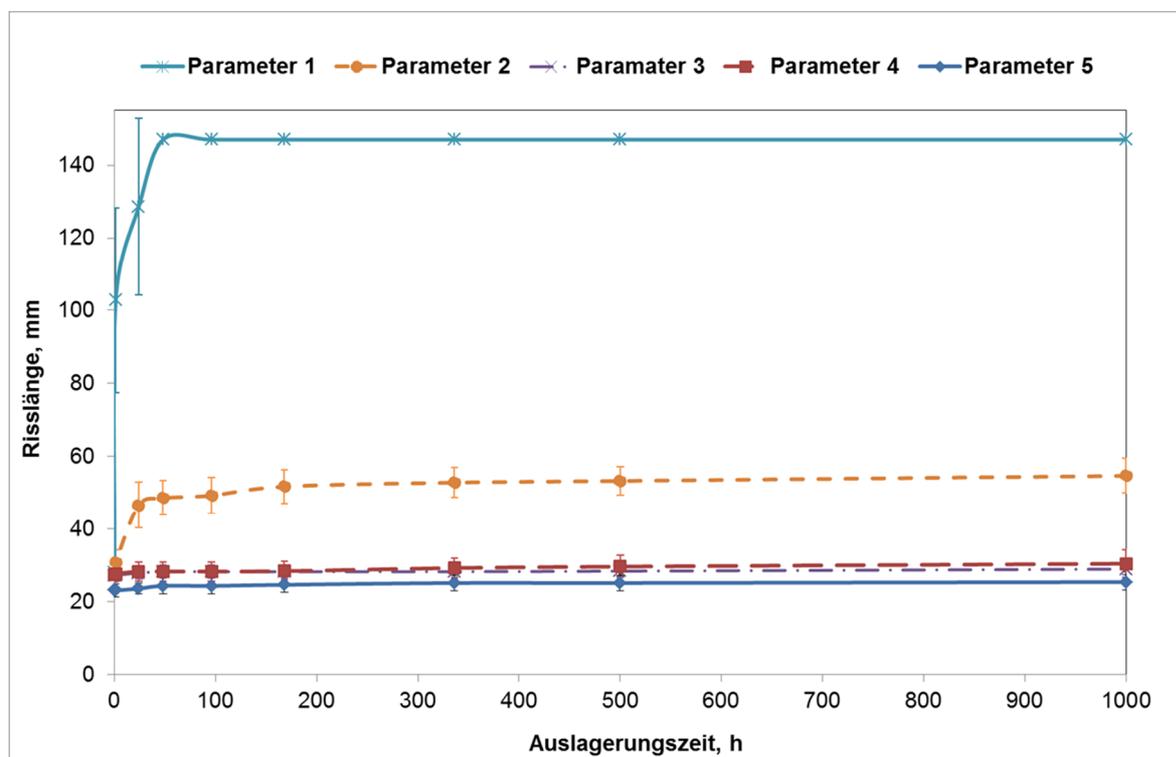


Abbildung 4-25: Auswertung der Keilprüfung für die Laserparameter 1 bis 5 [139, 140, 143, 144]

Zu Beginn, nach dem Eintreiben des Keils in die Prüfkörper, liegt bei den Laserparametern 1 bis 5 die durchschnittliche Initialrisslänge zwischen 24 mm ± 2 mm und 28 mm ± 2 mm. Deutliche Unterschiede sind nicht erkennbar. Während der Auslagerung der Proben in dem feucht-warmen Klima, wird bereits nach 75 Minuten ein Unterschied ersichtlich. Bei Laserparameter 1 ist die Risslänge auf 102 mm ± 25 mm gewachsen, während sich die Risslänge bei Laserparameter 2 auf 31 mm ± 4 mm gesteigert hat. Für die Laserparameter 3 bis 5 ist in den ersten 24 h nach der Auslagerung nahezu kein Rissfortschritt zu beobachten. Für Laserparameter 2 zeigt sich nach 24 h eine Risslänge von 47 mm ± 7 mm. Bei Laserparameter 1 ist die Risslänge auf 129 mm ± 24 mm angestiegen. Innerhalb der 24 h erreicht der Rissfortschritt einen stationären Wert und ändert sich

bis zum Ende der Prüfung nach 1000 h nur noch marginal. Nach 1000 h liegt der Rissfortschritt für Laserparameter 1 bei 147 mm. Die Proben mit Laserparameter 1 sind nicht mehr über den Klebstoff verbunden und haben während der Keilprüfung komplett makroskopisch adhäsiv versagt, daher ist keine Standardabweichung angegeben. Für Laserparameter 2 ist nach 1000 h einen Rissfortschritt von $55 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ zu verzeichnen. Für Laserparameter 3 und 4 zeigen sich kaum Unterschiede im Rissfortschritt nach 1000 h Auslagerung. Parameter 3 ergibt $29 \text{ mm} \pm 3 \text{ mm}$ und Parameter 4 resultiert in $30 \text{ mm} \pm 4 \text{ mm}$. Für Parameter 5 ergibt sich nach 1000 h eine Risslänge von $26 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$. Insgesamt lassen sich die Laserparameter in 3 Kategorien einteilen. Die erste Kategorie bewirkt einen sehr schnellen Rissfortschritt, der zu einem kompletten Auftrennen der Proben führt (Parameter 1). In die zweite Kategorie lässt sich Parameter 2 einordnen, der zwar nicht zu einem hohen Rissfortschritt wie bei Parameter 1 führt, aber dennoch nach 1000 h einen Wert von $55 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ erreicht. Parameter 3 bis 5 gehören der dritten Kategorie an, bei der die Proben über 1000 h Auslagerungszeit annähernd keine Veränderung der Risslänge aufweisen, verglichen zu der Initialrisslänge.

Makroskopische Bruchflächenanalyse

Nach 1000 h Auslagerungszeit wurden die Proben mechanisch getrennt, um die Bruchflächenlage zu bewerten. In Abbildung 4-26 ist repräsentativ für jeden Laserparameter jeweils eine aufgetrennte Keiltestprobe dargestellt. Der Keil wurde von oben bis ca. 20 mm in die Proben eingetrieben (schwarze gestrichelte Linie).

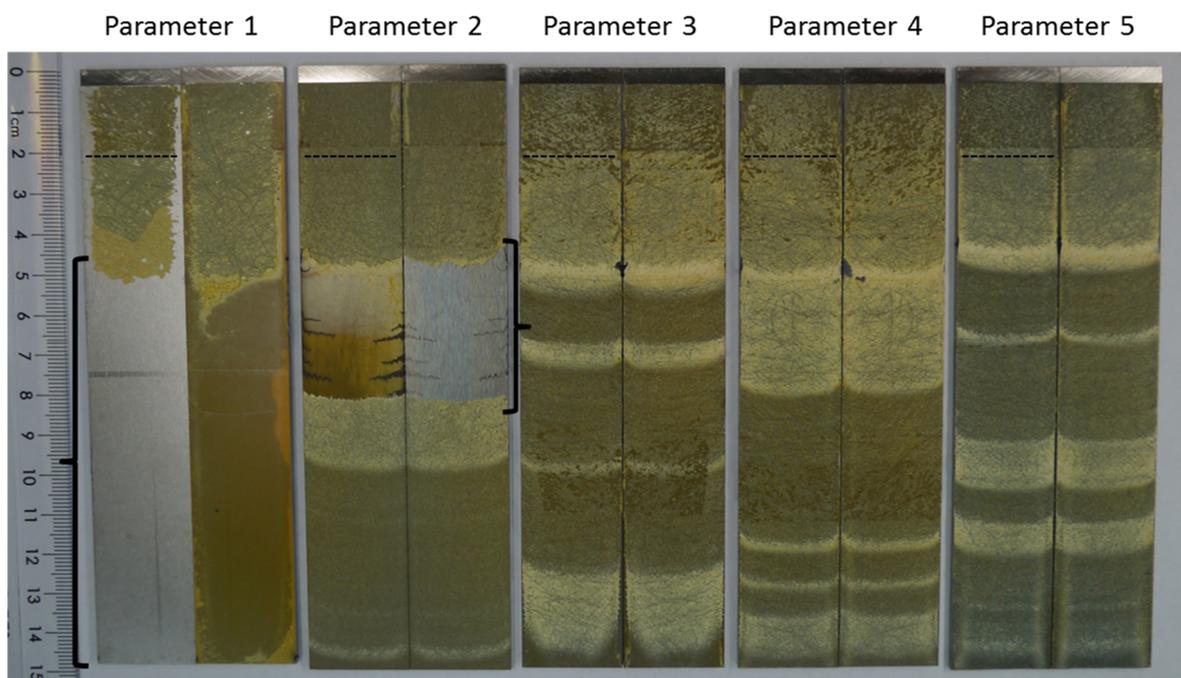


Abbildung 4-26: Makroskopische Bruchflächenanalyse der Keiltestproben nach 1000 h Auslagerungszeit für die Laserparameter 1 bis 5

Auch hier sind Unterschiede erkennbar. Während die Vorbehandlung mit den Laserparametern 3 bis 5 zu rein kohäsivem Versagen führt, ist bei den Parametern 1 und 2 makroskopisch ein adhäsives Versagen an der Grenzfläche des Titansubstrats zu erkennen (schwarze Klammern in Abbildung 4-26). Der adhäsive Anteil ist dabei bei Parameter 1 deutlich größer, während bei Parameter 2 sich dieser auf einen kleineren Bereich beschränkt. Unterhalb dieses Bereiches von Parameter 2 versagt die Probe wiederum kohäsiv, da die Proben nicht sofort nach der Keilprüfung aufgetrennt wurden und somit eine Rücktrocknung stattgefunden hat. Da die Proben, bis auf die von Parameter 1, gewaltsam mit einem großen Keil aufgetrennt wurden, lassen sich auf den kohäsiv versagten Bruchflächen helle und dunkle Streifen erkennen.

Mikroskopische und chemische Bruchflächenanalyse

Mittels REM wurde die Bruchfläche einer Probe mit Laserparameter 1, die an der Grenzfläche zwischen Titanoberfläche und Klebstoff versagt hat, untersucht (Abbildung 4-26, schwarze Klammer). Abbildung 4-27 zeigt die entsprechenden REM-Aufnahmen.

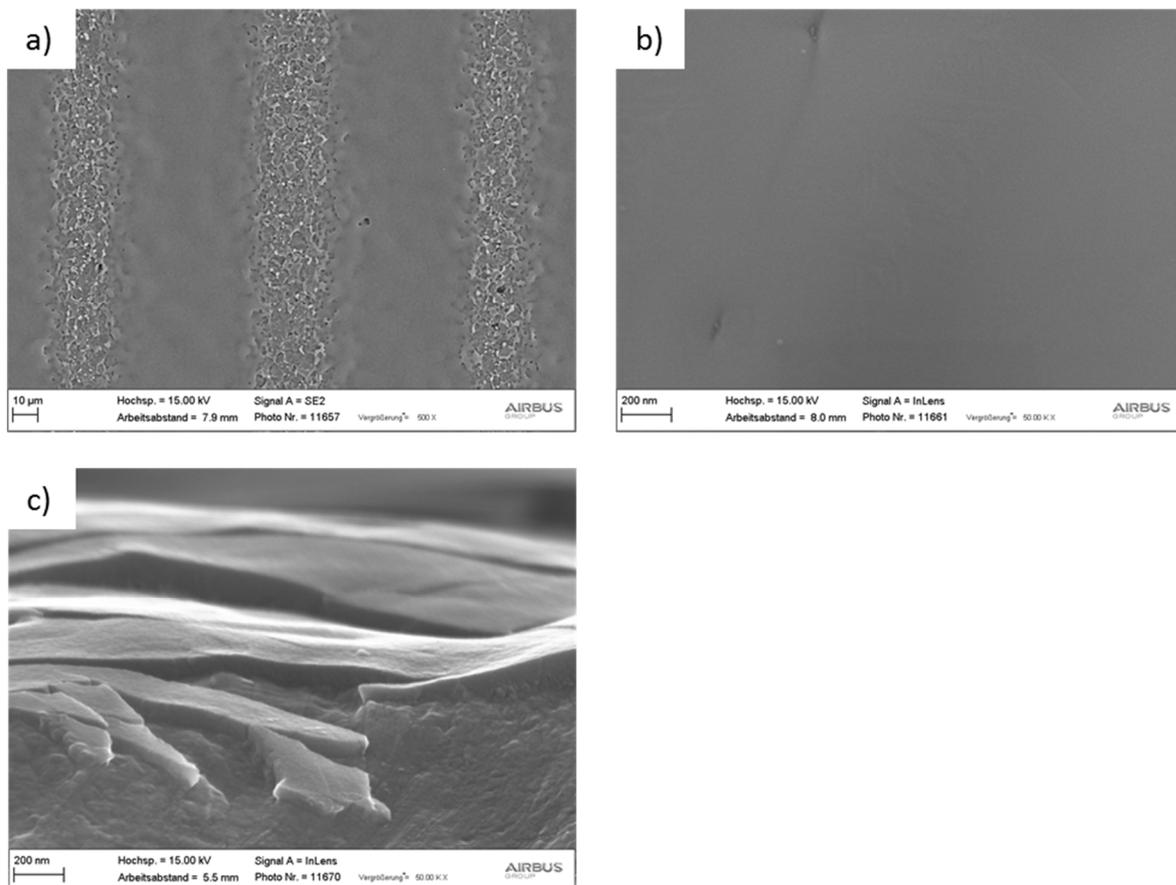


Abbildung 4-27: Mikroskopische Bruchflächenanalyse der Keiltestprobe des Laserparameters 1 nach 1000 h: a) Draufsicht, b) Detail der Draufsicht, c) Probenbruch

Beim Vergleich dieser REM-Aufnahmen mit denen von Proben im nicht geklebten Ausgangszustand aus Abbildung 4-1 a, Abbildung 4-3 a und Abbildung 4-5 a, sind keine Unterschiede in der Oberflächenmorphologie ersichtlich. Nach 1000 h Auslagerung der Probe, sind keine Rückstände des Klebstoffs auf der makroskopisch adhäsiv versagten Oberfläche der Probe mit Laserparameter 1 (Abbildung 4-26) erkennbar.

Der Vergleich der REM-Aufnahmen des nicht geklebten Ausgangszustands (Abbildung 4-1 b, Abbildung 4-3 b und Abbildung 4-5 b) zu den REM-Aufnahmen nach 1000 h Auslagerung im Keiltest bei Laserparameter 2, weist deutliche Unterschiede auf. Mittels REM wurde bei Laserparameter 2 in dem makroskopisch adhäsiv versagten Bereich (Abbildung 4-26, schwarze Klammer) die Bruchfläche mikroskopisch betrachtet (Abbildung 4-28).

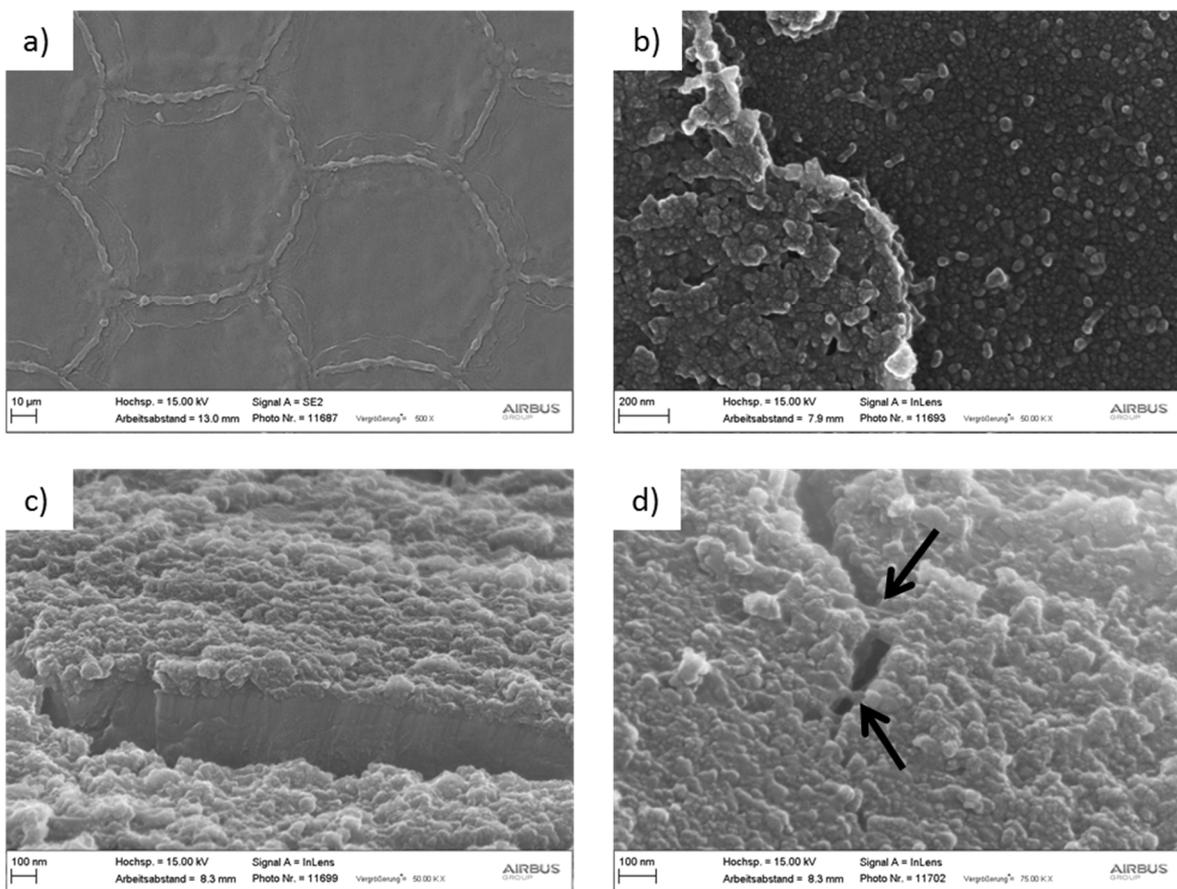


Abbildung 4-28: Mikroskopische Bruchflächenanalyse der Keiltestprobe des Laserparameters 2 nach 1000 h: a) Draufsicht, b) Detail der Draufsicht, c) Probenbruch, d) Detail des Probenbruchs

Ein klarer Unterschied zu dem nicht geklebten Zustand ist in den Detailaufnahmen mit hohen Vergrößerungen zu erkennen. Abbildung 4-28 b lässt keine offenporige Nanostruktur im Vergleich zu Abbildung 4-3 b erkennen, die Nanostruktur wirkt bedeckt. Dies bestätigt sich auch im Probenbruch in Abbildung 4-28 c und d. In Rissen, die beim Probenbruch mit Stickstoff entstanden sind, ließen sich Fäden erkennen (schwarze Pfeile, Abbildung 4-28 d), die auf Klebstoffreste hinweisen könnten.

Eine XPS Analyse der makroskopisch adhäsiv versagten Oberflächen von Proben mit Laserparameter 1 und 2 wurde an jeweils 3 Stellen (Abbildung 4-26, schwarze Klammern) durchgeführt, um die Bruchlage (adhäsiv oder grenzflächennah kohäsiv) der Proben und vorhandene Klebstoffreste bestimmen zu können.

Tabelle 4-2: XPS-Analyse der makroskopisch adhäsiv versagten Bereiche der Proben der Parameter 1 und 2

Elemente		Ti	Al	V	O	C	N	Andere (Na, Cl, Ca, Fe)
Parameter 1 Stelle 1	At.-%	10,0	1,5	0,1	38,7	44,9	1,2	3,6
Parameter 1 Stelle 2	At.-%	9,5	2,1	0,3	36,3	47,9	1,3	2,7
Parameter 1 Stelle 3	At.-%	12,9	2,6	0,1	45,8	33,4	1,0	4,3
Parameter 2 Stelle 1	At.-%	4,0	0,8	0,3	23,1	69,6	1,2	0,9
Parameter 2 Stelle 2	At.-%	3,7	1,0	0,1	23,2	70,1	1,2	0,7
Parameter 2 Stelle 3	At.-%	3,5	0,6	0,1	23,3	71,2	1,0	0,4

Parameter 1 ergibt, im Vergleich zu Parameter 2, an allen Messstellen einen höheren Titananteil. Dahingegen fällt der Kohlenstoffanteil geringer aus (Tabelle 4-2). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass bei Parameter 1 weniger Rückstände des Klebstoffs auf der Oberfläche vorhanden sind. Da bei Parameter 2 ein um ca. 20 At.-% - 30 At.-% höherer Anteil an Kohlenstoff und ein ca. 6 At.-% - 9 At.-% geringerer Anteil an Titan auf der Oberfläche messbar ist und zusätzlich in den REM-Aufnahmen ersichtlich ist, dass die Poren der Nanostrukturen bedeckt sind, kann angenommen werden, dass es sich bei dem Versagensbild bei Parameter 2 um ein grenzflächennahes kohäsives Versagen handelt. Der Klebstoff, der hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht, ist in die durch die Laserbehandlung erzeugte Nanostruktur eingepenetriert. Für Parameter 1 kann anhand der REM- und XPS-Analyse angenommen werden, dass ein überwiegend adhäsives Versagen vorliegt.

Da die Laserparameter 3 bis 5 alle jeweils ein kohäsives Versagen ergaben, wurde repräsentativ für diese Proben Laserparameter 4 genauer betrachtet. In den REM-Aufnahmen der Draufsicht ist der kohäsiv versagte Klebstoff zu erkennen, der ein typisches poriges Muster besitzt und die Abdrücke der Polymerfasern zeigt (Abbildung 4-29 a und b). Im Probenbruch ist die ca. 100 μm - 150 μm dicke Klebstoffschicht (schwarze Klammer, Abbildung 4-29 c) zu erkennen, die sich durch den Probenbruch im Stickstoff von der Oberfläche abgelöst hat, sodass es möglich war mit dem REM die Grenzfläche zu betrachten (Abbildung 4-29 d).

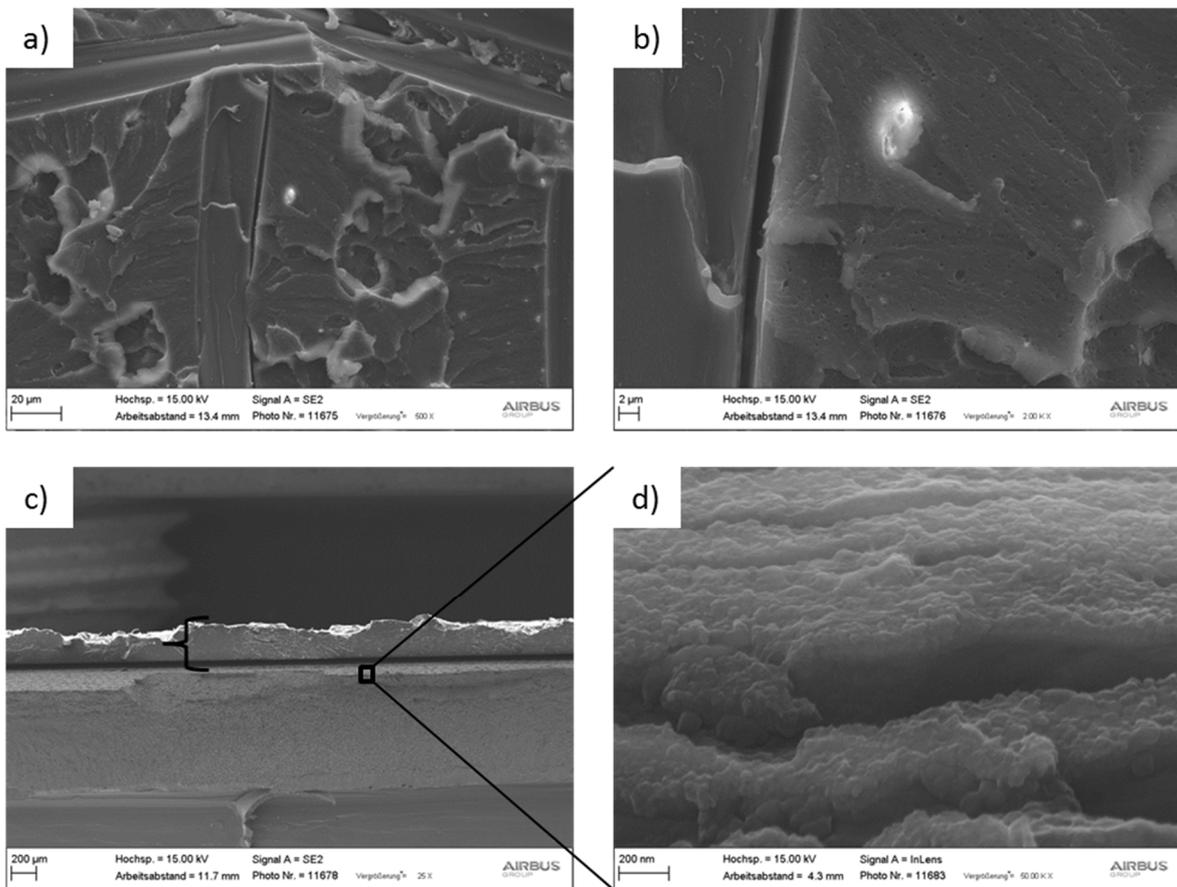


Abbildung 4-29: Mikroskopische Bruchflächenanalyse der Keiltestprobe des Laserparameters 4 nach 1000 h: a) Draufsicht, b) Detail der Draufsicht, c) Probenbruch, d) Detail des Probenbruchs

An der Grenzfläche (Abbildung 4-29 d) ist ebenfalls zu erkennen, dass die Nanostruktur verschlossen wirkt. Mit einer EFTEM-Analyse war es möglich die Elementverteilung der kohäsiv versagten Probe zu analysieren. In Abbildung 4-30 sind für die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Titan die EFTEM-Aufnahmen zu sehen. Das jeweilige Element erscheint in der EFTEM-Aufnahme hell. Aus den drei einzelnen Bildern lässt sich ein überlagertes farbiges Gesamtbild darstellen (grün: Kohlenstoff; blau: Sauerstoff; rot: Titan, Abbildung 4-30 d).

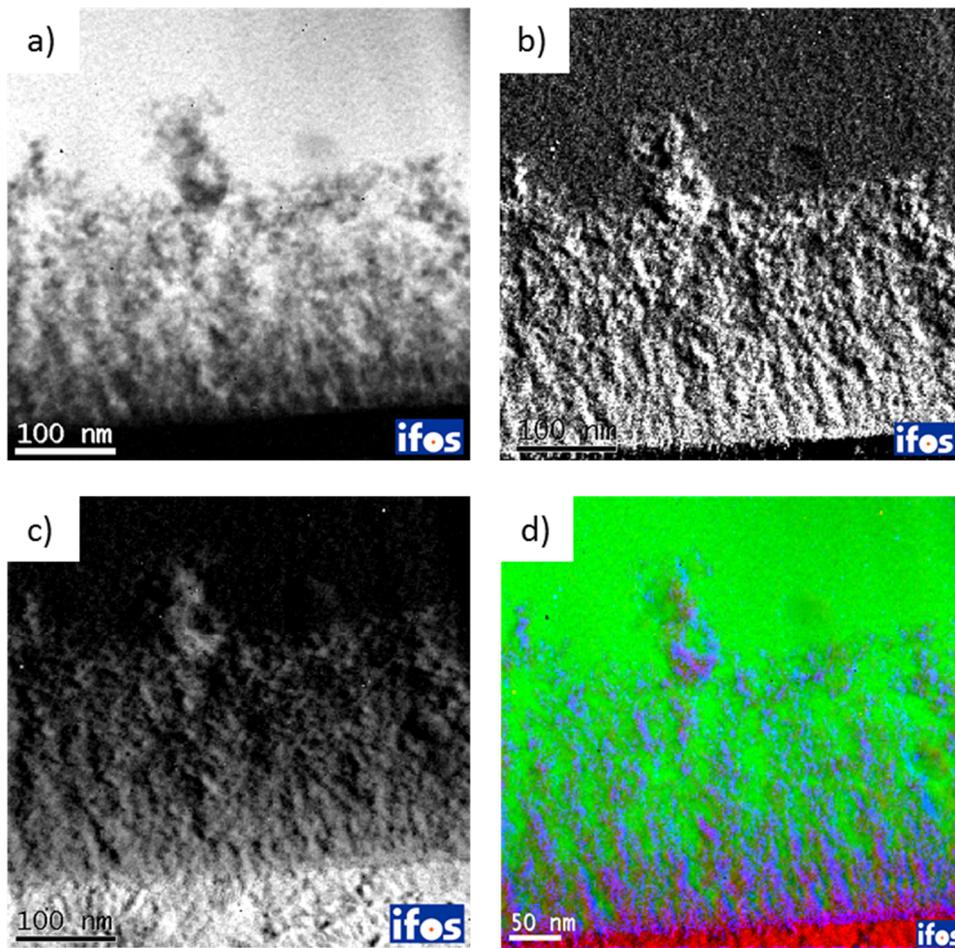


Abbildung 4-30: EFTEM Aufnahmen der Keiltestprobe für Laserparameter 4: a) Darstellung des Kohlenstoffs, b) Darstellung des Sauerstoffs, c) Darstellung des Titan, d) Überlagerung und farbliche Darstellung der drei Elemente (grün: Kohlenstoff; blau: Sauerstoff; rot: Titan) [144]

Das Eindringen des Klebstoffs (Kohlenstoff des Polymers in grün) in die laserinduzierte Nanostruktur (blau, rot) wird durch die EFTEM-Aufnahmen ersichtlich (Abbildung 4-30 d). Nachweislich beträgt die Klebstoffdicke auf einer jeweiligen Seite der kohäsiv versagten Probe ca. 100 μm - 150 μm , sodass sich der helle Bereich oberhalb und innerhalb der Nanostruktur (Abbildung 4-30 a) bzw. der grüne Bereich (Abbildung 4-30 d) auf den Klebstoff zurückführen lässt. Am unteren Bildrand ist ein roter Bereich zu erkennen, der das Titgrundsubstrat hervorhebt.

Kristallinität der Nanostruktur nach der Keilprüfung

Zusätzlich wurden für die Proben mit den Laserparametern 2 und 4 TEM-Analysen durchgeführt, um zu prüfen, ob eine Veränderung der Kristallinität nach 1000 h Auslagerung stattgefunden hat. Bei dieser Untersuchung konnten keine Beugungsreflexe festgestellt werden, sodass, während der Auslagerung, die Nanostruktur beugungsamorph geblieben ist (Abbildung 4-31).

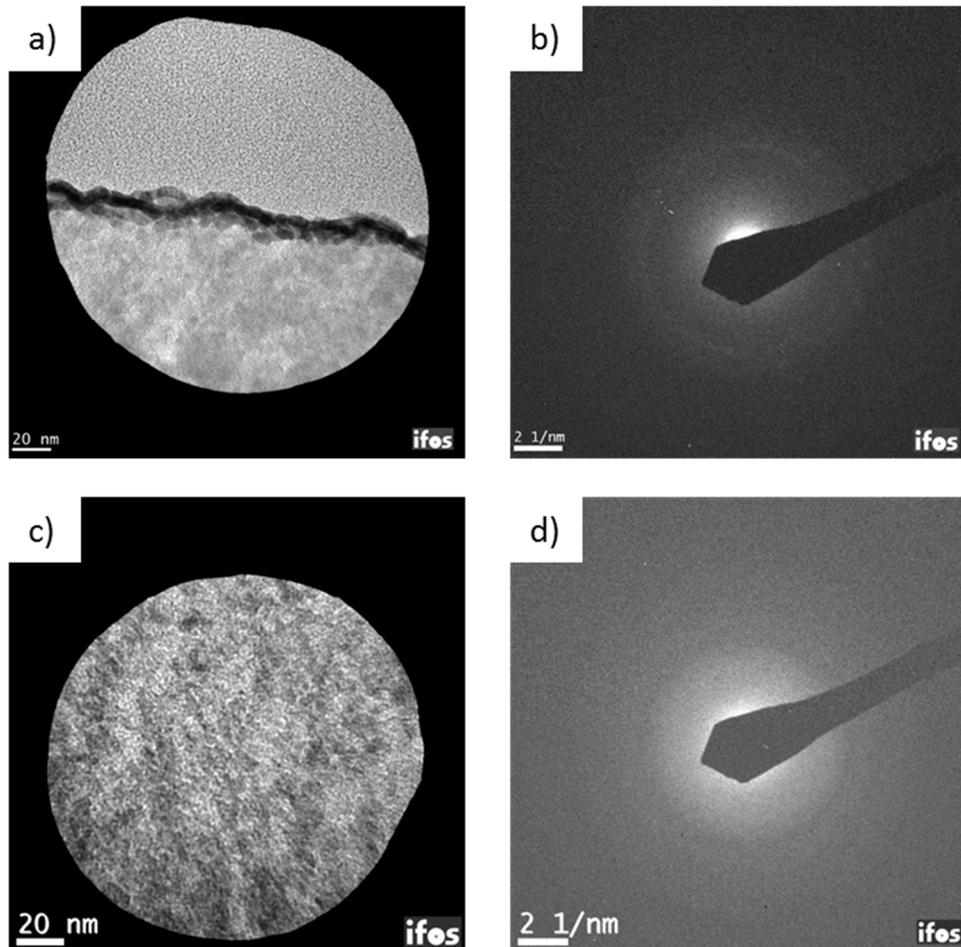


Abbildung 4-31: Feinbereichsbeugung nach 1000 h Auslagerung in der Keilprüfung: a) Detail der Nanostruktur von Laserparameter 2, b) gemessene Beugung an a), c) Detail der Nanostruktur von Laserparameter 4, d) Beugungsbild zu c)

4.5.2 Rollenschälprüfung

Die Rollenschälprüfung wurde, wie in Abschnitt 3.3.4 beschrieben, im Ausgangszustand ohne Alterung und nach Alterung für 1000 h bei 50 °C und 95 % relativer Feuchtigkeit für alle Laserparameter durchgeführt.

Mechanische Auswertung der Rollenschälprüfung im Ausgangszustand

Abbildung 4-32 zeigt die mechanische Auswertung der Rollenschälprüfung im Ausgangszustand. Der mittlere Schälwiderstand ist für alle Laserparameter vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser (schraffierte Balken) und nach dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser (ausgefüllte Balken) aufgeführt. Jeder Balken bezieht sich auf 6 geprüfte Rollenschälproben.

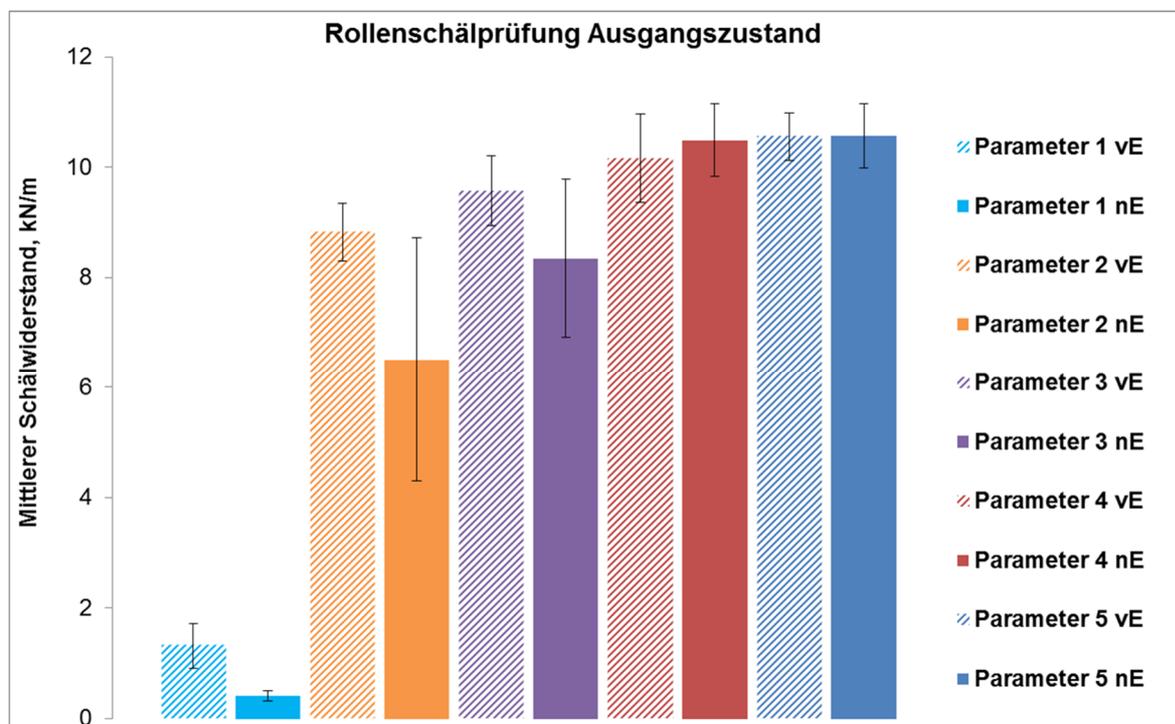


Abbildung 4-32: Mechanische Auswertung der Rollenschälprüfung im Ausgangszustand für die Laserparameter 1 bis 5 vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser (vE) und nach dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser (nE)

Im Allgemeinen lässt sich durch die Vorbehandlung von Parameter 1 bis Parameter 5 eine Steigerung des mittleren Schälwiderstandes feststellen. Parameter 1 ergibt einen sehr geringen Schälwert (vor dem Einspritzen 1,3 kN/m ± 0,4 kN/m und nach dem Einspritzen 0,4 kN/m ± 0,1 kN/m). Parameter 2 (vor dem Einspritzen 8,8 kN/m ± 0,5 kN/m und nach dem Einspritzen 6,5 kN/m ± 2,2 kN/m) liefert eine deutliche Steigerung im Vergleich zu Parameter 1. Parameter 3, 4 und 5 resultieren vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser annähernd in gleichen Schälwerten (Parameter 3: 9,6 kN/m ± 0,6 kN/m, Parameter 4: 10,1 kN/m ± 0,8 kN/m, Parameter 5: 10,6 kN/m ± 0,4 kN/m). Nach dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser fällt der Wert für Parameter 3 etwas ab (Parameter 3:

8,4 kN/m \pm 1,4 kN/m, Parameter 4: 10,5 kN/m \pm 0,7 kN/m, Parameter 5: 10,6 kN/m \pm 0,6 kN/m), während die Parameter 4 und 5 weiterhin konstante Schälwerte ergeben.

Makroskopische Bruchflächenanalyse

Für die oben dargestellten Rollenschäleregebnisse wird das Versagensbild für jeden Laserparameter an jeweils einer repräsentativen Rollenschälprobe gezeigt (Abbildung 4-33).

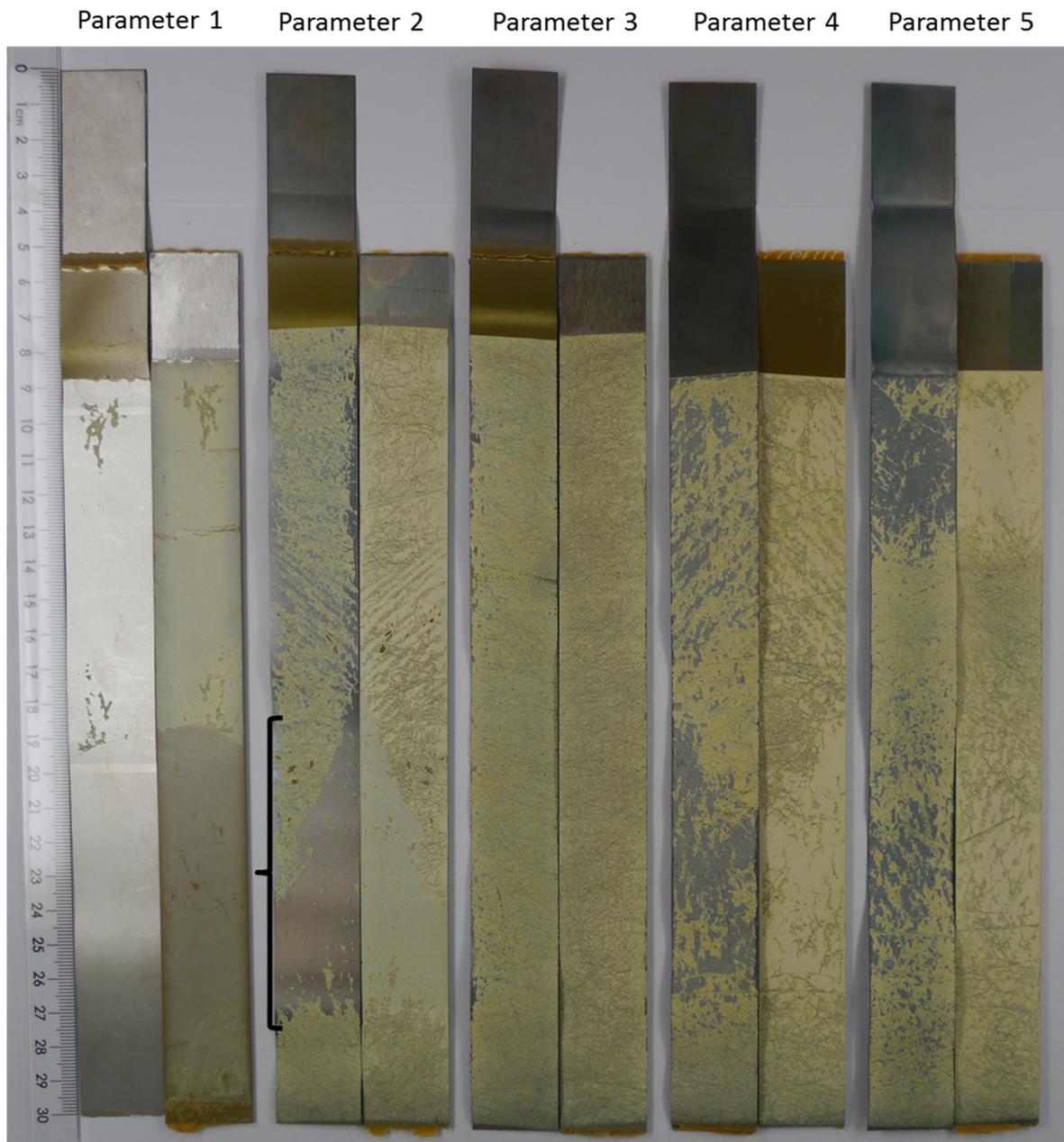


Abbildung 4-33: Makroskopische Bruchflächenanalyse der Rollenschälproben im Ausgangszustand für die Laserparameter 1 bis 5

Für jeden Laserparameter sind jeweils links das Schälblech und rechts das Rückenblech zu sehen. Parameter 1 lässt erneut ein komplett makroskopisch adhäsives Versagen erkennen, welches sich auch mikroskopisch adhäsiv, wie bei der Keilprüfung

(Abbildung 4-27), verhält. Das Bruchbild der Probe, die mit Parameter 2 vorbehandelt wurde, lässt sich in zwei Bereiche aufgliedern. Der obere Bereich der Probe (vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser) zeigt auf dem Schälblech ein kohäsives Versagen, während der untere Teil der Probe (nach dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser, schwarze Klammer, Abbildung 4-33) nun ein makroskopisch adhäsives Versagen zeigt. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass es sich in diesem Bereich um ein grenzflächennahes kohäsives Versagen handelt, wie es bereits bei den Keiltestproben in Abbildung 4-28 und Tabelle 4-2 festgestellt wurde. Die weiteren Proben mit den Parametern 3 bis 5 zeigen sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch ein rein kohäsives Versagen im Klebstoff. Die Substratoberflächen sind deutlich mit dem Klebstoff belegt. Einige Bereiche zeigen, dass sich das Versagen in der Nähe der Titanoberfläche lokalisiert, aber dennoch sind diese Bereiche makroskopisch deutlich mit Klebstoff belegt. Ein Einfluss des Einspritzens von netzmittelhaltigem Wasser ließ sich in der Bruchflächenanalyse für die Parameter 3 - 5 nicht erkennen.

Mechanische Auswertung der Rollenschälprüfung nach der Alterung

Abbildung 4-34 zeigt die Ergebnisse der Rollenschälprüfung nach Alterung der Proben über 1000 h bei 95 % relativer Feuchtigkeit und 50 °C für alle Laserparameter vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser (schraffierte Balken) und nach dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser (ausgefüllte Balken).

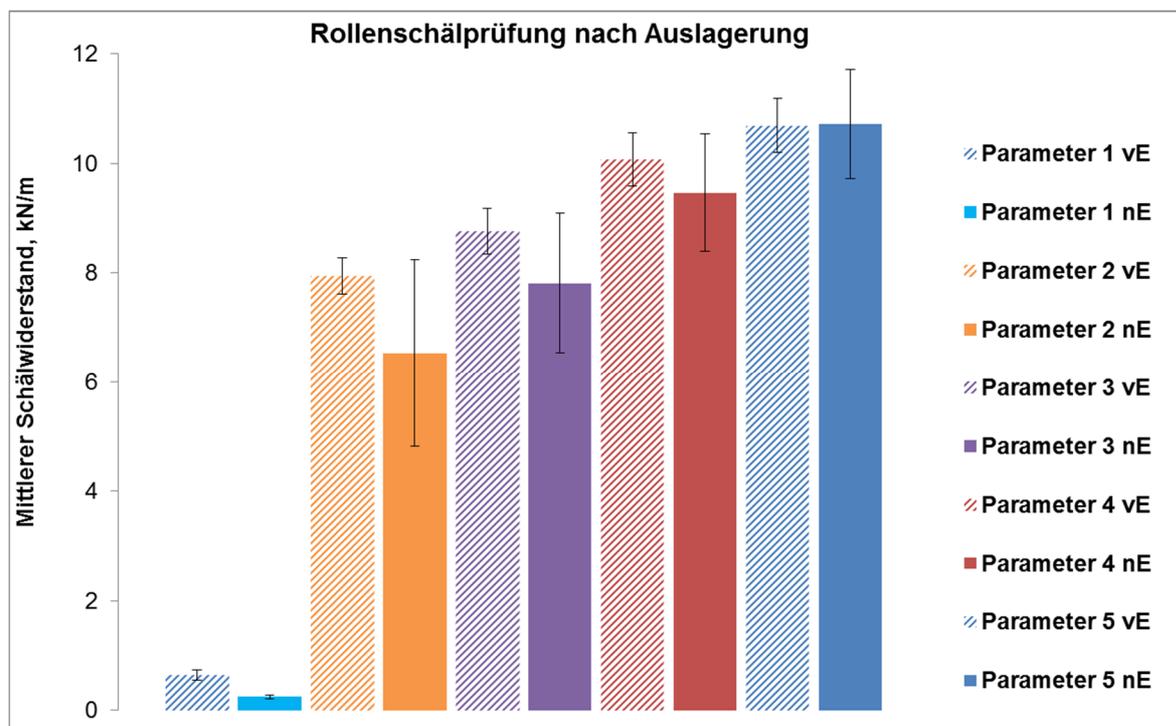


Abbildung 4-34: Mechanische Auswertung der Rollenschälprüfung nach Alterung für die Laserparameter 1 bis 5 vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser (vE) und nach dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser (nE)

Beim Vergleich des Ergebnisses nach der Alterung der Proben mit denen im Ausgangszustand, ist ein Abfall der mittleren Schälwiderstände zu verzeichnen. Jedoch bleiben die Verhältnisse für die verschiedenen Parameter untereinander ähnlich.

Bei Parameter 1 ist im Vergleich zum Ausgangszustand, nach der Auslagerung eine Reduzierung des mittleren Schälwiderstandes vor dem Einspritzen um ca. 50% ($0,7 \text{ kN/m} \pm 0,1 \text{ kN/m}$) und nach dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser um ca. 40 % ($0,3 \text{ kN/m} \pm 0,0 \text{ kN/m}$), zu verzeichnen. Parameter 2 verliert vor dem Einspritzen ca. 10 % der Festigkeit ($7,9 \text{ kN/m} \pm 0,3 \text{ kN/m}$) im Vergleich zum Ausgangszustand, jedoch kommt es nach dem Einspritzen zu keinem Verlust der Klebefestigkeit ($6,5 \text{ kN/m} \pm 1,7 \text{ kN/m}$). Parameter 3 ergibt vor und nach dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser einen ca. 10 %-igen Abfall der Klebefestigkeit (vor dem Einspritzen: $8,8 \text{ kN/m} \pm 0,4 \text{ kN/m}$, nach dem Einspritzen: $7,8 \text{ kN/m} \pm 1,3 \text{ kN/m}$). Vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser, kommt es bei den Proben von Parameter 4 zu keinem Verlust der Klebefestigkeit ($10,1 \text{ kN/m} \pm 0,5 \text{ kN/m}$) im Vergleich zum Ausgangszustand, während nach dem Einspritzen die Klebefestigkeit ($9,5 \text{ kN/m} \pm 1,1 \text{ kN/m}$) erneut um 10 % abfällt. Parameter 5 ergibt, sowohl vor dem Einspritzen ($10,7 \text{ kN/m} \pm 0,5 \text{ kN/m}$), als auch nach dem Einspritzen ($10,7 \text{ kN/m} \pm 1 \text{ kN/m}$) von netzmittelhaltigem Wasser keinen Abfall in der Klebefestigkeit verglichen zu den Werten des Ausgangszustandes. Auch hier lässt sich durch die Vorbehandlung mit Parameter 1 bis 5 eine Zunahme der Klebefestigkeiten erkennen. Besonders die Vorbehandlung mit den Laserparametern 4 und 5 ergeben ein stabiles Verhalten der Klebefestigkeit.

Makroskopische Bruchflächenanalyse

Auch hier wird für die oben dargestellten Rollenschälerngebnisse das Versagensbild für jeden Laserparameter an jeweils einer repräsentativen Rollenschälprobe gezeigt (Abbildung 4-35). Die Bruchbilder spiegeln ein ähnliches Verhalten wie die Bruchbilder in Abbildung 4-33 wider. Parameter 1 ergibt makroskopisch und mikroskopisch ein komplett adhäsives Versagen. Parameter 2 ergibt vor dem Einspritzen ein teilweise kohäsives Versagen und nach dem Einspritzen ein makroskopisch adhäsives Versagen. Bei genauerer Betrachtung handelt es sich dabei, wie in der der Keilprüfung (Abbildung 4-28), um ein mikroskopisch grenzflächennahes kohäsives Versagen. Es fällt auf, dass die Ränder der Probe von Parameter 2 (schwarze Pfeile, Abbildung 4-35) nach der Auslagerung im oberen Bereich nun einen höheren Anteil an makroskopisch adhäsivem Versagen aufweisen als bei der Prüfung im Ausgangszustand (Abbildung 4-33). Auch bei Parameter 3 lässt sich im oberen Bereich der Proben ein Anteil von makroskopisch adhäsivem Versagen feststellen (schwarze Pfeile, Abbildung 4-35). Diese Bereiche versagten ebenfalls grenzflächennah kohäsiv. Auf die Darstellung der mikroskopischen Bruchflächenanalyse mittels

REM für die Rollenschälprüfungen wurde verzichtet, da diese die gleichen Informationen liefern, wie bei den detaillierten Ergebnissen der Keilprüfung. Parameter 4 und 5 resultieren weiterhin in einem komplett kohäsiven Versagen. Einige Bereiche zeigen auch hier, dass sich das Versagen in der Nähe der Titanoberfläche lokalisiert (z. B. schwarzes Rechteck, Abbildung 4-35), aber dennoch sind diese Bereiche auch makroskopisch deutlich mit Klebstoff belegt.

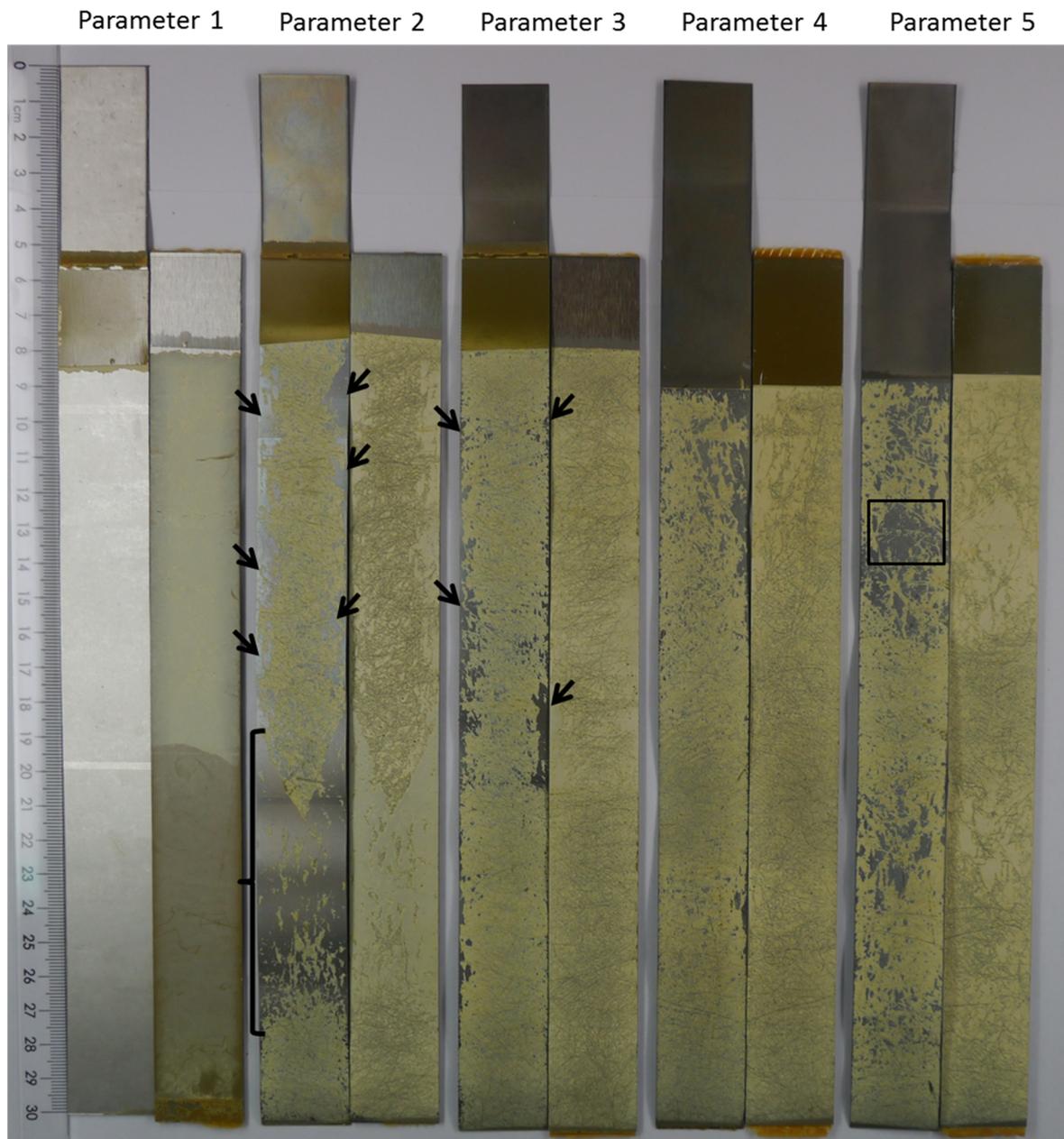


Abbildung 4-35: Makroskopische Bruchflächenanalyse der Rollenschälproben nach 1000 h Auslagerungszeit für die Laserparameter 1 bis 5

4.6 Untersuchungen der Nanostrukturentstehung nach der Laservorbehandlung

In den vorherigen Abschnitten wurden die Einflüsse der Laservorbehandlung auf die Oberflächenmorphologie, Ermüdungs- und Adhäsionseigenschaften an Ti6Al4V untersucht. Im folgenden Abschnitt konzentrieren sich die Untersuchungen darauf ein Verständnis aufzubauen, wie es zu der Entstehung der Nanostrukturen auf der Oberfläche nach der Laservorbehandlung kommt. Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse der einzelnen kleineren Versuche an Ti6Al4V und die in den vorherigen Abschnitten dargestellten Ergebnisse werden anschließend in einem mechanischen Modell zusammengefasst, welches in der Diskussion erläutert wird. Von Interesse ist es, ein Verständnis für den Entstehungsmechanismus der Struktur aufzubauen, da auf weiteren metallischen Substraten, wie z. B. Aluminium, Kupfer, Stahl, Magnesium etc., mit der Laservorbehandlung vergleichbare Nanostrukturen erzeugt werden können [143].

Untersuchung des Einflusses auf das Materialgefüge

In Abschnitt 4.4.1 wurde bereits der Einfluss auf das Materialgefüge nach der Laservorbehandlung untersucht. Für Laserparameter 4 wurde zusätzlich eine TEM-Analyse durchgeführt, die einen besseren Aufschluss über die Schmelzzone gibt (Abbildung 4-36).

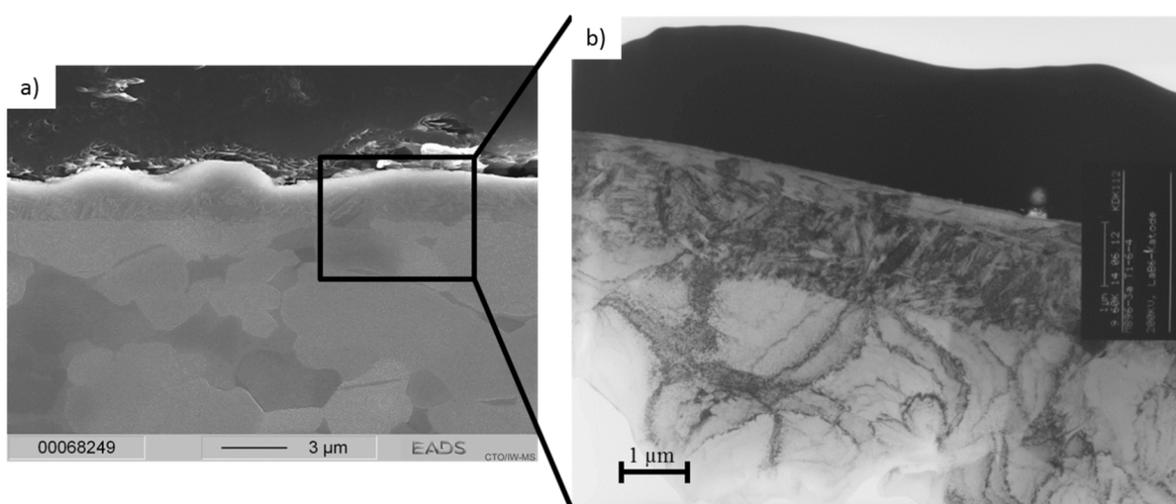


Abbildung 4-36: Darstellung des Ti6Al4V Gefüges unterhalb der laservorbehandelten Oberfläche: a) REM-Aufnahme, b) Detail aus a) in einer TEM-Aufnahme [131]

Im Detail (Abbildung 4-36 b) ist die Schmelzzone mit einer Tiefe von ca. 1,6 µm zu erkennen. Sehr feine Körner haben sich nach der Laservorbehandlung gebildet. Die Körner wachsen in Erstarrungsrichtung hin zur Oberfläche [131].

Einfluss der Laservorbehandlung auf unbearbeitete Oberflächenbereiche

Um zu untersuchen, inwieweit die Laservorbehandlung einen Einfluss auf nicht vorbehandelte Bereiche der Oberfläche hat, wurde eine Ti6Al4V-Probe mit dem Laserparameter 4 bis zur Hälfte vorbehandelt und anschließend in 3 Bereichen (schwarze Rechtecke, Abbildung 4-37) mittels REM untersucht.

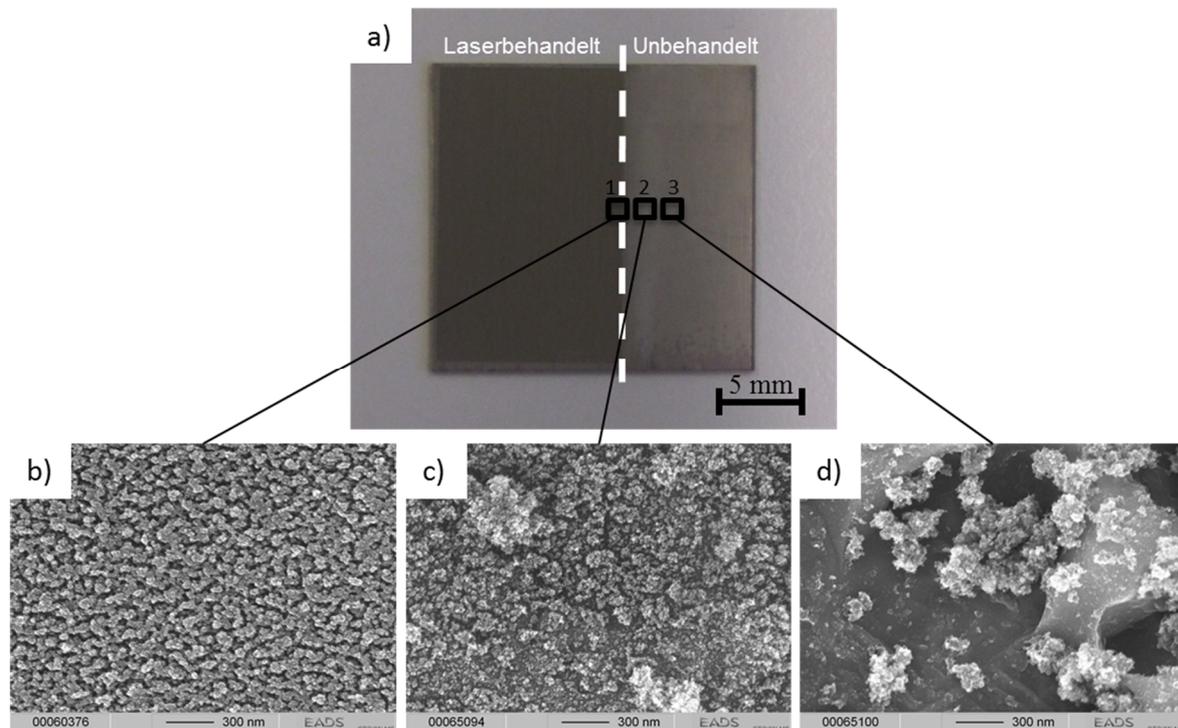


Abbildung 4-37: Teilweise Laservorbehandlung einer Ti6Al4V-Oberfläche: a) bis zur gestrichelten Linie laservorbehandelte Oberfläche, b) Übergangsbereich Laserbehandelt – Unbehandelt, c) 1,5 mm Entfernung zum laserbehandelten Bereich, c) 3 mm Entfernung zum laserbehandelten Bereich [131]

In dem Übergangsbereich, der sich auf dem laservorbehandelten Teil der Probe befindet, (Abbildung 4-37 b) ist eine deutlich ausgeprägte Nanostruktur, wie sie in den vorherigen Abschnitten beschrieben wurde, zu erkennen. In einem Abstand von ca. 1,5 mm zum laservorbehandelten Bereich, lassen sich auf dem nicht vorbehandelten Teil der Oberfläche weiterhin teilweise laserinduzierte Nanostrukturen in geringerer Dichte auffinden (Abbildung 4-37 c). Sogar in einer Entfernung von 3 mm sind immer noch Reste der Nanostruktur auf der Oberfläche zu erkennen (Abbildung 4-37 d). Unterhalb der vereinzelt auftretenden Nanostruktur-Agglomerate lässt sich die Struktur der mit Turco 5578 gebeizten Oberfläche erkennen [131].

Untersuchung des entstandenen Pulvers

Während der Laservorbehandlung wurden Ablationsreste in Form eines Pulvers erzeugt, die sich, im Gegensatz zu den erzeugten Nanostrukturen auf den Oberflächen, durch einen Luftstrahl mit geringem Druck von der Oberfläche entfernen ließen (Abbildung 4-38) [131].



Abbildung 4-38: Durch die Laservorbehandlung entstandene Ablationsreste auf der Oberfläche [131, 142]

Eine REM-Aufnahme des Pulvers zeigt die morphologische Zusammensetzung. Auch hier ist zu erkennen, wie bereits mit den TEM-Aufnahmen der Nanostruktur auf den Oberflächen in Abschnitt 4.1.2 erläutert, dass das Pulver aus feinen agglomerierten Nanopartikeln (Durchmesser ca. 10 nm - 30 nm) besteht (Abbildung 4-39). Somit ist die Morphologie des Pulvers und die der erzeugten Nanostruktur auf der Titanoberfläche identisch [131].

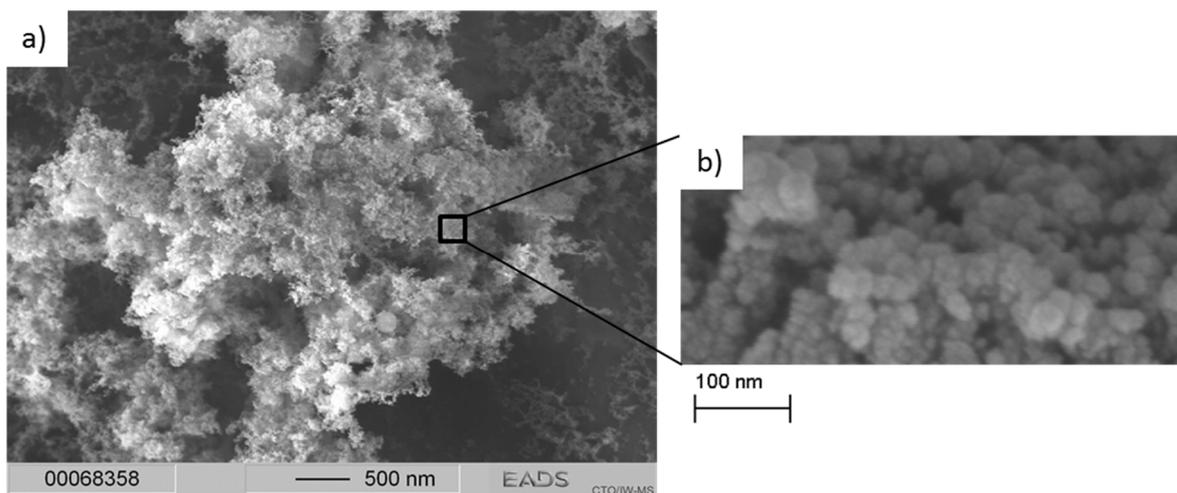


Abbildung 4-39: Durch die Laservorbehandlung entstandenes Pulver im REM-Detail: a) Übersichtsaufnahme, b) Detail aus a) [131]

Laservorbehandlung unter Wasser

In deionisiertem Wasser, mit einem Wasserstand von ca. 20 cm, wurde ein Titanplättchen platziert und anschließend mit dem Parameter 4 mit einer Wiederholung und mit 30 Wiederholungen vorbehandelt. Wie der Abbildung 4-40 zu entnehmen ist, war die Vorbehandlung unter Wasser möglich. Nach ca. 10 Wiederholungen der Laserbearbeitung, kam es zu einer Verfärbung des Wassers in einen Blauton [131].

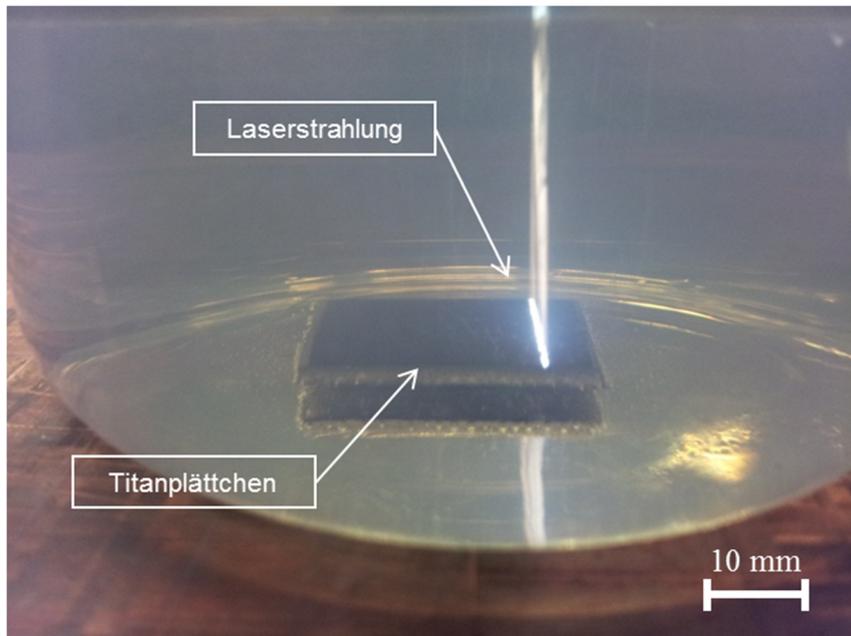


Abbildung 4-40: Laservorbehandlung einer Ti6Al4V-Probe unter Wasser [131]

Nach der Laservorbehandlung wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 4-41 a und b zeigt die Titanoberfläche nach einer Wiederholung und nach 30 Wiederholungen. Anstatt der erwarteten Nanostruktur, wie in Abschnitt 4.1 zu sehen, ist eine relativ glatte, von Rissen durchzogene, Oberfläche erkennbar [131].

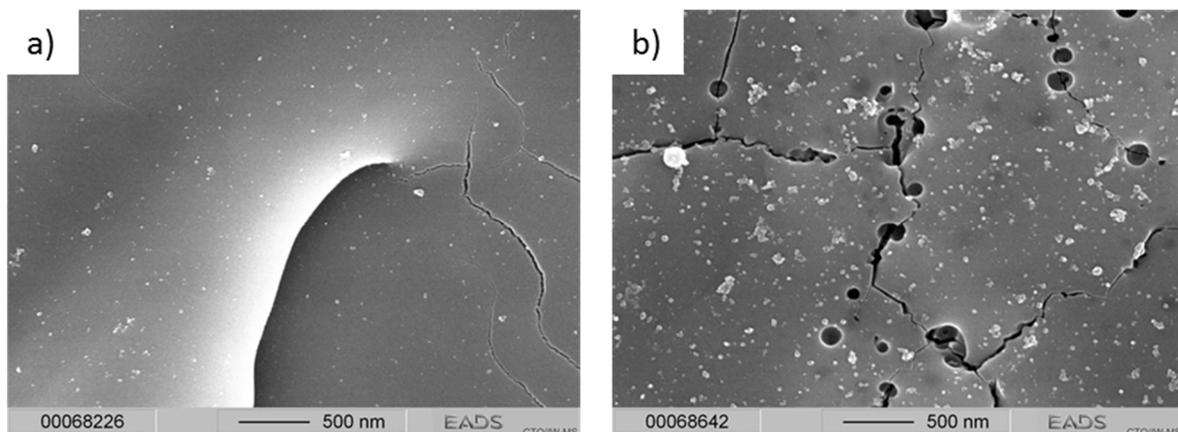


Abbildung 4-41: REM-Untersuchung der Ti6Al4V-Probe nach der Laservorbehandlung unter deionisiertem Wasser: a) einfache Wiederholung, b) 30 fache Wiederholung [131, 142]

Ein Tropfen des, durch die 30-fache Laservorbehandlung, verfärbten Wassers wurde auf einem Siliziumwafer getrocknet und anschließend im REM untersucht (Abbildung 4-42).

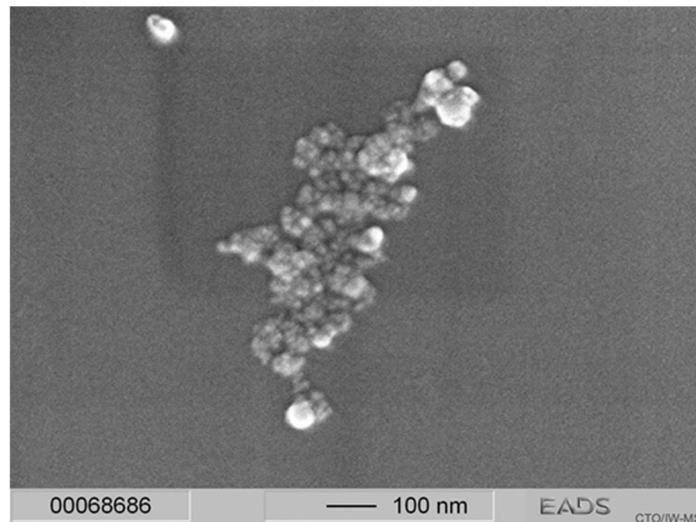


Abbildung 4-42: Getrockneter Wassertropfen nach der Laservorbehandlung auf einem Siliziumwafer [131]

Auf dem Siliziumwafer waren agglomerierte Nanopartikel zu sehen, die sich in dem Wasser befanden. Die mittlere Abmessung dieser agglomerierten Nanopartikelcluster beträgt 200 nm - 300 nm. Auch hier betragen die Durchmesser der einzelnen Nanopartikel ca. 10 nm - 30 nm [131].

High-Speed-Kamera Untersuchungen

Mit den High-Speed-Kamera Untersuchungen wurde der Prozess in-situ untersucht. In Abbildung 4-43 ist eine Übersichtsaufnahme dargestellt, die das hell erscheinende Plasma zeigt, das bei jedem Auftreffen eines Laserpulses auf der Titanoberfläche entsteht.

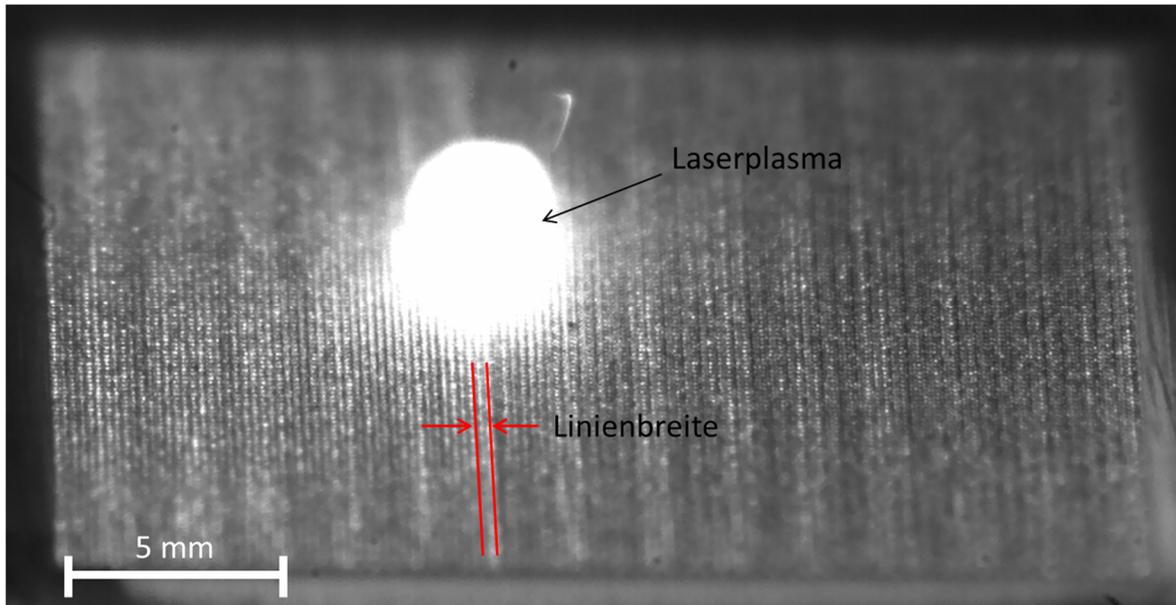


Abbildung 4-43: Entstehendes Laserplasma auf der Ti6Al4V-Oberfläche [131]

In dieser Übersichtsaufnahme ist der Durchmesser des Laserplasmas von ca. 3 mm zu sehen. Im Vergleich ist die Linienbreite (Durchmesser des Laserspots) in Rot dargestellt, die einen Durchmesser von ca. 0,1 mm besitzt (Abschnitt 4.1.1). Dies bedeutet, dass bei dem Auftreffen eines Laserpulses auf eine Fläche mit einem Durchmesser von 0,1 mm, Plasma mit einem Durchmesser von 3 mm erzeugt wird und somit einen Einfluss auf eine deutlich größere Fläche ausüben kann.

Um einen Einblick in das entstehende Plasma zu erhalten, wurde vor der High-Speed-Kamera ein Lichtfilter angebracht. Die High-Speed-Kamera wurde so eingestellt, dass während des Auftreffens eines Laserpulses ca. 3 Aufnahmen erzeugt werden konnten. In Abbildung 4-44 sind die drei Sequenzen des Auftreffens eines Laserpulses zu sehen. Sequenz 1 zeigt das Auftreffen des Laserstrahls auf die Titanoberfläche. Unmittelbar nachdem der Laserstrahl pausiert, um die nächstliegende Fläche abzutasten, ist ein gebündelt aufsteigender Dampf zu erkennen (Sequenz 2, weiße Pfeile, Abbildung 4-44 b), der sich danach auf die gesamte Probenoberfläche mit einem Durchmesser von ca. 3 mm ausbreitet (Sequenz 3, Abbildung 4-44 c). Da auch in diesen Bereichen Nanopartikel auf der Oberfläche nachweisbar sind (Abbildung 4-37), kann davon ausgegangen werden, dass dieser Dampf aus feinen und teilweise agglomerierten Nanopartikeln besteht [131].

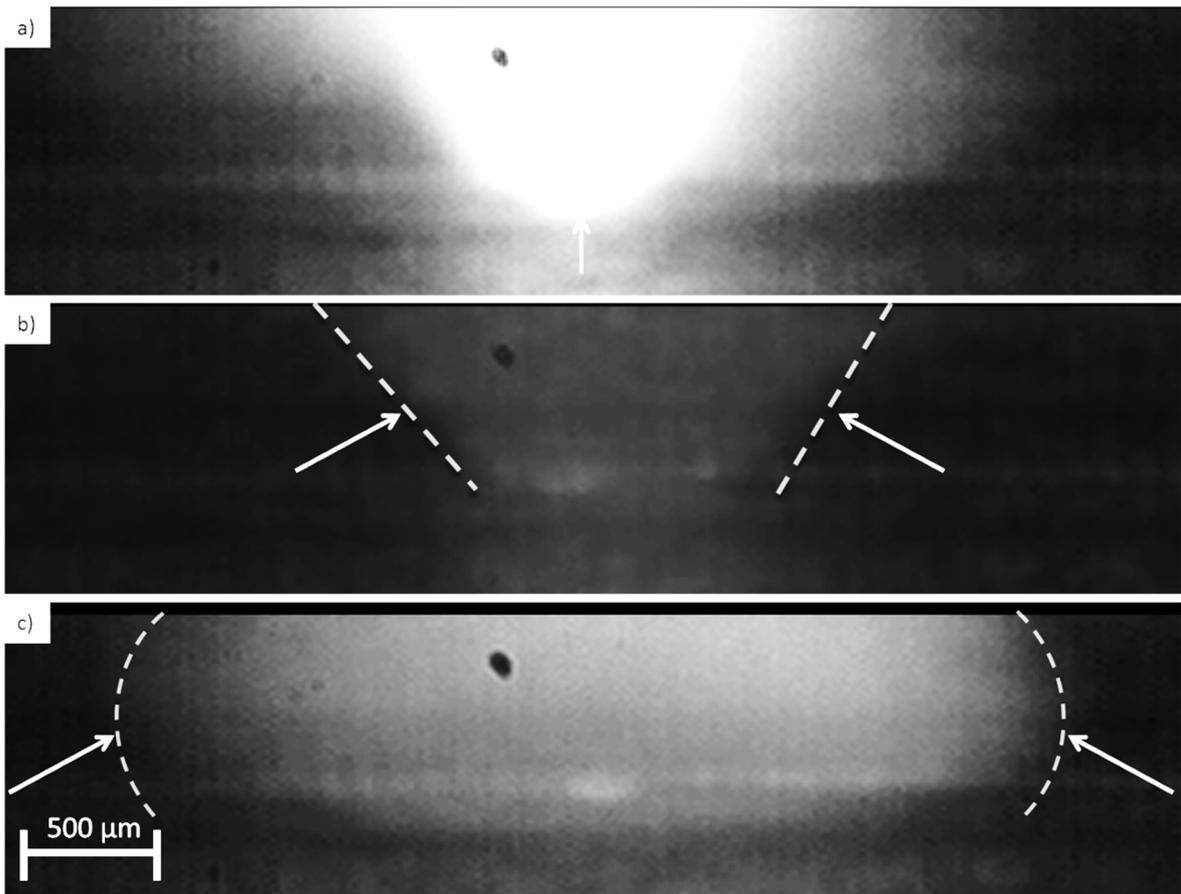


Abbildung 4-44: High-Speed-Kamera Aufnahmen eines auftreffenden Laserpulses auf der Oberfläche: a) auftreffender Laserstrahl, b) aufsteigender Dampf, c) sich ausbreitender Dampf [131, 142]

5 Diskussion

In den vorherigen Abschnitten wurden die Einflüsse einer Laservorbehandlung auf die Oberflächenmorphologie, Ermüdungs- und Adhäsionseigenschaften untersucht. Die Eigenschaften werden sowohl positiv als auch negativ durch die Laservorbehandlung der Ti6Al4V-Legierung beeinflusst. Um diese Aspekte in einen Zusammenhang zu bringen und in die Literatur einzuordnen, werden die in dieser Arbeit generierten Ergebnisse umfassend diskutiert. Da bereits nasschemische Oberflächenvorbehandlungsverfahren für Ti6Al4V etabliert sind und sich teilweise in der industriellen Anwendung befinden, werden diese als Referenzverfahren mit der Laservorbehandlung verglichen.

5.1 Diskussion der Oberflächenmorphologie

5.1.1 Vergleich der Laserparameter und Einordnung zu bekannten Laserverfahren

Die Laserparameter 1 bis 5 unterscheiden sich in ihrer Leistungsdichte (Tabelle 3-3), was bereits in den makroskopischen Übersichtsaufnahmen Unterschiede erkennen lässt (Abbildung 4-1). Ab einer Vorbehandlung mit Laserparameter 2 ($0,43 \text{ GW/cm}^2$) zeigen sich an den äußeren Rändern der Laserspots rundliche Erhebungen. Diese lassen sich mit dem Kolbenmodell (Abbildung 2-23) erklären [110]. Da jeder Laserpuls ein dreidimensionales Gaußprofil besitzt (höchste Intensität in der Mitte), wird im Inneren eines Laserspots Material aufgeschmolzen und verdampft. Es kommt zu einem erhöhten Druck im Inneren des Spots, der aufgeschmolzenes Material zu den äußeren Rändern eines Laserspots verdrängt (Abbildung 2-23), wo es anschließend erstarrt. Weiterhin sind mit zunehmender Laserintensität auch größere Schmelzspritzer zu erkennen (Abbildung 4-1 c, d, e), die sich desgleichen mit dem Kolbenmodell erklären lassen. Die Intensität des Laserparameters 1 ($0,02 \text{ GW/cm}^2$) reicht dahingegen nicht aus, um aufgeschmolzenes Material an die äußeren Ränder eines Laserspots zu verdrängen, jedoch ist eine Einebnung bzw. Veränderung auf der Oberfläche zu erkennen. Die streifenförmig hell erscheinenden Bereiche (Abbildung 4-1 a und Abbildung 4-27 a) zeigen deutlich die Makrostrukturierung durch das Beizen mit Turco 5578 (Abbildung 2-10) [2, 3]. In diesen streifenförmigen hellen Randbereichen führte die Laservorbehandlung zu keiner Veränderung der Oberflächenmorphologie, während die Makrostruktur des Turco 5578 auf der Ti6Al4V-Oberfläche zwischen diesen Bereichen nicht mehr erkennbar ist. Hier kam es zu einer Veränderung bzw. Glättung der Oberfläche durch die Laserstrahlung. Nach der Vorbehandlung mit den Laserparametern 2 bis 5, lässt sich nicht mehr die Makrostrukturierung der Beizvorbehand-

lung mit Turco 5578 (Abbildung 2-10) [2, 3], die als definierter Ausgangszustand für alle Titanbleche in dieser Arbeit angewendet wurde, erkennen. Vergleicht man die hier untersuchte Laservorbehandlung mit einer in der Literatur bekannten Laservorbehandlung an Titan (Abbildung 2-17) [93], sind makroskopisch keine Risse zu erkennen. Zimmermann et al. benötigen 5 Wiederholungen, um Nanostrukturen auf der Oberfläche zu erhalten. Die in dieser Arbeit untersuchte Vorbehandlung ist bereits nach einer Wiederholung vorhanden und weist keine Risse auf der Oberfläche auf.

Die Unterschiede in der Makrostrukturierung spiegeln sich auch auf mikroskopischer Ebene wider (Abbildung 4-3). Bei Laserparameter 1 lässt sich keine Nanostrukturierung erkennen. Nach der Vorbehandlung mit Laserparameter 2 ist eine Nanostruktur auf der Oberfläche zu erkennen, die eine Oxidschichtdicke von ca. $114 \text{ nm} \pm 33 \text{ nm}$ aufweist. Bei Betrachtung der Aufnahmen in Abbildung 4-5 b und Abbildung 4-6 a sind jedoch Inhomogenitäten zu sehen, die zu der größeren Standardabweichung der Oxidschichtdicke führen. Weiterhin weist die Nanostruktur in der Draufsicht (Abbildung 4-3 b) eine nicht so offenporige Struktur auf wie nach der Vorbehandlung mit den Laserparametern 3 bis 5 (Abbildung 4-3 c, d, e). Der Unterschied der Laserintensität bei Laserparameter 2 ($0,43 \text{ GW/cm}^2$) und Laserparameter 3 ($0,54 \text{ GW/cm}^2$) ist gering. Dieser Unterschied ist auf die verwendete Brennweite und den dadurch resultierenden Spotdurchmesser zurückzuführen. Alle anderen Parameter sind identisch. Aber dennoch zeigt sich morphologisch ein signifikanter Unterschied, der einen Einfluss auf die Klebergegebnisse (Abschnitt 5.4) und auf das mechanische Modell (Abschnitt 5.5) hat. Es lässt sich bei der Betrachtung der Morphologie ein anderer Oxidschichtdickenaufbau erkennen. Die Vorbehandlung mit den Laserparametern 3 (Oxidschichtdicke $152 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$) und 4 (Oxidschichtdicke $161 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$) zeigt eine Zweiteilung der Oxidschichtdicke, die deutlich kompakter und homogener im unteren Bereich wirkt (Abbildung 4-5 c, d, nummeriert mit 2 und Abbildung 4-6 b) und im oberen Bereich der Oxidschicht offenporig ist. Entscheidend für die Klebefestigkeit könnte hier die homogen ausgeprägte Nanostruktur bei den Laserparametern 3 und 4 sein. Dies wird in Abschnitt 5.5 näher diskutiert. Laserparameter 5 grenzt sich deutlich von den anderen Laserparametern ab. Die Oxidschichtdicke beträgt $1100 \text{ nm} \pm 100 \text{ nm}$ und kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Eine kompaktere Schicht im unteren Bereich (ca. 300 nm) und eine zerklüftete Schicht im oberen Bereich der Oxidschicht (Abbildung 4-5 e, Abbildung 4-6 c). Es lässt sich feststellen, dass mit zunehmender Laserintensität bzw. mit zunehmender Wiederholung der Laservorbehandlung die Oxidschichtdicke wächst. Die zunehmende Laserintensität führt dazu, dass mehr Material aufgeschmolzen und verdampft wird, welches anschließend bei der Erzeugung der Nanostruktur notwendig ist (Abschnitt 5.5). Zusätzlich zu der dickeren Nanostruktur entstehen nach der Laservorbehandlung mit Parameter 5 Makrostrukturen auf der Oberfläche, die in

den Schliffen gut erkennbar sind (Abbildung 4-15). Diese entstehen durch die ebenfalls hohe Laserintensität. Die Intensität entspricht der von Laserparameter 4, allerdings wird durch den geringeren Linienabstand und die dreifache Wiederholung die Oberfläche sehr viel häufiger mit dem Laserstrahl abgetastet, sodass mehr Material aufgeschmolzen und zum äußeren Rand der Laserspots über den entstehenden Druck in einem Laserspot aufgehäuft wird [110].

Die aus der Literatur bekannte Laservorbehandlung an reinem Titan zeigt auch eine Nanostrukturierung auf der Oberfläche (Abbildung 2-17 b) [93]. Die Nanostruktur besitzt ebenfalls offene Poren, die allerdings nicht so stark ausgeprägt sind, wie beispielsweise die Poren nach der Vorbehandlung mit Laserparameter 4 (Abbildung 4-3 d). Weitere in der Literatur bekannte Laservorbehandlungsverfahren zielen hauptsächlich auf eine Strukturierung im μm -Bereich ab [4-6]. Eine Verbesserung der Klebeeigenschaften wird auf die erhöhte Rauheit der Oberfläche zurückgeführt, die durch den Laserstrukturierungsprozess entstanden ist. Eine mikroskopische Analyse mit höheren Vergrößerungen der Oberflächen ist in der Literatur nicht aufzufinden. Es könnte möglich sein, dass auch hier mit einem bestimmten Laserparametersatz Nanostrukturen auf den Oberflächen erzeugt wurden.

5.1.2 Vergleich zu nasschemischen

Ti6Al4V-Oberflächenvorbehandlungsverfahren

In Abschnitt 2.3.2 sind drei nasschemische Oberflächenvorbehandlungsverfahren (Beizen mit Turco 5578, Anodisieren mit NaTESi und TiO_2 -Nanoröhren) beschrieben, die als Referenzverfahren für die in dieser Arbeit mittels Laserstrahlung erzeugten Nanostrukturen dienen. Für diese Oberflächenvorbehandlungsverfahren liegen umfassende Ergebnisse vor [2, 3, 140].

Diese drei Verfahren und die Laservorbehandlung lassen sich, wie bereits in Tabelle 2-2 [2, 25-27] erläutert, in die vier Gruppen einteilen. Das Beizen mit Turco 5578 lässt sich in Gruppe 3 eingliedern, während das Anodisieren mit NaTESi und TiO_2 -Nanoröhren Gruppe 4 zugeordnet werden [3]. Auch die in dieser Arbeit mittels Laserstrahlung (Laserparameter 2 bis 5) erzeugten Nanostrukturen können der Gruppe 4 zugeordnet werden, da ausgeprägte Nanostrukturen entstehen, die regelmäßige Strukturgrößen mit Dimensionen $< 100 \text{ nm}$ aufweisen.

Bei mikroskopischer Betrachtung der resultierenden Oberflächenmorphologien der vier Verfahren mit annähernd gleichen Vergrößerungen, sind bereits Unterschiede zu erkennen (Abbildung 5-1), die auch die unterschiedlichen Klebeergebnisse, die in Abschnitt 5.4 diskutiert und verglichen werden, begründen können. Vor allem das Anodisieren mit NaTESi weist Bereiche auf der Oberfläche auf, die verschlossen und nicht offenporig sind (schwarzer Pfeil, Abbildung 5-1 b). Bei dem Anodisieren mit TiO₂-Nanoröhren zeigt sich eine deutlich homogener ausgeprägte nanostrukturierte Oberfläche, die allerdings Bereiche besitzt, die keine ausgeprägte Nanostruktur aufweisen (schwarzer Pfeil, Abbildung 5-1 c). Zwar stellen bei der Laservorbehandlung die Ränder der Laserspots auch inhomogene Bereiche auf der Oberfläche dar, dennoch ließ sich in diesen Bereichen die gleiche offenporige Nanostruktur identifizieren. Darüber hinaus ist in Abbildung 5-1 d und Abbildung 4-2 b und c eine deutlich gleichmäßiger ausgeprägte Nanostruktur auf der Oberfläche zu sehen als bei den nasschemischen Verfahren.

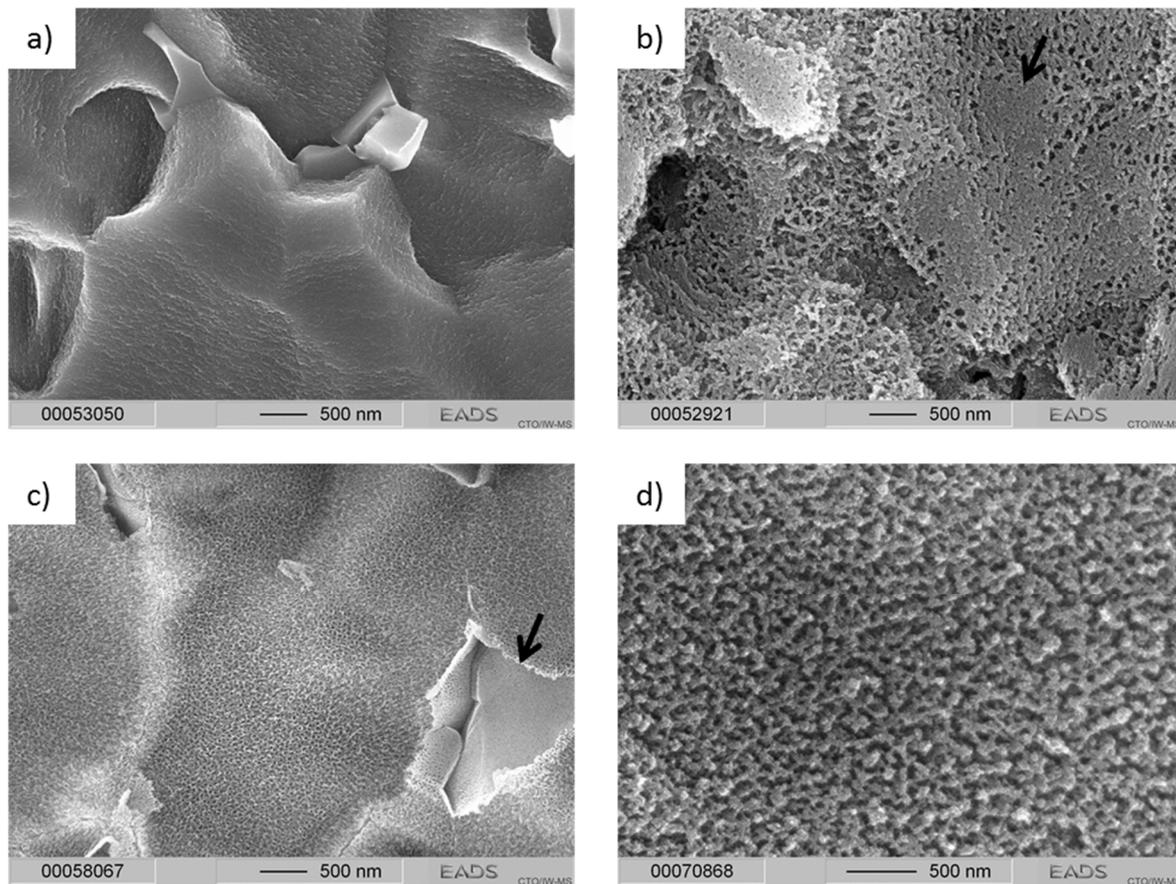


Abbildung 5-1: Darstellung der vier Oberflächenvorbehandlungsverfahren von Ti6Al4V: a) Beizen mit Turco 5578 [3], b) Anodisieren mit NaTESi [3], c) Anodisieren mit TiO₂ [3], d) Laservorbehandlung (Laserparameter 4)

Die Oxidschichtdicken, die sich für die einzelnen Verfahren ergeben, unterscheiden sich deutlich. Das Beizen der Titanoberfläche mit Turco 5578 führt zu einer geringen Oxidschichtdicke (18 nm - 40 nm) [2]. Die beiden Anodisierverfahren erzeugen dahingegen deutlich dickere Oxidschichtdicken (NaTESi (550 nm - 650 nm) [2], TiO₂

(395 nm \pm 25 nm)) [3]. Mit der Laservorbehandlung lassen sich je nach Laserparameter verschiedene Oxidschichtdicken erzielen (zwischen 100 nm bis 1100 nm). Der Einfluss der verschiedenen Oxidschichtdicken und Oberflächenmorphologien auf das Klebeverhalten wird in Abschnitt 5.4 näher diskutiert.

5.2 Diskussion der chemischen Oberflächenanalyse

5.2.1 Vergleich der Laserparameter und Einordnung zu bekannten Laserverfahren

Wie Abschnitt 4.2.1 zu entnehmen ist, lassen sich die verschiedenen Laserparameter nach der XPS-Analyse (Tabelle 4-1) in 2 Kategorien aufteilen. Für Laserparameter 1 (Kategorie 1) zeigt sich nach der Laservorbehandlung noch ein erhöhter Anteil (ca. 11 At.-%) an Kontaminationen (Na, Cl, Ca, Fe) auf der Oberfläche, im Vergleich zu den Laserparametern 2 bis 5 (ca. 2 At.-%, Kategorie 2). Die Ergebnisse der Vorbehandlung mit den Parametern der Kategorie 2 unterscheiden sich in den gemessenen Elementen nur sehr gering. Es ist ein deutlicher Reinigungseffekt auf der Oberfläche zu erkennen, der, neben der Nanostrukturierung, zu den sehr guten Klebeeigenschaften führen kann (Abschnitt 5.4). Rechner et al. weisen ebenfalls mit einer Laservorbehandlung nach, dass es zu einer Reduktion der Oberflächenkontamination und zu einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes, welches auf die Bildung eines Oxides zurückgeführt wird, auf einer Aluminiumoberfläche kommt. Sie führen die verbesserten Klebeeigenschaften auf die Bildung des Oxides und die Reinigung der Oberfläche zurück [91]. In Bezug auf die in dieser Arbeit untersuchten Laserparameter lässt sich feststellen, dass ein hoher Reinigungsgrad erst ab der Laservorbehandlung mit dem Laserparameter 2 erzielt werden kann. Sobald diese Intensität (0,43 GW/cm²) für die Vorbehandlung der Ti6Al4V-Oberflächen eingestellt wird, lässt sich mit zunehmender Intensität kaum ein Unterschied bei den gemessenen chemischen Elementen auf der Oberfläche feststellen. Es besteht hier ein Zusammenhang mit den Ergebnissen der Untersuchung der Morphologie (Abschnitt 4.1). Sobald mit einem Laserparameter Nanostrukturen erzeugt werden, kann auch davon ausgegangen werden, dass es zu einem Reinigungseffekt der Oberfläche kommt. Daher lässt sich durch den Abtrag der Kontaminationen nach der Laservorbehandlung eine Zunahme der Legierungselemente in At.-% mittels XPS nachweisen. Wie bereits im Kolbenmodell [110] beschrieben, entsteht durch die Interaktion eines Laserstrahls (ab einer bestimmten Intensität) Metalldampf bzw. ein hochenergetisches Plasma, indem die Kontaminationen (z. B. Na, Cl, Ca, Fe) verdampft werden. Zimmermann et al. untersuchten mittels XPS bereits die chemische Zusammensetzung von reinem Titan

nach einer Laservorbehandlung mit einem Kurz-Puls-Lasersystem. Es wird eine Zunahme von TiO_2 und eine Abnahme von Oberflächenkontaminationen auf der Oberfläche festgestellt [93]. In der Literatur sind verschiedene Stöchiometrien für Titan beschrieben [14-16]. Da Titan in der Oxidationsstufe +IV (Ti^{4+}) am stabilsten vorliegt, bildet sich bevorzugt TiO_2 [18]. In dieser Arbeit konnte mittels EELS ein Verhältnis von Titan zu Sauerstoff, sowohl an Laserparameter 2 als auch an Laserparameter 5, gemessen werden, welches sich stöchiometrisch Titandioxid zuordnen lässt (Abschnitt 4.2.2). Die Bestimmung der Stöchiometrie mit den XPS-Messungen lässt eine beschränkte Zuordnung zu, da weitere Elemente auf der Oberfläche detektiert werden (Tabelle 4-1). Vor allem lässt sich auf der Oberfläche mindestens ein Kohlenstoffgehalt von ca. 15 At.-% - 20 At.-% messen. Dieser Wert beruht auf der Luftkontamination der Oberfläche, die sich bis zum Einschleusen der Proben in das XPS-Messsystem auf der Oberfläche absetzt [148]. Die Oxidschichtdicke ist ausreichend dick, sodass innerhalb der Nanostruktur die Messungen vorgenommen werden können (Abbildung 4-8), ohne einen Einfluss der Oberflächenkontamination und Probenpräparation zu messen. Daher liefern die EELS-Messungen an Laserparameter 5 die verlässlichsten Aussagen zu der Stöchiometrie.

5.2.2 Vergleich zu nasschemischen

Ti6Al4V-Oberflächenvorbehandlungsverfahren

Um eine bessere Übersicht über die zu vergleichenden nasschemischen Oberflächenvorbehandlungsverfahren zu erhalten, werden in Tabelle 5-1 die XPS-Messungen der nasschemischen Verfahren und die Ergebnisse aus Tabelle 4-1 gemeinsam dargestellt.

Tabelle 5-1: Ergebnisse der XPS Untersuchung der Oberflächenvorbehandlungsverfahren für Ti6Al4V

Elemente		Ti	Al	V	O	C	N	Andere (Na, Cl, Ca, Fe, F)
Gereinigt mit Isopropanol	At.-%	9,4	1,7	0,4	40,1	44,3	1,4	2,8
Parameter 1	At.-%	13,5	2,8	0,5	54,0	17,9	-	11,3
Parameter 2	At.-%	17,2	2,4	1,4	55,6	21,2	2,1	-
Parameter 3	At.-%	17,1	1,9	2,4	59,1	17,9	-	1,6
Parameter 4	At.-%	16,7	2,3	1,2	54,3	23,9	1,6	-
Parameter 5	At.-%	19,1	3,6	1,1	59,1	16,3	0,9	-
Turco 5578 [3]	At.-%	12,0	5,4	1,2	46,2	28,4	1,0	5,8
NaTESi [3]	At.-%	18,8	2,7	0,3	54,7	13,2	-	10,3
TiO_2 -Nanoröhren [3]	At.-%	19,2	2,6	1,0	55,0	15,9	0,7	5,5

Die nicht vorbehandelte und nur mit Isopropanol gereinigte Oberfläche des Ti6Al4V zeigt einen sehr hohen Anteil an Kohlenstoff und Sauerstoff auf der Oberfläche. Nach der Vorbehandlung mit dem Beizbad Turco 5578, welches den Grundzustand aller in dieser Arbeit laservorbehandelten Titanbleche darstellt, werden ca. 29 At.-% Kohlenstoff detektiert, weiterhin sind ca. 6 At.-% anderer Elemente auf der Oberfläche gemessen worden [2, 3]. Der Reinigungseffekt mit der Laservorbehandlung auf der Oberfläche ist ersichtlich. Die Rückstände, die auf der Oberfläche nach der Turco 5578 Vorbehandlung zurückgeblieben sind, werden durch die Laservorbehandlung entfernt. Die XPS-Untersuchung der Vorbehandlung mit dem NaTESi-Anodisieren weist einen ähnlich hohen Anteil an Titan und Sauerstoff auf der Oberfläche auf, wie bei den Untersuchungen mit den Laserparametern 2 bis 5. Die Autoren stellen auch hier die Entstehung von Titandioxid (TiO_2) fest [3]. Das TiO_2 -Nanoröhren-Anodisieren des Ti6Al4V führt desgleichen, wie der Name schon sagt, zur Ausbildung von Titandioxid. Auch hier sind Rückstände durch den Badprozess (5,5 At.-% Fluor) gemessen worden [3].

Ein eindeutiger Unterschied der Vorbehandlung mit den Laserparametern 2 bis 5 zu den nasschemischen Verfahren, wird vor allem bei den XPS-Messungen ersichtlich. Die vorhandenen Badrückstände der nasschemischen Verfahren könnten unter anderem, neben den morphologischen Inhomogenitäten, zu den schlechteren Klebeeigenschaften (Abschnitt 5.4) im Vergleich zu der Laservorbehandlung führen. Durch die vorhandenen Rückstände auf der Oberfläche wird die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen der Oberfläche und dem Klebstoff verhindert.

Die Kristallinität weist teilweise Unterschiede zwischen den Verfahren auf. Während die Laservorbehandlung nachweislich eine beugungsamorphe Oxidschicht (Abbildung 4-9) ausbildet, kommt es bei dem NaTESi-Anodisieren zur Entstehung von Rutilkristallen und bei dem TiO_2 -Anodisieren zur Ausbildung einer, wie bei der Laservorbehandlung, beugungsamorphen Oxidschicht [3].

5.2.3 Stabilität der Oxidschichten unter hydrothermalen Bedingungen

Um direkt an die Kristallinität anzuknüpfen, werden die Ergebnisse aus Abschnitt 4.3 diskutiert. Bereits in den REM-Aufnahmen ist nach einer Auslagerung der nicht geklebten laserinduzierten Nanostrukturen zu erkennen, dass es zu einer morphologischen Veränderung kommt (Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12). Es bilden sich Nadeln aus, die auf einen Kristallisationsvorgang der Nanostrukturen hinweisen könnten. Eine TEM-Untersuchung an Laserparameter 4 nach 1000 h Auslagerung bestätigt diese Annahme (siehe Abbildung 4-14). Es können Beugungsreflexe gemessen werden, die auf einen Kristallisationsvorgang hindeuten. Da die Nanostruktur im Ausgangszustand beugungs-

morph ist und sich somit thermodynamisch nicht im stabilsten Zustand befindet, setzt eine Kristallisation unter hydrothermalen Bedingungen ein [19]. Der chemische Kristallisationsvorgang wird umfangreich in der Literatur beschrieben [3, 149-151].

Der Vergleich zu den nasschemischen Verfahren zeigt Unterschiede in der Stabilität der Oxide auf. Da die Nanostruktur nach dem Anodisieren mit NaTESi sich bereits im thermodynamisch stabilsten Zustand befindet (Rutil), führt auch eine Auslagerung der Oxidschicht unter hydrothermalen Bedingungen zu keiner morphologischen Veränderung. Das Anodisieren mit TiO₂-Nanoröhren bildet im Ausgangszustand, wie die Laservorbehandlung, eine amorphe Oxidschicht aus. Nach der Auslagerung im Kondenswasserklimatetest, konnte hier ebenfalls eine einsetzende Kristallisation festgestellt werden [3].

Da die laserinduzierte Nanostruktur amorph vorliegt und nach einer Auslagerung im nicht geklebten Zustand eine Kristallisation einsetzt, ist darauf zu achten, wie die Bleche nach einer Laservorbehandlung zu lagern sind. In einer feuchten Umgebung kann nicht ausgeschlossen werden, dass es zu einer Modifikation der Nanostruktur kommt. Hier müssten weitere Klebeuntersuchungen an laservorbehandelten und ausgelagerten Titanblechen durchgeführt werden, um zu untersuchen, ob die Modifikation bzw. einsetzende Kristallisation sich negativ auf die Klebeeigenschaften auswirkt. Sollte dies der Fall sein, müsste nach einer Laservorbehandlung darauf geachtet werden, innerhalb kurzer Zeit zu kleben oder entsprechende Lagerbedingungen einzuhalten. In Abschnitt 5.4.1 wird genauer die Kristallinität der Nanostruktur nach der Keilprüfung diskutiert.

5.3 Diskussion der Ermüdungseigenschaften

Die Untersuchung der Ermüdungseigenschaften erfolgte für die Laserparameter 1, 4 und 5 und an den nasschemischen Verfahren. Diese Laserparameter wurden gewählt, da sie untereinander zu großen Unterschieden bezüglich der Morphologie führen. Während Laserparameter 1 keine Nanostrukturierung und geringere Zugeigenspannungen auf der Oberfläche ergibt, erzeugen die Laserparameter 4 und 5 Nanostrukturen auf der Oberfläche. Weiterhin sind bei Laserparameter 5 Makrostrukturen auf der Oberfläche ersichtlich, die Risse zeigen (Abbildung 4-15 e, f). Da vor allem die Laserparameter 4 und 5 für das Klebeverhalten wichtige Parameter darstellen, wurde die Aufmerksamkeit auf diese gelegt.

5.3.1 Oberflächenvorbehandlung ohne Vorbehandlung der Innenbohrung

Die Ergebnisse in Abschnitt 4.4 zeigen einen großen Unterschied zwischen den Wöhlerlinien mit und ohne Vorbehandlung der Innenbohrung. Die Auswertung der Wöhlerkurven ohne Vorbehandlung der Innenbohrung ergab, dass keine Rissinitiierung außerhalb der Bohrung entstanden ist. Sämtliche Proben der Laservorbehandlung (Abbildung 4-18) und der nasschemischen Vorbehandlung (Abbildung 4-22) versagten an der Bohrung der Proben. Die Spannung ist, aufgrund der Kerbwirkung, am geringsten Querschnitt der Bohrung am größten, sodass es in diesem Bereich zu einer Spannungsüberhöhung kommt. Zusätzlich wirkt die eingearbeitete Fase an der Bohrung als scharfer Kerb, der als Rissinitiierungsort wirkt (Abbildung 4-18, Abbildung 4-22). Die Theorie der Ermüdung an gekerbten Bauteilen [152] ist auf die in dieser Arbeit verwendete Probengeometrie übertragbar. Der Einfluss der entstandenen Nanostrukturen und der Zugeigenspannungen (Abbildung 4-16) lässt keinen Einfluss auf den Rissinitiierungsort erkennen.

Alle Wöhlerlinien, sowohl der laservorbehandelten (Abbildung 4-17) als auch der nasschemisch vorbehandelten Ermüdungsproben (Abbildung 4-21), liegen sehr eng beieinander, sodass keine Unterschiede zwischen diesen Verfahren erkennbar sind. Auch der Vergleich zu der Wöhlerlinie, der lediglich eine Entfettung der Proben vorausgegangen war, lässt keine Unterschiede in den Ermüdungseigenschaften erkennen. Lediglich die Vorbehandlung mit dem Laserparameter 5 zeigt im Vergleich zu allen anderen Verfahren einen Abfall in der Dauerfestigkeit von ca. 20 MPa. Dies lässt sich auf der einen Seite durch die erhöhten Zugeigenspannungen auf der Oberfläche erklären (Abbildung 4-16), die zu einem Abfall der Dauerfestigkeit führen können [101]. Auf der anderen Seite hat die, durch die Laservorbehandlung mit Parameter 5, erzeugte Mikrostruktur auf der Oberfläche einen Einfluss auf den Abfall in der Dauerfestigkeit. Neben den sehr hohen Zugei-

genspannungen führen diese Makrostrukturen, die in den Schliffen (Abbildung 4-15 e, f) gut erkennbar sind und teilweise sogar Risse aufweisen, dazu, dass die Proben früherer Versagen. Wie bereits in der Literatur beschrieben, führt eine zunehmende Oberflächenrauheit zu einer schnelleren Rissinitiierung [7].

Weiterhin ist erwähnenswert, dass die in der AIMS 03-18-004 [125] geforderten Mindestanforderungen der Ermüdungseigenschaften für Oberflächenvorbehandlungsverfahren von Ti6Al4V eingehalten werden. Die Auslassung der Vorbehandlung der Innenbohrung stellt einen Anwendungsfall in der Produktion dar (Laservorbehandlung und anschließende Bohrung der Nietlöcher).

5.3.2 Oberflächenvorbehandlung mit Vorbehandlung der Innenbohrung

Die Betrachtung der Oberflächenvorbehandlung mit Vorbehandlung der Innenbohrung könnte auch einen relevanten Anwendungsfall in der Produktion darstellen (Bohrung der Nietlöcher und anschließende Oberflächenvorbehandlung).

Die Oberflächenvorbehandlung der Ermüdungsproben, inklusive der Vorbehandlung der Innenbohrung, zeigt deutliche Unterschiede in den Ermüdungseigenschaften zwischen den verschiedenen Verfahren. Alleine zwischen den drei ausgewählten Laserparametern (1, 4 und 5, Abbildung 4-19) sind deutliche Unterschiede erkennbar. Da bei Laserparameter 1 die Intensität der Laserstrahlung sehr gering ist ($0,02 \text{ GW/cm}^2$), entstehen keine Nanostrukturen auf der Oberfläche und es werden Zugeigenspannungen von ca. $50 \text{ MPa} \pm 15 \text{ MPa}$ aufgebaut (Abbildung 4-16). Dies führt zu einem Abfall der Wöhlerlinien im Zeitfestigkeitsbereich, während der Dauerfestigkeitsbereich nur sehr gering um ca. 10 MPa im Vergleich zu der Wöhlerlinie, der entfetteten Proben abfällt (Abbildung 4-19). In den Schliffen ist bei diesem Parameter (Abbildung 4-15 a, b) eine geringere Schmelzzone als für die Laserparameter 4 (Abbildung 4-15 c, d) und 5 (Abbildung 4-15 e, f) erkennbar, was sich wiederum mit dem Kolbenmodell erklären lässt [110]. Die Laserintensität ist geringer, sodass weniger Material verdampft und aufgeschmolzen wird. Die Laserparameter 4 (L-Richtung ca. $144 \text{ MPa} \pm 15 \text{ MPa}$ und in LT-Richtung ca. $121 \text{ MPa} \pm 15 \text{ MPa}$) und 5 (ca. $170 \text{ MPa} \pm 15 \text{ MPa}$ in L-Richtung und ca. $197 \text{ MPa} \pm 15 \text{ MPa}$ in LT-Richtung) zeigen erhöhte Zugeigenspannungen auf der Oberfläche, da durch die erhöhte Laserintensität mehr Material verdampft bzw. aufgeschmolzen wird und dadurch der Wärmeeintrag deutlich erhöht ist [110]. Mit zunehmenden Laserintensitäten, sind höhere Zugeigenspannungen auf den Oberflächen festzustellen, die, wie in der Literatur beschrieben [7, 101], auch zu einer Verringerung der Ermüdungseigenschaften führen.

Da nun die Proben innerhalb der Bohrungen vorbehandelt wurden, ist der Einfluss der Vorbehandlungsverfahren unmittelbar erkennbar. Vor allem die Ermüdungsproben, die mit den Laserparametern 4 und 5 vorbehandelt wurden, haben ihren Rissinitiierungsort nun im Inneren der Bohrung (Abbildung 4-20). Interessant ist das Versagensbild bei Laserparameter 5 (Abbildung 4-20 c, d), da deutlich mehr Rissinitiierungsorte zu erkennen sind. Diese lassen sich auf die entstandenen Makrostrukturen (Abbildung 4-15 e, f) zurückführen. Jeder dieser entstandenen Hügel (Abbildung 4-15 f) dient als Rissinitiierungsort. Bereits in der Literatur wird beschrieben, dass die zunehmende Oberflächenrauheit zu einer schnelleren Rissinitiierung führt [7]. Neben den Zugeigenspannungen, führt diese erhöhte Rauheit zu dem deutlichen Abfall in der Zeit- und Dauerfestigkeit. Die Wöhlerlinien der Proben von Laserparameter 1 und 4 unterscheiden sich kaum im Zeitfestigkeitsbereich. Im Dauerfestigkeitsbereich liegt der Abfall von Parameter 1 zu 4 bei ca. 30 MPa. Dies lässt sich ebenfalls auf die erhöhten Zugeigenspannungen nach der Vorbehandlung mit Parameter 4 zurückführen.

Durch die Kombination der sehr hohen Zugeigenspannungen und der erhöhten Makrorauheit, ist der sehr hohe Abfall in den Wöhlerlinien nach der Laservorbehandlung mit Parameter 5 zu erklären. Diese beiden Faktoren haben einen erheblichen Einfluss darauf, dass im Vergleich zu den Laserparametern 1 und 4 im Zeitfestigkeitsbereich und im Dauerfestigkeitsbereich ein weiterer Abfall von ca. 100 MPa zu verzeichnen ist (Abbildung 4-19).

Auch bereits untersuchte Ti6Al4V Oberflächenvorbehandlungsverfahren, wie z. B. die Plasmavorbehandlung, führen zu einer Verringerung der Ermüdungseigenschaften, welche die Autoren auf die erhöhte Rauheit der Oberfläche zurückführen. Ob Zugeigenspannungen vorliegen, kann nicht gesagt werden, da diese nicht gemessen wurden [103].

Die nasschemischen Verfahren weisen desgleichen Unterschiede auf (Abbildung 4-23). Im Bereich der Dauerfestigkeit zeigen alle nasschemischen Verfahren (Beizen mit Turco 5578 und Anodisieren mit NaTESi und TiO₂-Nanoröhren) den gleichen Effekt und es kommt nur zu geringen Unterschieden (innerhalb von 10 MPa). Es kann davon ausgegangen werden, dass auf den Oberflächen keine Zugeigenspannungen vorliegen. Die Messungen der Zugeigenspannungen auf mit Turco 5578 gebeizten Oberflächen weisen lediglich Eigenspannungen von ca. -6 MPa ± 15 MPa auf. Da beim Beizen die Temperatur ca. 95 °C beträgt, beim Anodisieren für beide Verfahren jeweils nur ca. 30 °C auftreten und die Bleche sich nicht verformen, kann davon ausgegangen werden, dass bei den nasschemischen Verfahren keine Zugeigenspannungen auf der Oberfläche entstehen. Betrachtet man den Bereich der Zeitfestigkeit, ist ein Abfall im Vergleich zu der Vorbehandlung nur mit der Entfettung oder dem Beizen mit Turco 5578 erkennbar. Das Anodisieren mit NaTESi und TiO₂-Nanoröhren führt im Vergleich zu den Wöhlerlinien aus Abbil-

dung 4-21 (ohne Vorbehandlung der Innenbohrung) zu einem Abfall von ca. 100 MPa und auch die Bruchlage der Proben verlagert sich in das Innere der Ermüdungsproben (Abbildung 4-24). Da nun ausschließlich eine morphologische Veränderung der Proben vorliegt, lässt sich die Verringerung in der Zeitfestigkeit hauptsächlich auf die, wie bereits von Peters beschrieben, veränderte Rauheit der Oberfläche zurückführen [7]. Auch das Beizen mit Turco 5578 führt zu einer morphologischen Veränderung der Oberflächen. Es entstehen Strukturen mit einer Oxiddicke von ca. 18 nm - 40 nm [2, 3]. Allerdings scheint diese geringe Oxidschichtdicke keinen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten zu haben, wie die deutlich dickeren Oxide der Anodisationsverfahren [3]. Untersuchungen der Ermüdungseigenschaften weiterer nasschemischer Oberflächenvorbereitungsverfahren von reinem Titan in der Literatur, weisen ebenfalls darauf hin, dass es zu einem Abfall der Lebensdauer kommt. Auch hier führen die Autoren die Verringerung der Lebensdauer auf die erhöhte Oberflächenrauheit zurück [102].

Zusammenfassend für diesen Abschnitt lässt sich feststellen, dass eine Kombination einer erhöhten Rauheit mit erhöhten Zugeigenspannungen die Lebensdauer deutlich absenkt. Wird nur eine Erhöhung der Rauheit, wie bei den nasschemischen Verfahren, vorgenommen kommt es im Zeitfestigkeitsbereich zu einer negativen Beeinträchtigung. Die Dauerfestigkeit wird nur sehr gering beeinflusst, was im Widerspruch zur Literatur steht [7]. Die in der AIMS 03-18-004 [125] geforderten Mindestanforderungen bezüglich der Ermüdungseigenschaften für Oberflächenvorbereitungsverfahren von Ti6Al4V müssen kritisch betrachtet werden. Da die Vorbehandlung der Innenbohrung ebenfalls einen Anwendungsfall in der Produktion darstellt (Bohrung der Nietlöcher und anschließende Vorbehandlung), muss hier der konkrete Anwendungsfall betrachtet werden. Allerdings bietet die Laservorbereitung einen entscheidenden Vorteil: Es müssen nur diejenigen Bereiche vorbehandelt werden, die auch wirklich verklebt werden. Über die Software des Lasersystems lassen sich Aussparungen gestalten, sodass nur die notwendigen Bereiche laservorbereitet werden. Wie bereits bei der Untersuchung ohne Vorbehandlung der Innenbohrung festgestellt, lassen sich somit dennoch die Mindestanforderungen erfüllen. Auch bei den nasschemischen Verfahren ist eine selektive Vorbehandlung, z. B. durch Stopfen oder Maskierung der Bauteile, möglich, allerdings ist diese deutlich aufwändiger. Sollten Oberflächenvorbereitungen in ermüdungskritischen Bereichen vorgenommen werden, sollte jeder Anwendungsfall einzeln betrachtet und untersucht werden.

Weiterhin ist es von großem Interesse, zu untersuchen, wie sich das Ermüdungsverhalten verklebter Proben verhält. Eventuell kommt es bei verklebten Proben zu einem anderen, vielleicht verbesserten, Ermüdungsverhalten. Wie in Abbildung 4-30 nachgewiesen, kann sich der Klebstoff in die Nanostruktur absetzen und somit die Rissinitiation verzögern. Dies müsste in weiteren Arbeiten untersucht werden.

5.4 Diskussion der Klebefestigkeitsuntersuchungen

5.4.1 Diskussion der Keilprüfungsergebnisse

Die Ergebnisse der Keilprüfung weisen große Unterschiede auf (Abschnitt 4.5.1). Laserparameter 1, der keine Nanostruktur auf der Oberfläche liefert, führt zu den schlechtesten Ergebnissen. Es zeigt sich sowohl bei der mechanischen Auswertung (Abbildung 4-25), als auch bei der Auswertung des Versagensbildes (Abbildung 4-26 und Abbildung 4-27), dass der Klebstoff sehr schlecht an der laservorbehandelten Oberfläche anhaftet. Wie bereits in der Literatur erwähnt, ist eine Oberflächenvorbehandlung für gute Klebeeigenschaften notwendig [23, 24]. Betrachtet man die Morphologie der Oberfläche, zeigt sich keine Aufrauung, sondern viel mehr eine Glättung der Oberfläche (Abbildung 4-1 a, Abbildung 4-3 a, Abbildung 4-5 a). Alle Titanbleche wurden zuvor mit dem Beizbad Turco 5578 vorbehandelt. Die Vorbehandlung mit dem Laserparameter 1 führt zu einem Abtrag der durch die Beizvorbehandlung erzeugten Makrostrukturen (Abbildung 2-10) [3], die in der Literatur nach der Klassifikation der Oberflächenmorphologie (Tabelle 2-2) [3, 25-27] in die Gruppe 3 zugeordnet werden. Da nach der Laservorbehandlung mit Parameter 1 große Teile der mit Turco 5578 erzeugten Makrostrukturen verdampft bzw. abgetragen werden, führt dies zu einer Abstufung in die Gruppe 1 (Tabelle 2-2). Es sind nur noch gering ausgeprägte Mikrostrukturen kleiner $1\ \mu\text{m}$ bis $0,1\ \mu\text{m}$ erkennbar, die nicht mehr homogen über der Oberfläche verteilt sind. Somit lässt sich begründen, dass es zu einem rein adhäsiven Versagen, wie in Abbildung 2-8 [23] dargestellt, an der Fügeteiloberfläche kommt. Das Versagen ist sogar deutlich schlechter als eine reine Vorbehandlung des Ti6Al4V mit dem Beizbad Turco 5578. Dies wird durch die mechanische Auswertung in der Keilprüfung der bekannten nasschemischen Vorbehandlungsverfahren bekräftigt (Abbildung 5-2) [3].

Wie bereits in Abschnitt 5.1 diskutiert, führt die Laservorbehandlung mit Parameter 2 zu einer Ausbildung der Nanostruktur auf der Oberfläche und zu einem sehr guten Reinigungseffekt durch das Abdampfen der Kontaminationen (Abschnitt 5.2). Zieht man das mechanische Adhäsionsmodell [22-24] in Betracht, eignen sich fein strukturierte Oberflächenmorphologien oder auch „Nano-Morphologien“ sehr gut für Klebungen, da es zu einer erheblichen Vergrößerung der wirksamen Oberfläche und der Anzahl der reaktiven Stellen an der Oberfläche kommt. Ausgeprägte feine Kapillarstrukturen können im Kontakt mit flüssigem Klebstoff dazu führen, dass Klebstoffmoleküle hineingelangen und Bindungen zu der Oberfläche ausbilden [22, 23]. Das Keilprüfungsergebnis mit dem Laserparameter 2 fällt daher deutlich besser aus. Es konnte im Bruchbild (Abbildung 4-28 und Tabelle 4-2) nachgewiesen werden, dass ein großer Teil der Bruchfläche nach der Definition (Abbildung 2-8) [23] kohäsiv im Klebstoff versagt. Weiterhin versagt ein Teil (schwarze

Klammer, Abbildung 4-26) makroskopisch adhäsiv bzw. grenzflächennah kohäsiv. Untersuchungen haben gezeigt, dass auf der Fügeiteiloberfläche Anteile von Klebeschichtpolymeren nachgewiesen werden können, sodass das Bruchverhalten zunächst makroskopisch adhäsiv aussieht [63, 64]. Für dieses Phänomen wurde ein theoretisches Konzept aufgestellt, welches eine exakte Trennung zwischen Atom- bzw. Moleküllagen der beteiligten Phasen als unwahrscheinlich bezeichnet [65]. Zwischen der Klebeschicht und Fügeiteiloberfläche bildet sich eine extrem dünne Schicht („weak boundary layer“) aus, in der ein kohäsives Versagen auftreten kann. Diese Schicht kann aus den in der Literatur [65] genannten Gründen versagen (siehe Abschnitt 2.2.3).

Bezieht man die in der Literatur aufgeführten Gründe für ein grenzflächennahes Versagen auf die Ergebnisse der Vorbehandlung mit Laserparameter 2, könnten die Inhomogenität und der Aufbau der Oxidschicht den Grund für das grenzflächennahe kohäsive Versagen darstellen. Bereits in den REM- und TEM-Aufnahmen (Abbildung 4-5 b und Abbildung 4-6 b) sind diese Inhomogenitäten sichtbar, sodass es auch bei der Messung der Oxidschichtdicke zu einer größeren Standardabweichung kommt ($114 \text{ nm} \pm 33 \text{ nm}$). Weiterhin ist bekannt, dass den stärksten Schädigungsmechanismus die Diffusion von Wasser in die Klebefuge darstellt. Feuchtigkeitseinflüsse führen zu einer Abnahme der Klebefestigkeit mit zunehmender Auslagerungszeit [11, 45, 46]. Da die Proben mit der Laservorbehandlung mit Parameter 2 desgleichen einem feucht-warmen Klima ausgesetzt waren (50 °C und 95 % relative Feuchtigkeit), ist es möglich, dass Wasser, aufgrund der Inhomogenitäten der Oxidschicht, leichter in die Klebefuge eindringen kann und somit die Anbindung zwischen Klebstoff und Fügeiteiloberfläche grenzflächennah zerstört. Durch die zusätzliche mechanische Klebeschichtverformung in der Keilprüfung, kommt es zu einer beschleunigten Diffusion des Wassers an die Grenzflächen [47]. Das Wasser kann über Diffusion [11] und Kapillarkräfte an die Grenzflächen gelangen und somit zu dem makroskopisch adhäsiven bzw. grenzflächennahen kohäsiven Versagen (schwarze Klammer, Abbildung 4-26) führen.

Die Oberflächenvorbehandlung mit den Laserparametern 3 bis 5 weist ein rein kohäsives Versagen [23] der Proben auf (Abbildung 4-26). Auch die mechanische Auswertung der Keilprüfung zeigt ein besseres Ergebnis als die Vorbehandlung mit Laserparameter 2 (Abbildung 4-25). Die Oxidschichten zeigen eine homogene Strukturierung, die sich in der geringen Standardabweichung der Oxidschichtdicke (Laserparameter 3: $152 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$, Laserparameter 4: $161 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$) und einer gleichmäßig ausgeprägten Nanostruktur (Abbildung 4-3) widerspiegelt. Der Klebstoff verteilt sich homogener auf der Oberfläche und somit sind weniger Fehlstellen an der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Oberfläche vorhanden. Die Vorbehandlung mit diesen Parametern führt des Weiteren, im Vergleich zu Laserparameter 2, zu einer höheren Oxidschichtdicke, sodass auch mehr reaktive Stel-

len bzw. eine größere Oberfläche für die Anbindung zum Klebstoff zur Verfügung stehen, der nachweislich in die Nanostruktur einpenetriert (EFTEM-Aufnahmen in Abbildung 4-30). Weiterhin lassen sich die erzeugten Oxidschichten, die ein rein kohäsives Versagen hervorrufen, in zwei Bereiche aufteilen. Der untere Bereich (Abbildung 4-5 c und d, nummeriert mit 2) weist eine kompaktere Oxidstruktur auf, als der obere Bereich. Dies könnte auf den Entstehungsmechanismus der laserinduzierten Nanostrukturen zurückführen. Der untere Bereich ist fester und homogener mit dem Grundsubstrat des Ti6Al4V verbunden (näheres dazu in Abschnitt 5.5). Laserparameter 5 ergibt zwar auch eine hohe Standardabweichung bei der Oxidschichtdickenmessung ($1100 \text{ nm} \pm 100 \text{ nm}$). Allerdings ist die Oberfläche deutlich größer, sodass viel mehr reaktive Stellen zur Anbindung des Klebstoffs an die Oberfläche zur Verfügung stehen, als dass die inhomogenere Oxidschichtdicke einen negativen Einfluss auf das Klebeverhalten hat. Die chemische Aktivierung bzw. Reinigung der Oberflächen (Abschnitt 4.2) nach der Laservorbehandlung führt zusätzlich zu einem besseren Klebeverhalten.

In der Literatur wird kontrovers diskutiert welches Adhäsionsmodell den größten Einfluss auf die Klebefestigkeit besitzt. Dabei entstanden in der Vergangenheit Diskussionen, ob das mechanische Adhäsionsmodell oder das chemische Adhäsionsmodell (Chemisorption) (Abbildung 2-4) dominierend ist [22-24, 55, 56]. Anhand der durchgeführten Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit, kann angenommen werden, dass beide Adhäsionsmodelle etwa gleiche Anteile an den positiven Klebeergebnissen haben. Durch die Ausbildung einer homogenen, fest an die Oberfläche anhaftenden Nanostruktur, ist es möglich, dass Klebstoff in diese Strukturen eindringt, sich mechanisch verankert (EFTEM-Aufnahmen in Abbildung 4-30) und chemische Bindungen zur Oberfläche ausbildet. Das Titandioxid enthält unter normalen Bedingungen Hydroxylgruppen (OH-Gruppen) auf der Oberfläche [3, 20, 21] und der in dieser Arbeit verwendete Klebstoff FM 73 bildet desgleichen bei der Vernetzung bzw. Härtingsreaktion des Epoxidharzes Hydroxylgruppen aus [3, 22, 44], die bei der Klebeverbindung zu der TiO_2 -Oberfläche chemische Bindungen herstellen. Die chemische Untersuchung der laserinduzierten Nanostrukturen (Abschnitt 4.2) ergibt für die Laserparameter 2 und den Laserparametern 3 bis 5 keine Unterschiede in der XPS-Analyse, der Stöchiometrie und der Kristallinität. Dies ist ein Hinweis darauf, dass eine homogene, ausreichend große Oberfläche (mechanisches Adhäsionsmodell) vorliegen muss, um sehr gute Klebeeigenschaften zu erzielen.

Es ist also wichtig, neben einer gereinigten aktiven Oberfläche, eine ausreichend große Oberfläche zu erzeugen. Dadurch wird, neben der mechanischen Verankerung des Klebstoffs in der Nanostruktur, eine ausreichende Ausbildung chemischer Bindungen gewährleistet (Abbildung 4-30), um ein kohäsives Versagen im Klebstoff zu erhalten.

Vergleich der Laservorbehandlung zu den nasschemischen Verfahren

In Abbildung 5-2 sind die Keilprüfungsergebnisse der Laservorbehandlung mit denen der nasschemischen Vorbehandlung gemeinsam dargestellt.

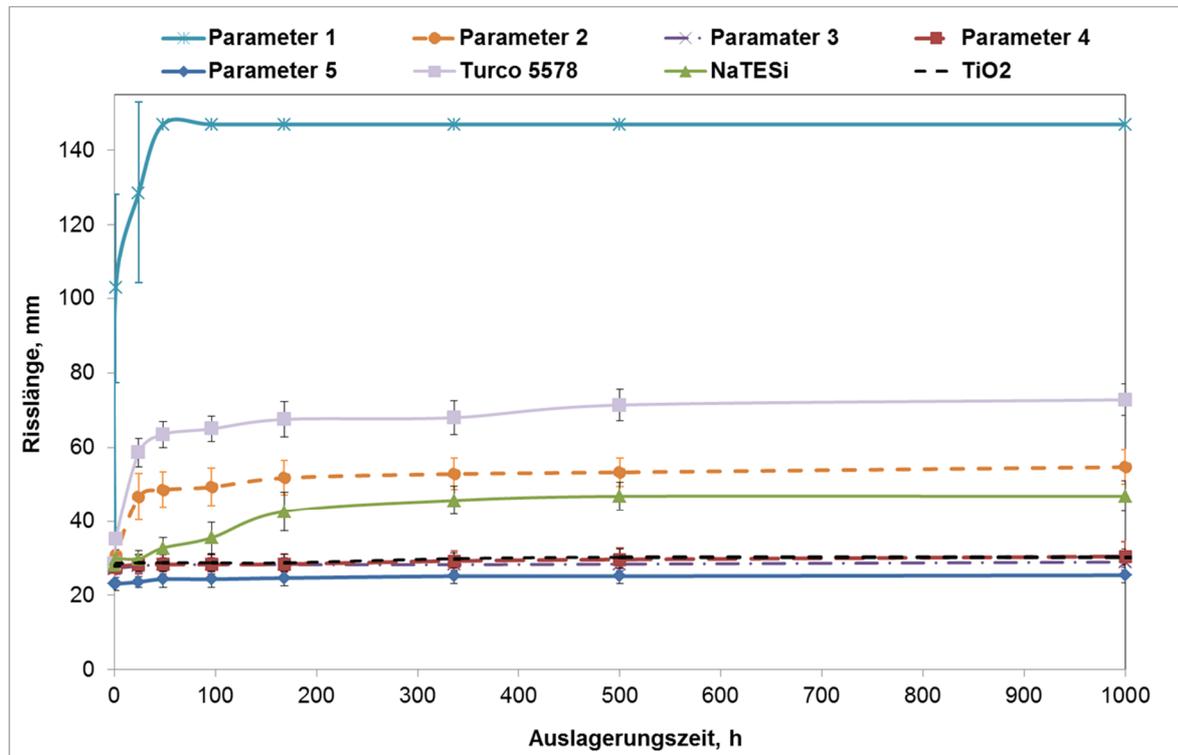


Abbildung 5-2: Auswertung der Keilprüfung für die Laserparameter 1 bis 5 [139, 140, 143, 144] und die nasschemischen Verfahren (Beizen mit Turco 5578, NaTESi- und TiO₂ Anodisieren) [2, 3]

Die Vorbehandlung mit Laserparameter 1 liefert auch im Vergleich zu den nasschemischen Verfahren das schlechteste Ergebnis, da keine Struktur auf der Oberfläche vorhanden ist und sogar die Makrostruktur des Turco 5578 teilweise abgetragen wird. Die Vorbehandlung mit Turco 5578 führt nach 1000 h Auslagerung zu einer Risslänge von ca. 73 mm ± 4 mm [2, 3, 140]. An diesem Ergebnis ist erkennbar, dass eine Strukturierung mit geringer Oxidschichtdicke (18 nm - 40 nm), wie sie durch die Vorbehandlung mit Turco 5578 erzeugt wird (Abbildung 2-10) [2, 3, 140], bereits zu einer Verbesserung der Klebefestigkeit führt. Das Anodisieren der Ti6Al4V-Oberfläche mit NaTESi lässt sich bezüglich der Keilprüfungsergebnisse [2, 3] mit denen der Laserparameter 2 zusammen einordnen. Es ist im Vergleich zu der Vorbehandlung mit Turco 5578 und dem Laserparameter 1 eine Verbesserung erkennbar, die sich auf die Nanostrukturierung zurückführen lässt (Abbildung 2-12). Allerdings fallen die Ergebnisse der NaTESi-Vorbehandlung nicht so gut aus wie die Vorbehandlung mit dem Anodisieren mit TiO₂ und den Laserparametern 3 bis 5. Dies lässt sich ebenfalls, wie bei Laserparameter 2 diskutiert, auf die Inhomogenitäten der Oberflächenstrukturierung zurückführen (Abbildung 5-1). Da manche Bereiche der Oberfläche nicht offenporig sind, bindet der Klebstoff nicht gleichmäßig an die Oberfläche an, sodass, neben den mechanischen Keilprüfungsergebnissen, auch das

Versagensbild teilweise makroskopisch adhäsiv ist [3, 140, 141]. Trotz der im Vergleich zu Laserparameter 4 und 5 relativ hohen Oxidschichtdicke der mit NaTESi anodisierten Oberfläche (550 nm - 650 nm), führt die inhomogen ausgeprägte Nanostruktur dazu, dass das Klebeverhalten schlechter ausfällt als beispielsweise bei der Laservorbehandlung mit den Parametern 4 und 5. In dem feucht-warmen Klima kann Wasser leichter eindiffundieren und zu einem grenzflächennahen kohäsiven Versagen führen [47]. Des Weiteren können unter Umständen auch die Badrückstände auf der Probenoberfläche dazu führen, dass eine schlechtere Anbindung des Klebstoffs gegeben ist (Abschnitt 5.2).

Die besten Ergebnisse ergeben sich für die Vorbehandlung mit den Laserparametern 3 bis 5 und das Anodisieren mit TiO_2 [3]. Dieses Anodisationsverfahren führt, wie in Abschnitt 5.1 diskutiert, zu einer deutlich homogener ausgeprägten Nanostruktur im Vergleich zum NaTESi-Anodisieren (Abbildung 5-1). Somit verteilt sich der Klebstoff gleichmäßig über der Oberfläche und bindet über das nachweisliche Einpenetrieren in die Nanoröhren deutlich mehr chemische Bindungen aus, die zu einem kohäsiven Versagen im Klebstoff führen [3].

Kristallinität der Oxidschichten nach der Keilprüfung

Eine Auslagerung der nicht verklebten Nanostrukturen führt, wie in Abschnitt 4.3 nachgewiesen und in Abschnitt 5.2.3 diskutiert, zu einer Kristallisation der Nanostruktur.

Nach 1000 h Auslagerung der Keilproben wurde festgestellt, dass die Nanostruktur beugungsamorph geblieben ist und nicht kristallisiert. Da der Klebstoff die Nanostruktur komplett abdeckt, ist es kaum möglich, dass Feuchte die Strukturen chemisch beeinflusst und es zu einer Kristallisation kommt. Bereits bei Laserparameter 2 ist in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4-28 zu erkennen, dass die gesamte Nanostruktur durch den Klebstoff abgedeckt ist. Mertens untersuchte desgleichen die Degeneration der amorphen TiO_2 -Nanoröhren an verklebten Proben. Der Autor stellt ebenfalls fest, dass es zu keiner Kristallisation der Nanoröhren unter dem Klebstoff kommt [3]. Er begründet dies mit der Ausbildung chemischer Bindungen zwischen dem Klebstoff und den Nanoröhren. Die Kristallisation, die durch die Interaktion der amorphen Schichten mit den Wassermolekülen entsteht, wird blockiert. Die ohne Klebstoff beobachtete Instabilität der amorphen Oxidschichten ist somit für die Adhäsionseigenschaften sekundär, da es unter dem Klebstoff nicht zu einer Kristallisation kommen kann [3].

5.4.2 Diskussion der Rollenschälprüfungsergebnisse

Die Ergebnisse der Rollenschälprüfung bestätigen die Keilprüfungsergebnisse. Die Oberflächenvorbehandlung mit Laserparameter 1 führt zu einem kompletten adhäsiven Versagen, wie es bereits bei den Keilprüfungsergebnissen festgestellt wurde. Die bereits in Abschnitt 5.4.1 diskutierten Gründe werden hier nicht noch einmal aufgeführt.

Die Vorbehandlung mit Laserparameter 2 zeigt erneut ein zweigeteiltes Versagensbild. Vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser ergibt sich ein kohäsives Versagen. Nach dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser entsteht ein makroskopisch kohäsives bzw. grenzflächennahes Versagen (Abbildung 4-33, Abbildung 4-35), wie es bei der Keilprüfung festgestellt wurde (Abbildung 4-26, Abbildung 4-28). Dies bestätigt die in Abschnitt 5.4.1 dargelegte Annahme, dass Wasser an die Grenzfläche (Klebstoff/Nanostruktur) gelangt und zu einer Schädigung in diesem Bereich führt [43, 63, 64]. Auch hier liegt die Begründung in einer nicht homogen, ausgeprägten und unzureichend dicken Oxidschicht. Nach der Auslagerung der Proben im feucht-warmen Klima, lassen sich im Versagensbild auch im oberen Randbereich (schwarze Pfeile, Abbildung 4-35) makroskopisch adhäsiv versagte Bereiche identifizieren, die auf die Diffusion des Wassers an die Grenzfläche zurückzuführen sind.

Den Kontrast zu Laserparameter 2 stellen erneut die Laserparameter 3 bis 5 dar. In der chemischen Analyse der Parameter 2 bis 5 liegen keine Unterschiede vor (Abschnitt 4.2). Jedoch weist die Vorbehandlung mit Laserparameter 3 bis 5 eine dickere Oxidschicht und eine homogener ausgeprägte Strukturierung auf. Wie bereits bei der Diskussion der Keilprüfungsergebnisse erwähnt, führt dies zu der besseren Klebefestigkeit, die sich auch in den mechanischen Ergebnissen, vor und nach der Alterung der Rollenschälproben, widerspiegelt (Abbildung 4-32, Abbildung 4-34). Zwischen den Ergebnissen mit den Laserparametern 3 bis 5 lassen sich leichte Unterschiede in dem gemessenen Schälwiderstand feststellen. Mit zunehmender Laserintensität verbessert sich der Schälwiderstand, der wiederum auf die dickere Oxidstruktur zurückgeführt werden kann. Der Klebstoff verankert sich mechanisch besser und kann mehr chemische Bindungen zu der Oberfläche ausbilden [3, 22, 44, 55, 56].

Vergleich der Laservorbehandlung zu den nasschemischen Verfahren

Da bei den nasschemischen Verfahren keine Unterscheidung vor und nach dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser vorgenommen wurde [3], können nur die mechanischen Werte vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser verglichen werden. In Abbildung 5-3 sind, sowohl für die Laservorbehandlung als auch für die nasschemische Vorbehandlung, die mechanischen Werte vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser im Ausgangszustand (0 h) und nach Alterung (1000 h) bei 50 °C und 95 % relativer Feuchtigkeit aufgeführt.

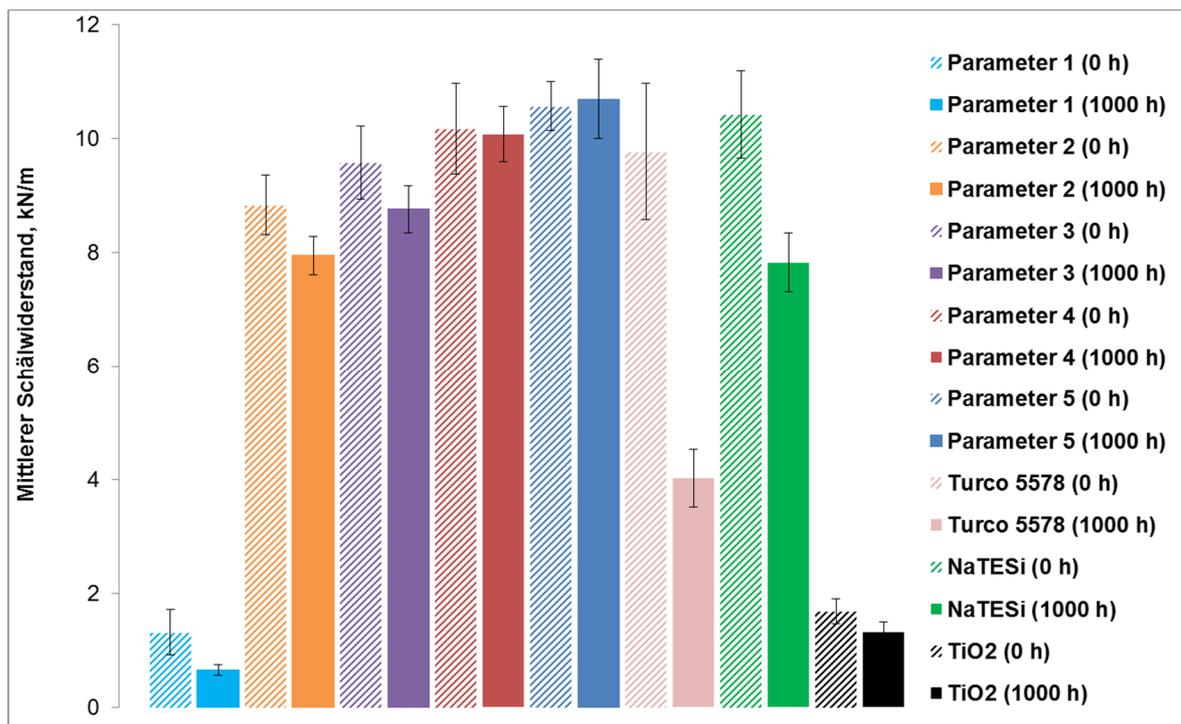


Abbildung 5-3: Mechanische Auswertung der Rollenschälprüfung nach und vor Alterung für die Laserparameter 1 bis 5 und die nasschemischen Verfahren (Beizen mit Turco 5578, NaTESi- und TiO₂ Anodisieren) [3] vor dem Einspritzen von netzmittelhaltigem Wasser

Die Vorbehandlung mit Turco 5578 ($9,8 \text{ kN/m} \pm 1,2 \text{ kN/m}$) und das Anodisieren mit NaTESi ($10,4 \text{ kN/m} \pm 0,8 \text{ kN/m}$) führen im Ausgangszustand zu sehr guten Schälwiderständen [3], die mit denen der Behandlung mit den besten Laserparameter vergleichbar sind. Das Anodisieren mit TiO₂-Nanoröhren ergibt einen Wert von $1,68 \text{ kN/m} \pm 0,2 \text{ kN/m}$ auf, der auf die schlechte Haftung der Nanoröhren auf der Probenoberfläche bei einer Schälbelastung zurückgeführt wird [3]. Nach einer Auslagerung der nasschemischen Proben, kommt es bei der Vorbehandlung mit Turco 5578 ($4,0 \text{ kN/m} \pm 0,5 \text{ kN/m}$) und dem NaTESi-Anodisieren ($7,8 \text{ kN/m} \pm 0,5 \text{ kN/m}$) zu einer Verringerung des Schälwiderstandes um jeweils ca. 60 % bzw. 25 %, die zum einen auf die reversible Alterung (Plastifizierung) des Klebstoffs durch Aufnahme von Wasser [58] und zum anderen auf die nicht ausreichend ausgeprägte Morphologie zurückgeführt werden können. Der Vergleich der nicht ausgelagerten (0 h) und der ausgelagerten (1000 h), mit Turco 5578 und NaTESi vorbe-

handelten Proben (Abbildung 5-3), weist nach, dass das Wasser zu einer schlechteren Klebefestigkeit führt. Wasser kann eindiffundieren und zu einer adhäsiven und grenzflächennahen Zerstörung der Anbindung zwischen Klebstoff und Probenoberfläche führen [11, 45-47]. Auch bei der Vorbehandlung mit den Laserparametern 1 bis 3 ist eine Abnahme von ca. 10 % der Klebefestigkeit zu verzeichnen. Die Proben, die mit den Laserparametern 4 und 5 vorbehandelt wurden, zeigen vor und nach Alterung der Proben keinen Verlust in der Klebefestigkeit. Die homogen ausgeprägten Nanostrukturen weisen keine Unstetigkeit auf, sodass sich der Klebstoff gleichmäßig und ausreichend mit der Probenoberfläche verbindet. Eine Diffusion von Wasser an die Grenzschicht zwischen Oberfläche und Klebstoff wird dadurch erschwert.

Zusammenfassend lässt sich für den zentralen Untersuchungsaspekt in dieser Arbeit festhalten, dass die Laservorbehandlung eine sehr gute Alternative zu den nasschemischen Verfahren für die Oberflächenvorbehandlung von Ti6Al4V für strukturelle Klebungen darstellt. Sowohl in der Keilprüfung als auch in der Rollenschälprüfung können Ergebnisse erzielt werden, die zu einem kohäsiven Versagen führen und sogar besser ausfallen als bei den nasschemischen Verfahren. Für die Auslegung von Bauteilen ist ein kohäsives Versagen von Klebungen zu garantieren [23]. Weiterhin bedeutet ein kohäsives Versagen in der Keilprüfung nicht sofort ein kohäsives Versagen in der Rollenschälprüfung, wie beispielsweise bei der Vorbehandlung mit dem TiO₂-Nanoröhren-Anodisieren zu erkennen ist [3]. Eine gute Haftung der erzeugten Nanostrukturen, eine ausreichende homogen ausgeprägte Oxidschichtdicke und eine chemisch saubere Oberfläche sind die wichtigsten Aspekte, um sehr gute Klebefestigkeiten zu erhalten. Die Laserparameter 4 und 5 eignen sich aus dieser Sicht für die Oberflächenvorbehandlung von Ti6Al4V.

5.5 Mechanisches Modell zum Verständnis der Nanostrukturentstehung

Bisher wurden in den Ergebnissen und der Diskussion verschiedenste Einflüsse auf die Oberflächenmorphologie, Ermüdungs- und Adhäsionseigenschaften durch die Ausbildung der laserinduzierten Nanostrukturen getrennt betrachtet. Die erlangten Erkenntnisse und die Untersuchungen aus Abschnitt 4.6 lassen ein folgendes mechanisches Modell entwickeln, das zum Verständnis der Entstehung der Nanostrukturen dient:

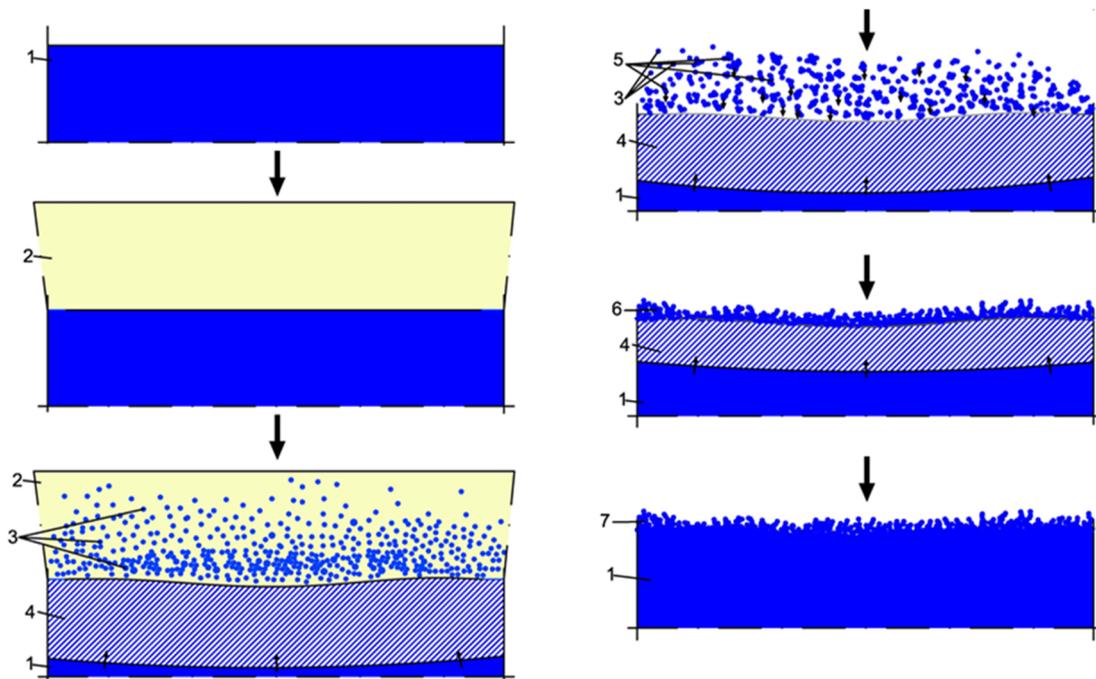


Abbildung 5-4: Mechanisches Modell zur Beschreibung der laserinduzierten Nanostrukturentstehung [131]

Abbildung 5-4 zeigt zunächst die unbehandelte Ti6Al4V-Probenoberfläche (blau) in der Seitenansicht (nummeriert mit **1**, Abbildung 5-4). Ein Laserpuls trifft auf die Probenoberfläche auf (gelb, nummeriert mit **2**, Abbildung 5-4) und führt dazu, dass ein Teil der Oberfläche aufgeschmolzen wird (schraffiert, nummeriert mit **4**, Abbildung 5-4). Die laserinduzierte Schmelzzone konnte in den TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden (Abbildung 4-36). Es ist zu einer Ausbildung einer feinkörnigen Struktur gekommen, die bereits in der Literatur nach laserbasierten Materialbearbeitungsprozessen von Titan festgestellt wurde. Durch das schnelle Aufschmelzen und Abkühlen der Oberfläche, bildet sich eine feinkörnige Struktur aus [119-122]. Zusätzlich wird ein Teil der Oberfläche explosionsartig, in Form eines Metalldampfs, über die Probenoberfläche befördert, innerhalb dieses Proben dampfs befinden sich Nanopartikel, die aus Titan bzw. Titandioxid bestehen (Nummeriert mit **3**, Abbildung 5-4). Den Nachweis, dass Nanopartikel und deren Agglomerate aus der

Oberfläche befördert werden, liefern die Ergebnisse in Abbildung 4-37. Auch auf Bereichen, die nicht direkt von der Laservorbehandlung betroffen sind, konnten Rückstände der Nanostruktur festgestellt werden. Bereits bekannte Modelle, die die Interaktion zwischen Laserstrahlung und Metallen beschreiben, weisen nach, dass es zu einer Ausbildung eines Plasmas und zur Bildung von Metaldampf kommt [110, 115-118]. Die High-Speed-Kamera-Aufnahmen bestätigen die Annahme (Abbildung 4-44). Ein aufsteigender Dampf ist zu sehen, der sich anschließend über der Probenoberfläche in einem Radius von ca. 3 mm absetzt, obwohl die Laserstrahlung nur ca. 0,1 mm der Oberfläche mit einem Laserpuls abtastet. Da in den Versuchen aus Abbildung 4-37 innerhalb dieses Radius Nanopartikel bzw. Nanostrukturen identifiziert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass innerhalb des Metaldampfes (Abbildung 4-44 c) sich diese Nanopartikel befinden und es zur Bildung von Agglomeraten kommt. Die Nanopartikel, die einen Durchmesser von ca. 10 nm - 30 nm haben, besitzen eine sehr hohe Temperatur und verbinden sich zufällig untereinander (nummeriert mit **5**, Abbildung 5-4). Dies konnte mit den Experimenten unter Wasser nachgewiesen werden (Abbildung 4-40, Abbildung 4-41, Abbildung 4-42). Die Erzeugung von Nanopartikeln verschiedener metallischer Substrate mit denselben Durchmessern in wässrigen Medien für Anwendungen in der Medizintechnik, ist in der Literatur bekannt [153-156]. Auch nach mehrfacher Laservorbehandlung unter Wasser, konnten auf den Ti6Al4V-Probenoberflächen keine Nanostrukturen im REM festgestellt werden. Das Wasser verhindert, dass die Nanostrukturen auf die Probenoberfläche zurückfallen und sich mit dieser verbinden. Allerdings konnten in dem nach dem Laserprozess blau verfärbten Wasser, feine Agglomerate (nummeriert mit **5**, Abbildung 5-4) im REM nachgewiesen werden (Abbildung 4-42). Die Dicke der Agglomerate entspricht ca. 200 nm - 300 nm. Betrachtet man die REM-Aufnahmen nach der Laservorbehandlung an Luft mit Parameter 4 (Abbildung 4-5 d), ist eine Oxidschichtdicke von ca. 161 nm zu sehen. Somit lässt sich in Hinblick auf das mechanische Modell (Abbildung 5-4) zurückführen, dass sehr viele Agglomerate (nummeriert mit **5**, Abbildung 5-4) auf die sich noch befindliche schmelzflüssige Titanoberfläche (schraffiert, nummeriert mit **4**, Abbildung 5-4) fallen (nummeriert mit **6**, Abbildung 5-4) und sich, während die Probenoberfläche erstarrt, fest an der Oberfläche verschweißen (nummeriert mit **7**, Abbildung 5-4). Dies könnte auf die in den vorherigen Diskussionsabschnitten erwähnte Zweiteilung der Nanostruktur bei Laserparameter 3 und 4 (Abbildung 4-5 c, d) schließen. Der untere Bereich der Nanostruktur wirkt deutlich kompakter und stellt einen fest verschweißten Übergang des Grundsubstrats zur offenporigen Nanostruktur dar. Diese mit der Oberfläche homogen fest verankerte Nanostruktur begründet somit unter anderem das sehr gute Adhäsionsverhalten nach der Laservorbehandlung mit den Parametern 3 bis 5. Ein weiterer Hinweis, dass agglomerierte Nanopartikel auf die Probenoberfläche zurückfallen, ist in

den Ergebnissen in Abbildung 4-38 und Abbildung 4-39 zu sehen. Das entstehende weiße Pulver besteht desgleichen aus agglomerierten Nanopartikeln (Abbildung 4-39), die sich allerdings pulverförmig lose auf der Probenoberfläche befinden und nicht fest verschweißt sind. Da der nach der Laserbestrahlung entstehende Metaldampf einen sehr großen Radius hat, fallen große Bereiche der Agglomerate abgekühlt auf die Probenoberfläche zurück, sodass dieses weiße lose Pulver entsteht.

Mit dem in Abbildung 5-4 dargestellten Modell, kann ein Verständnis zur Entstehung der Nanostrukturen nach einer Laservorbehandlung aufgebaut werden. Bisherige Modelle [110, 115-118] beschreiben die allgemeine Interaktion zwischen Metalloberfläche und Laserstrahlung. Das hier in dieser Arbeit entwickelte Modell bezieht sich konkret auf eine laserinduzierte Nanostrukturierung.

Dieses mechanische Modellverständnis ist wichtig, um den Prozess zu verstehen und eventuelle, zukünftige computergestützte Simulationen zur laserbasierten Oberflächenvorbehandlung metallischer Substrate auszuarbeiten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss einer Laservorbereitung auf die Oberflächenmorphologie, Ermüdungs- und Adhäsionseigenschaften der Titanlegierung Ti6Al4V untersucht. Eine Nanostrukturierung der Probenoberflächen nach einer Laservorbereitung konnte nachgewiesen werden.

Die Adhäsionseigenschaften werden positiv beeinflusst und führen zu einem kohäsiven Versagen im Klebstoff. Allerdings ist eine laserinduzierte Nanostrukturierung nicht immer gleichbedeutend mit zufriedenstellenden Klebeeigenschaften. Eine umfangreiche Parameterstudie war notwendig, um geeignete Laserparameter zu identifizieren. Mit verschiedenen Laserparametern war es möglich unterschiedliche Morphologien der Nanostrukturen und Oxidschichtdicken (zwischen 114 nm - 1100 nm) zu generieren. Die Ergebnisse in der Keil- und Rollenschälprüfung zeigen, dass die laserinduzierten Nanostrukturen zu einer erheblichen Vergrößerung der Probenoberfläche führen. Der Klebstoff dringt in die Nanostrukturen ein, verankert sich mechanisch in diesen und bildet, durch die größere Probenoberfläche, mehr chemische Bindungen zwischen der Oberfläche und dem Klebstoff aus. Der Reinigungseffekt, durch das Abtragen von Kontaminationen, und die Ausbildung von Titandioxid begünstigen die Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Klebstoff und Oberfläche. Im Vergleich zu den Referenzverfahren (Beizen mit Turco 5578, NaTESi-Anodisieren und TiO₂-Nanoröhren-Anodisieren) weist die Laservorbereitung in den Klebeversuchen mit den Laserparametern 3 bis 5 eine verbesserte Langzeitstabilität auf. Zurückzuführen ist dieses Erkenntnis auf die homogener ausgeprägte Nanostruktur und die gereinigte aktive Oberfläche durch die Laservorbereitung, die mehr chemische Bindungen zwischen Klebstoff und Probenoberfläche begünstigen.

Die Ausbildung eines amorphen Titandioxids hat keinen negativen Einfluss auf das Klebeverhalten, da Feuchtigkeit bei einer verklebten Struktur die Nanostruktur nicht beeinflusst, wie bei einer nicht verklebten, offen ausgelagerten Nanostruktur.

Weiterhin wurde der Einfluss einer Oberflächenvorbereitung auf die Ermüdungseigenschaften untersucht. Die Variation der Vorbereitung der Prüfkörper (mit und ohne Vorbereitung der Innenbohrung) zeigte erhebliche Unterschiede auf. Sobald die Innenbohrung der Prüfkörper laservorbereitet wurde, war ein deutlicher Abfall in der Zeit- und Dauerfestigkeit (z. B. mit Laserparameter 5) zu verzeichnen. Begründet wird dies durch die erhöhten Zugeigenspannungen und Nano-Morphologien auf der Probenoberfläche. Besonders an spannungskritischen Bauteilbereichen sollte somit immer geprüft werden, ob die Oberflächenvorbereitung nicht zu einer Verschlechterung der Ermüdungseigenschaften führt. Hier kommt allerdings der Laservorbereitung ein entscheidender Vorteil zu Gute: die präzise lokale Vorbereitung. Es ist einfach möglich nur diejenigen Oberflächenbereiche vorzubehandeln, die auch verklebt werden. Eine aufwändige Maskierung

der Bauteiloberflächen, wie sie bei nasschemischen Verfahren zur lokalen Vorbehandlung bestimmter Bereiche notwendig ist, ist bei der Laservorbehandlung nicht nötig. Sobald die Innenbohrung der Prüfkörper nicht vorbehandelt wird, zeigt die Laservorbehandlung von Ti6Al4V keine negativen Einflüsse, sodass die geforderten Mindestanforderungen in der Luftfahrt eingehalten werden und aus dieser Sicht eine Anwendung der Laservorbehandlung möglich ist. Die Untersuchung der Ermüdungseigenschaften nach der Vorbehandlung mit den nasschemischen Verfahren stellte in dieser Arbeit heraus, dass die Nano-Morphologien der Oberflächen vor allem im Zeitfestigkeitsbereich einen negativen Einfluss ausüben.

Abgerundet wird diese Arbeit durch die Entwicklung eines mechanischen Modells, welches die Entstehung der Nanostrukturen beschreibt. Da nachweislich auch weitere metallische Oberflächen (Aluminium, Kupfer, Stahl, Magnesium, usw.) in gleicher Weise und mit den gleichen Morphologien durch eine Laservorbehandlung nanostrukturiert werden können [143], ist es wichtig, ein Prozessverständnis für die Anwendung in der Fertigung und für die Entwicklung computergestützter Simulationen aufzubauen.

Durch die in dieser Arbeit dargelegten Untersuchungen, haben sich weitere Fragestellungen ergeben. Von großem Interesse ist es, zu untersuchen, welchen Einfluss Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf die Ermüdungseigenschaften im verklebten Zustand haben. Es könnte beispielsweise die gleiche Probengeometrie mit den beiden Anwendungsfällen (mit und ohne Vorbehandlung der Innenbohrung) erneut untersucht werden, jedoch mit dem Unterschied, dass Klebstoff auf die Probenoberflächen aufgetragen wird. So könnte der Einfluss der Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf die Ermüdung in einer anwendungsnahen Umgebung untersucht werden.

Ein weiterer Aspekt ergibt sich durch die jüngste Entwicklung prozessfähiger Ultra-Kurz-Puls-Lasersysteme. Diese Lasersysteme erlauben es, Pulslängen von einigen wenigen Piko- bis Femtosekunden zu erzeugen. Die in dieser Arbeit verwendeten Lasersysteme erzeugen Pulslängen von einigen Nanosekunden. Durch die noch kürzeren Pulslängen der Ultra-Kurz-Puls-Laser ist es eventuell möglich, den Einfluss der Oberflächenvorbehandlung auf das Grundsubstrat bzw. die Schmelzzone zu verringern, sodass geringere Zugeigenspannungen entstehen und die Ermüdungseigenschaften nur gering beeinflusst werden. Da auch Laserbehandlungsverfahren bekannt sind, die bewusst Ermüdungseigenschaften verbessern (Laser-Shock-Peening), sollte untersucht werden, ob mit einem Lasersystem die Kombination des Laser-Shock-Peening und der laserinduzierten Nanostrukturierung für die Oberflächenvorbehandlung möglich ist. So könnten die Ermüdungseigenschaften eventuell sogar verbessert werden oder zumindest im Vergleich zum Ausgangszustand nicht verschlechtert werden.

Abschließend lässt sich feststellen, dass eine Laservorbehandlung einer Ti6Al4V-Oberfläche für das strukturelle Kleben geeignet ist. In Bezug auf neue Verordnungen (z. B. REACH) und das immer größer werdende Bewusstsein, sich in vielen Produktionsbereichen von gesundheitsschädlichen Chemikalien zu trennen, stellen die trockenen Oberflächenvorbehandlungsverfahren sehr gute Alternativen dar. Die Lasersysteme arbeiten fast verschleißfrei und haben einen geringen Wartungsaufwand. Weiter ist die Flexibilität der Systeme sehr interessant. Neben einer gezielt lokalen Vorbehandlung, ist es möglich, mit einem Lasersystem fast alle metallischen Substrate zu strukturieren und für Klebeanwendungen vorzubereiten [143]. Da bei den nasschemischen Verfahren die Badansätze bereits bei der Vorbehandlung verschiedener Titanlegierungen (z. B. Ti6Al4V und Ti15V3Al3Cr3Sn) geändert werden müssen, bietet die Laservorbehandlung, neben den umwelttechnischen Aspekten, bei dem Kosten- und Zeitaufwand erhebliche Einsparungspotentiale.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Airbus Operations GmbH: Airbus interner Bericht, 2013.
- [2] T. Mertens, F.J. Gammel, M. Kolb, O. Rohr, L. Kotte, S. Tschöcke, S. Kaskel, U. Krupp, Investigation of surface pre-treatments for the structural bonding of titanium, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 34 (2012) 46-54.
- [3] T. Mertens, Untersuchung von selbstorganisierten anodischen Titanoxidschichten als Vorbehandlung für das strukturelle Kleben von Titanlegierungen, Dissertation, Shaker Verlag, Aachen, 2013.
- [4] H.R. Jahani, B. Moffat, R.E. Mueller, D. Fumo, W. Duley, T. North, B. Gu, Excimer laser surface modification of coated steel for enhancement of adhesive bonding, *Applied Surface Science*, 129 (1998) 767-772.
- [5] E.G. Baburaj, D. Starikov, J. Evans, G.A. Shafeev, A. Bensaoula, Enhancement of adhesive joint strength by laser surface modification, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 27 (2007) 268-276.
- [6] P. Molitor, T. Young, Investigations into the use of excimer laser irradiation as a titanium alloy surface treatment in a metal to composite adhesive bond, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 24 (2004) 127-134.
- [7] M. Peters, C. Leyens, Titan und Titanlegierungen, Wiley VCH, Weinheim, 2002.
- [8] M. Peters, J. Kumpfert, C.H. Ward, C. Leyens, Titanium alloys for aerospace applications, *Advanced Engineering Materials*, 5 (2003) 419-427.
- [9] U. Zwicker, Titan und Titanlegierungen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1974.
- [10] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses, and medical applications, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [11] A.J. Kinloch, Durability of structural adhesives, Applied Science Publishers, London, 1983.
- [12] M. Peters, J. Hemptenmacher, J. Kumpfert, C. Leyens, Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys, in: C. Leyens, M. Peters (Eds.) *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [13] G. Welsch, R. Boyer, E.W. Collings, *Materials properties handbook: titanium Alloys*, 2nd edition ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1998.
- [14] P.G. Wahlbeck, P.W. Gilles, Reinvestigation of the Phase Diagram for the System Titanium–Oxygen, *Journal of the American Ceramic Society*, 49 (1966) 180-183.
- [15] H. Okamoto, O-Ti (Oxygen-Titanium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32 (2011) 473-474.
- [16] A. Podshivalova, I. Karpov, Thermodynamic analysis of the stability of titanium oxides in the TiO–TiO₂ range, *Russian Journal of Inorganic Chemistry (Translation of Zhurnal Neorganicheskoi Khimii)*, 52 (2007) 1147-1150.

- [17] C. Leyens, Oxidation and Protection of Titanium Alloys and Titanium Aluminides, in: C. Leyens, M. Peters (Eds.) Titanium and Titanium Alloys, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [18] J. Winkler, Titanium dioxide, Vincentz, Hannover, 1977.
- [19] M.R. Ranade, A. Navrotsky, H.Z. Zhang, J.F. Banfield, S.H. Elder, A. Zaban, P.H. Borse, S.K. Kulkarni, G.S. Doran, H.J. Whitfield, Energetics of nanocrystalline TiO₂, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 99 (2002) 6476-6481.
- [20] M. Herrmann, H.P. Boehm, Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. II. Saure Hydroxylgruppen auf der Oberfläche, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 368 (1969) 73-86.
- [21] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, Surface Science Reports, 48 (2003) 53-229.
- [22] W. Brockmann, P.L. Geiß, J. Klingen, B. Schröder, Klebtechnik, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [23] G. Habenicht, Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2008.
- [24] W. Brockmann, P.L. Geiß, J. Klingen, K.B. Schröder, Adhesive Bonding: Materials, Applications and Technology, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [25] J.D. Venables, Review: Adhesion and durability of metal-polymer bonds, Journal of Materials Science, 19 (1984) 2431-2453.
- [26] B.M. Ditchek, K.R. Breen, T.S. Sun, J.D. Venables, Morphology and composition of titanium adherends prepared for adhesive bonding, 25th National SAMPE Symposium and Exhibition, (1980).
- [27] J. Liu, M.K. Chaudhury, D.H. Berry, J.E. Seebergh, J.H. Osborne, K.Y. Blohowiak, Effect of Surface Morphology on Crack Growth at a Sol-Gel Reinforced Epoxy/Aluminum Interface, The Journal of Adhesion, 82 (2006) 487-516.
- [28] N.A. de Bruyne, I.R. Houwink, Klebetechnik: die Adhäsion in Theorie und Praxis, Berliner Union, Stuttgart, 1957.
- [29] S. Voyutskii, Autohesion and adhesion of high polymers, Wiley-VCH, Weinheim, 1963.
- [30] B.V. Derjaguin, V.P. Smilga, Electronic Theory of Adhesion, Journal of Applied Physics, 38 (1967) 4609-4616.
- [31] C. Bischof, W. Possart, Adhäsion - Theoretische und experimentelle Grundlagen., Akademie Verl, Berlin, 1983.
- [32] A. Pizzi, K.L. Mittal, Handbook of adhesive technology, 2 ed., M. Dekker, New York, 2003.
- [33] L.H. Sharpe, H. Schonhorn, Surface Energetics, Adhesion and Adhesive Joints, Advances in Chemistry, 43 (1964) 189-201.
- [34] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 95 (1805) 65-87.

- [35] A. Dupré, Théorie mécanique de la chaleur Gauthier-Villars, Paris, 1869.
- [36] R.N. Wenzel, Surface Roughness and Contact Angle, The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 53 (1948) 1466-1467.
- [37] G. Sandstede, E. Robens, G. Walter, Über die Bindung von aliphatischen Carbonsäuren an Metalloberflächen, untersucht durch gravimetrische Gassorptionsmessung., Internationaler Kongress für grenzflächenaktive Stoffe, Bd. III, (1960) 409-414.
- [38] G.J. Kautsky, M.R. Barusch, Adsorption and Desorption of a Surface Active Aminoamide on an Oxidized Iron Surface, Industrial & Engineering Chemistry Product Research, 4 (1965) 233-236.
- [39] H. Dunken, Über physikalische und chemische Adhäsion, Plaste und Kautschuk, 9 (1962) 314-317.
- [40] L. Dimter, K. Thinius, Zur Kenntniss der duroplastischen Komponente in Kombinationsklebstoffe,, Plaste und Kautschuk, 11 (1964) 328-331.
- [41] A.F. Lewis, L.J. Forrestal, Nature of Polymer to Metal Adhesion In: Adhesion, ASTM Special Technical Publication, 360 (1964) 59-75.
- [42] H. Kollek, U. Zorll, Reinigen und Vorbehandeln: Erfolgsgrundlage für Lackierprozesse, Vincentz, Hannover, 1996.
- [43] J.J. Bikerman, Causes of Poor Adhesion: Weak Boundary Layers Industrial & Engineering Chemistry, 59 (1967) 40-44.
- [44] O.-D. Hennemann, W. Brockmann, H. Kollek, Handbuch Fertigungstechnologie Kleben, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1992.
- [45] J. Comyn, D.M. Brewis, S.T. Tredwell, Bonding of Aluminium Alloy with some Phenolic Adhesives and a Modified Epoxide Adhesive, and Strength Changes on Exposure to Moist Air at 50°C, The Journal of Adhesion, 21 (1987) 59-78.
- [46] R.A. Gledhill, A.J. Kinloch, Environmental Failure of Structural Adhesive Joints, The Journal of Adhesion, 6 (1974) 315-330.
- [47] J.D. Minford, Durability of Structural Adhesive Bonded Aluminium Joints, Adhesive Age, 21 (1978) 17-23.
- [48] W. Althof, Die Diffusion des Wasserdampfes der feuchten Luft in die Klebschichten von Metallklebungen, Deutsche Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt Köln, 1979.
- [49] B.M. Parker, The Strength of Bonded Carbon Fibre Composite Joints Exposed to High Humidity, International Journal of Adhesion and Adhesives, 10 (1990) 187-191.
- [50] A.J. Kinloch, M.S.G. Little, J.F. Watts, The role of the interphase in the environmental failure of adhesive joints, Acta Materialia, 48 (2000) 4543-4553.
- [51] B.F. Lewis, W.M. Bowser, J.L. Hom, T. Luu, W.H. Weinberg, Inelastic electron tunneling spectroscopy of phenol and hydroquinone chemisorbed on alumina, Journal of Vacuum Science and Technology, 11 (1974) 262-265.

- [52] G.W. Critchlow, D.M. Brewis, Review of surface pretreatments for titanium alloys, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 15 (1995) 161-172.
- [53] A. Baldan, Review: Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials: Adhesives, adhesion theories and surface pretreatment, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 1-49.
- [54] P. Molitor, V. Barron, T. Young, Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 21 (2001) 129-136.
- [55] B.M. Ditchek, K.R. Breen, T.S. Sun, J.D. Venables, S.R. Brown, Bondability of Ti Adherends, 12th National SAMPE Technical Conference (1980).
- [56] R.K. Giunta, R.G. Kander, Analysis of the Interphase of a Polyimide Bonded to Chromic Acid Anodized Ti-6Al-4V, *Adhesion Science for the 21st Century*, (2000) 444-446.
- [57] M. Assefpour-Dezfuly, C. Vlachos, E.H. Andrews, Oxide morphology and adhesive bonding on titanium surfaces, *Journal of Materials Science*, 19 (1984) 3626-3639.
- [58] R.A. Jurf, J.R. Vinson, Effect of moisture on the static and viscoelastic shear properties of epoxy adhesives, *Journal of Materials Science*, 20 (1985) 2979-2989.
- [59] J. Cognard, Blistering of Glass-Epoxy Amine Adhesive Joints in Water Vapour at High Pressure. An Indication of Interfacial Crumpling, *The Journal of Adhesion*, 47 (1994) 83-93.
- [60] G.L. Schneberger, *Adhesives in manufacturing*, Marcel Dekker, New York, 1983.
- [61] W.D. Bascom, Water at the Interface, *The Journal of Adhesion*, 2 (1970) 161-183.
- [62] Deutsche Industrie Norm: DIN EN ISO 10365:19, Klebstoffe - Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder (ISO 10365:1992), 1995.
- [63] W. Brockmann, Über Haftvorgänge beim Metallkleben, *Adhäsion*, 13 (1969) 355.
- [64] W. Brockmann, Untersuchungen von Adhäsionsvorgängen zwischen Kunststoffen und Metallen, *Adhäsion*, 19 (1975) 4-14, 34-39.
- [65] J.J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, Academic Press, New York, 1986.
- [66] K.H. Adams, *Oberflächenvorbehandlung: Lackieren, Kleben, Emaillieren*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2009.
- [67] W. Zielecki, P. Pawlus, R. Perłowski, A. Dzierwa, Surface topography effect on strength of lap adhesive joints after mechanical pre-treatment, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 13 (2013) 175-185.
- [68] A. Mahoon, J. Cotter, A New Highly Durable Titanium Surface Pretreatment For Adhesive Bonding, 10th National SAMPE Technical Conference (1978).
- [69] R.C. Snogren, *Handbook of surface preparation*, Palmerton Publishing, New York, 1974.
- [70] R. Rituper, *Beizen von Metallen*, E.G. Leuze, Bad Saulgau, 1993.

- [71] J.R. Birch, T.D. Burleigh, Oxides Formed on Titanium by Polishing, Etching, Anodizing, or Thermal Oxidizing, *Corrosion*, 56 (2000) 1233-1241.
- [72] K.W. Allen, *Adhesion* 12, Elsevier Applied Science, London, New York, 1988.
- [73] C. Matz, Optimization of the durability of structural titanium adhesive joints, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 8 (1988) 17-24.
- [74] S. Sobieszczyk, Self-Organized Nanotubular Oxide Layers on Ti and Ti Alloys, *Advances in Materials Sciences*, 9 (2009) 25-41.
- [75] R. Beranek, H. Hildebrand, P. Schmuki, Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H_2SO_4/HF Electrolytes, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (2003) 12-14.
- [76] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki, TiO_2 nanotubes: Tailoring the geometry in H_3PO_4/HF electrolytes, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 1321-1325.
- [77] Q. Cai, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-Organized Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation, *Journal of Materials Research*, 20 (2005) 230-236.
- [78] C. Richter, E. Panaitescu, R. Willey, L. Menon, Titania nanotubes prepared by anodization in fluorine-free acids, *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 1624-1631.
- [79] N.K. Allam, C.A. Grimes, Formation of Vertically Oriented TiO_2 Nanotube Arrays using a Fluoride Free HCl Aqueous Electrolyte, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 13028-13032.
- [80] M.M. Lohrengel, Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high-field regime, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 11 (1993) 243-294.
- [81] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO_2 -Nanoröhren: Synthese und Anwendungen, *Angewandte Chemie*, 123 (2011) 2956-2995.
- [82] L.V. Taveira, J.M. Macak, H. Tsuchiya, L.F.P. Dick, P. Schmuki, Initiation and Growth of Self-Organized TiO_2 Nanotubes Anodically Formed in $NH_4F/(NH_4)_2SO_4$ Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005) 405-410.
- [83] J.M. Macák, H. Tsuchiya, P. Schmuki, High-Aspect-Ratio TiO_2 Nanotubes by Anodization of Titanium, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 2100-2102.
- [84] K. Yasuda, J.M. Macák, S. Berger, A. Ghicov, P. Schmuki, Mechanistic Aspects of the Self-Organization Process for Oxide Nanotube Formation on Valve Metals, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) C472 - C478.
- [85] A. Jaroenworarluck, D. Regonini, C. Bowen, R. Stevens, D. Allsopp, Macro, micro and nanostructure of TiO_2 anodised films prepared in a fluorine-containing electrolyte, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 6729-6734.
- [86] P. Theuerkauff, A. Gross, *Praxis Des Klebens*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989.
- [87] H.F. Huber, *Dauerhaft Kleben: eine Einführung für den Praktiker*, Vincentz, Hannover, 1995.

- [88] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61 (2006) 2-30.
- [89] R.A. DiFelice, J.G. Dillard, D. Yang, Chemical and nanomechanical properties of plasma-polymerized acetylene on titanium and silicon, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 25 (2005) 342-351.
- [90] R.C.P. Wong, A.P. Hout, J.K. Kim, T.X. Yu, Improvement of adhesive bonding in aluminium alloys using a laser surface texturing process, *Journal of Materials Processing Technology*, 63 (1997) 579-584.
- [91] R. Rechner, I. Jansen, E. Beyer, Influence on the strength and aging resistance of aluminium joints by laser pre-treatment and surface modification, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30 (2010) 595-601.
- [92] A.Y. Vorobyev, G. Chunlei, Femtosecond laser structuring of titanium implants, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 7272-7280.
- [93] S. Zimmermann, U. Specht, L. Spieß, H. Romanus, S. Krischok, M. Himmerlich, J. Ihde, Improved adhesion at titanium surfaces via laser-induced surface oxidation and roughening, *Materials Science and Engineering: A*, 558 (2012) 755-760.
- [94] B.G. Milan Trtica, Dimitri Batani, Tara Desai, Peter Panjan, Bojan Radak, Surface modifications of a titanium implant by a picosecond Nd:YAG laser operating at 1064 and 532 nm, *Applied Surface Science*, 253 (2006) 2551-2556.
- [95] D. Milovanovic, S. Petrovic, M. Shulepov, V. Tarasenko, B. Radak, S. Miljanic, M. Trtica, Titanium alloy surface modification by excimer laser irradiation, *Optics & Laser Technology*, 54 (2013) 419-427.
- [96] Y.S. Tian, C.Z. Chen, S.T. Li, Q.H. Huo, Research progress on laser surface modification of titanium alloys, *Applied Surface Science*, 242 (2005) 177-184.
- [97] L. Wagner, Mechanical surface treatments on titanium, aluminum and magnesium alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 263 (1999) 210-216.
- [98] I. Altenberger, R.K. Nalla, Y. Sano, L. Wagner, R.O. Ritchie, On the effect of deep-rolling and laser-peening on the stress-controlled low- and high-cycle fatigue behavior of Ti-6Al-4V at elevated temperatures up to 550°C, *International Journal of Fatigue*, 44 (2012) 292-302.
- [99] L. Wagner, M. Mhaede, M. Wollmann, I. Altenberger, Y. Sano, Surface layer properties and fatigue behavior in Al 7075-T73 and Ti-6Al-4V: Comparing results after laser peening; shot peening and ball-burnishing, *International Journal of Structural Integrity*, 2 (2011) 185-199.
- [100] R.K. Nalla, I. Altenberger, U. Noster, G.Y. Liu, B. Scholtes, R.O. Ritchie, On the influence of mechanical surface treatments-deep rolling and laser shock peening-on the fatigue behavior of Ti-6Al-4V at ambient and elevated temperatures, *Materials Science and Engineering: A*, 355 (2003) 216-230.
- [101] C. Kammer, *Aluminium-Taschenbuch: Grundlagen und Werkstoffe*, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2009.
- [102] A. Binnaz Hazar Yoruc, E. Kelesoglu, Fatigue behavior of the chemically treated titanium grade 4 implant material, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, 1 (2009) 200-208.

- [103] S.Y. Son, S. Nishida, N. Hattori, H.D. Jang, Y.J. Son, The Effect of Surface Treatment of Ti-6Al-4V Alloy Specimens, *Key Engineering Materials*, 297 (2005) 2429-2434.
- [104] D. Meschede, Laser Spectroscopy, in *Optics, Light and Lasers: The Practical Approach to Modern Aspects of Photonics and Laser Physics*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [105] J. Bliedtner, H. Beez, H. Müller, *Berufsbegleitende Weiterbildung - Modul Lasermaterialbearbeitung*, Jena, 2013.
- [106] J.C. Ion, *Laser Processing*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Burlington, 2005.
- [107] G. Buchfink, *Werkzeug Laser*, Vogel Buchverlag, Würzburg, 2006.
- [108] H. Bergner, H. Beez, *Berufsbegleitende Weiterbildung - Modul Lasertechnik*, Jena, 2014.
- [109] B. Struve, *Einführung in die Lasertechnik*, VDE Verlag GmbH, Berlin, Offenbach 2009.
- [110] H. Hügel, T. Graf, *Laser in der Fertigung: Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2009.
- [111] R. Iffländer, *Festkörperlaser zur Materialbearbeitung*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, 1990.
- [112] A. Donges, *Physikalische Grundlagen der Lasertechnik*, Hüthig GmbH, Heidelberg, 2000.
- [113] R. Poprawe, *Lasertechnik für die Fertigung: Grundlagen, Perspektiven und Beispiele für den innovativen Ingenieur*, Springer, 2005.
- [114] J.H. Park, C.L. Chan, Ultrashort Pulse Laser Material Removal by Coulomb Explosion, 22nd International Congress on Applications of Laser and Electro-Optics (ICALEO), (2003).
- [115] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, Excitation - melting - ablation: Theoretical investigations of key processes during ultrashort pulsed laser machining, SPIE, (2003).
- [116] E. Dang, C.L. Chan, Ultrashort Pulse Laser Material Removal, 21st International Congress on Applications of Laser and Electro-Optics (ICALEO), (2002).
- [117] A. Miotello, R. Kelly, Critical assessment of thermals models for laser sputtering at high fluences, *Applied Physical Letters*, 67 (1995) 3535.
- [118] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, Physical mechanism of short pulse laser ablation, SPIE, (1999).
- [119] E. Brandl, V. Michailov, B. Viehweger, C. Leyens, Deposition of Ti-6Al-4V using laser and wire, part I: Microstructural properties of single beads, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 1120-1129.

- [120] E. Brandl, V. Michailov, B. Viehweger, C. Leyens, Deposition of Ti-6Al-4V using laser and wire, part II: Hardness and dimensions of single beads, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 1130-1141.
- [121] E. Brandl, A. Schoberth, C. Leyens, Morphology, microstructure, and hardness of titanium (Ti-6Al-4V) blocks deposited by wire-feed additive layer manufacturing (ALM), *Materials Science and Engineering: A*, 532 (2011) 295-307.
- [122] B. Gorny, T. Niendorf, J. Lackmann, M. Thoene, T. Troester, H.J. Maier, In situ characterization of the deformation and failure behavior of non-stochastic porous structures processed by selective laser melting, *Materials Science and Engineering: A*, 528 (2011) 7962-7967.
- [123] Titanium Metals Corporation; Datasheet: Metallurgical Properties, (2012).
- [124] Deutsche Industrie Norm: DIN EN ISO 6270-2, Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen Feuchtigkeit - Teil 2: Verfahren zur Beanspruchung von Proben in Kondenswasserklimaten, (2005).
- [125] Airbus Industrie Material Specification (AIMS): AIMS 03-18-004: Titanium alloy (Ti-6Al-4V).
- [126] Deutsche Industrie Norm: DIN EN 6072, Luft- und Raumfahrt - Metallische Werkstoffe - Prüfverfahren - Ermüdungstest mit konstanter Amplitude, (2010).
- [127] Industrie-Ausschuß Struktur-Berechnungsunterlagen: Luftfahrttechnisches Handbuch (LTH): Handbuch Strukturberechnung (HSB), IASB, 2003.
- [128] Fa. Rumul : Datenblatt Rumul Mikrotron 654 (1982).
- [129] Deutsche Industrie Norm: DIN 65448, Luft- und Raumfahrt; Strukturelle Klebstoffe; Keiltest, (1988).
- [130] Deutsche Industrie Norm: DIN EN 1464, Klebstoffe - Bestimmung des Schälwiderstandes von Klebungen - Rollenschälprüfung, (2010).
- [131] A. Kurtovic, M. Suess, T. Mertens, H.J. Maier, Investigations on the formation of nanostructures on Ti-6Al-4V surface by nanosecond pulsed laser radiation, *Journal of Surface and Coatings Technology*, submitted (2014).
- [132] H. Ibach, D.L. Mills, *Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations*, Academic Press, 1982.
- [133] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie: Eine Einführung für den Praktiker*, Springer, 2013.
- [134] L. Reimer, *Energy-filtering transmission electron microscopy*, Springer, 1995.
- [135] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, Springer, 2010.
- [136] D.A. Shirley, High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Physical Review B*, 5 (1972) 4709-4714.
- [137] J.F. Moulder, J. Chastain, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Physical Electronics, Chanhassen, 1995.

- [138] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, Moderne Röntgenbeugung, Vieweg + Teubner Verlag, 2009.
- [139] M. Süß, Bachelorarbeit: Einfluss der Laserparameter auf die Nanostrukturierung und das Klebeverhalten von TiAl6V4 (betreut durch Ante Kurtovic, Joachim Hammer), Labor für Werkstofftechnik und Metallographie, Hochschule Regensburg / EADS Innovation Works, B. Sc. (2013).
- [140] A. Kurtovic, E. Brandl, T. Mertens, H.J. Maier, Laser induced surface nanostructuring of Ti-6Al-4V for adhesive bonding, International Journal of Adhesion and Adhesives, 45 (2013) 112-117.
- [141] A. Kurtovic, S. Eiselen, P. Amend, T. Mertens, H.J. Maier, M. Schmidt, Laserinduzierte Nano- und Mikrostrukturierung von Titan- und Aluminiumlegierungen für hochwertige Klebeverbindungen, Laser in der Elektronikindustrie & Feinwerktechnik, (2013) 205-218.
- [142] F. Wökl, Diplomarbeit: Der Laser als Oberflächenvorbehandlung: Einfluss der Laserparameter auf das strukturelle Kleben von Ti-Al6-V4. Eine „Design of Experiments“ Studie (betreut durch Ante Kurtovic, Frank Krafft), Hochschule München / EADS Innovation Works, Dipl.-Ing. (2012).
- [143] A. Kurtovic, E. Brandl, D. Raps, T. Mertens, Verfahren zur Strukturierung einer Oberfläche eines Werkstücks, D.P.-u. Markenamt, DE 10 2011 121 546 B4 (2011).
- [144] A. Kurtovic, T. Mertens, M. Kolb, H.J. Maier, Surface structuring of Ti-6Al-4V for adhesive bonding by laser radiation: Formation of nanostructures, SAMPE Tech 2014, (2014).
- [145] Handbook, Powder Diffraction Database - PCPDFWIN v 2.4, 2003.
- [146] A. Taube, Masterarbeit: Einfluss verschiedener Oberflächenvorbehandlungsverfahren auf die dynamischen Festigkeitseigenschaften von TiAl6V4 und Al-2024 (betreut durch Ante Kurtovic, Thomas Niendorf), Lehrstuhl für Werkstoffkunde, Universität Paderborn / EADS Innovation Works, MSc. (2013).
- [147] U. Heckenberger, Aussage Ulrike Heckenberger (Experte - Airbus Group Innovations), (2014).
- [148] M. Kolb, Aussage Maximilian Kolb (Spezialist - Airbus Group Innovations), (2013).
- [149] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, S. Yanagida, Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO using amorphous phase TiO, Journal of Materials Chemistry, 11 (2001) 1694-1703.
- [150] K. Yanagisawa, J. Ovenstone, Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature, The Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 7781-7787.
- [151] Y. Masuda, K. Kato, Synthesis of nanocrystal assembled TiO₂ particles by boric acid free liquid phase crystal deposition, Journal of the Ceramic Society of Japan, 116 (2008) 422-425.
- [152] H.A. Richard, M. Sander, Ermüdungsriss: Erkennen, sicher beurteilen, vermeiden, 3. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2009.

[153] S. Petersen, J. Jakobi, S. Barcikowski, In situ bioconjugation-Novel laser based approach to pure nanoparticle-conjugates, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 5435-5438.

[154] P. Wagener, S. Faramarzi, A. Schwenke, R. Rosenfeld, S. Barcikowski, Photoluminescent zinc oxide polymer nanocomposites fabricated using picosecond laser ablation in an organic solvent, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 7231-7237.

[155] A. Hahn, G. Brandes, P. Wagener, S. Barcikowski, Metal ion release kinetics from nanoparticle silicone composites, *Journal of Controlled Release*, 154 (2011) 164-170.

[156] A. Menéndez-Manjón, S. Barcikowski, Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 4285-4290.

