

Korrosion und Korrosionsschutz von additiv gefertigten und laserbehandelten Aluminium 7075 Legierungen

Dissertation

Zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Vorgelegt von

Pascal Florian Simon Vieth, M. Sc. geboren am 16.05.1993 in

Heidelberg

Universität Paderborn

Fakultät für Naturwissenschaften

Department Chemie

Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie

Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier

2019-2022

Datum der mündlichen Prüfung: 04.04.23

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Guido Grundmeier

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bremser

„Tempora mutantur et nos in illis“
„Die Zeiten verändern sich und wir in Ihnen“

R.-D. K.

Ich, Pascal Florian Simon Vieth, geboren am 16.05.1993 in Heidelberg versichere hiermit eidesstattlich, dass die Ihnen vorliegende Arbeit „Korrosion und Korrosionsschutz von additiv gefertigten und laserbehandelten Aluminium 7075 Legierungen“ von mir persönlich angefertigt wurde und sämtliche Hilfsmittel und Literaturstellen von mir gekennzeichnet sind.

Pascal Florian Simon Vieth

Paderborn, den 16.02.2023

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlichst bei Herrn Prof. Dr. Ing. Guido Grundmeier für die Möglichkeit danken, an seinem Lehrstuhl für Technische und Makromolekulare Chemie meine Promotion ablegen zu dürfen. Die Betreuung und seine motivierende Unterstützung während meiner Zeit als Doktorand haben mich als Wissenschaftler reifen lassen. Die Teilnahme an vielen nationalen sowie internationalen Konferenzen haben mir die Möglichkeit gegeben mit Forschern weltweit in Kontakt zu treten und meine Forschung zu teilen. Die labortechnische Ausrüstung und der Gestaltungsfreiraum in Projekten haben mein Bild einer modernen Wissenschaft geprägt. Für seine persönliche Unterstützung sowie sein entgegengebrachtes Vertrauen möchte ich mich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bremser danke ich herzlich für die Übernahme der Zweitkorrektur.

Allen Kollegen vom TMC Paderborn möchte ich für die tolle Atmosphäre während meiner Zeit am Lehrstuhl danken. Besonders hervorheben möchte Ich die Unterstützung von Dr. Christoph Ebbert, Markus Voigt, Dr. Mike Bobert und Rabea Schreckenber für die vielen fruchtenden fachlichen Gespräche bezüglich Elektrochemie, XPS Messungen sowie Unterstützung bei organisatorischen Problemen. Außerdem möchte ich Dr. Dennis Meinderink für sein stetig offenes Ohr danken.

Weiterhin gilt mein Dank Nadine Buitkamp vom Lehrstuhl CMP für die vielen Gespräche während der elektronenmikroskopischen Analysen sowie Carlos Westermann für die vielen tiefgreifenden Gespräche der Applikationstechnik.

Ein Studium mit anschließender Promotion hinterlässt besonders im Freundeskreis tiefe Spuren. Ich möchte jenen Danken die immer verständnisvoll waren und meinen Werdegang und Arbeit verfolgt haben und auch heute noch an meiner Seite stehen.

Zuletzt möchte Ich meinen Eltern und meinen Geschwistern danken. Ihr habt mich bis hierhergebracht und immer unterstützt.

Außerdem möchte Ich meiner Freundin danken, die in jeder Situation ein Rückhalt war, mich zum Durchhalten und Weitermachen animiert hat. Du hast eine Atmosphäre geschaffen, welche diese Leistung ermöglicht hat.

Ohne Euch, wäre diese Dissertation nicht möglich gewesen. Danke!

Abkürzungsverzeichnis

μm	<i>Mikrometer</i>
3D	<i>Dreidimensional</i>
APPA	<i>3-Aminopropylphosphonsäure</i>
Ce	<i>Cer</i>
CPE	<i>Constant Phase Element</i>
Cu	<i>Kupfer</i>
CW	<i>continuous wave</i>
DRIFTS	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>
EDL	<i>Elektrochemische Doppelschicht</i>
EDX	<i>Energy dispersive X-ray</i>
EIS	<i>Elektrochemische Impedanzspektroskopie</i>
FE-REM	<i>Feldemissionsrasterelektronenmikroskop</i>
FIB	<i>Focussed Ion Beam</i>
fs	<i>femtoseconds</i>
Glymo	<i>3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan</i>
GP	<i>Guinier Preston</i>
HAZ	<i>Heat affected zone</i>
HCl	<i>Salzsäure</i>
HNO ₃	<i>Salpetersäure</i>
IHP	<i>Inner Helmholtz plane</i>
IMFP	<i>inelastische mittlere freie Weglänge</i>
IR	<i>Infrarot</i>
KBr	<i>Kaliumbromid</i>
KCl	<i>Kaliumchlorid</i>

keV	<i>Kilo Elektronenvolt</i>
KOH.....	<i>Kaliumhydroxid</i>
L-PBF	<i>Laser powder-bed fusion</i>
LSM	<i>Laser surface melting</i>
LSV	<i>Linear sweep voltammetry</i>
Mg.....	<i>Magnesium</i>
Mn.....	<i>Mangan</i>
ms	<i>milliseconds</i>
NaOH.....	<i>Natriumhydroxid</i>
nm.....	<i>nanometer</i>
ns	<i>nanoseconds</i>
OCP	<i>Open circuit potential</i>
OHP	<i>outer Helmholtz plane</i>
PEI	<i>Polyethylenimin</i>
PEO	<i>Plasmaelektrolytische Oxidation</i>
r.H	<i>room humidity</i>
REM.....	<i>Rasterelektronenmikroskop</i>
RRA	<i>retrogression-reaging</i>
SAM.....	<i>Self-assembly monolayer</i>
Si	<i>Silizium</i>
SiC	<i>Siliziumcarbid</i>
TEM.....	<i>Transmissionselektronenmikroskop</i>
Ti	<i>Titan</i>
TiC.....	<i>Titancarbid</i>
T _s	<i>Schmelztemperatur</i>
wt%.....	<i>Weight percent</i>

XPS *X-ray photoelectron spectroscopy*

z.B. *zum Beispiel*

Zn *Zink*

Zr *Zirkon*

1 Auflistung der Veröffentlichungen

1. P. Vieth, M. Voigt, C. Ebbert, B. Milkereit, E. Zhuravlev, B. Yang, O. Keßler, G. Grundmeier (2020) *Surface Inoculation of aluminum powders for additive manufacturing of Al- 7075 alloys*. In *Procedia CIRP*, 94, p. 17-20. DOI: 10.1016/j.procir.2020.09.004
2. Evgeny Zhuravlev, Benjamin Milkereit, Bin Yang, Steffen Heiland, Pascal Vieth, Markus Voigt, Mirko Schaper, Guido Grundmeier, Christoph Schick, Olaf Kessler (2021) *Assessment of AlZnMgCu alloy powder modification for crack-free Laser Powder Bed Fusion by Differential Fast Scanning Calorimetry*. In: *Materials & Design*, Volume 204, 109677. DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109677
3. Ihsan Murat Kusoglu, Pascal Vieth, Steffen Heiland, Florian Huber, Arne Lüddecke, Anna Rosa Ziefuss, Arno Kwade, Michael Schmidt, Mirko Schaper, Stephan Barcikowski, Guido Grundmeier (2022) *Microstructure and corrosion properties of PBF-LB produced carbide nanoparticles additivated AlSi10Mg parts*. In *Procedia CIRP*, 10.1016/j.procir.2022.08.046
4. P. Vieth, M.-A. Garthe, D. Voswinkel, M. Schaper, G. Grundmeier (2022) *Enhancement of the delamination resistance of adhesive film coated surface laser melted aluminum 7075-T6 alloy by aminophosphonic acid adsorption*. In *Surface and Coatings Technology*, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128835
5. Teresa de los Arcos, Christian Weinberger, Frederik Zysk, Varun Raj Damerla, Sabrina Kollmann, Pascal Vieth, Michael Tiemann, Thomas D. Kühne, Guido Grundmeier (2022) *Challenges in the interpretation of gas core levels for the determination of gas-solid interactions within dielectric porous films by ambient pressure XPS*. In *Applied Surface Science*, DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.154525
6. P. Vieth, T. Borgert, W. Homberg, G. Grundmeier (2022) *Assessment of mechanical and optical properties of Al 6060 particles by removal of contaminants*. In *Advanced Engineering Materials*, DOI:10.1002/adem.202201081

7. T. Borgert, P. Vieth, W. Homberg, G. Grundmeier (2023) *Innovative pretreatment and recycling process for aluminum beverage cans*. In Waste Management, xxx
8. J. Varghese, P. Vieth, X. Xie, G. Grundmeier (2022) *Enhanced corrosion resistance of epoxy films on ultra-thin SiO_x PECVD film coated laser surface melted Al-alloys*. In Springer Nature Applied Sciences, DOI: 10.1007/s42452-022-05244-0
9. P. Vieth, C. Weinberger, M. Tiemann, G. Grundmeier (2023) Laser surface melting of aluminum alloy 7075 under the exclusion of oxygen in combination with organosilane thin film application for highly corrosion resistant adhesive joints. In xxx, DOI: xxx

Konferenzbeiträge

1. DGM 2. Fachtagung „Werkstoffe und Additive Fertigung“: *Surface Inoculation of aluminum powders guided by Differential Fast Scanning* by Pascal Vieth, Webtagung 2020.
2. Lane 2020: 11th CIRP Conference on Photonic Technologies: *Surface Inoculation of aluminum powders for additive manufacturing of Al- 7075 alloys* by Pascal Vieth, Webtagung 2020
3. ICASS 2021: 4th International Conference on Applied Surface Science: *Corrosion resistance and adhesive properties of laser surface melted Al 7075-T6 alloy* by Pascal Vieth, Webtagung
4. SPP 2122 Matframe: New Frontiers in Materials Design for Laser Additive Manufacturing 2022: *Corrosion studies of additive manufactured high strength aluminum alloys with nanoparticles as grain refiners* by Pascal Vieth, Montabaur, Germany
5. EUROCORR 2022: European Corrosion Congress: *Effect of Laser Surface Melting on the Corrosion Resistance of Adhesive/Al-7075 Alloy Interfaces* by Pascal Vieth, Berlin, Germany

Summary

Laser processes have gained increasing attention in recent years because they allow metal substrates to be processed in a short time. Aluminum alloys such as Al 7075 exhibit excellent properties such as their strength-to-weight ratio. Consequently, they are used in structural components in the automotive and aircraft industries. These special properties are caused by intermetallic phases. However, these intermetallic phases make the alloy susceptible to localized corrosion.

In the present work, laser processes are discussed in terms of microstructure and corrosion behavior. In the first part, Al 7075 alloy powders are additivated with nanoparticles (TiC) and then processed with an additive manufacturing process (L-PBF). The nanoparticles are used as nucleating agents to influence the solidification behavior from the melt and to modify the microstructure. The nanoadditivation of the aluminum particles is ensured by two methods developed within the scope of the work and confirmed by microscopic (Field Emission-Scanning Electron Microscope, FE-REM) as well as spectroscopic methods (XPS, EDX). Finally, the microstructure of the additively manufactured aluminum components is correlated with the corrosion behavior.

Another possibility to modify the surface of aluminum substrates concerning their surface properties is laser surface melting (LSM) processes. These allow homogenization of the surface without affecting the alloy matrix. The present work uses a Keyence laser to achieve a reduction of intermetallic particles and to increase corrosion stability. First, established microscopic (digital microscope, FE-REM) and spectroscopic methods (EDX, XPS, DRIFTS) are used to analyze the changes in the microstructure and oxide layer of the aluminum alloy. After laser treatment, a superficially modified microstructure was found, without grain boundaries and free of intermetallic particles. The alloys were tested for corrosion stability by electrochemical methods (LSV, EIS) as well as in ageing tests, showing improved corrosion resistance to chloride-containing electrolytes. In addition, organophosphonic acids were used as monomolecular adhesion promoters to enable increased adhesion properties to epoxy compounds. In the process, the necessary peel forces could be increased by a factor of sixty. During the aging tests, the delamination progress of an interface with the epoxy compounds after laser treatment and adsorption of the organophosphonic acids was investigated and could be significantly reduced.

In the final chapter, a gas flow cell was constructed to perform LSM treatment of Al 7075 alloy under nitrogen purge. This was to achieve control of oxide growth and defect density. The alloy was investigated microscopically (FE-REM, digital microscope) as well as spectroscopically (XPS,

EDX, DRIFTS). Using the established methods, a homogeneous microstructure with an unthickened oxide layer and a lower defect density were observed. Furthermore, a nitriding of the surface was achieved, which suggests changed application possibilities, since aluminum nitride exhibits particularly high hardness, semiconducting properties and high resistivities. The suitably modified Al 7075 alloy was also investigated for its corrosion stability using the established potentiodynamic methods (LSV, EIS) for its current densities and barrier properties. The adhesion properties could be verified with a 90° peel test and confirmed an increase of the peeling forces. In this chapter, the experiments were also carried out with an adhesion-promoting monolayer of organosilanes, which could be identified by spectroscopic methods (DRIFTS).

Zusammenfassung

Laserprozesse haben in den vergangenen Jahren zunehmend an Aufmerksamkeit gewonnen, da sie eine Bearbeitung von Metallsubstraten in kurzer Zeit ermöglichen. Aluminiumlegierungen wie die Al 7075 weisen hervorragende Eigenschaften wie zum Beispiel ihr Festigkeits- zu Gewichtsverhältnis auf, weshalb sie in Strukturbauteilen im Automobil- und Flugzeugbau eingesetzt wird. Diese besonderen Eigenschaften werden durch intermetallische Phasen ermöglicht, welche die Legierung aber anfällig für lokale Korrosionsphänomene macht.

In der vorliegenden Arbeit werden Laserprozesse hinsichtlich erzeugter Mikrostruktur und Korrosionsverhalten besprochen. Im ersten Teil werden Pulver der Al 7075 Legierung mit Nanopartikeln (TiC) oberflächlich modifiziert und dann mit einem Verfahren der Additiven Fertigung (3D Druck) verarbeitet. Die Nanopartikel werden als Keimbildner eingesetzt, um das Erstarrungsverhalten aus der Schmelze zu beeinflussen und die Mikrostruktur zu modifizieren. Die Nanoadditivierung der Aluminiumpartikel wird über zwei im Verlauf der Arbeit entwickelte Verfahren gewährleistet und mit mikroskopischen (FE-REM) als auch spektroskopischen Verfahren (XPS, EDX) bestätigt. Die Mikrostruktur der additiv gefertigten Aluminiumbauteile wird abschließend mit dem Korrosionsverhalten korreliert.

Eine weitere Möglichkeit die Oberfläche von Aluminiumsubstraten zu hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften zu modifizieren sind Laser surface melting (LSM) Verfahren. Diese ermöglichen eine Homogenisierung der Oberfläche, ohne die Legierungsmatrix zu verändern. Die vorliegende Arbeit verwendet einen Keyence Laser, um eine Reduzierung von Intermetallischen Partikeln zu erreichen und die Korrosionsstabilität zu erhöhen. Zunächst werden etablierte mikroskopische (Digitalmikroskop, FE-REM) und spektroskopische Methoden (EDX, XPS, DRIFTS) verwendet, um die Veränderungen der Mikrostruktur und der Oxidschicht der Aluminiumlegierung zu analysieren. Nach der Laserbehandlung wurde eine oberflächlich modifizierte Mikrostruktur, ohne Korngrenzen und frei von intermetallischen Partikeln gefunden. Die Legierungen wurden mit elektrochemischen Methoden (LSV, EIS) als auch in Auslagerungsversuchen auf ihre Korrosionsstabilität überprüft, wobei sich eine verbesserte Korrosionsresistenz gegenüber chloridhaltigen Elektrolyten zeigte. Außerdem wurden Organophosphonsäuren als monomolekulare Haftvermittler verwendet, um gesteigerte Adhäsionseigenschaften zu Epoxidverbindungen zu ermöglichen. Dabei konnten die notwendigen Schälkräfte um das sechzigfache gesteigert werden. Während der Auslagerungsversuche wurden die Delaminationsfortschritte einer Grenzfläche mit den Epoxidverbindungen nach der Laserbehandlung und Adsorption der Organophosphonsäuren untersucht und konnten erheblich reduziert werden.

Im abschließenden Kapitel wurde eine Gasflusszelle konstruiert, um die LSM-Behandlung der Al 7075 Legierung unter Stickstoffspülung durchführen zu können. Dadurch sollte eine Kontrolle des Oxidwachstums und der Defektdichte erreicht werden. Die Legierung wurde mikroskopisch (FE-REM, Digitalmikroskop) als auch spektroskopisch (XPS, EDX, DRIFTS) dahingehend untersucht. Mit den etablierten Methoden wurde eine homogene Mikrostruktur mit unverdickter Oxidschicht und eine geringere Defektdichte beobachtet. Außerdem wurde eine Nitrierung der Oberfläche erreicht, welche veränderte Anwendungsmöglichkeiten suggeriert, da Aluminiumnitrid eine besonders hohe Härte, halbleitende Eigenschaften und hohe Widerstände aufweist. Die entsprechend modifizierte Al 7075 Legierung wurde außerdem hinsichtlich ihrer Korrosionsstabilität mit den etablierten potentiodynamischen Verfahren (LSV, EIS) auf ihre Korrosionsstromdichten und Barriereigenschaften untersucht. Die Adhäsionseigenschaften konnten mit einem 90° Schältest überprüft werden und bestätigten eine Steigerung der Schälkräfte. In diesem Kapitel wurden die Experimente auch mit einer haftvermittelnden Monolage aus Organosilanen durchgeführt, welche mit spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden konnte.

Inhalt

Danksagung	4
Abkürzungsverzeichnis	5
Auflistung der Veröffentlichungen	1
Konferenzbeiträge	3
Summary.....	4
Zusammenfassung.....	6
1. Motivation und Zielsetzung.....	11
2. Stand der Literatur.....	13
2.1 Aluminium und seine Legierungen	13
2.1.1 Mikrostruktur der Al 7075 Legierungen	15
2.1.2 Wärmebehandlungen von Aluminiumlegierungen.....	19
2.2 Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminiumlegierungen	22
2.2.1 Atmosphärische Oxidschichtbildung und Passivierung.....	22
2.2.2 Durchbruch von Passivität und Lochkorrosion.....	24
2.2.3 Korrosion an Polymer/Aluminium Grenzflächen	26
2.2.4 Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion.....	31
2.2.5 Oberflächentechnik und Korrosionsschutz	33
2.3 Laserprozesse.....	40
2.3.1 Prinzipien der Laserbehandlung	40
2.3.2 Einfluss von Wellenlänge und Pulslänge	42
2.3.3 Selektives Laserschmelzen (LPBF)	44
2.3.4 Laser Surface Melting (LSM).....	48
3 Theorie der Untersuchungsmethoden	51
3.1 Digitalmikroskopie	51
3.2 Rasterelektronenmikroskopie und energidispersive Röntgenspektroskopie (REM/EDX)...	51
3.3 Diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie DRIFTS.....	53

3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy).....	55
3.5 Kontaktwinkel	56
3.6 Elektrochemische Prüfmethoden	57
3.6.1 Linear sweep voltammetry.....	57
3.6.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	59
3.7 Mechanische Prüfmethoden	61
3.7.1 90° Schältest	61
4 Experimentelles und Methoden	62
4.1 Verwendete Materialien.....	62
4.1.1 Chemikalien	62
4.1.2 Materialien und Prozesse	63
4.2 Laser Prozesse.....	65
4.2.1 Selektives Laserschmelzen (L-PBF)	65
4.2.2 Laser Oberflächenschmelzen (LSM)	65
4.3 Oberflächenanalytik.....	66
4.3.1 Digitalmikroskopie.....	66
4.3.2 Oberflächenanalyse mittels REM/EDX /FIB.....	67
4.3.3 Strukturaufklärung mittels DRIFTS	68
4.3.4 Strukturaufklärung mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	68
4.3.5 Kontaktwinkelmessungen	69
4.3.6 Quasistationäre Voltammetrie (Linear sweep voltammetrie)	70
4.3.7 Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	70
4.3.8 Peel-test.....	71
4.3.9 Radialer Delaminationsprozess	71
5 Ergebnisse und Diskussion.....	72
5.1 Selektives Laserschmelzen (L-PBF).....	74
5.1.1 Nanoadditivierung von Metallpulvern für das selektive Laserschmelzen.....	74
5.1.2 Oberflächenanalyse der nanoadditiven Pulver	77

5.1.3	Strukturaufklärung von additiv gefertigten Proben	81
5.1.4	Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion.....	83
5.1.5	Schlussfolgerungen.....	84
5.2	Laseroberflächenschmelzen (LSM)	85
5.2.1	Laserschmelzverfahren von hochfesten Aluminiumlegierungen unter Umgebungsbedingungen	85
5.2.1.1	Oberflächenanalyse	86
5.2.1.2	Strukturaufklärung und Charakterisierung der Mikrostruktur.....	95
5.2.1.3	Organophosphonsäuren als Haftvermittler.....	96
5.2.1.4	Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion.....	98
5.2.1.5	Schlussfolgerungen.....	104
5.2.2	Laserschmelzverfahren von hochfesten Aluminiumlegierungen unter Inertgasatmosphäre (N ₂).....	105
5.2.2.1	Oberflächenanalyse	106
5.2.2.2	Strukturaufklärung und Charakterisierung der Mikrostruktur.....	115
5.2.2.3	Organosilane als Haftvermittler	116
5.2.2.4	Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion.....	117
5.2.2.5	Schlussfolgerungen.....	123
6	Übergeordnete Schlussfolgerungen	125
7	Ausblick.....	128
8	Referenzen.....	131
9	Anhang.....	138
9.1	Abbildungsverzeichnis	138
9.2	Tabellenverzeichnis	145
9.3	Ergänzendes Material	147
9.3.1	Berechnung der Nanopartikelbelegung	147
9.3.2	Ergänzende FE-REM Bilder	148

1 Motivation und Zielsetzung

Aluminium wird als Werkstoff seit dem 20.ten Jahrhundert und der Etablierung von großtechnischen Herstellungsprozessen besonders in Bereichen verwendet, welche ein besonders gutes Gewichts- zu Festigkeitsverhältnis benötigen. Dazu zählen zum Beispiel der Automobilbau sowie der Flugzeugbau. Häufig werden Strukturbauteile benötigt, die ein aufwendiges Herstellungsverfahren brauchen. Die Additive Fertigung bietet größten Freiraum im Hinblick auf Geometrie und Einsatzort. Hochfeste Aluminiumlegierungen wie die Al 7075 sind unübertroffen hinsichtlich mechanischer Kennwerte. Sie sind bis dato jedoch nicht additiv zu fertigen, aufgrund ihrer Neigung zu Heißrissen sowie der Porenbildung.^[1,2]

Phänomene der Korrosion verursachen jährlich enorme Schäden für die Volkswirtschaften. Besonders Aluminiumlegierungen sind aufgrund ihrer Verwendung als Strukturbauteile in Automobilen und Flugzeugen häufig korrosiven Medien ausgesetzt. Die Al 7075 Legierung wird beispielweise im Flügelbereich von Flugzeugen eingesetzt. Durch Korrosionsphänomene entstehen gerade an Strukturbauteilen enorme Schäden, welche die mechanischen Kennwerte verändert und zum Versagen eines Bauteils führen kann. Eine wichtige Eigenschaft des verwendeten Materials ist demnach, in allen Umgebungen chemisch inert zu sein. Die Haltbarkeit eines metallischen Bauteils wird dabei hauptsächlich von seiner chemischen Zusammensetzung, der Oberflächenchemie und seinem Korrosionsschutz bestimmt. Bei hochlegierten Legierungen werden demnach zwar hohe mechanische Kennwerte wie Zugfestigkeit aufgrund der verschiedenen intermetallischen Phasen der Legierung erreicht, dafür nimmt allerdings die Korrosionsstabilität aufgrund der Heterogenität der Legierung ab. Aufgrund der häufigen Verwendung als Strukturbauteil und der Anfälligkeit der Al 7075 Legierung für Korrosionsphänomene wie z.B. Lochfraßkorrosion werden in der vorliegenden Dissertation Möglichkeiten der Oberflächenmodifikation bearbeitet und diskutiert um die Korrosionsanfälligkeit mittels Additiver Fertigung oder Laseroberflächenschmelzen zu überwinden.

Die vorliegende Arbeit widmet sich demnach der Korrosion und dem Korrosionsschutz von additiv gefertigten und laserbehandelten Aluminium 7075 Legierungen. Die Additive Fertigung und das Laseroberflächenschmelzen bieten exzellente Möglichkeiten, Korrosionsphänomene durch die Modifizierung der Mikrostruktur zu adressieren und eine schnelle Bearbeitung des Werkstücks zu ermöglichen. Die kurze Bearbeitungszeit ist hauptsächlich von den hohen Aufheiz- und Abkühlraten des bearbeiteten Materials abhängig. Im Verlauf der Arbeit werden zunächst Möglichkeiten der Additivierung mittels Nanopartikeln von Aluminiumpartikeln aufgezeigt. Die resultierenden Pulver

wurden hinsichtlich ihrer Oberfläche analysiert und später additiv verarbeitet. Abschließend wurden die erhaltenen Mikrostruktur- und Korrosionsergebnisse korreliert.

Im weiteren Verlauf wurde die Oberfläche einer Al 7075-T6 Legierung mit einem Laser aufgeschmolzen um intermetallische Partikel aufzulösen und die Mikrostruktur zu homogenisieren. Dieser Prozess wurde unter verschiedenen Bedingungen (Atmosphäre & N₂) durchgeführt. Die durchlaufenen Analysen liefern Erkenntnisse hinsichtlich der Mikrostruktur sowie der Korrosionseigenschaften und erlauben eine Korrelation der erhaltenen Daten. Mittels verschiedener Haftvermittler wurden außerdem die Adhäsionseigenschaften der verschiedenen Zustände verbessert.

Die hier vorgestellte Dissertation bezieht sich im Folgenden auf die Al 7075 Legierung wobei die Additivierung von Aluminiumpulvern mittels Nanopartikeln und das Laseroberflächenschmelzen unter verschiedenen Bedingungen zur Anwendung kam und diskutiert nachfolgend genannte Fragestellungen:

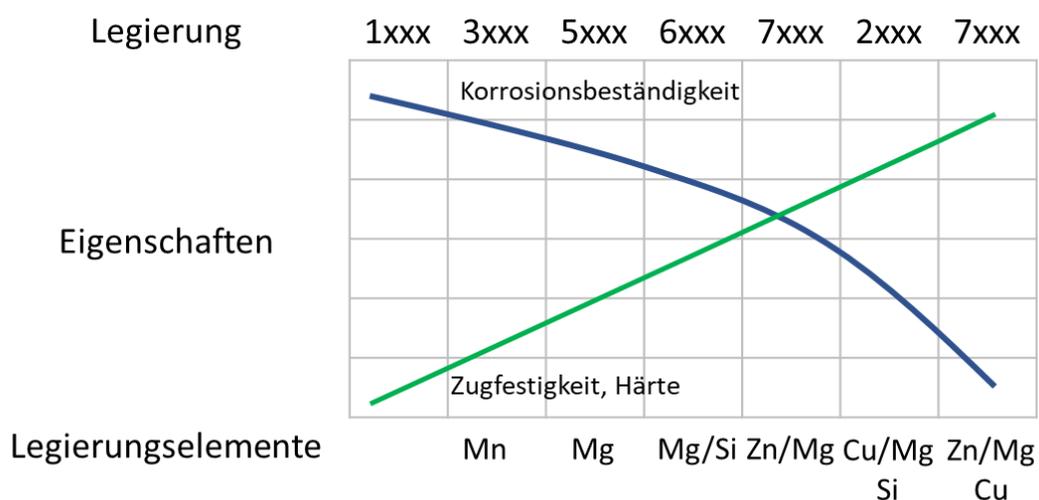


Abbildung 1-1: Entwicklung der Korrosionsbeständigkeit, Zugfestigkeit und Härte in Abhängigkeit der Legierungselemente (Eigene Darstellung)^[3]

Welchen Einfluss haben Nanopartikel hinsichtlich korrosiver Eigenschaften von additiv gefertigten Aluminiumlegierungen? Inwiefern wird die Oberflächenchemie der Aluminiumpartikel durch verschiedene Additivierungsprozesse beeinflusst? Wie entwickeln sich die korrosiven als auch adhäsiven Eigenschaften von gelaserten Aluminiumlegierungen bei Adsorption von monomolekularen Beschichtungen?

2 Stand der Literatur

2.1 Aluminium und seine Legierungen

Aluminium ist nach Silizium und Sauerstoff das am häufigsten vorkommende Element und macht 8 % des Gewichtes der Erdkruste aus. Aluminium liegt kombiniert mit anderen Elementen, z.B. mit Sauerstoff als Oxid, z.B. Korund (Al_2O_3) vor. Dafür ist die hohe Affinität zu Sauerstoff verantwortlich. Nachdem 1886 eine Möglichkeit gefunden wurde Aluminium von seinen Oxiden via elektrolytischer Reduktion zu trennen, ist es nach Eisen das am häufigsten genutzte Metall der Welt.^[4] Die Herstellung von Aluminium erfolgt aus Bauxit nach dem Bayer-Verfahren. Bauxit als Erz enthält ca. 30-50% Aluminiumoxid, welches später gewonnen wird.^{[5][6][7]} Im anschließenden Hall-Heroult Prozess werden mittels Elektrolyse Aluminium und Sauerstoff durch den Zusatz von Kryolith bei niedriger elektrischer Spannung aber hohen Stromstärken von bis zu 340.000 Ampere getrennt, wobei sich der Sauerstoff an graphitischen Anoden anlagert und das zurückbleibende Aluminium später in Form gegossen werden kann.^[8] Erst danach konnte Aluminium in Reinform gewonnen werden und zusätzlich wurden durch Aushärtungsprozesse Festigkeitssteigerungen von Aluminiumlegierungen erreicht. Es konnten nun die besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Aluminiums genutzt werden. Aluminium erfährt aufgrund seiner kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur (siehe Abbildung 2-1) keine Änderung seiner Struktur über den gesamten Temperaturbereich bis zu seiner Schmelztemperatur bei 660°C. Die Atome des Legierungselementes nehmen beim Erstarren der Schmelze Positionen im gesamten Kristallgitter des Aluminiums ein und bilden so einen Mischkristall. Aluminium weist eine Dichte von 2.7 g/cm^3 und hat ein exzellentes Festigkeit zu Gewichtsverhältnis und wird deshalb auch als Leichtmetall bezeichnet.^[9] Weiterhin weist Aluminium ein sehr gutes Dichte zu elektrischer Leitfähigkeits-Verhältnis unter den metallischen Werkstoffen auf und wird deshalb im Hochspannungsfreileitungsbau für die elektrische Energieübertragung verwendet und ist neben Kupfer zum wichtigsten Leitermaterial avanciert.^[10] Aluminium weist mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $37.7 \cdot 10^6 \text{ A V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ eine gute Leitfähigkeit auf, welcher 65 % der Leitfähigkeit von Kupfer entspricht.^[11] Zusätzlich wird reines Aluminium aufgrund seiner hervorragenden Witterungsbeständigkeit sowie seiner hohen Korrosionsresistenz im Bauwesen oder im Bereich des täglichen Bedarfs verwendet. Aufgrund seiner hervorragenden Eigenschaften wie hohe Festigkeit und geringe Dichte wird Aluminium für Strukturbauteile z.B. als Al 7075 Legierung im Flugzeugbau eingesetzt. Zum Beispiel wird Aluminium als Al 7075-T6 im Flügelbereich eines Flugzeugs verbaut.

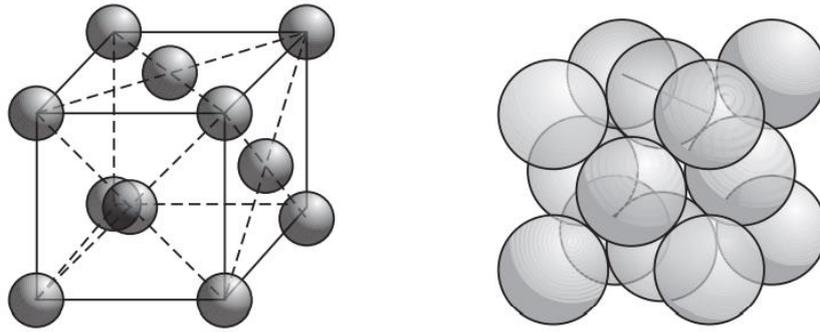


Abbildung 2-1: Darstellung des kubisch flächenzentrierten Kristallsystems (FCC)^[12]

Durch verschiedene zugesetzte Legierungsbestandteile können die Eigenschaften des Materials gezielt modifiziert werden. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Aluminiumlegierungen sowie das jeweilige Hauptlegierungselement dargestellt. Aluminiumlegierungen werden in Guss- und Knetlegierungen unterteilt. Gusslegierungen werden direkt in die gewünschte Form gegossen. Knetlegierungen werden zunächst gegossen und anschließend in die gewünschte Form kalt oder warm ausgearbeitet.

Tabelle 2-1: Zusammenfassung der wichtigsten Aluminiumlegierungen, deren Eigenschaften sowie Verwendung^[12]

Gruppe	Hauptlegierungs- Bestandteil	Eigenschaften	Verwendung
1xxx	>99 % Aluminium	Korrosionsbeständig, hohe elektrische Leitfähigkeit	Aluminiumfolie, chemische Tanks und Rohre
2xxx Al-Cu Legierung	Kupfer	Korrosionsanfällig, hohe Festigkeit	Flugzeugbau & Raumfahrt
3xxx Al-Mn Legierung	Mangan	Korrosionsbeständig, geringe Festigkeit	Fahrzeuge & Kraftwerksbau
4xxx Al-Si Legierung	Silicium	Verbesserte Fließeigenschaften	Schweiß- & Lötzusätze
5xxx Al-Mg Legierung	Magnesium	Hohe Festigkeit, Korrosionsbeständig	Schiffsbau, Druckkessel, Gebäude
6xxx Al-Mn-Si Legierung	Mangan, Silizium	Verformbar, verbesserte Fließeigenschaften	Strangpressprofile
7xxx Al-Zn Legierung	Zink	Erhöhte Härte und Festigkeit, korrosionsanfälliger	Flugzeugbau, Raumfahrt

2.1.1 Mikrostruktur der Al 7075 Legierungen

Der primäre Legierungsbestandteil der Al-7075 Legierung ist Zink mit einem prozentualen Anteil von 5.1-6.1 %. Weitere Bestandteile sind Magnesium mit 2.1-2.5 % sowie Kupfer mit einem Anteil von 1.2 - 1.6 %. Die weiteren prozentualen Bestandteile der Al 7075 Legierung sind in Tabelle 2 gezeigt.^[13]

Tabelle 2-2: Prozentuale Bestandteile der Al-7075 Legierung [wt%]^[13]

Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Zn	Si	Cr	Ti
Balance	1.2-2.0 %	0.5 %	2.1-2.9 %	0.3 %	5.1-6.1 %	0.4 %	0.18-0.28 %	0.2 wt %

Die Mikrostruktur eines Materials gibt Auskunft über die Materialeigenschaften. Der Volumenanteil von Einschlüssen und die Korngröße wirken sich auf die Materialeigenschaften aus. Viele der Modifikationen der Mikrostruktur treten beim Homogenisieren, Glühen, Vorwärmen oder bei Lösungsglühen- bzw. bei einer Ausscheidungswärmebehandlung auf.

Mit der Korngröße werden die Partikel z.B. in einer Legierung beschrieben, welche ihr die charakteristische Mikrostruktur und damit auch die Stoffeigenschaften verleiht. Die Korngröße einer Legierung wird durch Wärmebehandlung, Umformung und Erstarrungsprozesse bestimmt. Um die Energie der Korngrenze zu minimieren, hat ein Korn immer die Tendenz zu wachsen.^[12]

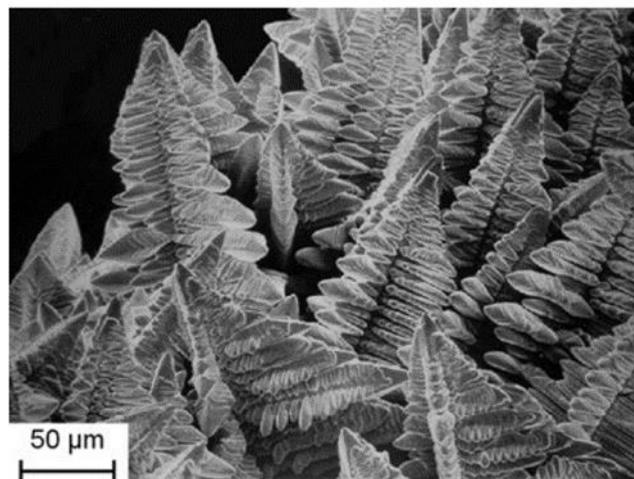


Abbildung 2-2: REM Aufnahme eines Dendriten^[12]

Während der Kristallbildung ausgehend von der Metallschmelze können bei der Erstarrung der flüssigen Schmelze sogenannte Dendriten entstehen. Dabei ist die Bildung der Dendriten maßgeblich vom Grad der Verunreinigung sowie von den Abkühlbedingungen abhängig. Legierungselemente reichern sich an der Erstarrungsfront an und senken die Erstarrungstemperatur aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung ab. Der Erstarrungsvorgang ist dabei exotherm, d.h. es kann Wärme entweder über die Schmelze oder aber über den erstarrten Dendriten abgegeben

werden. Sobald die Temperatur im Kristall dann niedriger als in der Schmelze ist, bilden sich mit Beginn der Erstarrung in der Schmelze an verschiedenen Punkten Kristalle als Keimstellen, welche tannenbaumförmig als Kristallgerippe zusammenwachsen und somit eine Wachstumsrichtung aufweisen. Solche Dendriten treffen zusammen, wobei das äußere Wachstum beschränkt wird, die Räume zwischen den Zweigen des Dendriten aufgefüllt sind, bis das gesamte Metall erstarrt ist. Verantwortlich für diesen Prozess ist die unterschiedliche chemische Zusammensetzung des zuerst erstarrenden Teils der Legierung.^[14] Abbildung 2-2 zeigt eine REM Aufnahme eines Dendriten.

Durch ihren hohen Energiegehalt können Korngrenzen die Versetzungsbewegung in einem vielkristallinen Kristall behindern. Die Korngrenzen bilden dabei niedrigschmelzende Bestandteile, welche von der Kristallisationsfront hergeschoben werden. Die Korrosionsbeständigkeit wird durch die Korngrenzen und der vorliegenden Stoffe verringert.^{[12][15]}

Während der Schmelze liegen die Atome nicht auf ihren festen Gitterplätzen, sondern in einem ungeordneten Zustand. Sobald während eines Abkühlungsprozesses, der Schmelze Wärme entzogen wird, wird auch der Energiegehalt verringert, bis bei der Schmelztemperatur T_s schließlich der Erstarrungsprozess beginnt.^[12] Die Kristallisation beginnt an Keimen, an welchen sich die gelösten Atome anlagern. Der Erstarrungsprozess kann in die Vorgänge der Keimbildung und Kristallwachstum unterteilt werden. Keime sind sehr feine Partikel, welche aus energetischen Gründen aber eine bestimmte Größe erreicht haben müssen.

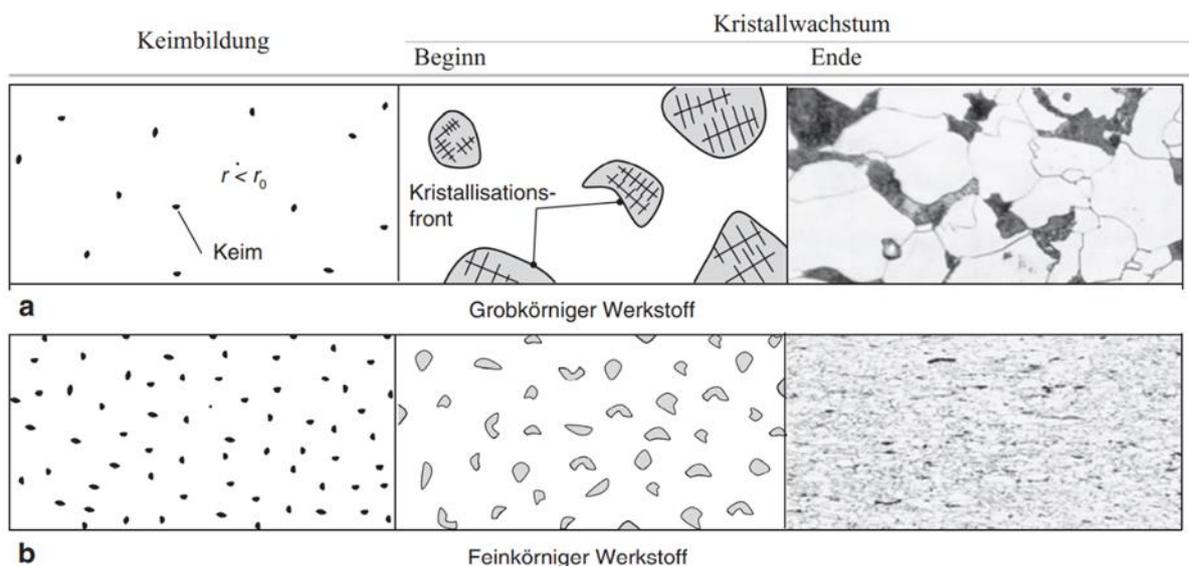


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung von Erstarrungsvorgängen mit Keimbildung und Kristallwachstum^[12]

Die Keimbildung kann schließlich als homogene oder heterogene Keimbildung ablaufen und demnach liegen die Keime als Eigen- oder Fremdkeime vor. Während der homogenen Keimbildung erfolgt die Bildung der Kristallisationskerne aus einer homogenen Schmelze. Zur Bildung der Keime muss die Aktivierungsenergie der Schmelze entnommen werden. Die entsprechende Schmelze erstarrt dann bei

einer um ΔT verringerten Temperatur T_s . ΔT wird dabei als Unterkühlung bezeichnet. Die Unterkühlung zur Keimbildung wird gebraucht, da bei einem zu geringen Radius der Keime, sich diese aufgrund einer zu geringen Kristallisationswärme wieder auflösen. Es steht also nicht ausreichend Energie zur Verfügung, um die Keimoberfläche auszubilden.^[2]

Eine heterogene Keimbildung liegt z.B. bei Metallen mit technischer Reinheit vor, d.h. mit einer ausreichenden Zahl an Oberflächen zur Kristallisation. Oberflächen können dabei auch Gussformen, höherschmelzende Stoffe wie Carbide oder Nitride sowie kurz vor der Erstarrung der Schmelze zugegebene Keime sein. Während des Kristallwachstums werden Verunreinigungen oder niedrigschmelzende Stoffe vor der Kristallisationsfront hergeschoben. Bei kubisch zentrierten Metallgittern folgt das Kristallwachstum dann Wachstumsrichtungen wobei z.B. Dendrite entstehen können. Sobald das Kristallwachstum vollständig abgeschlossen ist, hat sich eine Struktur aus Körnern und Korngrenzen ergeben, welche vorab schematisch für fein- und grobkörnige Werkstoffe dargestellt ist.

Durch Alterungsverfahren kann die Zusammensetzung der Korngrenzen modifiziert werden, wobei ein schmaler Bereich von ca. 50 nm frei von Ausscheidungen entsteht. Dabei diffundieren gelöste Atome zur Korngrenze, wo grobe Ausscheidungen gebildet werden.^{[16][17]} Dieser Prozess findet aufgrund einer Verarmung an Leerstellen im Gitter unterhalb des Niveaus welches für die Keimbildung notwendig ist, statt. Durch eine höhere Temperatur während des Vorgangs des Lösungsglühens und einer hohen Abschreckungsgeschwindigkeit kann die ausscheidungsfreie Zone verringert werden. Dies geschieht üblicherweise unterhalb der Soliduskurve. Die Soliduskurve beschreibt die Grenze in einem Phasendiagramm, welche den Bereich fest zu fest/flüssig trennt.^[12]

Der Metallurge Dr. Wilm beschäftigte sich zu Beginn des 20sten Jahrhunderts mit den genannten Erstarrungsvorgängen. Ihm gelang durch Zusätze von Kupfer und anderen Metallen die Festigkeit von Aluminiumstangen bzw. Blechen zu erhöhen. Eine Legierung mit Zusätzen von 3.5 % Kupfer und 0.5 % Magnesium wurde erwärmt, abgeschreckt und einige Zeit gelagert. Er beobachtete eine allmähliche Zunahme der Festigkeit, welche ihren Höhepunkt nach fünf Tagen erreichte. Der Prozess wurde als Alterungshärtung bekannt. Später ging aus dem Verfahren das „Duraluminium“ hervor. Bei einer hohen Temperatur von ca. 500°C konnte das Kupfer vollständig in fester Lösung gehalten werden, während es bei Raumtemperatur nicht mal 0.5 % Kupfer waren. Demnach bleiben die Kupferatome beim Abschrecken der Legierung noch in fester Lösung und entfernen sich nach etlichen Tagen aus ihrer Position und bilden winzige Zonen mit erhöhter Konzentration an Kupferatomen.^[14] Dieser Effekt ermöglicht es dem Duraluminium eine Zugfestigkeit von 420 MPa auszubilden. Mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeitsgrenze auf niedrige Konzentrationen ab, was die Grundlage zu einer

wesentlichen Erhöhung der Härte und Festigkeit durch Lösungsglühen und abschließende Ausscheidungs- und Alterungsprozesse ist.

Anschließend wurde am National Physical Laboratory in England für eine Legierung mit der Zusammensetzung 20% Zn, 2.5% Cu, 0.5 % Mg sowie 0.5% Mn eine Zugfestigkeit von 580 MPa gefunden. Trotzdem konnte die Legierung aufgrund ihrer ausgeprägten Neigung zu Intergranularer- bzw. Spannungsrisskorrosion nie für Strukturbauteile verwendet werden. Aufgrund ihrer hohen Wichtigkeit, gerade für die Flugzeugindustrie haben die Korrosionsprobleme der Al-Zn-Cu-Mg Legierungen umfangreiche Forschung gerechtfertigt.^[14]

Die Al-7075 Legierung im T6 Zustand weist eine heterogene Mikrostruktur mit der Aluminiummatrix, intermetallischen Partikeln und Regionen mit Korngrenzen auf. Intermetallische Phasen können in ausscheidungshärtende, dispersoide und in konstituierende Partikel unterteilt werden. Ausscheidungshärtende Partikel werden durch Keimbildung gebildet und wachsen aus übersättigten festen Lösungen und erreichen Größen von einigen Nanometern. Diese liegen dann z.B. als Al_2Cu oder als Mg_2Al_3 vor. Dispersoide werden gebraucht, um die Rekristallisation und die Korngröße durch Unterdrückung von Korngrenzbewegungen zu kontrollieren. Sie bestehen aus Aluminium und anderen Elementen wie Chrom, Titan oder Zirkonium und können einige hundert Nanometer groß sein. Typische Dispersoide sind Al_3Ti oder Al_3Zr . Konstituierende Partikel entstehen während der Aushärtung und können bis zu einigen Mikrometern groß werden. Sie bestehen aus Al_2Cu oder auch aus Mg_2Si . Abbildung 2-4 zeigt die Mikrostruktur der Al-7075 im Zustand T6 mit äquiaxierten Körnern in zwei Dimensionen und zusätzlich grobkörnig verteilten eisen- und siliziumhaltigen Einschlüssen in Walzrichtung.^[18]



Abbildung 2-4: Mikrostruktur der Al 7075 Legierung im Zustand T6 mit heterogen verteilten Einschlüssen, intermetallischen Phasen sowie Korngrenzen.^[19]

Aluminiumlegierungen weisen eine Vielzahl an intermetallischen Partikeln auf. Im Falle der 7075 Legierung liegen intermetallische Phasen in Form von $(\text{Fe,Cr})_3\text{SiAl}_{12}$, Mg_2Si und ein pseudobinäres Eutektikum aus Aluminium sowie MgZn_2 , welches auch als $\text{Mg}(\text{Zn, Cu, Al})_2$ geschrieben werden kann, vor. Durch abschließende Temperaturbehandlung werden eisenreiche Bereiche in Al_7CuMg Partikel umgewandelt. Mg_2Si hingegen ist eher unlöslich und nimmt eine kugelförmige Gestalt an.

2.1.2 Wärmebehandlungen von Aluminiumlegierungen

Die Wärmebehandlung von Aluminiumlegierungen stellt eine wesentliche Möglichkeit zur Veränderung und gezielten Modifizierung der Eigenschaften bzw. der chemischen Zusammensetzung der Legierung dar. Durch eine Wärmebehandlung kann beispielsweise gezielt die Korngröße, die Festigkeit, die Spannungsneigung und die Korrosionsbeständigkeit einer Legierung verändert werden. Die Verfahren der Wärmebehandlung werden in Glühen und Härten gegliedert. Mittels einer langsamen Glühbehandlung wird der Zustand eines Gefüges seinem thermodynamischen Gleichgewicht nähergebracht. Als wichtigste und technisch relevante Legierungssysteme haben sich die binären Systeme Al-Cu, Al-Mg, die ternären Systeme Al-Mg-Si und außerdem die Al-Zn-Mg-(Cu) erwiesen. Alle Elementatome sind als Legierungsbestandteile im Mischkristall als Substitutionsatome des Aluminiums gelöst.^[9] Die aufgezeigten Legierungssysteme können weiterhin unterteilt werden in aushärtbare sowie nicht aushärtbare Legierungssysteme. Aushärtbare Legierungssysteme sind z.B. Al-Zn-Mg-(Cu) oder das binäre System Al-Cu, welche mittels Ausscheidungshärtung eine Festigkeitssteigerung erfährt. Dabei wird mittels Teilchenverfestigung, d.h. einer gezielten Behinderung von Versatzbewegungen eine Erhöhung der Fließgrenze erreicht.^[9] Dies wird insbesondere durch drei einzelne Schritte erreicht, welche in nachfolgender Abbildung 2-5 dargestellt sind.

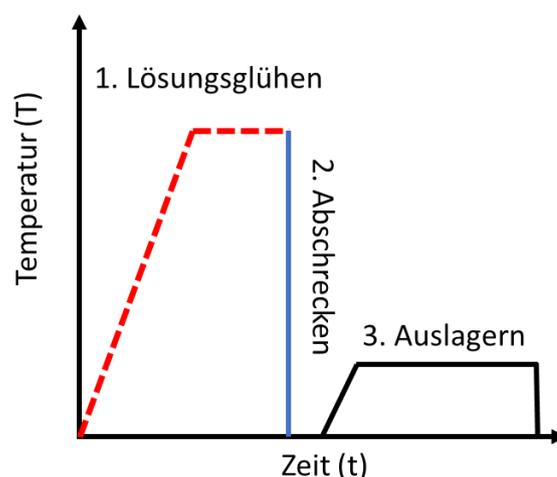


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Ausscheidungshärtens von Al-Legierungen als Temperatur-Zeit Auftragung (Eigene Darstellung).^[9]

Zunächst werden dafür im Idealfall hohe Gehalte der relevanten Legierungselemente während des Lösungsglühens im Mischkristall gelöst. Dabei ist eine möglichst konstante Temperatur wichtig, um lokales Schmelzen bei zu hohen Temperaturen zu verhindern, sowie eine nicht zu niedrige Temperatur, um einen relevanten Anteil der Legierungselemente im Kristall lösen zu können. Dabei wird die Temperatur über die Solidustemperatur angehoben, um alle Bestandteile zu lösen (α -Al).^[9] Das Lösungsglühen wird in der Regel in Umwälzöfen bzw. Salzbadern durchgeführt. Die nötige Dauer des Lösungsglühens hängt dabei von der Bauteilabmessung, der Legierungselementverteilung und den Ausgangsstrukturen ab. Während des Abschreckens soll ein übersättigter Mischkristall mit einem möglichst hohen Anteil an Legierungselementen sowie Fehlstellen erzeugt werden. Eine hohe Anzahl an Fehlstellen ist weiterhin wünschenswert, um eine möglichst rasche Diffusion von Legierungselementen und demzufolge eine rasche Aushärtung während des abschließenden Auslagerungsprozesses zu erreichen. Für Aluminium wird ein Diffusionskoeffizient von $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ angegeben.^[20] Der Prozess des Abschreckens wird demnach schnell vollzogen und liegt maximal im Bereich von 10 s, je nach Legierungssystem und findet normalerweise in wässrigen Bädern, Gasströmen oder auch mittels Sprühkühlung statt. Bei diesem Schritt ist die Abschreckgeschwindigkeit in dem Maße zu wählen, um einen möglichst übersättigten Mischkristall zu bilden aber Eigenspannungen bei zu hohen Geschwindigkeiten zu vermeiden. Es bilden sich demnach sog. GP Zonen (Guinier Preston), welche einzelne kupferreiche Ebenen im Mischkristall des Aluminiums darstellen und kohärent zur Matrix sind. Für die 7xxx Serie der Aluminiumlegierungen sind diese für gewöhnlich sphärisch ausgebildet.^[10] Anschließend scheiden sich eine metastabile bzw. stabile Gleichgewichtsphase aus. Diese sind dann größer in ihren Abmessungen im Vergleich zur GP-Zone und messen typischerweise einige Mikrometer. Zur Matrix verhalten sich diese Phasen kohärent. Im abschließenden Schritt des Auslagerns soll dann eine Ausscheidung von Teilchen erreicht werden, welche die Versatzbewegung des Aluminiummischkristalls behindern. Für die Al-7075 Legierung existieren verschiedene Ausscheidungssequenzen zu Al_2Cu , Al_2CuMg sowie Zn_2Mg .^{[21][9]} Der Zustand T6 stellt demnach eine Variante der Al 7075 Legierung dar, welche zunächst bei $465 \text{ }^\circ\text{C}$ Lösungsgeglüht, abgeschreckt und dann bei $120\text{-}140^\circ\text{C}$ für 24 h warm ausgelagert wurde.^[22] Diese Sequenz ermöglicht es der Legierung eine Zugfestigkeit von $580\text{-}610 \text{ MPa}$ auszubilden.^[21]

In Tabelle 2-3 sind weitere verschiedene Zustandsbezeichnungen dargestellt. In der Spalte „Spezifikation“ sind die unterschiedlichen ausscheidungsgehärteten Zustände mit einer bestimmten Bezeichnungssystematik beschrieben. Diese stellt der Ziffer immer ein „T“ voran.

Die Mikrostruktur der Al 7075 im Zustand T6 wurde mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskop) untersucht.^[23] Dabei wurden sehr kleine Ausscheidungen innerhalb der Körner, aber deutlich gröbere an den Korngrenzen beobachtet. Für den überalterten T7 Zustand wurden gröbere Körner gefunden,

welche auch weiter auseinanderliegen als im T6 Zustand. Innerhalb des Korns liegen allerdings grobe und gleichmäßig verteilte Ausscheidungen vor.

Tabella 2-3: Bezeichnungen der einzelnen Zustände ausscheidungsgehärteter Aluminiumlegierungen^[9]

Spezifikation	Lösungsglühen	Abschrecken	Kaltumformen	Auslagerung
T1	Umformwärme	abgeschreckt		kalt ausgelagert
T2	Umformwärme	abgeschreckt	kaltumgeformt	kalt ausgelagert
T3	lösungsgeglüht	abgeschreckt	kaltumgeformt	kalt ausgelagert
T4	lösungsgeglüht	abgeschreckt		kalt ausgelagert
T5	Umformwärme	abgeschreckt		warm ausgelagert
T6	lösungsgeglüht	abgeschreckt		warm ausgelagert (max. Festigkeit)
T7	lösungsgeglüht	abgeschreckt		warm ausgelagert(überaltert)
T8	lösungsgeglüht	abgeschreckt	kaltumgeformt	warm ausgelagert

Im T6 Zustand wird die maximale Festigkeit der Legierung erreicht. Aufgrund weniger Korngrenzen wird im Zustand T7 eine bessere Korrosionsbeständigkeit erreicht.^{[23][16][24]} Zusammenfassend werden mittels der Überalterung der Legierung verschiedene Effekte hervorgerufen wie eine Reduzierung der lokalisierten anodischen Auflösung an den Korngrenzen sowie eine lokale Stresskonzentration aufgrund der Homogenität einer Beanspruchung an den Korngrenzen. Demnach wird mittels Überalterung von Korngrenzen eine geringere Affinität für Spannungsrisskorrosion erreicht.^[25]

Weiterhin wurde beobachtet, dass gröbere Partikel in den Ausscheidungen an den Korngrenzen für einen höheren Widerstand gegenüber Spannungsrisskorrosion verantwortlich sind.^[26] Dafür wurden verschiedene Zustände der Al 7075 Legierung, darunter T6, T73 sowie eine RRA (retrogression-reaging) auf ihre Neigung für Spannungsrisskorrosion untersucht. Für Wärmebehandlungen, welche gröbere Ausscheidungen an den Korngrenzen lieferten, wurde ein geringerer Angriff im Vergleich zum T6 Zustand gefunden.^{[26][27][28]}

Die Wärmebehandlung, bzw. die Modifikation der Mikrostruktur durch Wärmezufuhr, stellt für Aluminiumlegierungen eine wesentliche Möglichkeit dar, Korrosionsprozesse zu verlangsamen oder auszuschließen.

2.2 Korrosion und Korrosionsschutz von Aluminiumlegierungen

Korrosion beschreibt den elektrochemischen Oxidationsprozess von Metallen und deren Legierungen. Durch Korrosion entsteht jährlich ein Schaden von mehreren Milliarden Euro an strukturellen Bauteilen, z.B. Brücken, Autos oder Flugzeugen. Korrosionsprozesse greifen dabei den Werkstoff durch Reaktion mit Sauerstoff an, wodurch ein Verlust der Materialeigenschaften entsteht.^{[12][29]} Mit dem Prozess der Oxidation werden auf der Metalloberfläche thermodynamisch stabile Oxidschichten gebildet, welche je nach Metall porös oder geschlossen vorliegen. Aluminium bildet im neutralen pH-Bereich eine geschlossene Oxidschicht und ist demnach gegen einen Angriff durch Luftsauerstoff passiviert. Im sauren bzw. im alkalischen pH Bereich sind Aluminium und seine Legierungen allerdings anfällig für Oxidation durch die Auflösung der schützenden Oxidschicht.^{[29][10][12]} Während des Korrosionsprozesses gibt das Metall Elektronen an seine Umgebung ab und wird zum Metalloxid oxidiert, es erfolgt ein direkter Elektronenaustausch zwischen Metall und seinem Reaktionspartner. Die Korrosionsanfälligkeit von Aluminium hängt dabei stark vom Reinheitsgrad und der Defektdichte des Aluminiums, bzw. seiner Legierung ab.^[29] Nachfolgende Tabelle gibt die Abhängigkeit der aufgelösten Menge des Metalls vom Reinheitsgrades des Aluminiums an. Dabei zeigt sich eine stark erhöhte Auflösungsrate bei abnehmender Reinheit des Aluminiums.

Tabelle 2-4: Abhängigkeit des Reinheitsgrades von der Stabilität des Aluminiums^[29]

Reinheitsgrad Aluminium [%]	Aufgelöste Menge [g*m ⁻² *T ⁻¹]
99.999	6
99.990	112
99.970	6500
99.880	36000

Korrosionsprozesse finden aufgrund ungleicher Ladungsverteilung sowie der resultierenden Ausbildung unterschiedlicher elektrochemischer Potentiale statt. Die verschiedenen Ladungsverteilungen werden durch Inhomogenitäten z.B. intermetallische Phasen begründet, was die Bildung eines Lokalelements unterstützt. Außerdem können verschiedene Ladungsverteilungen in unterschiedlichen Oberflächenzuständen begründet sein, bspw. durch äußeren Sauerstoffeinfluss.^[29] Im weiteren Verlauf sollen Aspekte der Passivierung sowie des Korrosionsschutzes an Aluminiumlegierungen besprochen werden.

2.2.1 Atmosphärische Oxidschichtbildung und Passivierung

Durch die Ausbildung einer dünnen oxidischen Schicht (ca. 5 nm) sind Aluminiumwerkstoffe gegen Korrosion im pH Bereich 4.5 bis 8.5 passiviert. Diese Eigenschaft verwundert zunächst, da Aluminium

mit einem Reduktionspotential von -1.67V ein sehr unedles Metall darstellt. Mit diesem kathodischen Potential sollte Aluminium eines der am einfachsten zu oxidierenden Metalle sein. In der Realität liegt Aluminium allerdings als äußerst stabiler Werkstoff vor. Dies ist der spontanen Bildung des Aluminiumoxids in einem oxidierenden Medium nach folgender Reaktion zuzuschreiben:



Die freie Energie dieser Reaktion beträgt -1,67 kJ/mol und erklärt die spontane Reaktion des Aluminiums mit Sauerstoff zur Bildung der stabilen und dichten passivierenden Oxidschicht. Aufgrund seines amphoteren Charakters kann Aluminium im sauren als auch im alkalischen reagieren. Der Passivitätsbereich von Aluminium ist in nachfolgendem Pourbaix-Diagramm gezeigt.

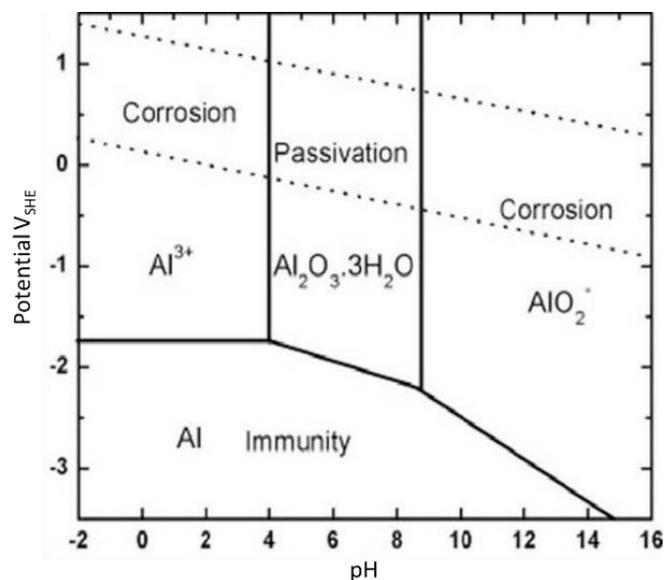


Abbildung 2-6: Pourbaix-Diagramm des Aluminiums.^[30]

Um die Passivierung des Aluminiums zu erklären, müssen die Stabilität der Oxidschicht und die Auflösungsrate des Aluminiums beachtet werden. Sowohl die Stabilität als auch die Auflösungsrate stehen in Abhängigkeit zum pH-Wert. Die Auflösungsrate hängt also direkt von der Stabilität des Oxides ab. Im sauren pH Bereich reagiert Aluminium z.B. mit Salzsäure (HCl), wobei die Auflösungsrate mit steigender Konzentration zunimmt. Mit Salpetersäure (HNO₃) hingegen geht Aluminium keine Reaktion ein, weshalb sie aufgrund ihres oxidierenden Charakters auch häufig verwendet wird um die Oxidschicht zu stärken.^{[31][32]}

Natriumhydroxid (NaOH) oder Kaliumhydroxid (KOH) greifen sogar bei geringen Konzentrationen im alkalischen pH Bereich das Aluminium an. Sind hingegen Chloridionen im Elektrolyt vorhanden, so bietet die Oxidschicht auch keinen Schutz vor Korrosion, da es unter Auflösung der Schicht zur Bildung von Chlorokomplexen kommt.^{[29][32][31]}

2.2.2 Durchbruch von Passivität und Lochkorrosion

Das Phänomen der Passivität der Aluminiumoberflächen und ihres Durchbruchs sind maßgebliche Faktoren während der Initiierung eines Korrosionsprozesses. Eine übliche Methode, den Durchbruch der Passivität zu bestimmen, sind die Stromdichtepotentialkurven (Potentiodynamic Polarization).^[33] Abbildung 2-7 beschreibt eine hypothetische Stromdichtepotentialkurve. Es wird die Stromdichte gegen das Potential einer Elektrode aufgetragen. Mittels Auswertung in der Tafelregion können die beiden wichtigsten Parameter quantifiziert werden: zum einen das freie Korrosionspotential und die Korrosionsstromdichte. Das Korrosionspotential beschreibt, wann eine Korrosionsreaktion abläuft. Je anodischer das Korrosionspotential, desto unwahrscheinlicher ist ein Korrosionsprozess. Weiterhin können mittels der Stromdichtepotentialkurve einige Aussagen über das elektrochemische Verhalten einer Probe getroffen werden. Das primäre Passivierungspotential E_p beschreibt das Potential, bei dem sich die schützende Passivschicht bildet. In der Folge nimmt die Stromdichte rapide ab.

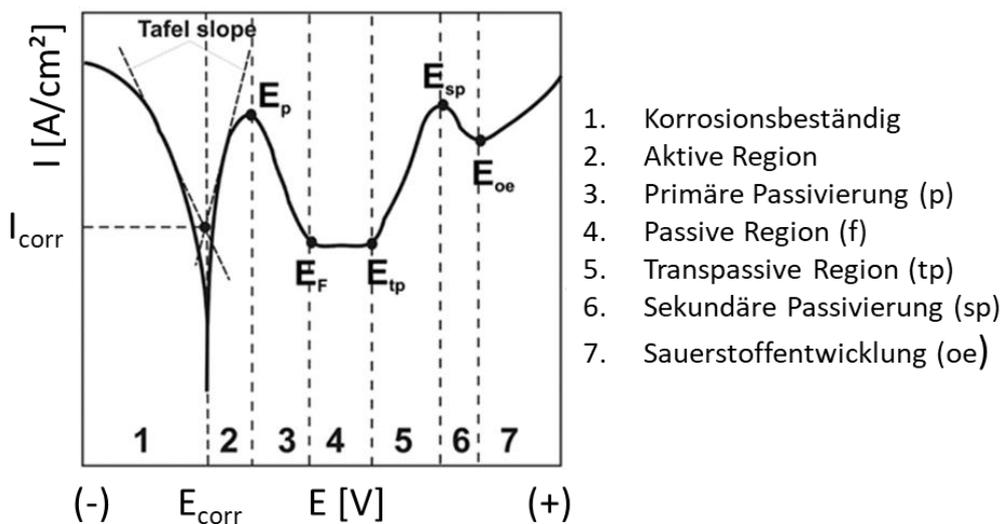


Abbildung 2-7: Hypothetische Stromdichtepotentialkurve mit E_{corr} : Freies Korrosionspotential, I_{corr} : Korrosionsstromdichte (Übersetzt aus dem Englischen, überarbeitete Darstellung)^[33]

E_F beschreibt das Flade Potential, welches den Übergang vom passiven in den aktiven Bereich kennzeichnet. E_{tp} zeigt das Ende des transpassiven Bereiches. Infolgedessen steigt die Stromdichte stark an, was den Durchbruch der passivierenden Oxidschicht bedeutet und eine lokale Korrosionsreaktion wie Lochfraß zur Folge hat. Oberhalb dieses Potentials folgt demnach eine schnelle Auflösung des Metalls. Die Punkte E_{sp} sowie E_{oe} beschreiben abschließend das sekundäre Passivierungspotential sowie das Sauerstoffentwicklungspotential. Jegliche Form des Durchbruchs der Passivität erfordert eine Komponente, welche Einfluss auf das primäre Passivierungspotential hat. Dies ist häufig die Konzentration an Chloridionen. Sobald der Durchbruch einmal erfolgt ist, so ist das Aluminium empfindlich für Korrosion.^{[34][35][36][37]}

Lochfraß ist die am weitesten verbreitete Form der lokalisierten Korrosion und führt zu kleinen Löchern in der Oberfläche des Metalls. Diese Form der Korrosion wird beschrieben als ein Durchbruch der Passivschicht aufgrund von Cl^- -Ionen.^[38] Die Chloridionen greifen die Oxidschicht an bereits bestehenden Defekten, z.B. durch Ausscheidungen der Legierung oder intermetallischen Partikeln an und fördern damit die Bildung von Mikrorissen.^{[39][40]} Verantwortlich für den Korrosionsprozess zeichnet sich eine Verarmung an Sauerstoff um die Löcher, wobei sich ein galvanisches Element bildet und der Bereich mit Sauerstoffüberschuss kathodisch wird und der an Sauerstoff verarmte Bereich anodisch. Durch die Bildung eines Lochs im Metall, wird die Sauerstoffdiffusion gehemmt, wodurch sich die Auflösung des Metalls noch beschleunigt.^{[41][42]} Lochfraß kann mit nachfolgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Bei der Bildung des Loches löst sich zunächst Aluminium nach folgender Reaktionsgleichung auf:



Die gebildeten Aluminiumkationen bilden mit Chloridanionen das Aluminiumchlorid-Anion AlCl_4^- . Mittels Hydrolyse des Aluminiumchlorids wird der Elektrolyt sehr sauer ($\text{pH} < 3$) was in einer Autopropagation des Lochfraß resultiert.^[38] Außerhalb des Lochs wurde aufgrund einer Wasserstoffgasbildung bzw. Sauerstoffreduktion ein alkalisches Milieu gebildet. Hierbei werden aus dem Loch diffundierende Aluminiumkationen zum in Wasser nahezu unlöslichen Aluminiumhydroxid reduziert. Nachfolgende Reaktionsgleichung beschreibt die Bildung des Aluminiumhydroxids:



In nachfolgender Abbildung werden die beschriebenen Korrosionsprozesse schematisch dargestellt.

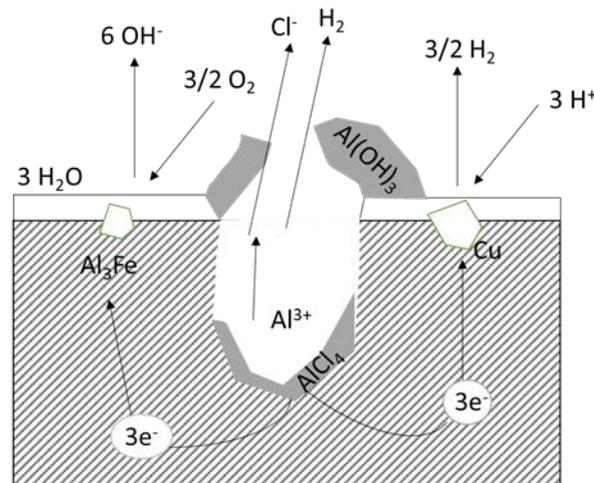


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Lochfraßkorrosionsprozesses (Eigene Darstellung)^{[43][44]}

Durch die Bildung des unlöslichen Aluminiumhydroxids, welches sich am Rande des Loches abgelagert, werden weitere Ionen an der Diffusion gehindert und der Prozess des Lochfraßes wird verstärkt.^[41] Schließlich verringert die Lochfraßkorrosion die Passivität der Aluminiumlegierungen und erhöht die Empfindlichkeit z.B. für andere Korrosionsformen. Der Lochfraß zeichnet sich durch eine starke Erhöhung der Stromdichte nach dem Passivbereich einer Stromdichtepotentialkurve aus.

2.2.3 Korrosion an Polymer/Aluminium Grenzflächen

Polymere Beschichtungen werden für vielfältige Eigenschaften auf ein Metall aufgebracht, z.B. um eine elektrochemische Reaktionen des Metalls zu verhindern. Sie sollen den Zugang für hydratisierte Ionen zur Polymer/Aluminium-Grenzfläche verhindern und die verfügbaren Adsorptionsstellen (metallisch/oxidisch) besetzen. Durch eine reduzierte Elektrolytaktivität an der Grenzfläche und einer geringen Grenzflächenkonzentration an Ionen wird eine kompakte elektrochemische Doppelschicht an der oxidischen Grenzfläche gebildet.^[45] Aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante von Wasser ($\epsilon = 78.4 \text{ F/m}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$) liegen Metalloberflächen in wässrigen Elektrolyten aufgrund der bevorzugten Hydratisierung von Metallionen als geladene Oberflächen vor.^[46] Zusammenfassend formen diese Ionen eine elektrochemische Doppelschicht (EDL), welche sich aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung von positiv und negativ geladenen Ionen und Grenzflächen ausbildet. Die unterschiedlich geladenen Ionen können von der Oberfläche adsorbiert werden und ein elektrisches Feld ausbilden. Die verschiedenen Strukturen der elektrochemischen Doppelschicht wurden zunächst von Helmholtz und später von Stern und von Gouy-Chapman beschrieben.^[46] Nach Helmholtz adsorbieren die Gegenionen an den gegenteilig geladenen Oberflächen, wobei sie die Dicke einer Molekülschicht nicht übersteigen können. Daraus resultieren die innere (IHP, engl. inner Helmholtz plane) sowie die äußere Helmholtzschicht (OHP, engl. outer Helmholtz plane). Solvatisierte Kationen bilden die äußere Helmholtzschicht, welche sich direkt an die innere Helmholtzschicht anlagert und

sich als Gegenionen verhalten. Zusammen bilden die beiden genannten Schichten die Doppelschicht. Diese Struktur erinnert an einen Plattenkondensator und wurde als Helmholtzschicht beschrieben.^[46]

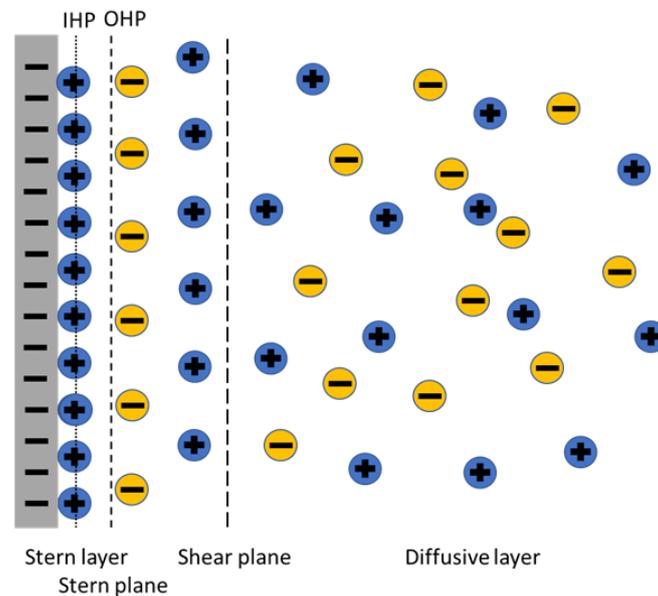


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht nach dem Stern Modell. Die innere (IHP) und äußere (OHP) Helmholtzschicht sind als IHP sowie OHP dargestellt (Eigene Darstellung).^{[47][46]}

Das Helmholtz Modell wurde von den Physikern Gouy und Chapman so modifiziert, dass nicht länger eine starre Molekülschicht beschrieben wird, sondern auch die thermische Bewegung von Lösungsmolekülen und der Ionen beachtet wird. Demnach bildet sich eine diffuse Schicht, in welche die Ionen diffundieren können. Zuletzt wurde eine Kombination der Modelle von Otto Stern beschrieben. Stern erhielt für sein Modell im Jahre 1943 den Nobelpreis.^[46] Das Sternmodell beschreibt eine innere Schicht (Stern-Schicht) und eine diffuse Schicht. In letztgenannter konnte außerdem eine statistische Verteilung der Mobilität der Ionen nach Boltzmann beschrieben werden.^[46] In Abbildung 2-9 ist das Sternmodell schematisch dargestellt.^{[47][46]}

Als Ursache für die Ausbildung von Adhäsion zwischen einer Polymerphase und einem metallischen Untergrund kommen mechanische Verankerung, Diffusion, chemische Verknüpfung sowie Wasserstoffbrückenbindungen in Frage. Als Hauptursache für Adhäsion ist die Van-der-Waals Kräfte verantwortlich. Diese bezeichnen Orientierungskräfte wie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Induktionskräfte Dipol-induzierter Dipol. Eine optimale Adhäsion wird immer dann erreicht, wenn mittels guter Benetzung des Werkstoffs eine Annäherung von Filmbildnermolekülen an das Substrat gewährleistet werden kann. Dies ist immer dann gegeben, wenn die Oberflächenspannung des Substrats höher als die des applizierten Films liegt. Dieser Zustand ist bei Metallen bei noch flüssigem Film sehr gut zu erreichen.^[29]

Ein bedeutender Aspekt von Polymer-Metall Verbindungen im Allgemeinen ist der Langzeitschutz von Metallen, wenn diese Umgebungsbedingungen ausgesetzt werden. Ein wesentlicher Aspekt des Verlustes der Adhäsion von Polymer-Aluminiumverbindungen ist der Effekt von eindringendem Wasser. Wasser kann in das System Polymer/-Aluminium mittels Bulkdifffusion, Grenzflächendifffusion zwischen Adhäsiv und Metall, sowie mittels Kapillarkräften durch Defekte zur Grenzfläche dringen. Dabei werden Bindungseigenschaften jeweils unter Verlust der Adhäsion verändert oder Bindungen vollständig ersetzt. Die Diffusion von Wasser in Polymeren kann dabei nach dem ersten Fick'schem Gesetz beschrieben werden:^[11]

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2-7)$$

Wobei F die Geschwindigkeit des Transportes pro Fläche angibt, mit c als Konzentration der diffundierenden Komponente und x als Raumkoordinate und D als Diffusionskoeffizienten. Die Diffusion von Wasser in Polymeren folgt der Arrheniusgleichung und ist demnach stark temperaturabhängig. Wenn ein Wassermolekül die Grenzfläche Polymer/Metall erreicht hat, so existieren verschiedene Wirkungsmechanismen. Es kann eine Plastifizierung mittels reversibler Veränderung des Polymers oder aber eine irreversible Veränderung des Polymers durch Rissbildung oder Hydrolyse verursacht werden.^{[48][49]}

Die durch die Wasseraufnahme verursachte Anschwellung des Polymers wurde von Weitsman et al. mit 3 % für ein Epoxid bestimmt, wobei durch Trocknungsprozesse keine Langzeitwirkung festgestellt wurde.^[50] Morsch et al. hingegen beobachteten, dass die Wasseraufnahmen von vorgetränkten und anschließend getrockneten Polymerverbindungen größer war. Dies wurde als Plastifizierung und makromolekulare Entspannungsmechanismus interpretiert, wodurch hydrophile Bereiche innerhalb des Epoxids entstehen.^[51]

Die Grenzflächendifffusion von Wasser ist bedeutend höher als jene aus der Bulkphase und wurde mittels Kappilarkräften zwischen Polymer und Metall nach Viana et. al begründet.^[52] Gledhill und Kinloch erlangen nach einer thermodynamischen Betrachtung folgende Erkenntnis: die Adhäsionskraft nimmt für Polymer-Metall Grenzflächen in einer inerten Atmosphäre immer einen Wert größer Null an.^[53] Daraus ergibt sich eine thermodynamische Stabilität der Grenzfläche. Sobald eine flüssige Phase in das System eingebracht wird, nimmt die Kraft einen Wert kleiner null an, was eine un stabile Grenzfläche ergibt.^[53] Für Metallsubstrate mit hoher Energie wie Aluminiumoxide kann demnach angenommen werden, dass sie sehr empfindlich gegenüber Wassermolekülen sind. Diese können dann die Verbindung zum Adhäsiv zu ersetzen.^[53] Bei einer Interaktion von Aluminiumoberflächen mit Wasser entstehen hydratisierte Oxide, welche mittels Volumenvergrößerung und resultierender

Spannungserhöhung des Adhäsivs zu einer Rissbildung tendiert.^[54] Die hydratisierten Oxide bilden sich nach folgender Reaktion:



Nach diesem Mechanismus wird das Adhäsiv bei van-der-Waals Kräften, also schwache nicht kovalente Bindungen wie Dipol-Dipol Wechselwirkungen geschädigt. Weiterhin haben mehrere Studien herausgefunden, dass die Stärke einer Polymer/Aluminiumverbindung bei steigender Luftfeuchtigkeit abnimmt. Bei abnehmender Luftfeuchtigkeit ist der Prozess reversibel.^{[55][56]} Weiterhin nimmt die Stärke der Verbindung bei sehr hohen Luftfeuchtigkeitwerten von 80-100 % ab, allerdings sind diese bei Werten <50 % Luftfeuchtigkeit langzeitstabil.^[57] Von Gledhill et. al wurde außerdem eine kritische Salzkonzentration von 1,35 g/ 100 g beobachtet, ab welcher die Klebverbindung negativ beeinflusst wird.^[58]

Die meisten organischen Beschichtungen stellen aufgrund ihrer hohen Dielektrizitätskonstante sowie des hochvernetzten Netzwerkes eine gute Diffusionsbarriere für Ionentransporte dar. Trotzdem können durch Kanteneffekte oder Defekte und auf Oberflächen verbliebene Reste von Feuchtigkeit Ionentransporte zur Grenzfläche ermöglicht werden. Außerdem hängt die Korrosionsgeschwindigkeit von der Adhäsion der Beschichtung maßgeblich ab, denn bei einer Beschichtung mit hoher Adhäsion steht weniger freies Volumen zur Verfügung und ein Korrosionsprozess schreitet aufgrund der behinderten Penetration von Wasser zur Metallgrenzfläche langsam voran.

Der wichtigste Korrosionsprozess von Polymer-Aluminiumgrenzflächen wird als Filiformkorrosion beschrieben.^[59] Die Filiformkorrosion ist eine atmosphärische Korrosionsart auf organisch beschichteten Aluminiumwerkstoffen, welche einen fadenförmigen Verlauf nehmen. Zuerst in den 1960er Jahren auf Aluminium beobachtet, breiteten sich die Fäden von Nietköpfen auf einer Aluminiumflugzeughaut in Umgebung mit hoher Luftfeuchtigkeit und Salzwasser aus.^{[60][61]}

Auf oxidischen Metalloberflächen wie Aluminium korreliert der Verlust von Adhäsion mit dem anodischen Delaminationsmechanismus. Demnach wird das Metall unter Verlust von Adhäsion anodisch aufgelöst. Die wesentlichen Einflussfaktoren für Filiformkorrosion sind eine hohe Luftfeuchtigkeit (<80 % r.H., engl. room humidity), die Präsenz von Chloridionen oder anderen aggressiven Ionen und Defekten in der Beschichtung.^[62] Das Filament wird dabei in zwei Bereiche eingeteilt: in einen aktiven Kopf und einen trockenen Schwanz. Das gesamte Filament kann einige Zentimeter in der Länge betragen. Der aktive Kopf stellt eine Korrosionszelle mit Lokalanode und

Kathode dar und der Schwanz wird durch inerte Korrosionsprodukte geformt. Die Initiierung des Korrosionsprozesses unterliegt einem osmotischen Prozess, dabei penetrieren Wassermoleküle bei hoher Luftfeuchtigkeit durch einen Defekt in der organischen Beschichtung zum Metall. Nach diesem Prozess entsteht eine Lokalanode an der Aluminium aufgelöst wird und Ionen in Lösung gehen. Chloridionen migrieren dann unter die delaminierte Beschichtung und Wassermoleküle bilden über den Prozess der Osmose einen Elektrolyttropfen, welche zu weiterer Auflösung des Metalls führen.^[63] Der saure pH-Wert im Bereich von 1-4 wird maßgeblich durch eine limitierte Sauerstoffdiffusion sowie der Migration von Chloridionen zum aktiven Kopf erklärt. Nachfolgend sind die Reaktionsgleichungen der Filiformkorrosion dargestellt:^[63]



Durch Volumenvergrößerung sowie Propagierung des Korrosionsprozesses entsteht die sauerstoffarme Anode und drumherum die Kathode. Der osmotische Prozess als Mechanismus zur Entstehung des Fadens wurde auch von anderen Autoren beschrieben.^[64] Alle flüssigen Wassermoleküle sind im aktiven Kopf und die gebildeten $\text{Al}(\text{OH})_3$ Korrosionsprodukte werden langsam zu hydriertem porösen Aluminium.^[65]

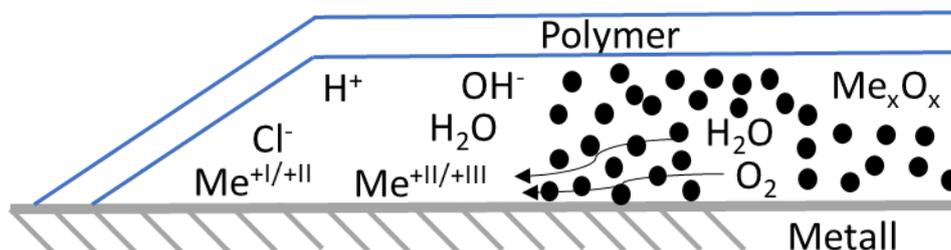


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung des Filiformkorrosionsprozesses. (Eigene Zeichnung)^[66]

Intermetallische Partikel wurden eine sehr wichtige Rolle im Korrosionsmechanismus zugeschrieben. Diese können entweder als lokale Anode oder lokale Kathode fungieren und während der Filamentpropagation als Beschleuniger des Korrosionsprozesses wirken. Nach Afseth führten

Kupferanreicherungen in einer 3xxx Legierung zu Bereichen mit vermehrt kathodischen Reaktionen.^[67]
Dieser Effekt wurde auch bei weiteren Aluminiumlegierungen beobachtet.^[68]

2.2.4 Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion

Das Korrosionsverhalten einer Legierung wird maßgeblich von seiner Mikrostruktur beeinflusst. Grundsätzlich haben Aluminiumlegierungen heterogene Mikrostrukturen, welche zunächst gewünscht sind, um bestimmte Eigenschaften der Legierung zu erreichen. Die heterogenen Mikrostrukturen weisen allerdings auch intermetallische Partikel auf. Die Mikrostruktur einer Legierung wird durch die Prozessierung des Werkstückes verändert, wobei unterschiedliche Zonen mit Gradienten und Charakteristik entstehen können. Dies ist z.B. bei ausgerollten Legierungen der Fall. So wird ein Gradient bzgl. der Korngröße gefunden. So ist eine Korrosionsreaktion bei Aluminiumlegierungen in der Regel von lokaler Natur, aufgrund der Separierung von Anode und Kathode sowie des Lösungswiderstandes, welche die Größe der galvanischen Zelle beschränken.^[69] Die Art der lokalisierten Korrosionsreaktion wird dabei durch die Interaktion von lokaler Kathode und lokaler Anode bestimmt. Die verschiedenen Phasen und Partikel in einer Legierung formen eine von der Aluminiummatrix variierende Oxidstruktur aus. Begründet liegt dies in den verschiedenen elektrochemischen Reaktionen einer Matrix. Des Weiteren sind weder Morphologie noch Oxid über die gesamte Legierungsoberfläche durchgängig, was einen maßgeblichen Oberflächendefekt darstellt.^[69] Bezüglich Korrosionsreaktionen stellen die Kornstruktur sowie die Verteilung von intermetallischen Phasen und Ausscheidungen die dominanten Faktoren der Mikrostruktur dar. So werden Korrosionsreaktionen vornehmlich um Cluster von konstituierenden oder unreinen Partikeln beobachtet, was in Lochfraß oder anderen lokalen Korrosionsformen resultiert.^{[70][71]}

Ausscheidungen haben zur Aluminiummatrix variierende elektrochemische Eigenschaften, was der Auslöser zur Bildung einer galvanischen Zelle und einer lokalisierten Korrosionsform ist.^[69] Intermetallische Phasen können sich kathodisch oder anodisch gegenüber der Matrix verhalten. So kann sich umlaufender Lochfraß bilden, welcher als Gräben um eine mehr oder weniger intakte intermetallische Phase ausbildet, wobei hauptsächlich die Matrix angegriffen wird. Eine gesteigerte elektrochemische Aktivität wird einer höheren Anzahl an intermetallischen Partikeln bei Anhäufungen derer zugerechnet.

Die intergranulare Korrosion kann als spezielle Form einer von der Mikrostruktur beeinflussten Korrosionsform angesehen werden. Auslöser sind Ausscheidungen, in der Regel mit erhöhtem Kupferanteil, welche sich an der Korngrenze abgelagert haben. In Aluminium-Kupfer Legierungen scheiden sich z.B. Al_2Cu Partikel an der Korngrenze ab, welche sich kathodisch zur Matrix verhalten und deshalb bevorzugt korrosiv angegriffen werden. Bei Aluminium-Magnesium Legierungen ist das

Gegenteil beobachtet worden, da die ausgeschiedene Phase Mg_2Al_3 unedler als die umgebende Matrix ist. Grundsätzlich wird die Verteilung von intermetallischen Phasen an Korngrenzen einen signifikanten Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften haben. Durch ihre kompositionellen und dadurch elektrochemischen Eigenschaften im Vergleich zur umgebenden Matrix, können sie die Ausbildung intergranularer Korrosion beschleunigen.^[69] Letztendlich kann demnach auch eine durch Laserbehandlungen hervorgerufene ausscheidungsfreie Zone das Korrosionsverhalten beeinflussen, da diese von Legierungselementen abgereichert ist.^[69] Intergranulare Korrosion von hochfesten Aluminiumlegierungen wird häufig mit drei Aspekten in Verbindung gebracht. So wird von einer anodischen Auflösung der ausscheidungsfreien Zone berichtet, in welcher sich z.B. Kupfer abgereichert hat. Oder von einer anodischen intermetallischen Phase an der Korngrenze, oder Korngrenzen mit ausgeschiedenen Legierungselementen wie beispielweise Magnesium.^[69] In nachfolgender Abbildung ist der schematische Verlauf der intergranularen Korrosion dargestellt.

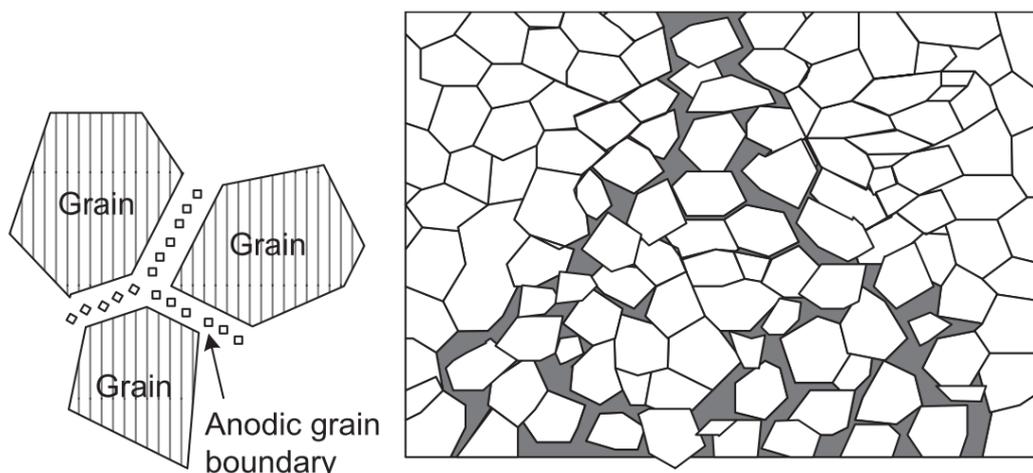


Abbildung 2-11: Schematische Illustration eines intergranularen Korrosionsangriff^[72]

Die Rolle von intermetallischen Phasen ist immer die Ausbildung einer mikrogalvanischen Zelle und die Unterbrechung der schützenden Oxidschicht, unabhängig von der Art der gewählten Aluminiumlegierung.^[73]

Die Anreicherung von edlen Elementen wie Eisen oder Kupfer an der Oberfläche von Aluminiumlegierungen scheint auch ohne spezifische intermetallische Phase problematisch zu sein.^[69] Das Verhalten von Legierungselementen wurde in Verbindung zur freien Gibbs Energie der Oxidbildung gebracht, welche die Anreicherung von Legierungselementen und die Bildung von Produkten während des Korrosionsprozesses bestimmt.^[69] So weisen Kupfer, Eisen und andere edle Elemente hohe freie Gibbs Energien der Oxidbildung im Vergleich zu Aluminium auf, weshalb diese edlen Elemente sich präferiert an Metall/Oxid Grenzflächen anreichern. Gegensätzlich weisen Lithium oder Magnesium niedrige freie Gibbs Energien auf. Diese Elemente reichern sich deshalb meistens im Oxid oder in der Elektrolytlösung an.^[74] Grundsätzlich wird eine homogenere Oberfläche elektrochemische Aktivität

verringern und Korrosionsprozessen aufgrund einer nicht unterbrochenen Oxidschicht und nicht vorhandenen mikrogalvanischen Zellen einen höheren Widerstand gegenüber lokalisierten Korrosionsphänomenen bieten.

2.2.5 Oberflächentechnik und Korrosionsschutz

Um Aluminium vor Korrosion zu schützen, existieren einige Techniken. Um die Stabilität gegenüber Korrosion zu erhöhen, wird dafür z.B. die elektrochemische Oxidation von Aluminium angewendet. Dabei wird mittels anodischer Oxidation eine oxidische Schutzschicht gebildet.

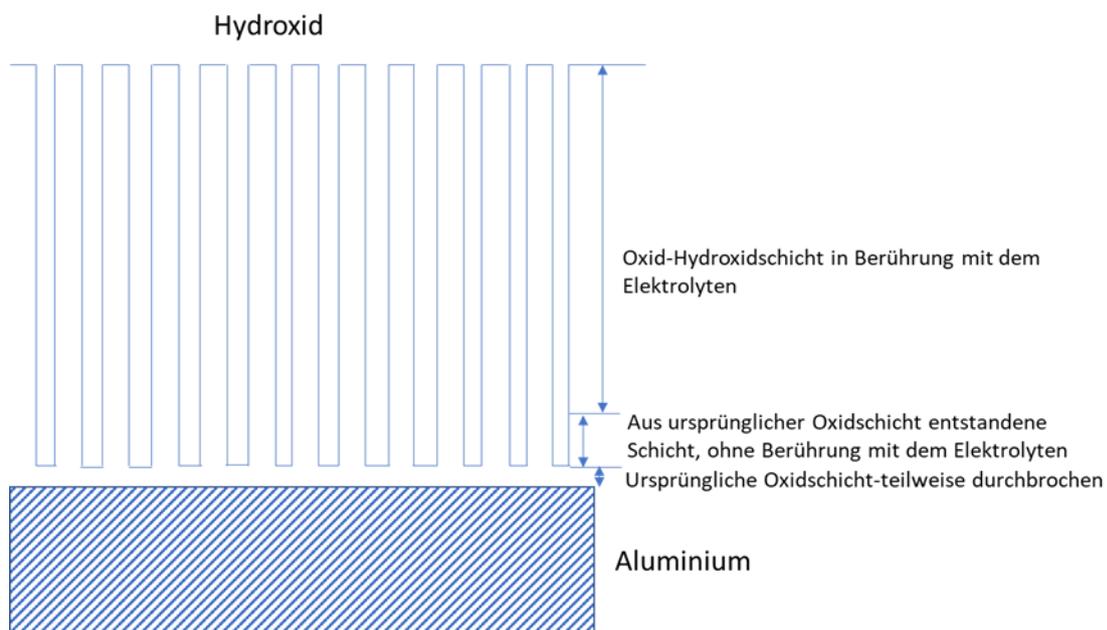
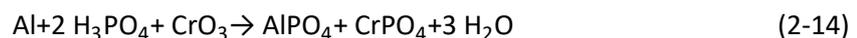


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der Oxidschichtbildung mittels Anodisieren (Eigene Darstellung)^[75]

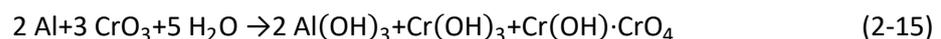
Die wichtigsten Parameter des Anodisierens sind die Temperatur, der pH-Wert, die Stromdichte, die Elektroden sowie die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten. Das elektrochemische Verfahren wird verwendet, um einen 5-25 µm dicken anodischen Oxidfilm zu bilden. Dieser entsteht, wenn durch eine angelegte Spannung Ionen durch den Elektrolyten bewegt werden und das Aluminium als Anode und ein geeignetes Material als Kathode fungiert.^{[29][76]} Maßgeblich beteiligt an der Reaktion sind Al^{3+} Kationen und O^{2-} und OH^- Anionen.^[77] Durch Oxidation von Aluminium an der Aluminium/Oxid Grenzfläche entstehen die Al^{3+} Kationen und die O^{2-} und OH^- Anionen durch Ablösung des H^+ von H_2O Molekülen.^[78] Der Beginn des Anodisierens verläuft punktuell. Die oxidierten Partialflächen weisen nach der Oxidation einen höheren Übergangswiderstand auf, daher wird die nächste Schicht auf den nicht oxidierten Partialflächen abgeschieden. Mittels dieses Mechanismus werden alle Flächen mit einer Oxidschicht überzogen, wobei diese eine Zellenstruktur erhält. Die Zellen werden bei höheren Spannungen noch vergrößert. In nachfolgender Abbildung ist der Aufbau der anodischen Oxidschicht schematisch gezeigt.^[75]

Als Modifikation des Anodisierens wird die elektrolytische Plasmaoxidation (PEO-plasma electrolytic oxidation) angesehen. Dabei werden im Vergleich zum Anodisieren höhere Potentiale mit 400-700 V angelegt, was zu Mikroentladungen bzw. der Ausbildung eines Plasmas führt. Dafür verantwortlich zeigen sich lokalisierte elektrische Zusammenbrüche der anwachsenden Oxidschicht. Die Entladungen sind dabei sehr kurzweilig. Sie spielen jedoch eine bedeutende Rolle in der Struktur und Morphologie der aufgebauten Oxidschicht, wobei die Dicke der aufgebauten Schicht vernachlässigbar ist.^[79] Bei einer Erhöhung der Stromdichte kann eine Zunahme des Kraterradius in der PEO-Schicht festgestellt werden. Eine Bildung von Kratern wird dabei als Resultat der Mikroentladungen gesehen und die Größe als Indikator, wie stark diese ausgeprägt waren. Die Krater sind zwar weniger, aber aufgrund des vergrößerten Radius und der anzunehmenden Penetration der Krater bis zum Substrat bieten sie der Lösung die Möglichkeit in Kontakt mit dem Substrat zu kommen.^[79]

Verfahren, welche organische Konversionsschichten bilden zählen ebenfalls zu denjenigen Verfahren, die zum Korrosionsschutz von Aluminium verwendet werden. Darunter fallen Phosphatierung, Chromatierung, sowie die Konversionsverfahren auf Basis von Zirkon- und Titanverbindungen.^[29] Die Phosphatierung von Aluminium wird mit Hilfe von Natriumfluorid als Agens zur Komplexbildung durchgeführt um Kryolith zu bilden. Ansonsten würden gelöste Aluminiumionen die Gleichgewichtsreaktion negativ beeinflussen. Außerdem werden Silikate als Inhibitoren zugesetzt.^[29] Bisher haben sich Chromatierverfahren als Korrosionsschutz für Aluminium bewährt. Dabei kann zwischen Grün- und Gelbchromatierung unterschieden werden. Als Hauptbestandteile können hier Chromsäure, Fluoride und Phosphate genannt werden. Die Grünchromatierung erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:



Die grüne Färbung wird durch das 3-wertige Chrom im Chromphosphat erzeugt. Außerdem bildet sich auf der Oberfläche des Aluminiums Aluminiumphosphat. Die Gelbchromatierung unterliegt nachfolgender Reaktionsgleichung:



Ebenso zur Grünchromatierung werden Chromate verwendet. Mittels einer zuerst durchgeführten Beizreaktion wird erreicht, dass Aluminiumionen in Lösung gehen. Durch den sich bildenden Sauerstoff werden ausgehend von sechswertigen Al-Kationen dreiwertige Al-Kationen gebildet. Es resultieren Schichten aus oxidischen Bestandteilen sowie aus Oxyhydraten des Chroms und des Aluminiums. Die Gelbfärbung resultiert aus einem sporadischen Einbau des $\text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4$ in die Beschichtung.^{[29][80]}

Aufgrund der Toxizität des entstehenden sechswertigen Chroms wird intensiv nach Alternativen von chromhaltigen Beschichtungen geforscht.^{[81][29]}

In der Oberflächentechnik wird in der Regel eine bestimmte Prozessabfolge eingehalten, um im Sinne der Adhäsion und Korrosion eine optimale Schutzwirkung des Substrates zu erhalten.

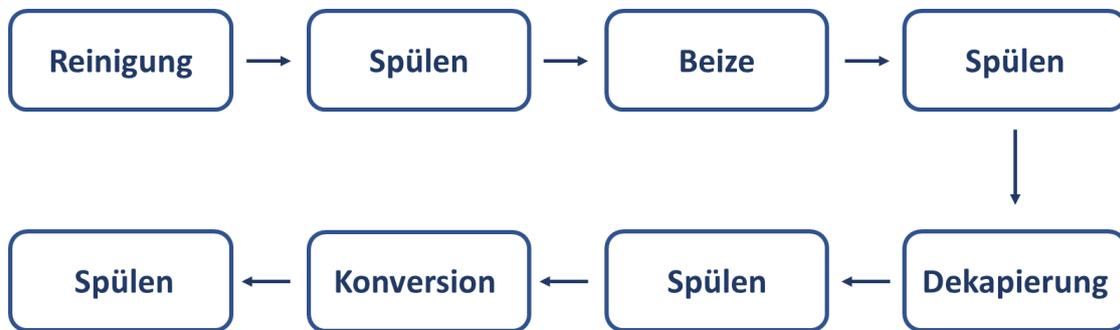


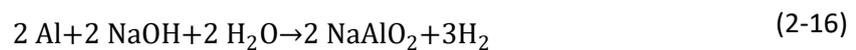
Abbildung 2-13: Allgemeine Prozessfolge der Vorbehandlung von metallischen Substraten

Der erste Schritt der Reinigung ist abhängig von den Parametern der chemischen Zusammensetzung des Reinigungsmittels (Produkt/Konzentration), Temperatur, Zeit und Mechanik. Im Bereich der Mechanik wird zwischen Spritzen, Tauchen, Ultraschall, Elektrolyse sowie Bürsten unterschieden. Die Reinigung mittels Ultraschalls ergänzt die eher schwache Reinigungswirkung des Tauchens und eignet sich besonders für Werkstücke mit rauer bzw. inhomogener Oberfläche. Die Arten der Reiniger reichen von organischen Lösemitteln bis zu wässrigen Reinigern mit verschiedenen pH-Werten.^[82] Die organischen Lösemittel werden in Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe, niedersiedenden polaren Lösemitteln, welche jeweils unverdünnt anwendbar sind und Emulsionsreiniger welche mit Wasser mischbare Lösemittelreiniger darstellen, unterteilt. Die organischen Lösemittel wie Alkohole, Ester und Ketone bieten eine gute Entfettungswirkung. Sie sind jedoch brennbar und häufig toxisch bzw. narkotisch und haben schlechtere Pigmentschmutzentfernung. Beizentfetter bzw. saure Reiniger sind häufig auf Basis von Schwefel- oder Phosphorsäure aufgebaut. Dadurch wird die Oxidschicht des Aluminiums sehr schnell angegriffen und aufgelöst mit der Folge, dass die Metalloberfläche aktiviert wird. Alkalische Reiniger basieren in der Regel auf Natronlauge und haben eine gute Reinigungswirkung, allerdings greifen sie auch das Substrat an.^[82] Den alkalischen Reinigern sind außerdem Phosphate zugesetzt, welche die reinigende Wirkung der Tenside unterstützen, eine komplexierende Eigenschaft haben und deshalb für die Wasserenthärtung verwendet werden.^[83] Es können auch Silikate für einen reduzierten Angriff auf das Aluminium zugesetzt werden, welche außerdem eine verzögerte Rückverschmutzung zur Folge haben. Diese fallen allerdings ab einem pH-Wert von 10,5 aus, demnach bedarf es einer durchgängigen pH-Kontrolle.^[82] Alternativ können Carbonate eingesetzt werden, diese haben einen puffernden Effekt auf den pH-Wert und eine inhibierende Wirkung.^[84] Weiterhin zugesetzt werden Komplexbildner, z.B. Polyphosphate, Gluconate

oder Amine, um Pigmente und Rost zu lösen, die Aluminiumoberfläche zu aktivieren oder eine Ausfällung von Ca- bzw. Mg-Salzen zu verhindern.^[85]

Außerdem werden Reinigern Tenside zugesetzt, welche die Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung zweier Phasen herabsetzt und dadurch als Phasenvermittler wirken. Tenside sind aus einem hydrophoben Schwanz und einem hydrophilen Kopf aufgebaut und werden auch häufig als amphiphil bezeichnet. Tenside werden in drei Klassen unterteilt: den kationischen, anionischen und nichtionischen Tensiden. Die Nichtionischen Tenside sind die am häufigsten eingesetzten und haben eine deutliche Temperatur abhängige Wirkungsleistung.^[82]

Die Beize stellt ein oberflächenabtragendes Verfahren dar und dient der Herstellung einer einheitlichen Oberflächenstruktur. Am häufigsten wird die Beize mit Natronlauge durchgeführt. Dadurch werden die natürliche Oxidschicht, Fett und Ölrückstände des Aluminiums abgetragen. Die Reaktionen von Aluminium in Beizlösungen werden mit den nachfolgenden Reaktionsgleichungen beschrieben:



Mittels erster Reaktionsgleichung wird die Auflösung des Aluminiums und die Bildung des Aluminats beschrieben. Die zweite Reaktion zeigt die Umwandlung von Aluminat hin zum Aluminiumhydroxid sowie das Freisetzen der Natronlauge. Schlussendlich bildet sich das Aluminiumoxid aus der Umwandlung aus dem Aluminiumhydroxid. Um der Bildung des Aluminiumoxids entgegenzuwirken, werden in alkalischen Beizlösungen häufig organische Komplexbildner wie Citrat eingesetzt.

Durch eine Dekapierung können homogene und oxidfreie Aluminiumoberflächen erzeugt werden. Dafür wird häufig Salpetersäure eingesetzt um die in der alkalischen Reinigung unlöslichen Legierungsbestandteile wie Si, Cu oder Zn zu entfernen. Letztendlich wird die Metalloberfläche neutralisiert.

Abschließend erfolgt eine Konversionsbehandlung, um einen optimalen Korrosionsschutz und eine Verbesserung der Adhäsion von Beschichtungen zu erreichen. Neben den bereits erwähnten Chromatierverfahren, welche zwar hervorragenden Korrosionsschutz und Adhäsion bieten, allerdings aufgrund ihrer Toxizität, Karzinogenität und den resultierenden Umweltauflagen ersetzt werden,

kommen als Alternative die Zinkphosphatierung, Eisenphosphatierung und Konversionsschichten auf Basis Ti/Zr/Ce zum Einsatz.^[86] Die Zinkphosphatierung wird für Aluminiumoberflächen in Großserien bei gleichbleibender Legierungszusammensetzung verwendet und bietet einen hohen Korrosionsschutz, hierbei muss ein hoher Überwachungsaufwand aufgrund des hohen Messaufwandes geleistet werden. Die Eisenphosphatierung ermöglicht eine gleichzeitige Reinigung und Phosphatierung in einem Reaktionsschritt. Sie ist einfach anwendbar und bietet eine gute Korrosionsbeständigkeit und Adhäsion von Beschichtungen.

Mittels Konversionsverfahren mit Ti-/Zr Verbindungen kann eine Mischoxidschicht von 100-500 nm erreicht werden. Organische Verbindungen werden mit Hilfe einer Komplexbildung können zur Modifizierung der Eigenschaften eingebaut. Dabei erfolgt ein Angriff auf das Grundmaterial, wobei der pH-Wert stark ansteigt. In nachfolgender Abbildung 2-14 ist die Mischoxidschicht für Zr-Konversionsschichten auf Aluminium schematisch dargestellt.

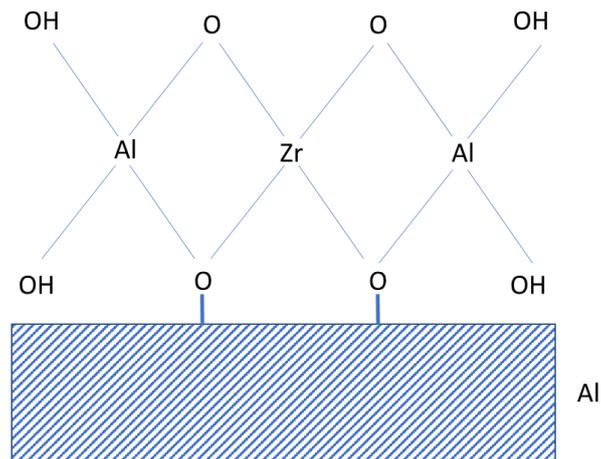


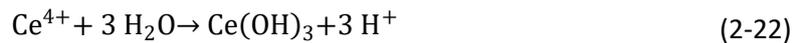
Abbildung 2-14: Schematische Darstellung der Mischoxidschicht von Zr-Konversionsschichten auf Aluminium (Eigene Darstellung)^[87]

Als Möglichkeiten werden Cer-haltige Systeme diskutiert. Die nachfolgenden Reaktionen beschreiben die Bildung der Mischoxide des Aluminiums und des Cerdioxids.



Folgende Reaktionen beschreiben die Schichtbildung:





Die Cer-Konversionsschichten bilden sich nach wenigen Minuten durch spontane Reaktion aus wässrigen Lösungen welche CeCl_3 enthalten. Die abgeschiedene Schicht konnte im Test über 336h im Salzsprühtest nach ASTM B117 Korrosionsreaktionen inhibieren. Eine Vorbehandlung des Aluminiums bestehend aus Reinigen, entfetten und saurer Aktivierung wurde als effektiv beschrieben.^[87] Nach ca. 30 sec konnte mittels REM-Untersuchung eine Schichtdicke von 250 nm festgestellt werden und in der Schicht fanden sich Cer-reiche Inseln in einer Cer-reichen Umgebung. Die Korrosionsbeständigkeit war weiterhin unabhängig von der Oxidationsstufe.^[87]

Eine weitere Möglichkeit chrombasierte Korrosionsschutzschichten zu ersetzen sind Self-assembly Monolayers (SAM). Diese können nicht nur als Haftvermittler dienen, sondern auch den Korrosionsschutz verbessern. Sie stellen einzelne Molekülschichten dar, welche sich an die Oberfläche binden und sich selbst organisieren.^[88] Dabei werden organische Moleküle verwendet, welche zwei funktionelle Gruppen aufweisen und mit einer Paraffinkette separiert sind. Gerade an Aluminiumoberflächen wurde eine sehr hohe Stabilität der SAM festgestellt. Außerdem wurde eine sehr schnelle Adsorption beobachtet, wobei die Moleküle sich entsprechend ausgerichtet haben und später mit einer Beschichtung über die zweite funktionelle Gruppe verbunden werden können. Grundmeier et. al fanden dies aufgrund der lokalen atomaren Ausrichtung der ODPÄ-Moleküle (Octadecylphosphonsäure) heraus.^{[89][90]}

Zusätzlich sind Silan-Verbindungen in den Fokus für weitere Korrosionsschutzmethoden gerückt. Für ODTMS (Octadecyltrimetoxysilan) wurden eine gesteigerte Korrosionsbeständigkeit mittels Stromdichtepotentialkurven und Impedanzmessungen festgestellt. Dabei wurde eine Verschiebung der Korrosionspotentiale zu nobleren Potentialen beobachtet.^[88] Es wurde außerdem über den Einfluss der aliphatischen Kettenlänge berichtet. Demnach bieten langkettige Molekülen einen längeren Korrosionsschutz bei gesteigerter Effizienz.^{[91][92]} Weiterhin konnte für hydrophobe Schwanzgruppen eine bessere Korrosionsschutzwirkung beobachtet werden, da der Barriereeffekt stärker ausgeprägt ist.^[93]

Abschließend wurde durch verschiedene Laserprozesse der Korrosionsschutz für Aluminiumlegierungen verbessert. Dies ist hauptsächlich auf die einzigartige Mikrostruktur zurückzuführen, welche durch den Prozess des selektiven Laserschmelzens bzw. einer nachfolgenden Wärmebehandlung zurückzuführen ist.^[94] Für mehrere Legierungen wurden dabei Verschlechterungen im Korrosionsverhalten durch größere Körner und höhere Temperaturen während der

Wärmebehandlung, sowie z.B. nicht vollständig ausgebildete Siliciumnetzwerke, als ausschlaggebend gefunden.^{[95][96][94]}

Yue et al. berichteten von einer Oberflächenbehandlung mit Excimer Laser auf einer hochfesten Aluminium 7075 Legierung.^[97] Sie beobachteten eine veränderte Mikrostruktur, mit der vollständigen Auflösung von intermetallischen Phasen in der laserbehandelten Zone. Eine starke Verringerung des Korrosionsstroms wurde mit einer dichten und zweischichtigen Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche begründet. Demnach konnte die anodische Auflösung mit einer verdickten Oxidschicht verringert werden.^[97] Außerdem wurde das Überlappen von einzelnen Laserbahnen und die resultierenden Veränderungen der Mikrostruktur sowie die Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten untersucht. Durch Überlappung entstehen Zonen, welche wiederholt aufgeschmolzen und erstarrt sind. Daraus resultieren Mikrostruktureffekte, die eine gröbere Mikrostruktur zu Folge haben. Die inhomogene Mikrostruktur, entstehend aus unterschiedlichen Abkühlraten hat folglich Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten an überlappenden Laserbahnen.^[98]

Grundsätzlich führen Laseroberflächenbehandlungen, aufgrund ihrer feineren Mikrostruktur, durch die Auflösung von intermetallischen Phasen und Ausscheidungen, zu einer homogenen Oberfläche und dadurch zu einem besseren Korrosionsverhalten. Besonders hervorzuheben ist die Verbesserung des Lochfraßes an einer Al 2024 Legierung.^[99]

An die Oberflächenbehandlungen können anschließend durch Laserprozesse ganze Bauteile oder geometrische Körper mit Hilfe des 3D-Drucks über sog. Pulverbettverfahren aufgebaut werden. Untersuchungen bzgl. der veränderten Mikrostruktur und dem resultierenden Korrosionsverhalten wurden hauptsächlich für siliziumhaltige Legierungen wie AlSi10Mg durchgeführt. Demnach resultiert aus dem 3D-Druckverfahren eine gänzlich andere Mikrostruktur mit Siliziumnetzwerken, welche die Körner, aufgrund des hohen Temperaturgradienten und der schnellen Erstarrung umschließen.^[95] In weiteren Untersuchungen wurde bestätigt, dass die Mitte des Schmelzbades eine feine Zellstruktur aufweist, wobei die Aluminiummatrix durch das eutektische Siliziumnetzwerk umgeben ist.^{[100][101]} Für resultierende Wärmebehandlungen wurde ein weiterer starker Effekt für Temperaturen von über 170 °C für 6 h gefunden. Es wurden aus dem verbundenen Siliziumnetzwerk einzelne Inseln wurden entlang der aufgelösten Struktur gebildet. Bei einer Behandlung bei 300 °C über 2 h verschwanden die Inseln vollständig.^[95]

2.3 Laserprozesse

Im Allgemeinen haben Laserprozesse in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen, da schnell und ressourcenschonend Materialien behandelt werden können, um die Eigenschaften der Oberfläche und der Bulkphase zu verändern. Im nachfolgenden Kapitel sollen zum einen die grundlegenden Prinzipien einer Laserbehandlung und zum anderen die verschiedenen Einflussparameter diskutiert werden. Außerdem werden die Begebenheiten des selektiven Laserschmelzens (3D Druck) sowie des Laser Oberflächenschmelzens beschrieben. Laser (light amplification by stimulated emission of radiation) bezeichnet eine Licht-Verstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung). Bei der Laserprozessierung wird zwischen Verfahren unterschieden die zum einen die chemische Zusammensetzung verändern und zum anderen die Eigenschaften der Materialien durch Härten oder Wiederaufschmelzen modifizieren. Das „Cladding“ und der Prozess des Legierens gehören zu den Verfahren zur Veränderung der chemischen Zusammensetzung. Beim „Cladding“ wird eine schützende Schicht auf ein darunterliegendes Material aufgebracht.^{[102][103]}

2.3.1 Prinzipien der Laserbehandlung

Das Licht eines Lasers wird als elektromagnetische Strahlung beschrieben mit Wellenlängen zwischen 2 nm und 1000 µm. Sichtbares Laserlicht weist Wellenlängen von 400 bis 700 nm auf. Es erfolgt eine Einteilung in den nahen Infrarotbereich, mit Wellenlängen von 700 nm bis 10 µm und über diesen Wellenlängen in den fernen Infrarotbereich. Ein Laser ist in der Regel aus drei Bestandteilen, Lasermedium, Pumpe und Resonator aufgebaut.^[11] Das Lasermedium beschreibt das aktive Medium, wobei eine Verstärkung des Laserlichts durch eine stimulierte Emission erzeugt werden soll. Lasermedien können in den drei Phasen fest, flüssig und gasförmig verwendet werden. Grundlegend für ein Lasermedium ist allerdings, dass eine Besetzungsinversion herzustellen sein muss. Demnach kann eine Lichtverstärkung lediglich erreicht werden, wenn die Anzahl an Photonen pro Zeiteinheit durch stimulierte Emission höher ist als jene die absorbiert werden können. Es kann entsprechend folgende Beziehung aufgestellt werden^[104]:

$$N_{stimuliert} > N_{absorbiert} \quad (2-23)$$

Nach Boltzmann ist die Besetzungswahrscheinlichkeit im thermischen Gleichgewicht energetisch niedriger liegender Energieniveaus höher als von energetisch höher liegenden Energieniveaus. Als weitere Komponente wird die Pumpe benötigt, welche Energie in ein System einbringen soll und

dadurch die Besetzungsinversion herstellen soll.^[11] Der Energieeintrag kann durch verschiedene Prozesse hervorgerufen werden, z.B. optisches Pumpen (Lichteinstrahlen), aber auch durch thermische oder elektrische Prozesse wie Wärme, Stöße mit anderen Teilchen oder auch chemischen Reaktionen.^{[104][105]} Die Pumpe muss nach Einstein mindestens aus einem System mit drei Energieniveaus bestehen, da bei einem System mit nur zwei Energieniveaus die Wahrscheinlichkeit für stimulierte Emission wie auch Absorption gleich hoch ist. Es werden auf Dauer alle Atome wieder in ihren Ausgangszustand zurückkehren, weshalb bei einem Zwei-Niveau System keine Besetzungsinversion auftreten kann. Der Resonator als dritte Komponente löst zwei grundlegende Probleme des Lasersystems. Wenn Photonen freigesetzt sind und sich weitere Photonen mit gleicher Energie und mittels stimulierter Emission gebildet haben, bewegen sich die wenigen Photonen in eine rein zufällige Richtung und das Laserlicht ist nur noch sehr schwach ausgeprägt.^{[103][106]} Im Resonator sind zwei Spiegel so angeordnet, dass das Licht in einer bestimmten Richtung verstärkt wird. Durch einen Pumpvorgang werden möglichst viele Photonen, auch durch spontane Emission erzeugt, welche dann zwischen den Spiegel hin und her reflektiert werden. Der beschriebene Prozess verläuft also lawinenartig und erzeugt eine Lichtverstärkung. Durch die parallele Ausrichtung der Spiegel verläuft der Laserstrahl auch näherungsweise parallel, wodurch nur eine geringe Aufweitung des Laserstrahls zu beobachten ist.^[103] Der Laserstrahl kann gepulst werden oder im „continuous wave mode“ (CW) betrieben werden. Für gepulste Laser ist ein höherer Energieeintrag notwendig, um die Besetzungsinversion aufrechtzuerhalten. Am besten kann dies bei Systemen mit drei Energieniveaus, aufgrund der gleichen Maximalenergie zur Inversion der Elektronenbesetzung, erreicht werden.^[107] Die Länge der Pulse kann variiert werden im Bereich einiger Zehntelsekunden bis hin zu Femtosekunden (10^{-15} s).^{[106][107]}

Laserlicht hat vier charakteristische Eigenschaften, welches es von anderen Formen des Lichts unterscheidet. Es ist monochromatisch, besitzt eine hohe Konvergenz, ist kohärent und hat eine sehr hohe Helligkeit. Monochromatisches Licht beschreibt elektromagnetische Wellen mit einer genau definierten Frequenz bzw. Wellenlänge. Dabei ist zu beachten, dass Monochromie nie erreicht werden kann und demnach von einem sehr schmalen Energieband ausgegangen wird. Konvergenz beschreibt den Zustand, dass das Licht über einen großen Bereich seine Helligkeit (cd/m^2) beibehält. Kohärenz bezeichnet die Interferenzfähigkeit von elektromagnetischen Wellen und ist demnach Ausdruck von Wellenlänge und Amplitude. Als Kohärenz wird das Maß verstanden, welches angibt ob elektromagnetische Wellen in Phase bezüglich Raum und Zeit sind. Dieser Zustand ist der Grund für die hohe Intensität des Laserlichtes, welche bis zu 10000 mal höher ist als jene von inkohärentem Licht mit der äquivalenten Leistung. Die Kohärenzlänge wird demnach beschrieben durch die Wellenlänge (λ) und der Bandbreite ($\Delta\lambda$) und zeigt nachfolgenden Zusammenhang:^{[106][108]}

$$l_{\text{coh}} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2-24)$$

Daraus ergibt sich die Kohärenzzeit aus dem Verhältnis der Kohärenzlänge (l_{coh}) und der Lichtgeschwindigkeit (c) zu:

$$t_{\text{coh}} = \frac{l_{\text{coh}}}{c}. \quad (2-25)$$

Die Helligkeit B (Brightness) beschreibt die emittierte Leistung (q) pro Flächeneinheit (A) unter Einbeziehung des Winkels Ω :

$$B = \frac{q}{A\Omega} \quad (2-26)$$

Aus dieser Beziehung kann eine direkte Proportionalität zur Intensität abgeleitet werden:

$$I = \frac{\pi\omega^2}{f^2} \quad (2-27)$$

Wobei f die optische konfokale Länge und ω die optische Frequenz beschreibt. Wenn der Fokus nun optimal eingestellt ist, kann die Intensität als auch die Temperatur erhöht werden, da Energieaustauschreaktionen angeregt werden. Da die Wahrscheinlichkeit zunimmt, dass diese mit einer Struktur interagieren z.B. oszillieren, nimmt die Absorption zu und Reflexion ab, wobei die Reflexion als Quotient aus reflektiertem zu einfallendem Lichtstrahl gebildet wird.^{[106][109]}

Laserprozesse von Materialien hängen demnach stark von den erläuterten Parametern wie Intensität, Helligkeit und Wellenlänge ab. Die Charakteristik des Strahls wird weiterhin beeinflusst von der Propagation sowie der Fokussierbarkeit des Strahls.^{[103][106]} Als weiterer Einflussfaktor gilt die Polarisierbarkeit. Diese beeinflusst die Menge, welche mit einem Material interagiert. Die Abhängigkeit zum Einfallswinkel wird mit dem Brewsterwinkel Θ_B oder auch Polarisationswinkel beschrieben, welcher erreicht ist, wenn eine vollständige Absorption erreicht ist.^[109] Folglich beeinflusst die Polarisierung des Lichtes die vom Material aufgenommene Energie und somit auch die Effizienz und die Qualität der Laserbehandlung.^{[107][106][11]}

2.3.2 Einfluss von Wellenlänge und Pulslänge

Mittels des hohen Energieeintrags auf einer kleinen Flächeneinheit können Legierungsoberflächen mit hoher Effizienz bei kurzen Belichtungszeiten modifiziert werden. Die Eigenschaften der Modifizierung des Materials hängen dabei maßgeblich von Wellenlänge und Pulslänge ab. Einige Laser operieren

kontinuierlich (cw) und andere diskontinuierlich (pulsed lasers). In nachfolgender Tabelle sind einige Lasertypen gezeigt.

Tabelle 2-5: Darstellung verschiedener Laser für die Oberflächenbehandlung^[110]

Laser	Wellenlänge	Pulslänge	Vorgang
Excimer (KrF)	248 nm	13-25 ns	Gepulst
Excimer (XeCl)	308 nm	25 ns	Gepulst
CW-ND:YAG	1064 nm	-	Continuous Wave
CW-CO ₂	1064 nm	-	Continuous Wave

Sehr kurze Belichtungszeiten werden durch gepulste Laser erreicht, wobei eine tiefergehende Materialbeeinflussung sowie eine ausgeprägte „heat-affected zone“ vermieden wird. Weitergehend werden im allgemeinen längere Pulse (μ s bis ms) und ein kontinuierlicher Modus für Schmelz- und Erwärmungsmodifikationen verwendet. Kurze Pulszeiten (ns bis fs) mit sehr hoher Spitzenleistungsdichte werden für Laserschockbearbeitungen, Ablationsmodifikationen oder anderen Strukturierungen verwendet.^{[111][112]} Die Repititionsrate gibt die Wiederholungsrate an, mit welcher die einzelnen Laserstrahlen auf die Oberfläche auftreffen. Außerdem gibt sie an, inwiefern die verwendete Wellenlänge die thermische Zone beeinflusst (HAZ: heat-affected zone). Die HAZ nimmt mit sinkender Pulslänge ab.^{[113] [114]}

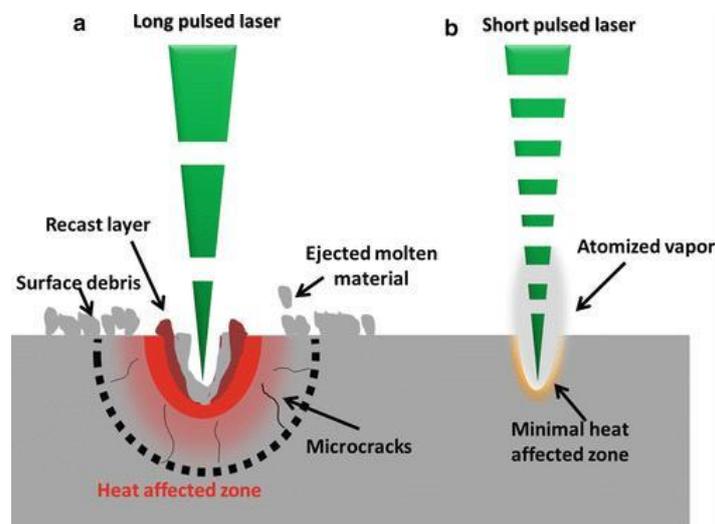


Abbildung 2-15: Schematische Darstellung der Abhängigkeit verschiedener Pulsängen auf die „heat-affected-zone“^[115]

Besonders für den Korrosionsschutz haben sich ms-gepulste oder kontinuierliche Lasermodifikationen bewährt, da diese eine verbesserte Mikrostruktur und Phasenbildung der Legierungen zur Folge haben.^{[116][117]} Dies wird hauptsächlich durch eine chemisch homogenere Oberflächenschicht, bedingt durch die HAZ im Vergleich zur Aluminiummatrix, erreicht.^[11]

Am häufigsten werden Laser mit einer Wellenlänge im IR-Bereich z.B. 1064 nm für die Metallbearbeitung wie dem Oberflächenschmelzen verwendet, da lediglich die oberflächennahen

Bereiche verändert werden. Diese haben eine längere Wellenlänge als rotes Licht und sind für das menschliche Auge unsichtbar. Die eingebrachte Energie des Lasers wird von Aluminium bei kürzerer Wellenlänge durch geringere Reflektivität besser absorbiert. Bei kürzerer Wellenlänge können mehr energiereiche Photonen von den gebundenen Elektronen aufgenommen werden, was zu einer höheren Absorption führt.^[118]

2.3.3 Selektives Laserschmelzen (Laser-Powder Bed Fusion, L-PBF)

Selektives Laserschmelzen bzw. Pulverbettsschmelzen ist die am weitesten verbreitete Form des 3D-Drucks. Der L-PBF (laser powder bed fusion) Prozess wurde früher nur für Prototypen verwendet. Heute wird er aber für viele stark nachgefragte Legierungen von Eisen, Titan und Aluminium angewandt. Das Interesse an Möglichkeiten des 3D-Druckes steigt, durch die Möglichkeit selbst komplexe Formen und Bauteile zu produzieren, immer weiter an. Aluminiumlegierungen weisen in der Regel eine hohe Reflektivität, hohe Oxidationstendenz und einen breiten Erstarrungsbereich auf. Während des L-PBF Prozesses wird ein kleines Volumen an Aluminiumpulver mittels eines Lasers aufgeschmolzen. Dabei entstehen einige prozessspezifische Besonderheiten wie die extrem hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten von bis zu 10^8 K/s. Außerdem ist es möglich ein Bauteil, schichtweise durch die Erstarrung neuer, übereinanderliegender Schmelzbäder aufzubauen.^[119] Der L-PBF Prozess ist in nachfolgender Abbildung schematisch dargestellt.

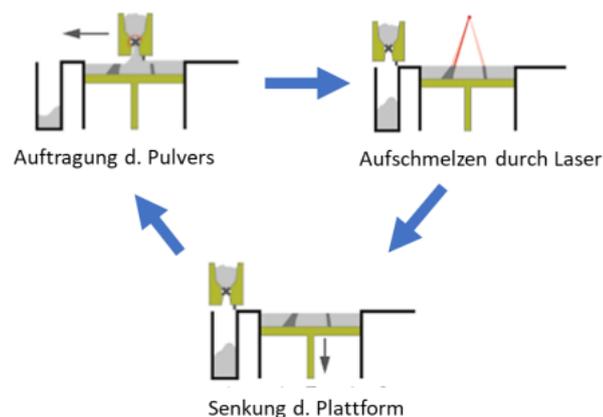


Abbildung 2-16: Schematische Darstellung des L-PBF Prozesses.^[120]

Das Metallpulver wird auf die Bauplattform aufgebracht, lokal unter Laserbehandlung aufgeschmolzen und schließlich erkaltet. Beim Erkalten verfestigt sich das Material. Danach senkt sich die Bauplattform und neues Pulvermaterial wird aufgetragen und wieder lokal aufgeschmolzen. Dieser Prozess wird bis zur Vollständigkeit des Bauteils durchgeführt. Allerdings weisen besonders die hochfesten Aluminiumlegierungen der 7xxx Serie (AlZnMgCu) Verarbeitungsprobleme wie Oxidation, Porosität, thermische Ausdehnung und die Bildung von Heißrissen auf.^[121] Letztendlich ist es für die Qualität des

gedruckten Bauteils unerlässlich, die Einflussgrößen während des LPBF-Prozesses zu kennen. Diese wurden von Spears et al. in folgende Kategorien eingeteilt:^[122]

- Laserparameter
- Eigenschaften des prozessierten Pulvers
- Eigenschaften des Pulverbettes
- Umgebungsbedingungen während der Fertigung

Vier, der in diese Kategorien eingeteilten Parametern können mit nachfolgendem Quotienten der spezifischen Laserenergie beschrieben werden:^{[123][124]}

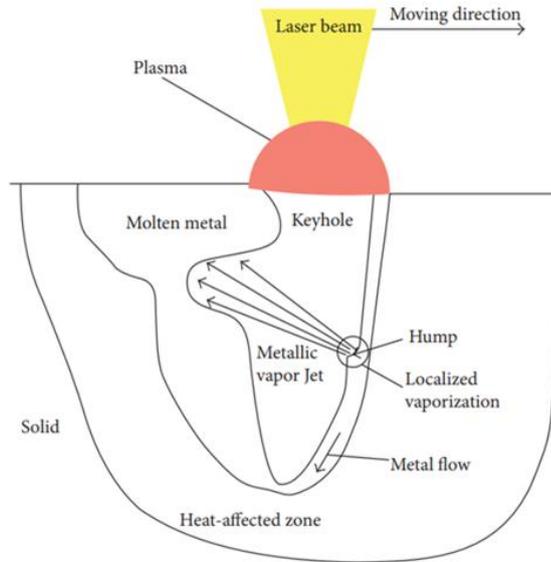
$$\Psi = \frac{P}{v \cdot h \cdot d} \quad (2-28)$$

Wobei P die Leistung des Lasers in Watt angibt, v die Scangeschwindigkeit des Lasers in mm/s, h der Schraffur Abstand (Abstand der einzelnen Laserlinien) in mm und d die Schichtdicke des aufgetragenen Pulvers in mm angibt. Die Energieintensität des Prozesses steigt an, wenn die Laserleistung ansteigt, oder die Scangeschwindigkeit, der Schraffur Abstand oder die Schichtdicke des aufgetragenen Pulvers abnehmen.^[125] Die gängige Wellenlänge, welche für Aluminiumlegierungen verwendet wird liegt bei 1064 nm, dennoch liegt die Absorption des Pulvers nur zwischen 5-15 %.^[123]

Die Gestalt des resultierenden Schmelzbades ist in Abbildung 2-17 schematisch dargestellt. In der Zone direkt unter dem Fokus des Lasers werden aufgrund der Energie des Lasers Aufheizgeschwindigkeiten von bis zu 10^9 K/s erreicht. Durch die starke Energieeinwirkung wird das Material schnell aufgeschmolzen und teilweise so stark erhitzt, dass ein Plasma entsteht. Die Menge an durch das Material absorbiertes Strahlung wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz definiert, wobei ein kleinerer Teil mittels Konvektion abgeleitet wird und der Rest in das Substrat geführt wird.^[125] Durch verdampfendes Material wird außerdem ein Strom aus geschmolzenem Material im Schmelzbad kreiert. In der angrenzenden HAZ wird die Mikrostruktur durch den Energieeintrag in Abhängigkeit der Thermodynamik des vorliegenden Materials stark verändert. Die Qualität des gelaserten Bauteils weist eine große Abhängigkeit von der Charakteristik des Schmelzbades auf, wie z.B. die Porosität oder auch aufgrund der HAZ im Material verbleibende Spannungen.^[125] Die Tiefe, die Breite, die Länge und die Oberfläche des Schmelzbades können über die Laserleistung und die Abkühlrate über die Scangeschwindigkeit beeinflusst werden.

Die Beschaffenheit des Schmelzbads wird außerdem maßgeblich durch die Marangoni Konvektion beeinflusst, welche eine Konvektion aufgrund von Gradienten der Oberflächenspannungen zwischen zwei Flüssigkeiten beschreibt.

1)



2)

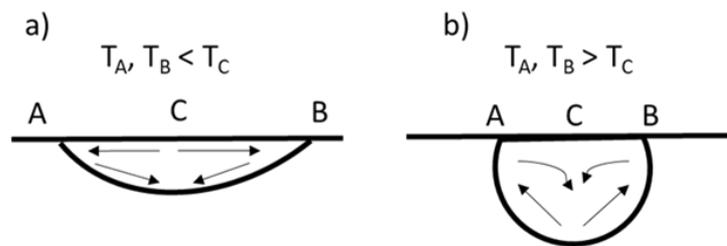


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung des Schmelzbades im Querschnitt in 1) ^[105], Schematische Darstellung der Marangoni Konvektion im Schmelzbad in 2), wobei a) einen negativen Oberflächenspannungsgradienten mit einem breiten Schmelzbad und b) einen positiven Oberflächenspannungsgradienten mit einem schmalen aber tiefen Schmelzbad zeigt. (Eigene Darstellung ^[126])

Demnach konnte gezeigt werden, dass eine zunehmende Laserleistung für eine verstärkte Marangoni Konvektion und daraus resultierend für ein konkaves Schmelzbad verantwortlich ist. Dieser Zustand wird durch einen resultierenden starken Strom zu den Rändern des Schmelzbades erreicht, wodurch eine Hitzeverteilung über eine größere Oberfläche erzeugt wird. ^{[125][127]}

In der Regel werden direkt nach der Laserbehandlung sehr hohe Abkühlraten des Schmelzbades beobachtet, wobei die Erstarrung des Materials innerhalb von einigen Zehnteln von Millisekunden abläuft. Hierbei entsteht eine metastabile Mikrostruktur. Nach Kou et al. kann anhand des thermischen Gradienten sowie der Bewegungsgeschwindigkeit der Grenzfläche fest-flüssig das Kornwachstum beschrieben werden. Diese Zusammenhänge werden im folgenden Schaubild dargestellt. Es zeigt die Entwicklung der Mikrostruktur in Abhängigkeit des Temperaturgradienten sowie der Abkühlgeschwindigkeiten. ^[128]

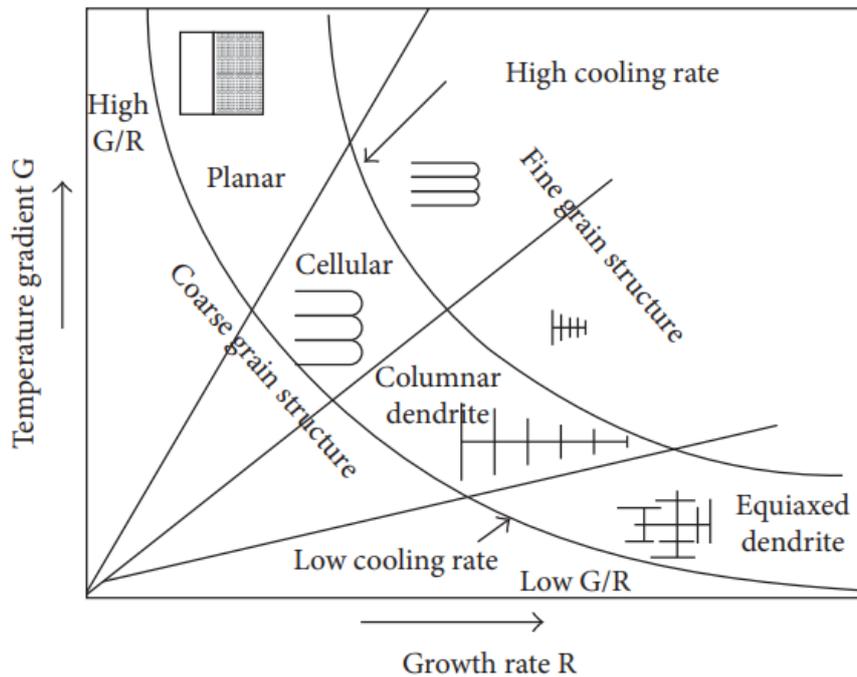


Abbildung 2-18: Einfluss des Temperaturgradienten auf die Mikrostruktur sowie die Kornstruktur^[105]

Eine feine Mikrostruktur wird demnach mittels besonders hoher Abkühlraten erreicht. Das Verhältnis zwischen G (thermischer Gradient) und R (Bewegungsgeschwindigkeit der Grenzfläche fest-flüssig) gibt demnach Rückschlüsse auf die Abkühlrate, welche wiederum die Mikrostruktur und ihre Feinheit der behandelten Oberfläche definiert.^[105,128] Die Bildung eines festen Partikels hängt von der Änderung der freien Energie (ΔG) ab. Es konnte gezeigt werden, dass ein Zusammenhang zwischen Oberfläche, Volumen und freier Energie besteht. Mittels verringerter Unterkühlung wurde eine niedrigere Aktivierungsenergie für die Bildung von Nukleationskeimen beobachtet.^[129]

Eine Möglichkeit die Mikrostruktur der additiv gefertigten Komponenten zu beeinflussen ist das Aufbringen von Nukleationskeimen. Aufgrund der hohen Abkühlungsraten wird eine thermische Unterkühlung des Materials erreicht, d.h. der Phasenübergang flüssig-fest ist gehemmt und kann durch Kristallisationskeime wie z.B. Titancarbid (TiC) unter Abgabe der Schmelzenthalpie erzeugt werden. Wie bereits gezeigt wurde, können Nanopartikel als Nukleationskeime für Aluminiumkörner fungieren und so eine feine, rissfreie äquiaxierte Mikrostruktur fördern.^[130] Weiterhin kann zwischen homogener und heterogener Nukleation unterschieden werden. Homogene Nukleation wird erzeugt, wenn sich Atomcluster zusammenlagern und einen stabilen Keim bilden, ohne Zusatz an Fremdstoffen, Einschlüssen oder Interaktion mit dem Substrat. Dabei wird eine große Unterkühlung gebraucht, um die Energie für die Bildung einer neuen Oberfläche zur Verfügung zu stellen. Für eine heterogene Nukleation ist eine deutlich kleinere Unterkühlung notwendig. Dafür werden Fremdstoffe mit in die Schmelze gegeben um die benötigte Energie deutlich zu verringern.^[11,130]

Besonders TiC Nanopartikel eignen sich aufgrund der geringen Gitterabweichung als heterogene Nukleationskeime für Aluminium. Dafür werden Nanopartikel auf die Oberfläche des Aluminiumpulvers aufgebracht und anschließend im L-PBF Prozess aufgeschmolzen. Durch die hohe Anzahl an heterogenen Nukleationskeimen wird die benötigte Unterkühlung verringert. So konnte eine verfeinerte Mikrostruktur von additiv gefertigten Al 7075 Pulvern beobachtet werden, einhergehend mit einer verringerten Rissdendenz und mit verbesserten mechanischen Eigenschaften.^[2] Dabei wurden Mengen von 0,2 wt% bis zu 1,5 wt% TiC verwendet.^{[131][1]}

2.3.4 Laser Surface Melting (LSM)

Laser surface melting (LSM) beschreibt die Veränderung der Mikrostruktur mittels lokalen Aufschmelzens und schneller Erstarrung von festen Metalloberflächen. Dadurch kann eine homogene Mikrostruktur erreicht werden, welche die Korrosionseigenschaften oder auch die Adhäsionseigenschaften des Substrates verbessert. Typischerweise werden Aufheizgeschwindigkeiten von 10^5 K/s während des LSM-Prozesses erreicht. Wie beim selektivem Laserschmelzen (L-PBF) werden auch beim LSM sehr hohe Temperaturgradienten von 10^4 - 10^8 K/m zwischen der Mitte des Schmelzbades und dem Rand des Schmelzbades erreicht.

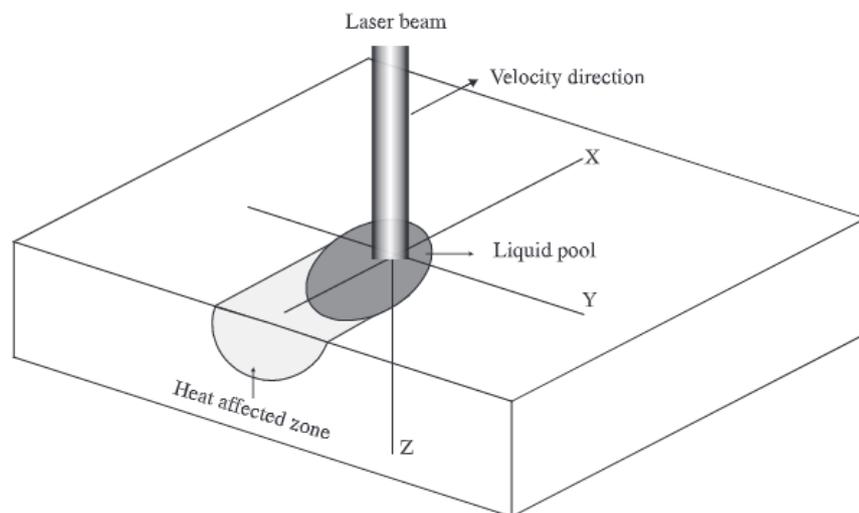


Abbildung 2-19: Schematische Darstellung des LSM Prozesses^[132]

Durch die Zunahme der Oberflächenspannung bei sinkender Temperatur, ist auch hier die Marangoni-Konvektion hauptverantwortlich für die Beschaffenheit des Schmelzbades. Demnach wird ein Strom aus flüssigem Material zu den Rändern des Schmelzbades erzeugt. Die Marangonzahl gibt also den Massentransfer an einer Grenzfläche zwischen zwei Fluiden aufgrund von Oberflächenspannung an und liegt zwischen 10^3 - 10^6 .^[133] Wie bereits erwähnt, sind die Abkühlraten während LSM-Prozessen sehr hoch und maßgeblich für die Mikrostruktur verantwortlich. Thermisches Unterkühlen von

Metallen beschreibt das Abkühlen der Flüssigkeit unterhalb des Gefrierpunktes des Materials. Demnach sollte ein Phasenübergang stattfinden, welcher aber gehemmt ist. Dieser Effekt wird aufgrund der sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten erreicht und kann mit folgender Gleichung beschrieben werden wobei T_f den Gefrierpunkt und ΔT die Unterkühlung darstellt:

$$\Delta T = T_f - T \quad (2-29)$$

Da im Vergleich zum L-PBF Prozess hier keine Nanopartikel als Nukleationskeime zugesetzt werden, muss die Nukleation anhand von Ausscheidungen, Einschlüssen oder ähnlichen Verunreinigungen durchgeführt werden. Wenn sich demnach stabile Keime gebildet haben, kann die Oberfläche durch Addition von Atomen aus der Schmelze gebildet werden. Die Morphologie wird dabei maßgeblich von der Stabilität der fest/flüssig Phasengrenzfläche bestimmt, welche wiederum z.B. von thermischen Gradienten oder Wärmeströmungsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Die typischen Morphologien sind dann planar, zellular oder dendritisch, welche während der Erstarrung gebildet werden können. Während des planaren Aufbaus verhält sich die Richtung des Wachstums parallel zu thermischen Gradienten, was in Abbildung 2-18: Einfluss des Temperaturgradienten auf die Mikrostruktur sowie die Kornstruktur gezeigt ist. Während des zellularen Aufbaus wird das Kornwachstum durch die Wärmeströmung kontrolliert. Dies wird durch schnellere Abkühlgeschwindigkeiten realisiert. Aufgrund der erhöhten Abkühlungsgeschwindigkeiten können sich die gelösten Komponenten nicht schnell genug umverteilen, was zu einer Ausscheidung an der Grenzfläche führt. Daher wird sich die Zusammensetzung der Grenzfläche verändern. Dies wird als konstitutionelle Unterkühlung bezeichnet und sorgt dafür, dass Vorsprünge an der ebenen Grenzfläche entstehen, welche dann, dem thermischen Gradienten folgend in die Flüssigkeit hineinwachsen. Als Folge dessen wird eine verringerte Erstarrungstemperatur erreicht und die Bildung von Hohlräumen gefördert. Mittels dieser Ausscheidungen wird die planare Grenzfläche aufgebrochen und zelluläre Strukturen gebildet, welche sich parallel des Wärmegradienten anordnen. Die Größe der zellulären Strukturen sinkt mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit.^[11,134] Durch eine weiter ansteigende Abkühlgeschwindigkeit wird ein unstabiles Kornwachstum zu Dendriten erzeugt. Ausschlaggebend ist wiederum eine stärker ausgeprägte konstitutionelle Unterkühlung. Demnach kann zwischen kolumnaren und äquiauxierten Dendriten unterschieden werden, wobei kolumnare Dendriten parallel zueinander wachen können und außerdem nicht durch die Wärmestromrate beeinflusst werden. Äquiauxierte Dendriten können in verschiedenen Orientierungen anwachsen. Die Bildung der Dendriten ist abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit, wobei sich bei schnellerer Abkühlung feinere Strukturen ausbilden. Limitiert ist dieser Prozess über die Diffusion von neuen Atomen, welche von höheren Abkühlgeschwindigkeiten gehemmt ist.^[134]

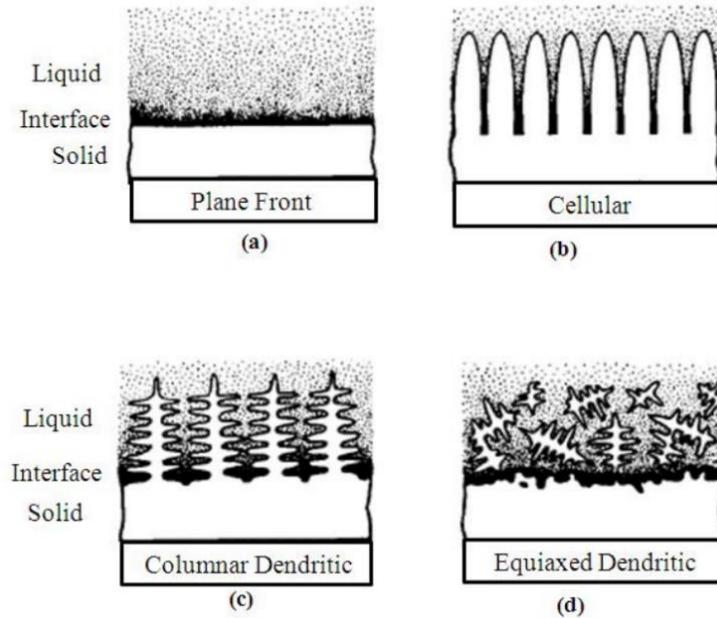


Abbildung 2-20: Schematische Darstellung des Kornwachstums^[135]

Wie bereits erwähnt, sind die Eigenschaften maßgeblich von der Mikrostruktur eines Substrates abhängig, welches insbesondere für die korrosiven Eigenschaften gilt. So wurde berichtet, dass aufgrund des LSM-Prozesses eine chemisch inerte Oberfläche gebildet hat, welche sich für eine verringerte Stromdichte verantwortlich ist. Weiterhin wurde beobachtet, dass die aufgeschmolzene Schicht Defekte wie Risse und Poren aufwies, welche verantwortlich für beschleunigte lokale Korrosionsereignisse sind. Außerdem werden mittels des LSM Prozesses intermetallische Partikel in der Oberfläche durch eine Auflösung in die Aluminiummatrix hinein, eliminiert. Dadurch kann die Bildung von galvanischen Elementen und lokalen Korrosionsereignissen verhindert und so die das Substrat vor Korrosion geschützt werden. Demnach wurde für einen steigenden Kupferanteil eine geringere anodische Aktivität beobachtet.^[136] Diesbezüglich kann eine erhöhte Abkühlungsrate die Anzahl an Dendriten reduzieren und so zu verbesserten Korrosionseigenschaften führen.

Zusammenfassend muss die aufgeschmolzene Schicht möglichst defektfrei, also ohne Risse oder Poren vorliegen, um einen effektiven Korrosionsschutz zu erreichen. Außerdem ist eine möglichst defektfreie Kristallstruktur, welche durch eine entsprechende Abkühl- und Aufheizrampe gewährleistet wird, vorliegen. Trotzdem ist die wichtigste Eigenschaft eine homogene Mikrostruktur mit einer vollständigen Eliminierung von intermetallischen Phasen und Ausscheidungen.^[137] Hierfür stellen allerdings besonders die Regionen von überlappenden Laserbahnen sensitive Regionen dar, da diese aufgrund wiederholtem Aufschmelzen weitere Mikrostrukturänderungen sowie Mikroausscheidungen in kleinsten Regionen verursachen können.^[138]

3 Theorie der Untersuchungsmethoden

Im nachfolgenden Kapitel werden die theoretischen Hintergründe der verwendeten Analysemethoden dargestellt und beschrieben.

3.1 Digitalmikroskopie

Ein Digitalmikroskop ermöglicht es Oberflächen jeglicher Art zu vergrößern und zu analysieren. Dieses verwendet, anders als ein optisches Mikroskop, eine Digitalkamera und eine Optik anstatt eines Okulars. Demnach können die Ergebnisse in Echtzeit auf einem Bildschirm angezeigt werden. Durch das Zusammenspiel aus Digitalkamera, Mikroskop und einer geeigneten Software können anspruchsvolle Oberflächen untersucht und Aufnahmen in 2D und 3D aufgenommen und ausgewertet werden. Die Digitalmikroskopie eignet sich besonders, um die Mikrostruktur sowie lokale Korrosionsphänomene von Aluminiumlegierungen zu analysieren.

3.2 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie (REM/EDX)

Die Charakterisierung einer Oberfläche kann mittels eines Rasterelektronenmikroskops durchgeführt werden. Dabei rastert ein gebündelter Primärelektronenstrahl die Oberfläche ab und generiert Informationen über Mikrostruktur und Morphologie. In nachfolgender Abbildung 3-1 ist die Interaktion zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe dargestellt. Außerdem zeigt sie die verschiedenen Detektionsebenen. Folglich wird mit einem fokussierten Elektronenstrahl, in der Regel mit Energien zwischen 5-10 keV, die Probe abgerastert und dadurch Rückstreu-, Sekundärelektronen bzw. Augerelektronen von der Probe emittiert und mittels Elektronendetektor aufgenommen. Als Elektronenquelle dient beispielsweise eine Feldemissionskathode, welche aufgrund einer hohen Feldliniendichte Elektronen emittiert. Daraus resultiert ein dünner Elektronenstrahl. Wenn ein Elektron aus dem Primärstrahl auf die Probe trifft können mittels elektrostatischer Wechselwirkung mit den Atomkernen ein elastischer Stoß oder durch Wechselwirkung mit den Elektronen ein unelastischer Stoß entstehen.^[139]

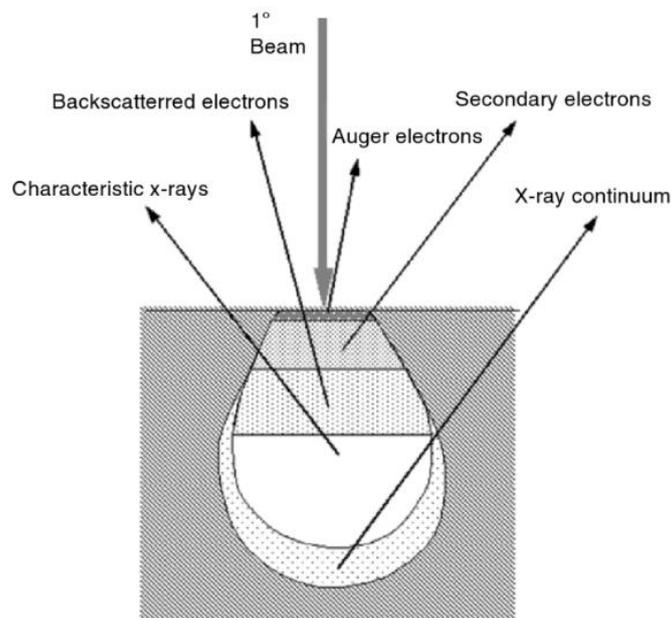


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Interaktion zwischen Elektronenstrahl und Probe sowie die verschiedenen Detektionsebenen^[139]

Ein kleinerer Teil der Elektronen wird ohne Energieverlust als Rückstreuungselektronen-Signal ausgewertet. Unelastisch gestreute Primärelektronen können aufgrund des Verlustes ihrer kinetischen Energie die Grenzfläche der Probe nicht mehr verlassen. Im Allgemeinen ist ein Rasterelektronenmikroskop mit zwei Detektoren ausgestattet. Der „Inlens“-Detektor ist senkrecht zur Probenoberfläche angeordnet und kann so eine große Anzahl an Sekundärelektronen aufnehmen, welche aufgrund des unelastischen Stoßes mit einem Primärelektron nur eine geringe kinetische Energie übertragen bekommt. Diese können demnach trotz der geringen Energie die Probe verlassen, kommen dann aber aus oberflächennahen Schichten. Mittels der Emission von Sekundärelektronen kann demnach optimal der Oberflächenkontrast der Probe analysiert werden. Als weiterer Detektor ist ein „SE2“-Detektor verbaut. Dieser befindet sich in einem gänzlich anderen Winkel zur Probenoberfläche und eignet sich demnach zur Aufnahme von Sekundärelektronen und Rückstreuungselektronen. Aufgrund der Position des Detektors ist die Ausbeute an Elektronen hier geringer, allerdings können auch Rückstreuungselektronen, welche mit einem Winkel größer als 90° gestreut wurden, detektiert werden. Durch den elastischen Charakter der Interaktion besitzen diese Elektronen eine sehr hohe kinetische Energie und stammen demnach auch aus grenzferneren Schichten.^[139] Durch die beschriebenen Effekte eignen sich Signale dieses Detektors sehr gut zur Analyse der topographischen Charakteristik der Probenoberfläche. Mit der angeschlossenen energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy) wird zusätzlich zu den Oberflächeninformationen noch die chemische Zusammensetzung der analysierten Probe ausgewertet.

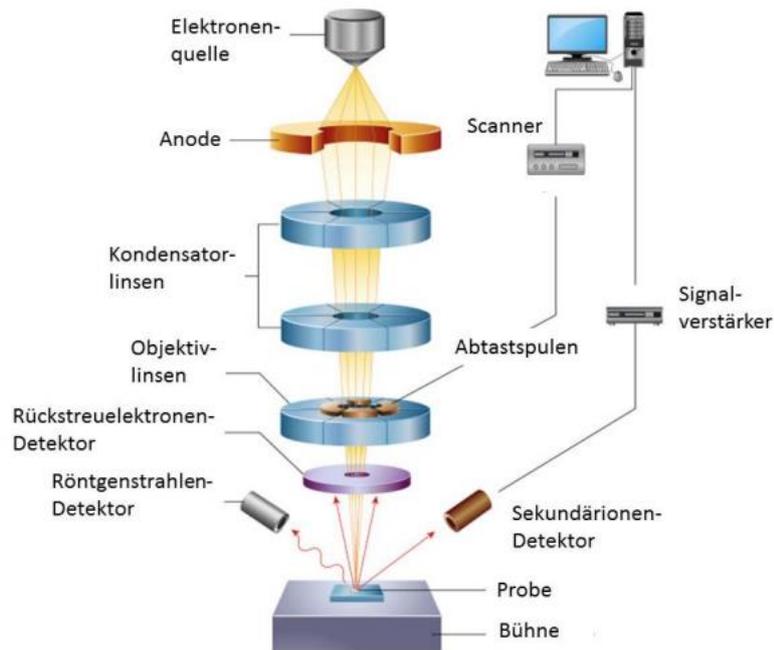


Abbildung 3-2: Illustration des schematischen Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops^[140]

Durch den auftreffenden Elektronenstrahl können Elektronen aus den kernnahen Atomshalen gelöst werden. Die entstehenden Fehlstellen werden mit höherenergetischen Elektronen aus kernferneren Schalen besetzt. Resultierend aus diesem Phänomen werden Röntgenphotonen, elementspezifische Röntgenstrahlung, als Ladungsausgleich emittiert.^[139]

3.3 Diffuse Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie DRIFTS

Mit der Diffusen Reflexions-Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie können innerhalb eines feinen Pulvers gestreute IR Strahlen gemeinsam mit den reflektierten Strahlen gemessen werden. Gleiches gilt für raue Oberflächen. Für die Fourier transformierte Infrarotspektroskopie wird Strahlung aus dem elektromagnetischen Spektrum bei Wellenlängen von 800 nm bis 500 µm verwendet. Die Wellenzahl in cm^{-1} ergibt sich als Einheit aus dem Kehrwert der Wellenlänge.^[141]

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c} \cdot \nu \quad (3-1)$$

Wobei λ die Wellenlänge, c die Lichtgeschwindigkeit, $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl und ν die Schwingungsfrequenz der elektromagnetischen Strahlung entspricht. IR Spektren werden in der Regel in einem Wellenzahlenbereich von 4000-400 cm^{-1} aufgenommen. Bei Bestrahlung einer Probe mit elektromagnetischer Strahlung erfolgt eine Interaktion der elektromagnetischen Welle mit dem Molekül, wobei sich das Dipolmoment des Moleküls verändert. Daraus geht hervor, dass das Molekül

ein Dipolmoment aufweisen muss.^[141] Demnach wird die Energie der eingebrachten Lichtquanten in angeregte Schwingungs- bzw. Rotationszustände umgewandelt. Die Möglichkeiten der Schwingungsanregung wird durch die Freiheitsgrade der Moleküle beschrieben, welche quantenmechanischen Modellen folgen. Die resultierenden Normalschwingungen können in drei Kategorien differenziert und nachfolgend beschrieben werden. Symmetrische oder asymmetrische Bewegungen werden als Valenzschwingungen bezeichnet, da sich Atome entlang der Bindungsachse zueinander oder voneinander wegbewegen. Verändert sich der Bindungswinkel eines Moleküls mit mindestens drei Atomen, so werden diese Schwingungen als Deformationsschwingungen bezeichnet. Außerdem werden Schwingungen von H-Atomen bei planaren Molekülen als out-of-plane Schwingungen bezeichnet. Die IR-Spektroskopie beruht auf der Konstruktion des konventionellen Michelson Interferometers. Bei einer IR-Messung entsteht zunächst ein Interferogramm. Dieses wird mittels Fourier-Transformation in ein Einkanalspektrum umgewandelt (single-channel-spectrum). Durch Messung einer Referenzprobe kann dann über den Quotienten der Einkanalspektrum ein IR-Absorptionsspektrum erzeugt werden. In nachfolgender Abbildung 3-3 ist die Interaktion der IR-Strahlen mit einer Pulverprobe und den Streu- und Reflexionsphänomenen schematisch dargestellt.

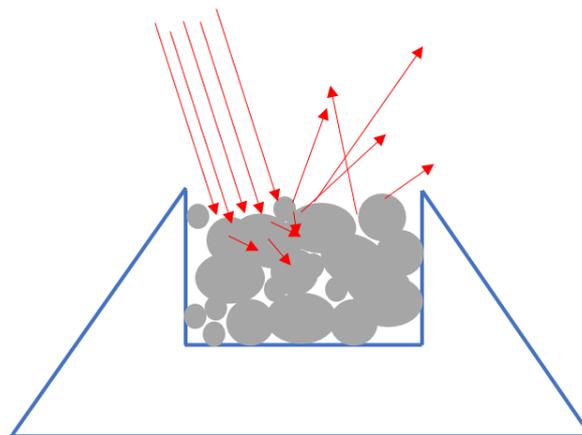


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Streu- und Reflexionsphänomene an einer Pulverprobe in einem charakteristischen Pulverprobenhalter während einer DRIFTS Messung (Eigene Darstellung)^[141]

Um bei rauen Oberflächen und Pulvern jegliche reflektierende und diffusiv gestreute Strahlung zu fokussieren, sind speziell angeordnete Spiegel und Probenpositionierung erforderlich. Aufgrund der hohen Verlustrate von IR-Strahlung ist die Intensität des Signals recht gering. Dies liegt am Reflexions- und Streuphänomen. Eine quantitative Auswertung des erhaltenen Spektrums kann nur über die Kubelka-Munk-Theorie vollzogen werden.^[141]

3.4 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)

Mit der Röntgenphotoelektronen Spektroskopie kann die chemische Komposition einer Oberfläche untersucht werden. Dabei wird die Emission von Photoelektronen aufgrund des Herauslösen eines kernnahen Elektrons im Hochvakuum ($<10^{-3}$ Pa) durch ein Röntgenphoton (1200-1500 eV) mit der Energie $h\nu$ verursacht. Die emittierten Photoelektronen lassen Aussagen über die Zusammensetzung sowie deren chemischen Bindungszustände von Oberflächen zu. Aufgrund der geringen Distanz, den die emittierten Elektronen zurücklegen müssen, ist die Oberflächenempfindlichkeit bei XPS-Messungen sehr hoch. Durch die kinetische Energie der herausgelösten Elektronen kann ein XPS-Spektrum generiert werden, welches die Intensität gegen die Bindungsenergie der herausgelösten Elektronen aufträgt. Die Bindungsenergien der Elektronen sind für jedes Orbital unterschiedlich und hängen von der chemischen Umgebung ab. Dies erlaubt die Auswertung verschiedener Oberflächenzustände der untersuchten Probe. Die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) beschreibt den zurückgelegten Weg, bevor ein Photoelektron eine inelastische Kollision erfährt und liegt im Bereich von 1-3 nm. Mit den Daten der IMFP kann mittels XPS eine Oberfläche bis zu 10 nm tief analysiert werden.^[142]

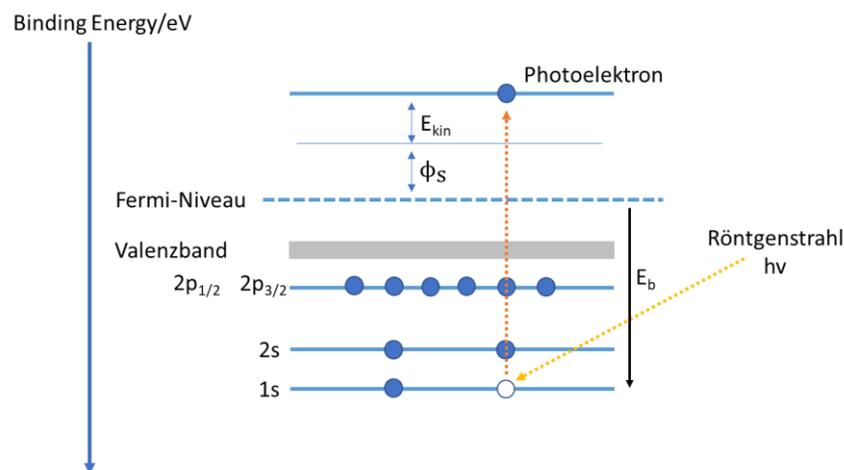


Abbildung 3-4: Schematische Illustration des Prozesses der Emission von Photoelektronen (Eigene Zeichnung)^[143]

Die Bindungsenergie eines Elektrons kann mit folgender Gleichung aus der kinetischen Energie beschrieben werden:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b - \phi_s \quad (3-2)$$

Mit der kinetischen Energie des Elektrons E_{kin} , der Energie der Röntgenstrahlung, der Bindungsenergie vor der Anregung E_b sowie der Austrittsarbeit ϕ_s . Aufgrund der Unität der Bindungsenergien der

einzelnen Atome bietet die Röntgenphotoelektronenspektroskopie exzellente Möglichkeiten der Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung. Neben den Elektronen, welche die charakteristischen Banden im XPS-Spektrum liefern, können Elektronen auch Energie verlieren. Ein sekundärer Effekt ist die Emission eines Auger-Elektrons.^[144] Wird die dadurch freiwerdende Energie auf ein weiteres Elektron abgegeben, so kann dieses die Oberfläche als Auger-Elektron verlassen. Auch bestimmte Auger-Elektronen werden im XPS-Spektrum dargestellt. Mittels der Verschiebung von Bindungsenergien kann auf die chemischen Eigenschaften von Materialien geschlossen werden.^[143,144]

In der vorliegenden Arbeit wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu mannigfaltigen Untersuchungen sowohl von Pulverpartikeln als auch von metallischen Substraten herangezogen. Dadurch konnten insbesondere die oxidische Oberflächenstruktur der Aluminiumoberflächen sowie die Nanoadditivierung analysiert werden.

3.5 Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel lässt Aussagen über die Hydrophilie und Benetzbarkeit einer Oberfläche zu. Dafür wird ein Flüssigkeitstropfen (l) auf eine feste Oberfläche (s) in Kontakt mit einer Gasphase (g) gebracht. Dabei werden die Oberflächenspannungen des Substrates γ_{sg} sowie die Oberflächenspannung zwischen Fest γ_{gs} und Flüssigphase γ_{lg} im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet und bilden den Kontaktwinkel aus. Der entstehende Kontaktwinkel erlaubt dann eine Aussage über die Benetzbarkeit der Oberfläche. Bei kleinem Kontaktwinkel ist eine bessere Benetzbarkeit der Oberfläche gegeben.^[46]

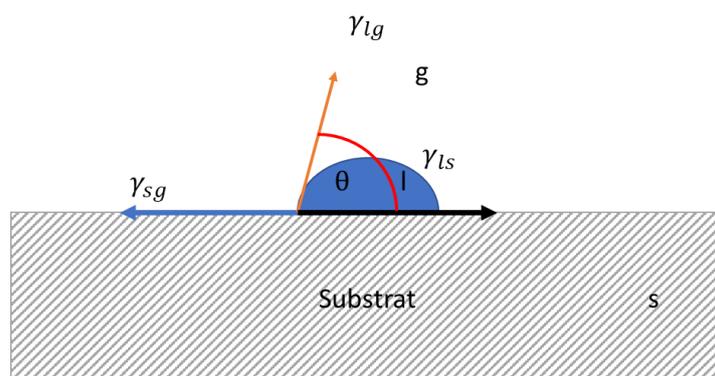


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels (Eigene Darstellung aus Butt et al.)^[46]

Die Oberflächenspannung kann als Gleichung dargestellt werden:

$$dW = \gamma_{ls} dA \quad (3-3)$$

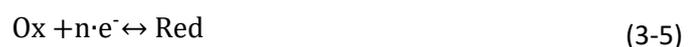
Wobei dA die veränderte Oberfläche ist, welche die Flüssigkeit benötigt bei Aufbringung auf das Substrat. Der Term dW beschreibt die Änderung der Energie, welche aufgebracht werden muss, um diesen Prozess umsetzen zu können. Die Oberflächenspannung wird in N/m angegeben.^[46] Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit nähert sich ihrem Minimum und richtet sich nach der Oberflächenspannung des metallischen Substrates.^[46] Die drei Oberflächenspannungen werden als Vektoren in der Young in Abhängigkeit des Kontaktwinkels dargestellt:^[46]

$$\gamma_{lg} \cos(\theta) = \gamma_{gs} - \gamma_{ls} \quad (3-4)$$

3.6 Elektrochemische Prüfmethode

3.6.1 Linear sweep voltammetry

Die "Linear sweep voltammetry" (LSV) beschreibt eine elektrochemische Untersuchungsmethode zur Beurteilung der Korrosionsstabilität einer Probe. Dabei wird mit einem drei-Elektrodenaufbau und unter Vollimmersion gearbeitet. Die zu untersuchende Probe stellt die Arbeitselektrode dar, ein Golddraht die Gegenelektrode sowie eine Silbersilberchloridelektrode die Referenzelektrode. Das angelegte Potential wird linear zwischen zwei gewählten Potentialen moduliert. Für eingehende Korrosionsuntersuchungen wird ein quasi-stationärer Zustand erreicht, wobei das Open circuit Potential bei Korrosionsuntersuchungen das Korrosionspotential darstellt. An fest/flüssig Grenzflächen laufen die RedOx Reaktionen nach folgender Gleichung ab:



Während dieser Gleichgewichtsreaktion gleichen sich die Ströme der Einzelreaktionen von Oxidation und Reduktion aus und ergeben einen Nettostrom von 0. Das Potential, welches sich in der flüssigen Lösung ergibt, kann durch die Nernst-Gleichung beschrieben werden:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \sum_i \ln(a_i^{\nu_i}) \quad (3-6)$$

Wobei E^0 das Standardelektrodenpotential ist, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, n die Anzahl an übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante.

Die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen wird dabei von unterschiedlichen Parametern beeinflusst:

- Oberflächenreaktionen wie Adsorption

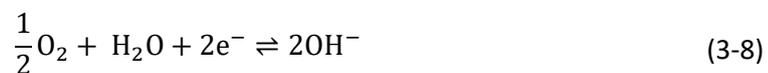
- Kinetik des Elektronentransfers
- Massentransfer zur Elektrode
- Vorherige und nachfolgende Reaktionen.
- Temperatur

Die logarithmische Auftragung aus Stromdichte und Potential resultiert in einem linearen Verhalten. Über die Tangentenmethode werden die Korrosionsstromdichte und das Korrosionspotential (Mischpotential) ausgewertet. Die einzelnen Äste setzen sich resultierend aus der Gesamtstromdichte am Gleichgewichtspotential zusammen. Im Fall der untersuchten Aluminiumlegierungen ergibt sich die Anodenreaktion zu:



Aus den jeweiligen Teilstromdichten ergibt sich die Gesamtstromdichte, welche am Gleichgewichtspotential einen Wert von 0 mA/cm² annehmen. Die genannten Zusammenhänge werden durch die Butler-Volmer Gleichung beschrieben.

Die kathodische Teilreaktion wird durch die Sauerstoffreduktionsreaktion nach folgender Gleichung beschrieben:



Resultierend wird der Summenstrom der Mischelektrode aus den Gesamtströmen der Teilreaktionen erhalten. Der anodische Ast aus Abbildung 3-6 repräsentiert die Auflösung der Metalllegierung und die kathodische Teilreaktion die Sauerstoffreduktion.

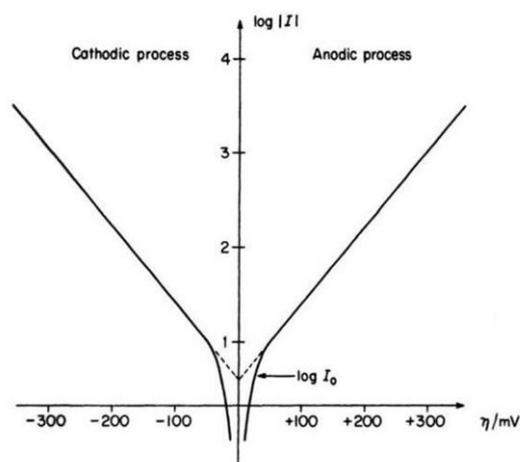


Abbildung 3-6: Logarithmische Auftragung des kathodischen und anodischen Astes. Eingezeichnete Tangenten zur Bestimmung der Korrosionsstromdichte sowie des Korrosionspotentials^[146]

Abbildung 3-6 zeigt die logarithmische Auftragung zur Auswertung der freien Korrosionspotentiale und der Korrosionsstromdichten.

3.6.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Mittels der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) kann der Wechselstromwiderstand, Impedanz bestimmt werden. Dafür wird nur eine sehr kleine Überspannung angelegt um einen „steady state“ Zustand zu erreichen und so die Oberflächeneigenschaften nicht zu verändern. Durch Anlegen einer Wechselfspannung (potentiodynamisch) wird sinusförmig um ein Ruhepotential (OCP) herumgemessen. Die Impedanz kann als komplexe Zahl wie folgt beschrieben werden:

$$Z(j\omega) = Z' - jZ'' \quad (3-9)$$

Wobei die Impedanz auch komplex geschrieben werden kann:

$$Z(j\omega) = |Z|e^{j\phi} \quad (3-10)$$

Durch die gezeigten Zusammenhänge wird deutlich, dass die Impedanz mittels zweier Auftragungen (Nyquist und Bode-Plot) dargestellt werden können. Der Bode Plot trägt dabei die Impedanz $\log|Z|$ und die Phase ϕ gegen die Frequenz $\log \omega$ auf. Der Bode-Plot wird häufig bevorzugt, da dieser eine Frequenzabhängigkeit der ermittelten Daten zeigt.^[59]

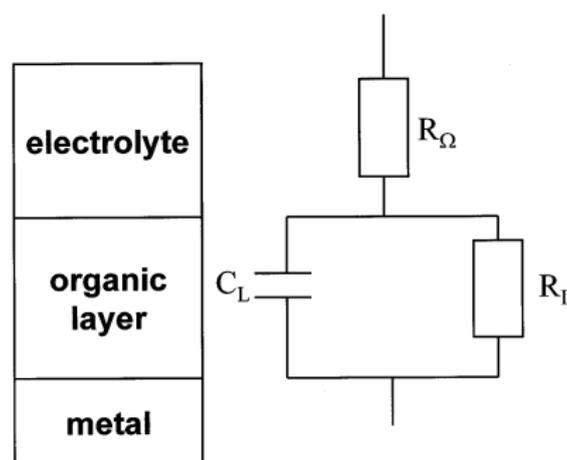


Abbildung 3-7: Darstellung eines klassisch verwendeten Ersatzschaltbildes für das System Metall/Beschichtung/Elektrolyt^[147]

Mit sog. Ersatzschaltbilder wie in Abbildung 3-7 können die erhaltenen Impedanzdaten mit einem Model belegt werden. So kann beispielweise das elektronenleitende Metall von der ionenleitenden Flüssigkeit unterschieden werden.

Die Impedanz des gezeigten Systems mit einer homogenen Beschichtung kann demnach als Parallelschaltung mit der Kombination aus der Kapazität der organischen Beschichtung C_L , bzw. der sich ausbildenden Doppelschicht sowie dem Widerstand der Beschichtung R_L , bzw. als Polarisationswiderstand beschrieben werden.^[147] Außerdem ist der Elektrolytwiderstand R_Ω des Systems in Serie geschaltet.^[59] Der Elektrolytwiderstand und der Polarisationswiderstand können im Bodeplot bestimmt werden.

3.7 Mechanische Prüfmethoden

3.7.1 90° Schältest

Der 90° Schältest wird zur Charakterisierung der Adhäsionseigenschaften von unterschiedlich behandelten Substraten angewendet. Dafür wird ein freistehender Epoxid-Amin Klebstofffilm auf die Oberfläche appliziert und im Winkel von 90° streifenweise von der Oberfläche geschält. Als Resultat des 90° Schältest entsteht eine Kraft-Weg Kurve. Als Kennwert zur Bewertung der Oberfläche wird der relative Schälwiderstand p_s bei fortlaufender Abschälung eines Klebstofffilms von der Oberfläche betrachtet. Dieser lässt sich als Quotient des gemittelten Kraftwertes und der Probenbreite schreiben:

$$p_s = \frac{\bar{F}}{b} \quad (3-11)$$

Der 90° Schältest ist angelehnt an den Winkelschälversuch (DIN EN 1464).

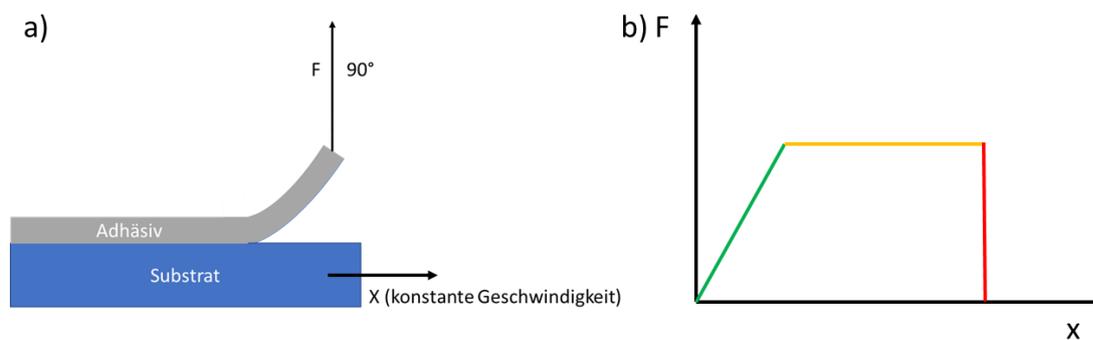


Abbildung 3-8: Schematischer Aufbau der 90° Schältest (a), Schematische Darstellung einer Kraft-Weg Kurve mit dem Start der Delamination (grün), der durchschnittlichen Kraft (gelb) sowie dem Abbruch der Adhäsion (rot) (Eigene Darstellung).

4 Experimentelles und Methoden

4.1 Verwendete Materialien

In den nachfolgenden Kapiteln werden die verwendeten Chemikalien, Materialien und Prozesse beschrieben und erläutert.

4.1.1 Chemikalien

Für die Oberflächenmodifikation der Aluminiumpulver mittels Nanopartikeln wurden die in nachfolgender Tabelle aufgelisteten Chemikalien verwendet.

Tabelle 4-1: Verwendete Chemikalien und Materialien zur Oberflächenmodifikation mittels Nanopartikeln^[1,131]

Bezeichnung	Materialgruppe	Hersteller
Al 7075	Metallpulver	Engineering For You
TiC	Nanopartikel	Iolitec Nanomaterials
Polyethyleneimine (PEI)	Dispergens (wässrige Route)	Sigma-Aldrich
Nanopowder surfactant	Dispergens (ethanolische Route)	US Nano Research Materials
Ethanol, absolut	Lösemittel	VWR Chemicals
Bisphenol-A-Diglycidylether (D.E.R. 332)	Epoxid	Dow Chemicals
Jeffamin D230	Amin	Huntsman Corporation
Scotch Magic™ Tape	Klebeband	3M Germany
Tesafilm®	Klebeband	Tesa
APPA (Aminopropylphosphonsäure)	Haftvermittler	Sigma-Aldrich USA, Reinheit 99 %
Glymo (Glycidyoxypropyl)trimethoxysilan)	Haftvermittler	Sigma-Aldrich, USA, Reinheit <98%
Ultrasonic Cleaner (120W, 45 kHz)	Ultraschallbad	VWR International GmbH, Germany

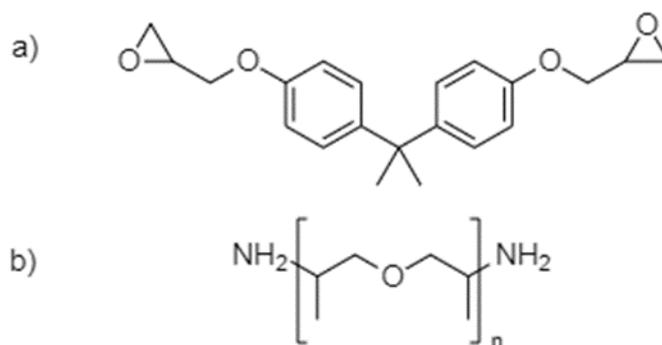


Abbildung 4-1: Darstellung der Strukturformeln der zur Klebstoffherstellung verwendeten Chemikalien, a) D.E.R. 332 und b) Jeffamine D230 Materialien & Prozesse (eigene Darstellung).

Zur Herstellung der Klebstofffilme wurde als Modellklebstoff ein 2K Klebstoffsystem auf einer Epoxidharzbasis mit einem Amin als Härter genutzt. Als Epoxidkomponente dient Bisphenol-A-Diglycidylether D.E.R. 332. Diese wird mit dem als Härter verwendeten Jeffamine D230 dispergiert. Die Strukturformeln der genannten Chemikalien sind in Abbildung 4-1 dargestellt.

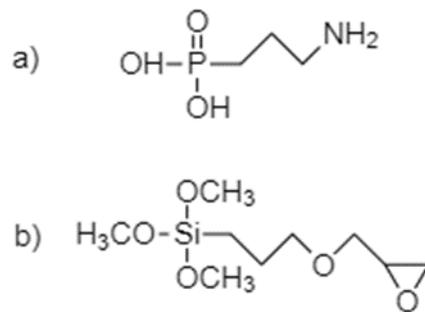


Abbildung 4-2: Darstellung der verwendeten Haftvermittler a) Aminopropylphosphonsäure (APPA) und b) Glycidyoxypropyltrimethoxysilan (GLYMO) (Eigene Darstellung)^[148]

Als Haftvermittler zwischen Metallsubstrat und Modellklebstoff wurden 3-Aminopropylphosphonsäure (APPA) sowie (3-Glycidyoxypropyl)trimethoxysilan (Glymo) verwendet. Die Strukturformeln der verwendeten Haftvermittler sind in Abbildung 4-2 dargestellt.

4.1.2 Materialien und Prozesse

Zur Oberflächenmodifizierung von Metallpulvern wurden Titancarbid Nanopartikel entweder in ultrareinem Wasser oder in absolutem Ethanol dispergiert. Um eine Agglomeration der im Durchmesser 40 nm messenden Nanopartikel zu vermeiden, wurde zur wässrigen Lösung Polyethylenimin oder ein Nanopulver Tensid (Nanopowder surfactant) als Dispergens hinzugefügt. Die Nanopartikel wurden nur im Abzug und unter Verwendung von Handschuhen, Kittel, Schutzbrille und einer Atemschutzmaske für Nanopartikel (FFP3) verwendet. Das vorgelegte Aluminiumpulver wurde dann mit der erzeugten Dispersion mit einer Spritze besprüht und unter Vakuum bei 35 °C für 16 h bzw. für 24 h getrocknet.^[1,131]

Für die Oberflächenanalyse und die nachfolgenden Laserprozesse werden die metallischen Proben Al 7075-T6 entsprechend präpariert. Sie wurden geschliffen, poliert und gereinigt.

Die Proben wurden mit 600 und 1000 SiC Schleifpapier geschliffen und mittels einer Korunddispersion (0,3µm) bis zu einer spiegelnden Oberfläche poliert. Um Rückstände des Schleif- bzw. Polierprozesses zu entfernen, wurden die polierten Probe in einem Ultraschallbad (Stufe 9, Ultrasonic Cleaner) in Ethanol für 15min behandelt.^[148] Die chemische Zusammensetzung der EN-AW 7075-T6 Legierung ist in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tabelle 4-2: Chemische Zusammensetzung der EN-AW 7075-T6 wt% (Rasch-Metalle, Deutschland)

Al	Ti	Zn	Cr	Mg	Mn	Cu	Fe	Si
Balance	0.2	5.1-6.1	0.18-0.28	2.1-2.9	0.3	1.2-2.0	0.5	0.4

Zur Adsorption der Haftvermittler (Adsorption von APPA oder GLYMO) wurde eine 1 mM wässrige Lösung mit ultrareinem Wasser hergestellt. Um Ätzprozesse zu verhindern, wurde der pH-Wert der Lösung mit einer NaOH-Lösung auf einen Wert von 7 eingestellt. Anschließend wurde die Adsorptionszeit der Proben in der Lösung mit APPA oder GLYMO mit 1h festgelegt, gefolgt von einem Waschprozess mit ultrareinem Wasser sowie der Trocknung im Stickstoffstrom.

Einige Proben wurden mit einem freistehenden Klebstofffilm des Modellepoxids beschichtet, bestehend aus Epoxidbasis sowie eines Diamins. Die Komponenten wurden zunächst zusammen dispergiert und anschließend für 2h unter Vakuum entgast.

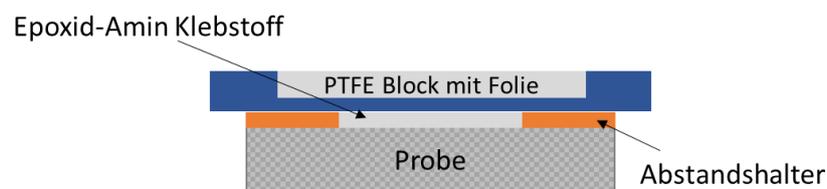


Abbildung 4-3: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Herstellung freistehender Klebstofffilme

Die Aluminiumproben wurden mit verschiedenen Lagen an Klebeband 1 Lage an Scotch Magic Tape und 3 Lagen an Tesafilm vorbereitet, um reproduzierbare Schichtdicken von 150µm zu erreichen. Das Adhesiv wurde dann in einer Glovebox bei einer Raumfeuchte unter 10% r.H. appliziert. Die beschichteten Proben wurden anschließend auf Teflonblöcke, welche mit Aluminiumfolie beschichtet sind, gepresst und mit Klammern fixiert. Die Klebstofffilme wurden dann bei 120 °C für 75min in einem Ofen getrocknet.^[90] Das beschriebene Vorgehen ermöglicht die Applikation porenfreier Klebstofffilme.

4.2 Laser Prozesse

4.2.1 Selektives Laserschmelzen (L-PBF)

Die inokulierten Pulver wurden mittels einer SLM 250HL (SLM Solutions, Germany) im Pulverbettverfahren verarbeitet. Die SLM 250HL ist mit einem YLM-400-WC Laser (IPG Photonics, Massachusetts, USA) ausgestattet, und erreicht eine Maximalleistung von 400W bei einem Fokusbereich von 100µm. Um Heißrisse und zurückbleibende Belastungen zu verhindern, wird die Bauplattform mit einer Temperatur von 200 C erwärmt. Während des Aufbauprozess wird die Prozesskammer mit 99,996% Argon bei einem Druck von 75mbar gespült, um negative Oxidationsprozesse zu verhindern. Die während des Prozesses aufgebrauchte Pulverschicht beträgt 50 µm. Die verwendete Scanstrategie war mäanderförmig, einschließlich einer schichtweisen Rotation um 67°. Die resultierenden Probenkörper haben die Ausmaße 10 mm x 12 mm x 5mm.

4.2.2 Laser Oberflächenschmelzen (LSM)

Das Laseroberflächenschmelzen wurde unter atmosphärischen Bedingungen mit einem Keyence MD X1520C (Keyence Deutschland GmbH, Neu-Isenburg, Deutschland) durchgeführt. Dieser ist mit einem YVO₄ Laser ausgestattet und operiert bei einer Wellenlänge von 1064nm im CW-Modus (continuous wave). In der nachfolgenden Tabelle sind die für das Laseroberflächenschmelzen verwendeten Laserparameter dargestellt, welche aus einer Parameterstudie resultieren.

Tabelle 4-3: Für den LSM Prozess verwendete Laserparameter^[148]

Name	Keyence MD X1520C
Lasertyp	YVO ₄ Laser
Wellenlänge	1064 nm
Modus	Continuous Wave
Ausgabeleistung	25 W
Scangeschwindigkeit	700 mm/s
Laserbahn Abstand	0.06 mm
Laserbahnbreite	0.02 mm

In einem weiteren Prozess wurde das Laseroberflächenschmelzen in einer Stickstoffgespülten Zelle mit einem Volumenstrom von $0.09\text{m}^3/\text{h}$ durchgeführt.

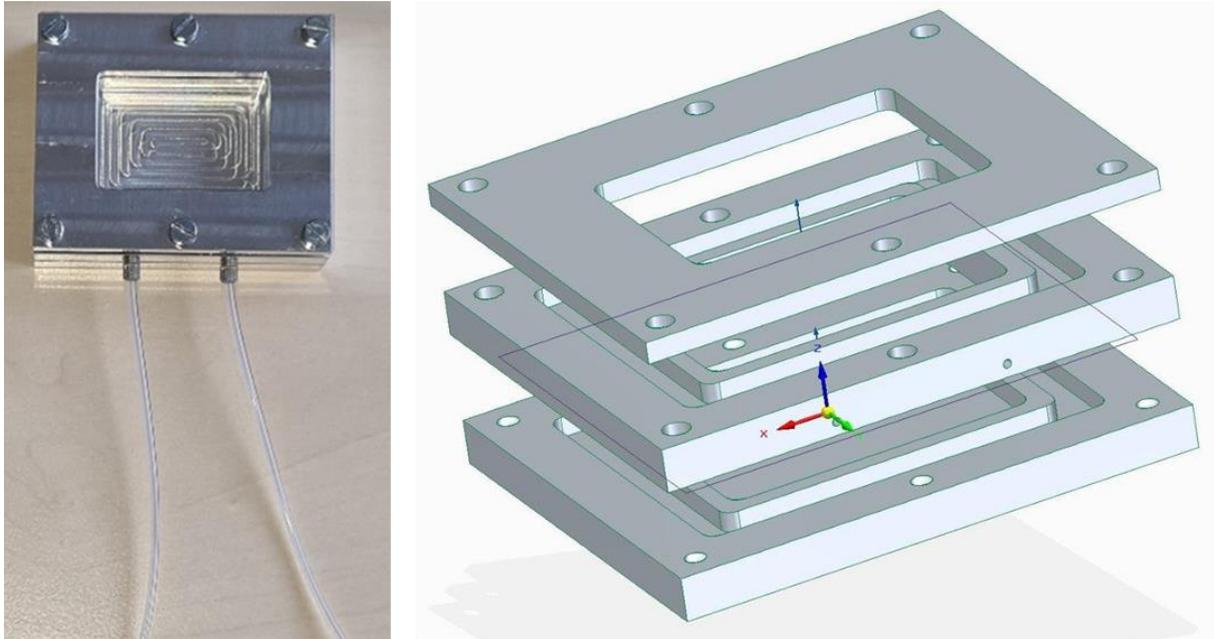


Abbildung 4-4: Photographie der verwendeten Zelle zum Laseroberflächenschmelzen der EN-AW 7075-T6 Legierung

Die dargestellte Zelle hat eine Maß von $50 \times 60 \times 16$ mm (Breite x Höhe x Tiefe). Das gespülte Volumen ergibt sich zu $8,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$. Die Zelle ist mit Dichtungen (Loctite 'O'Ring Kit, Henkel, Deutschland) abgedichtet.

4.3 Oberflächenanalytik

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die gerätespezifischen sowie versuchsspezifischen Vorgehensweisen und Präparationsmethoden kurz erläutert.

4.3.1 Digitalmikroskopie

Die Aufnahmen der Digitalmikroskopie wurden mit einem Keyence VHX 7000 (Keyence, Neu-Isenburg, Deutschland) durchgeführt. Mit diesem sind Aufnahmen mit einer Gesamtpixelzahl von 4168×3062 möglich. Weiterhin können tiefenscharfe Aufnahmen und 3D-Analysen vorgenommen werden. Mit den Aufnahmen der Digitalmikroskopie können die Korrosions- bzw. Delaminationsproben untersucht werden. Um Bilder ohne Verschmutzungen oder Salzurückstände zu erhalten, wurden die Proben intensiv abgewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.3.2 Oberflächenanalyse mittels REM/EDX /FIB

Die Oberflächenmorphologie bzw. Topographie der Aluminiumproben wurde mit einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM, NEON 40, Zeiss TechSolution, Deutschland) durchgeführt. Dieses System beinhaltet sowohl einen SE2 als auch einen InLens Detektor, welche verschiedene Untersuchungen zulassen. Die Proben wurden während der Experimente auf einem leitenden Material („Kohlenstoffpad“) befestigt, um unerwünschte Aufladung zu verhindern. Da die Aluminiumsubstrate trotzdem zum Aufladen neigten, wurde zusätzlich ein Silberleitlack („Leitsilber“) aufgebracht, um dies zu verhindern. Die Untersuchungen wurden, sofern nicht anders beschrieben, bei einer Beschleunigungsspannung des primären Elektronenstrahls von 5 kV durchgeführt.

Das genannte System verfügt zusätzlich über eine EDX-Einrichtung (EDX: energy-dispersive X-rays). Der verbaute Detektor (Ultra Dry-Detektor, Thermofisher Scientific) erlaubt aufgrund der charakteristischen Röntgenstrahlung die Elementbestimmung in kleinen Probenbereichen. Es erfolgt keine zusätzliche Probenpräparation.



Abbildung 4-5: Für die Oberflächenanalytik verwendetes Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop vom Typ Neon40®, Zeiss TechSolution (Deutschland)^[149]

Mittels des Focused-Ion Beam (FIB) besteht die Möglichkeit Material abzutragen, und somit die innere Mikrostruktur der untersuchten Proben zu erhalten. Dafür wird ein Ionenstrahl aus Gallium-Ionen zum Materialabtrag verwendet. Die Auflösung liegt bei bis zu 5nm und die Beschleunigungsspannung liegt bei 2kV und der Strom bei 50pA. Weiterhin können dabei verschiedene Modi, wie Point & Shoot, Linienscan sowie Mapping verwendet werden. Nachfolgend ist das verwendete Zeiss Neon 40 fotografisch dargestellt.

4.3.3 Strukturaufklärung mittels DRIFTS

Die Strukturaufklärung mittels DRIFTS wurde mit einem Bruker Vertex 70 (Bruker Optics, Germany), der DRIFTS Analyseeinheit (Praying Mantis™, Harrick Scientific) und einem DTGS Detektor durchgeführt. Es wurden 512 Scans pro Spektrum bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} zwischen 600 cm^{-1} sowie 4000 cm^{-1} aufgenommen. Für die pulverförmigen Proben wurde KBr (For IR spectroscopy, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) als Referenz genutzt und für die festen Proben die polierte Al 7075-T6 verwendet.

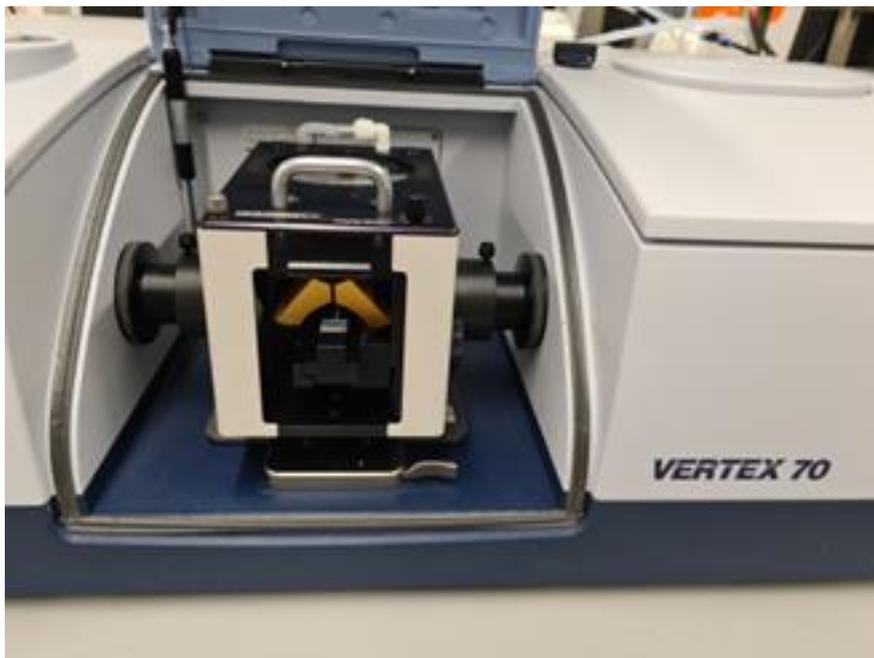


Abbildung 4-6: Fotografie der DRIFTS Analyseeinheit (Praying Mantis™, Harrick Scientific) eingebaut im Bruker Vertex 70 (Bruker Optics, Germany) (Standort: TMC Universität Paderborn, eigene Aufnahme)

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der OPUS 7.8 Software. Die DRIFTS Analyseeinheit ist im eingebauten Zustand in Abbildung 4-6 dargestellt.

4.3.4 Strukturaufklärung mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Strukturaufklärung der oberflächennahen Regionen konnte anhand des ESCA+ UHV Systems (Scienta Omicron Nanotechnology GmbH, Taunusstein, Deutschland)) durchgeführt werden. Die Experimente wurden bei einem Druck von $3 \cdot 10^{-10}$ mbar und einem Winkel von 30° relativ zur Probenoberfläche mithilfe von monochromatisierter Al K alpha Strahlung (1486.7 eV) durchgeführt. Die Oberflächenspektren wurden bei einer Durchgangsenergie von 100eV und die hochaufgelösten Elementspektren bei einer Durchgangsenergie von 20eV aufgenommen. Die Skala der Bindungsenergie wurde mittels Kalibrierung der entsprechenden C1s Peaks bei 285.0eV aus den

aliphatischen Ketten festgelegt. Die Quantifizierung wurde mit der Integration der Peakflächen unter der Zuhilfenahme der relativen Empfindlichkeitsfaktoren (RSF), welche von der CasaXPS Software zur Verfügung gestellt werden, vorgenommen. Für alle Spektren wurde zum einen ein Shirley Hintergrund und zum anderen die Peakform mit einer 70/30 Gauß-Lorentz Verteilung verwendet, um die experimentell erhaltenen Linienformen möglichst exakt zu modellieren. Die Auswertungen wurden mittels der CasaXPS (Casa Software Ltd.) durchgeführt.

Die mathematische Behandlung des Al_{2p}-Peaks umfasst die Berücksichtigung des Spin-Orbit-Dublett splitting in Al 2p_{1/2} und Al 2p_{3/2}. Der Abstand des Dubletts wurde mit 0.44eV fixiert, wobei das Intensitätsverhältnis ½ beträgt. Das Splitting kann für die oxidischen Komponenten vernachlässigt werden.

4.3.5 Kontaktwinkelmessungen

Zur Durchführung der Kontaktwinkelmessungen wurde ein Tropfen mit 5µl ultra- reinem Wasser, mit Hilfe einem Dosiersystem OCA NHD (Dataphysics) auf die Oberfläche der Probe appliziert. Es wurden für eine statistische Genauigkeit 5 Positionen auf 3 Proben des gleichen Zustandes gemessen. Mittels des Kontaktwinkelsystems (OCA 15 plus, Dataphysics, Filderstadt, Deutschland) und der SCA20 Software (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt, Germany) konnten die jeweiligen Kontaktwinkel anhand der Young-Laplace Gleichung ermittelt werden.



Abbildung 4-7: Fotografie der Kontaktwinkelanlage OCA NHD Dataphysics am TMC

In Abbildung 4-7 ist das Kontaktwinkelmesssystem am TMC fotografisch dargestellt.

4.3.6 Quasistationäre Voltammetrie (Linear sweep voltammetrie)

Die verwendete Voltammetrie ist eine Methode zur Bestimmung von elektrochemischen Prozessen unter Verwendung einer Drei-Elektroden-Anordnung bei Raumtemperatur. Dafür wurde eine Schornsteinzelle (Durchmesser $d=0.5\text{ cm}$, einer Fläche $A=0.196\text{ cm}^2$) wie in Abbildung 4-8 gezeigt, mit einer KCl gesättigten Referenzelektrode Ag/AgCl (Radiometer analytical, REF201 Reference Electrode, RedRod, Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Deutschland), einem Golddraht als Gegenelektrode, mit einer Länge $l=19\text{ cm}$, einem Durchmesser $d=0.1\text{ cm}$ gewickelt als Helix und die zu untersuchenden Probe als Arbeitselektrode verwendet.

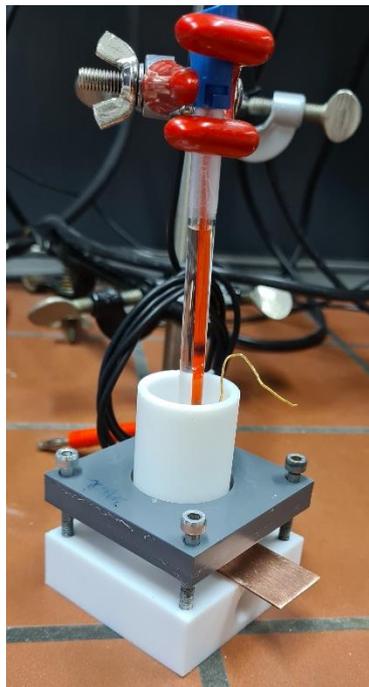


Abbildung 4-8: Fotografie einer Aufsatzzelle der verwendeten Analysemethoden LSV/EIS

Als Potentiostat diente ein Reference 3000 (Gamry Instruments, USA). Als Elektrolyt wurde in allen Fällen ein chloridhaltiger Boratpuffer verwendet ($0.2\text{ mol/l H}_3\text{BO}_3$, $0.05\text{ mol/l Na}_2\text{SO}_4$, $0.05\text{ mol/l Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$, 0.5 mol/l NaCl , pH 8.3). Vor jeder LSV-Messung wurde für 30 min das OCP vermessen. Die Stromdichtepotential Kurve wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.5 mV s^{-1} sowie einer Schrittweite von 1 mV aufgenommen. Die Experimente wurden allesamt im Bereich -0.1 V und 0.3 V gegen das entsprechende OCP aufgenommen.

4.3.7 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Experimente der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurden in der Drei-Elektrodenanordnung im chloridhaltigen Boratpuffer (Vgl. 4.3.6) am Reference 3000 Potentiostat (Gamry Instruments, USA) durchgeführt. Die Spektren wurden in einem Frequenzbereich von 100 kHz -

10⁻¹ Hz aufgenommen. Die Erstellung eines Ersatzschaltbildes und das Angleichen der Kurven und die Auswertung der Impedanz wurden mittels des Gamry Echem Analyst, Version 7.02 sowie dem model editor durchgeführt.

4.3.8 Peel-test

Für die Ermittlung von Kraft-Weg Kurven und daraus resultierenden Schälkräften wurde die mit dem Modellepoxyd beschichteten und zu analysierenden Proben bei 40 °C (± 2 °C) bei hoher Luftfeuchtigkeit (r.H. >95%) in einem geschlossenen Behältnis ausgelagert. Die Experimente zur Nassenthaftung wurden dann in einem geschlossenen Behältnis bei konstanter Luftfeuchtigkeit und Temperatur (r.H. > 95 %, 24 °C ± 2 °C) durchgeführt. Die Kraft-Weg Kurven in Abhängigkeit der Zeit wurden mittels eines ZP-Recorders (Digitaler Kraftmesser, Typ Model ZP5, Imada, Illinois, USA) und einer Bewegungsgeschwindigkeit von 1 mm/s aufgenommen. Die resultierenden Kurven wurden in der Plateauregion ausgewertet, um die Einflüsse von Spannungsgradienten zu minimieren.

4.3.9 Radialer Delaminationsprozess

Zur Untersuchung der Delaminationseigenschaften der mit dem Modellepoxyd beschichteten Proben wurde mit einer 1 mm Fräse (HSS, DIN 6535, format professional quality, Wuppertal, Deutschland) ein Defekt mittig auf der Probe eingefügt. Die präparierten Proben wurden anschließend in einer 3.5 % NaCl Lösung für sechs Tage bei 40 °C (± 2 °C) bei hoher Luftfeuchtigkeit (r.H. >95%) in einem geschlossenen Behältnis ausgelagert. Der Prozess der Delamination wurde mittels Digitalmikroskopie (vgl. Kapitel 4.3.1) täglich untersucht.

5 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln werden die erzielten Ergebnisse der verschiedenen bearbeiteten Projekte dargestellt und diskutiert. Die Projekte wurden in nachfolgende Kapitel unterteilt.

- **5.1 Selektives Laserschmelzen (L-PBF)**
- **5.2 Laseroberflächenschmelzen (LSM)**
 - 5.2.1 Laserschmelzverfahren von hochfesten Aluminiumlegierungen unter Umgebungsbedingungen
 - 5.3.1 Laserschmelzverfahren von hochfesten Aluminiumlegierungen unter Inertgasatmosphäre (N₂)

Das Arbeitsprogramm umfasst die Entwicklung von Schichttechnologien und oberflächenchemischen Ansätze.

5.1 Selektives Laserschmelzen (L-PBF)

Aluminiumpulver der 7075 Legierung werden mit Titancarbid Nanopartikeln additiviert. Dafür werden Applikationsprozesse entwickelt, um unter grenzflächenchemischer Kontrolle die Aluminiumpartikel oberflächlich zu modifizieren. Die modifizierten Pulver werden mit Hilfe verschiedener mikroskopischer als auch spektroskopischer Methoden analysiert und mit dem L-PBF Verfahren verarbeitet. Die resultierenden additiv gefertigten Proben werden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und Korrosionseigenschaften untersucht. Ziel der Doktorarbeit ist die Nanoadditivierung von Aluminiumpartikeln zur gezielten Kontrolle des Erstarrungsverhaltens der Partikel während des L-PBF Prozesses.

5.2 Laseroberflächenschmelzen (LSM)

5.2.1 Laserschmelzverfahren von hochfesten Aluminiumlegierungen unter Umgebungsbedingungen

Aluminiumproben der 7075 Proben aus einem Strangpressprofil werden mit einem Laser unter atmosphärischen Bedingungen oberflächlich aufgeschmolzen. Die erhaltenen strukturierten Oberflächen werden mit mikroskopischen, spektroskopischen und elektrochemischen Methoden analysiert. Außerdem werden Monolagen von Organophosphonsäuren auf den gelaserten Oberflächen adsorbiert um die Anbindung an Klebstoffgrenzflächen und eine Inhibierung von Korrosionsreaktionen zu untersuchen. Ziel der Arbeiten ist eine modifizierte Mikrostruktur zur Verbesserung der Korrosions- und Adhäsionseigenschaften.

5.3.1 Laserschmelzverfahren von hochfesten Aluminiumlegierungen unter Inertgasatmosphäre (N₂)

Proben der Aluminium 7075 Legierung werden hier mit einem Laser unter Inertgasatmosphäre aufgeschmolzen. Dazu wird eine Zelle konstruiert und gebaut, welche eine Laserbehandlung unter gleichbleibenden Bedingungen ermöglicht. Die unter kontrollierten Bedingungen aufgeschmolzenen Oberflächen werden mit mikroskopischen, spektroskopischen und elektrochemischen Methoden untersucht. In diesem Kapitel werden außerdem organisierte Monolagen von Organosilanen adsorbiert. Diese sollen die Anbindung der gelaserten Oberfläche an Klebstoffe verbessern und die Oberfläche vor Korrosionsereignissen schützen.

5.1 Selektives Laserschmelzen (L-PBF)

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse aus den Forschungsarbeiten zum DFG Schwerpunktprogramm SPP2122 „Materials for Additive Manufacturing“ präsentiert. Ziel der Arbeiten ist eine Additivierung von Aluminium 7075 Pulver mit Titancarbid Nanopartikeln um das Kristallisationsverhalten der additiv gefertigten Bauteile gezielt zu beeinflussen. Demnach sollen die Nanopartikel als heterogene Nuclei auf die Oberfläche der Aluminiumpartikel aufgebracht werden, um während des Fertigungsprozesses den Prozess der Erstarrung dahingehend zu beeinflussen, dass eine Kornfeinung erreicht wird und als Resultat die Ausbildung von Heißrissen und Porenbildung verhindert wird. Die Wahl des heterogenen Nuclei fiel auf Titancarbid, da eine geringe Fehlanpassung der Kristallgitter zwischen dem Keimpartikel und dem Keimfestkörper besteht. Der Einfluss der Kornfeinung auf Korrosionsmechanismen sowie Korrosionsschutz werden außerdem diskutiert.

Tabelle 5-1: Darstellung der in Kapitel 5.1 verwendeten Probenbezeichnungen und deren Modifikation

Probenbezeichnung	Modifikation
p-Al 7075	Polierte Al 7075
SLM-Al 7075	Additiv gefertigte Al 7075 (unmodifiziertes Pulver)
SLM-Al7075-TiC	Additiv gefertigte Al 7075 (Nanoadditiviert mit TiC)

5.1.1 Nanoadditivierung von Metallpulvern für das selektive Laserschmelzen

Ziel der Arbeit ist die Etablierung eines chemischen Verfahrens zur Oberflächeninokulation von Aluminiumpartikeln (50 µm) mit Nanopartikeln (40 nm).

Die Oberflächenmodifikation mit Nanopartikeln wurde über ein wässriges Verfahren erreicht. Dafür wurden 500ml Wasser (Ultra-pure MilliQ water) mit 10g Titancarbid Nanopartikeln sowie 1.5 g Polyethylenimin (PEI) mit Hilfe eines Hochenergieultraschalls mit 150 W für 45 min unter Kühlung eines Eisbades dispergiert. Die Temperatur der Dispersion wurde durch einen Temperaturfühler kontrolliert und konnte aufgrund der Eisbadkühlung unter 40°C gehalten werden. Aufgrund der vergrößerten Oberfläche und der Oberflächenenergie tendieren Nanopartikel in Lösung zu agglomerieren. Zur Verhinderung dieser Agglomeration, wird ein Dispersens der Lösung hinzugesetzt, um über eine elektrostatische Wechselwirkung die Lösung zu stabilisieren.^[150] Die resultierende Dispersion ist über einen Zeitraum von 3 Wochen stabil und zeigte keine Agglomeration an Nanopartikeln, was sich als Rückstand gezeigt hat. PEI ist demnach bekannt als polyelektrolytisches Dispersens in neutralen oder sauren Elektrolyten.^[150] Die resultierende Dispersion wurde anschließend auf das vorgelegte Aluminiumpulver gesprüht und die wässrige Mischung anschließend unter Vakuum für 16h bei 308K

getrocknet. Das oberflächenmodifizierte Pulver konnte anschließend im L-PBF Prozess für die additive Fertigung verwendet werden.^[131] In nachfolgender Abbildung ist der wässrige Prozess zur chemischen Oberflächenmodifizierung von Aluminiumpartikeln dargestellt.

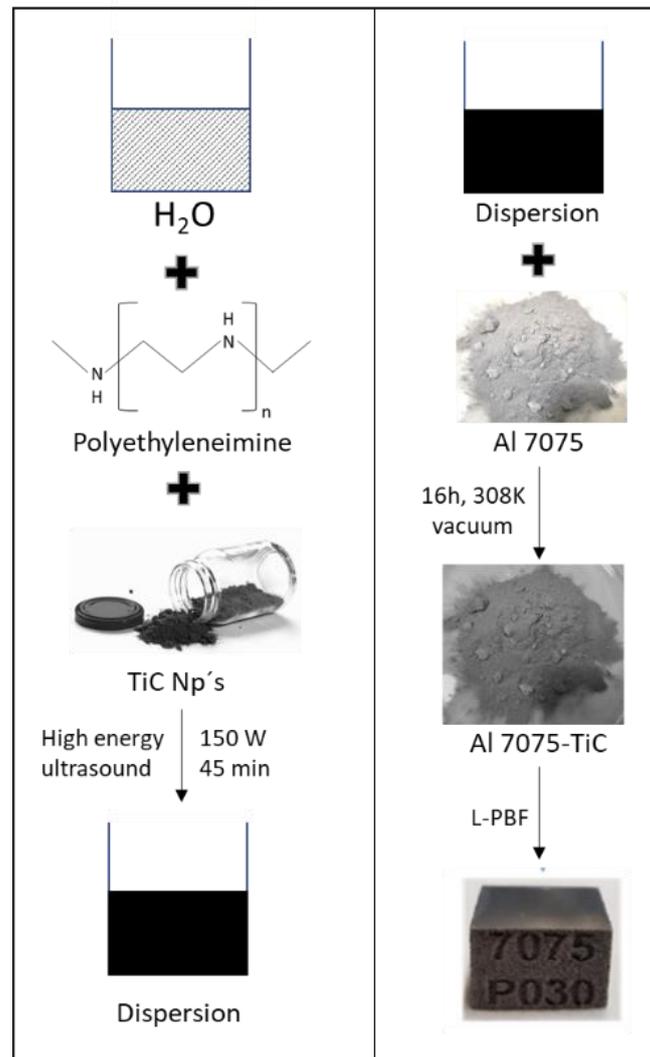


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der chemischen Oberflächenmodifikation von Aluminiumpartikeln mit Nanopartikeln über einen wässrigen Prozess (Eigene Darstellung).^[131]

Während des Prozesses der Oberflächenmodifikation wurde eine Verdickung der Aluminiumoxidschicht beobachtet, welche sich negativ auf die Verarbeitung während des additiven Fertigungsprozesses auswirkt. Die Untersuchungen und Analysen dazu werden in Kapitel 5.1.2 (Oberflächenanalyse der nanoadditiven Pulver) eingehend diskutiert. Um der Verdickung der Oxidschicht entgegenzuwirken, wurde der chemische Inokulationsprozess modifiziert. Folglich wurde Ethanol (absolut) sowie eine Mischung aus Dispergenzien (Nanopowder surfactant for alcoholic dispersions, US Nano Research, Texas, USA) verwendet. Der restliche Prozess gleicht dem beschriebenen wässrigen Modifizierungsprozess aus Dispersionsherstellung durch Dispergierung bei Leistungultraschall und Besprühen des Aluminiumpulvers und Trocknung unter Vakuum.

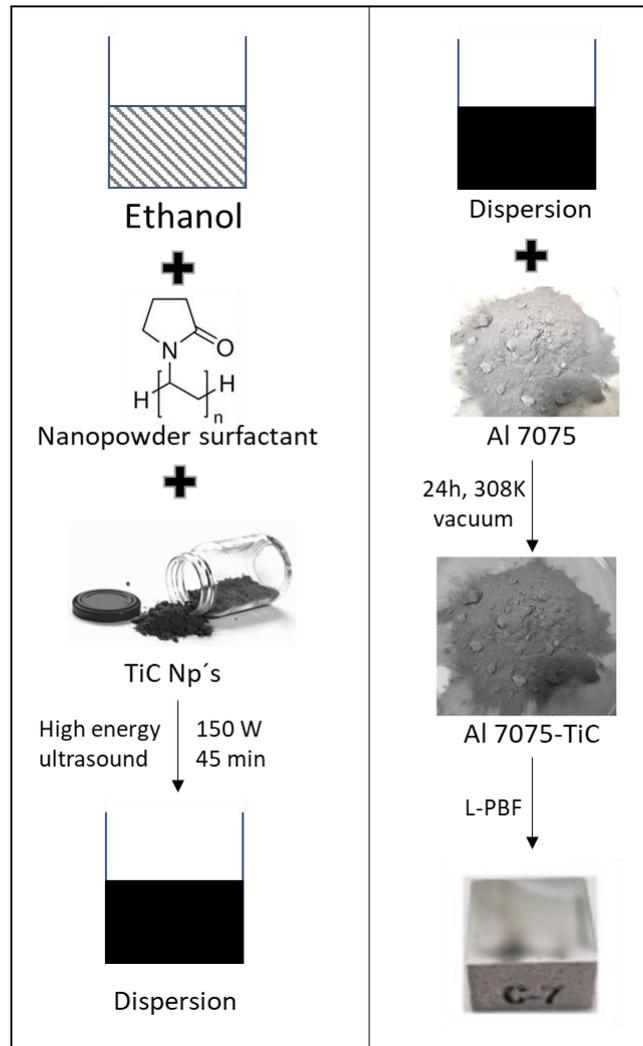


Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der chemischen Oberflächenmodifikation von Aluminiumpartikeln mit Nanopartikeln über einen ethanolischen Prozess (Eigene Darstellung)^[1]

Für 500 g Aluminiumpartikel wurden 180 ml an Dispersion verwendet, woraus sich eine Modifizierung von 0.2 wt.-% an Titancarbid ergibt, wenn ein Durchmesser von 40 μm für die Aluminiumpartikel und 40 nm für die Nanopartikel, sowie eine monomolekulare Belegung der Nanopartikel auf den Aluminiumpartikeln angenommen werden.^[1] Die Verdickung der Oxidschicht konnte bei der ethanolischen Prozessroute nicht beobachtet werden.

5.1.2 Oberflächenanalyse der nanoadditiven Pulver

Die Analyse der Oberflächen der nanoadditiven Aluminiumpartikel erfolgte anhand von FE-REM Aufnahmen. In der nachfolgenden Abbildung sind die Aufnahmen des modifizierten Pulvers dargestellt.

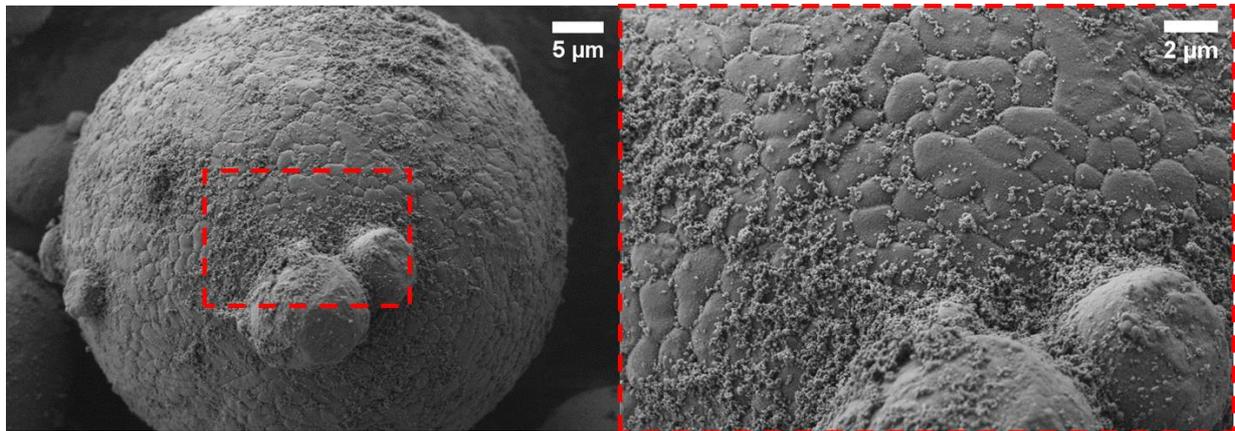


Abbildung 5-3: Photographische Darstellung der inokulierten Aluminiumpartikel mit Titancarbid Nanopartikeln (wässrige Prozessroute), Maßstabsbalken 5 µm und 2 µm^[131]

In Abbildung 5-3 sind die Titancarbid Nanopartikel deutlich anhand der kleinen Partikel sichtbar, welche sich als Belag auf dem Aluminiumpartikel zeigt (siehe Inbox Abbildung 5-3). Auffällig ist die inhomogene Verteilung der Nanopartikel auf der Oberfläche der Aluminiumpartikel. Diese Beobachtung kann zum einen durch die Rauigkeit der Oberfläche der Aluminiumpartikel erklärt werden, wodurch sich die Nanopartikel an den Inhomogenitäten anlagern. Als weitere Erklärung für die inhomogene Oberflächenverteilung ist der Trocknungsprozess der wässrigen Mischung aus Aluminiumpartikeln und Nanopartikeln unter Vakuum zu nennen. Die dabei ausgebildeten Kapillarkräfte begünstigen die inhomogene Verteilung der Nanopartikel auf der rauen Oberfläche der Aluminiumpartikel.

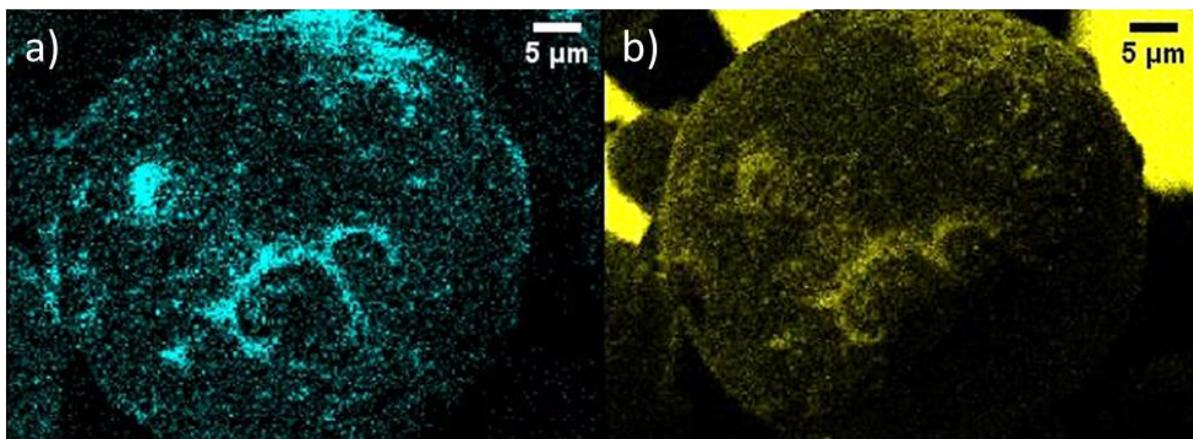


Abbildung 5-4: EDX Untersuchung der wässrig inokulierten Aluminiumpartikel, a) Titan, cyan (Ti) und b) Kohlenstoff, gelb (C), Maßstabsbalken 5 µm^[131]

In Abbildung 5-4 sind elementspezifische EDX-Aufnahmen des wässrig inokulierten Pulvers gezeigt. In a) sind die Anteile an Titan (Ti) (cyan) und in b) an Kohlenstoff (C) (gelb) gezeigt. Die Pulver sind während der FE-REM/EDX-Untersuchung auf ein Kohlepad aufgebracht. Dieser Umstand erklärt die deutliche gelbe Hintergrundfärbung der Kohlenstoff EDX Aufnahme. Diese Aufnahmen verdeutlichen die erfolgreiche Modifizierung der Aluminiumpartikeloberfläche anhand der charakteristischen Einfärbung der Elemente Ti und C.

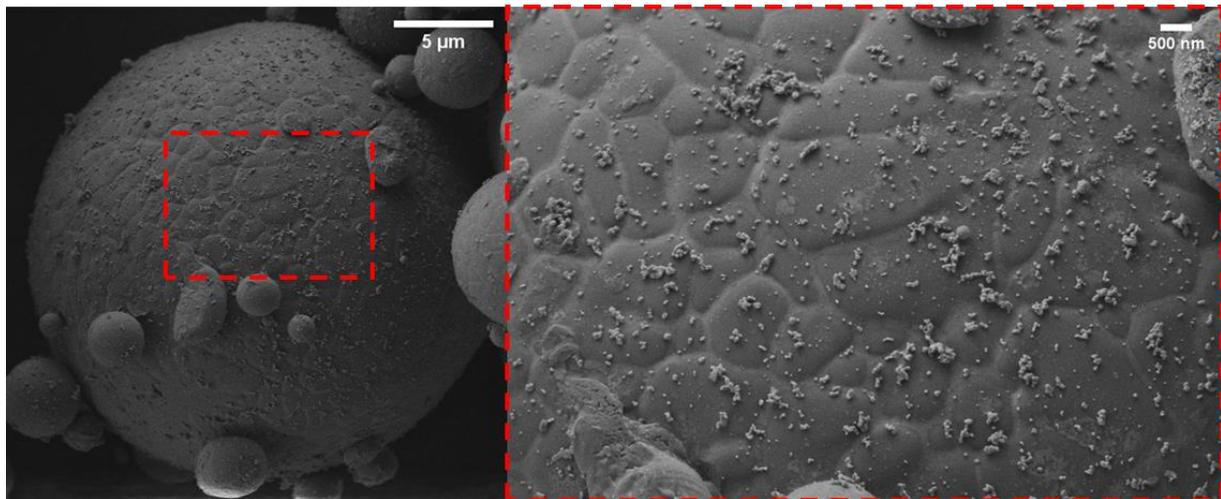


Abbildung 5-5: FE-REM Aufnahmen der inokulierten Partikel über die ethanolische Prozessroute^[1]

Abbildung 5-5 zeigt FE-REM Aufnahmen der inokulierten Aluminiumpartikel mittels der ethanolischen Prozessroute. Hier sind die Nanopartikel ebenfalls deutlich erkennbar. Beide Prozessrouten führen demnach zu einer erfolgreichen Oberflächenmodifikation der Aluminiumpartikel.

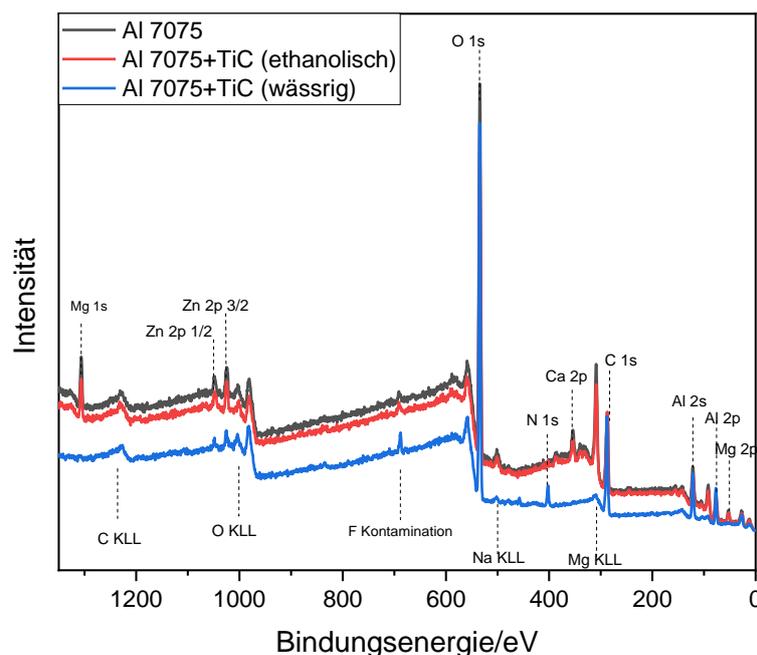


Abbildung 5-6: XPS Survey Messungen der Al 7075 Partikel (schwarz) sowie der Al 7075 + TiC via ethanolische (rot) und wässrige (blau) Inokulation

Im Folgenden werden die erhaltenen Ergebnisse, der über die beiden Prozessrouten hergestellten Pulver via XPS beschrieben.

Abbildung 5-6 zeigt die Übersichtsspektren für das unmodifizierte Pulver (schwarz), das über die ethanolische Prozessroute modifizierte (rot) sowie das wässrig modifizierte Al 7075 Pulver (blau). Die Spektren zeigen unter anderem die bekannten Legierungselemente der Al 7075 Legierung wie Magnesium und Zink. Für das wässrig inokulierte Pulver fällt auf, dass der Magnesium 1s Peak (survey), als auch die metallische Komponente des Al 2p Peaks (Abbildung 5-7 a)) nicht mehr detektiert werden. Diese Veränderung ist auf eine verdickte Oxidschicht nach der wässrigen Inokulation zurückzuführen. Weiterhin ist deutlich der Ti 2p Peak (Abbildung 5-7 c)) erkennbar. Dies bestätigt wiederum die erfolgreiche Pulvermodifikation. Zunächst erfolgt die Darstellung der hochaufgelösten Elementspektren für das wässrig inokulierte Aluminiumpulver.

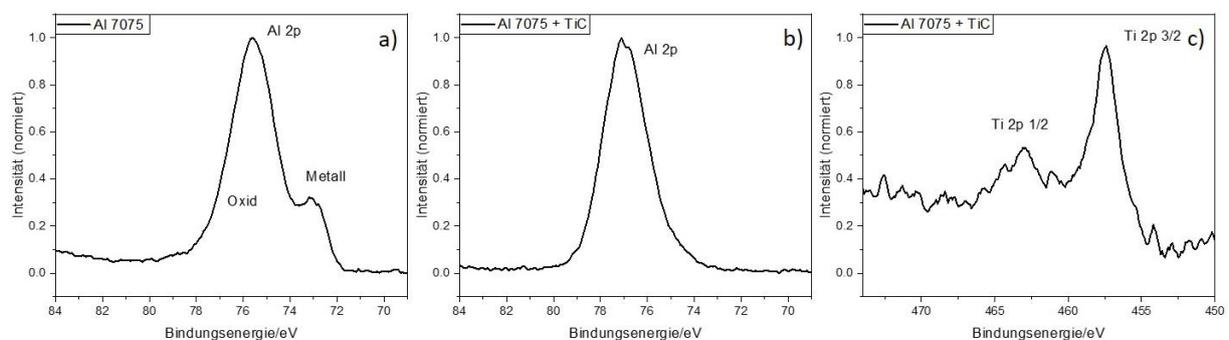


Abbildung 5-7: Hochaufgelöste XPS-Spektren des Al 2p Peaks für a) Al 7075 Pulver, b) inokuliertes Al 7075 Pulver (wässrige Route) und c) Ti 2p Peak inokuliertes Pulver (wässrige Route)

Der alkalische pH-Wert der wässrigen Dispersion während der Partikeladsorption führt zu einem Ätzprozess der Aluminiumpartikel. Demnach werden die Hydroxide des Aluminiums als Oxyhydroxide angelagert, wobei die Titancarbid Nanopartikel während des Trocknungsprozesses unter Vakuum an diesen haften.^[131] Die Peakpositionen des Al 2p Peaks sowie des Ti 2p stimmen mit denen in der Literatur überein.^{[151][152]} Die verdickte Oxidschicht wirkt sich negativ auf die Prozessierbarkeit des inokulierten Pulvers aus. Aufgrund des höheren oxidischen Anteils an Partikeln entsteht während des L-PBF Prozesses, ein positiver Oberflächenspannungsgradient, welcher sich in einem schmalen Schmelzbad aber dafür tiefen Poren äußert. Dafür zeichnet sich die inhomogene Partikelform und der erhöhte Oxidanteil verantwortlich. Durch den erhöhten Oxidanteil und der dadurch veränderten Oberflächenspannung entsteht ein thermischer Gradient zwischen den Rändern des Schmelzbades sowie des Zentrums. Aufgrund des Temperaturgradienten wird eine Veränderung der Oberflächenspannung erzeugt, welche temperaturabhängige Kapillarkräfte für Fluidströmungen nach Marangoni induziert. Für ein nahezu sphärisches Pulver entsteht eine Materialströmung von Bereichen mit niedriger Oberflächenspannung hin zu Bereichen mit hoher Oberflächenspannung. Demnach entsteht ein radialer Materialfluss, zu den Rändern des Schmelzbades. Dieser Umstand sorgt für breite,

aber auch flache Schmelzbäder. Durch höhere Oxidkonzentrationen verschiebt sich die kritische Temperatur des Marangoni Koeffizienten, was für die veränderte Schmelzbadgeometrie ausschlaggebend ist.^[126,131]

In Abbildung 5-8 sind der Al 2p Peak (a) des unmodifizierten Al 7075 Pulvers, der Al 2p Peak des ethanolisch modifizierten Pulvers (b) sowie der Ti 2p Peak des des ethanolisch modifizierten Pulvers zu sehen. Es wird deutlich, dass in (a) sowie nach der Inokulation der Aluminiumpartikel mit Titancarbid die metallische Komponente des Al 2p Peaks detektiert wurde. Nach der ethanolischen Inokulation wurde die metallische Komponente des Aluminiums mit einem Anteil von 0.7 at-% durch XPS gemessen. Weiterhin ist in (c) der Ti 2p 3/2 und der Ti 2p 1/2, sowie ein Satellitpeak sichtbar. Der Anteil an Ti wurde über den Ti 2p mit einem Anteil von 0.2 at% bestimmt.

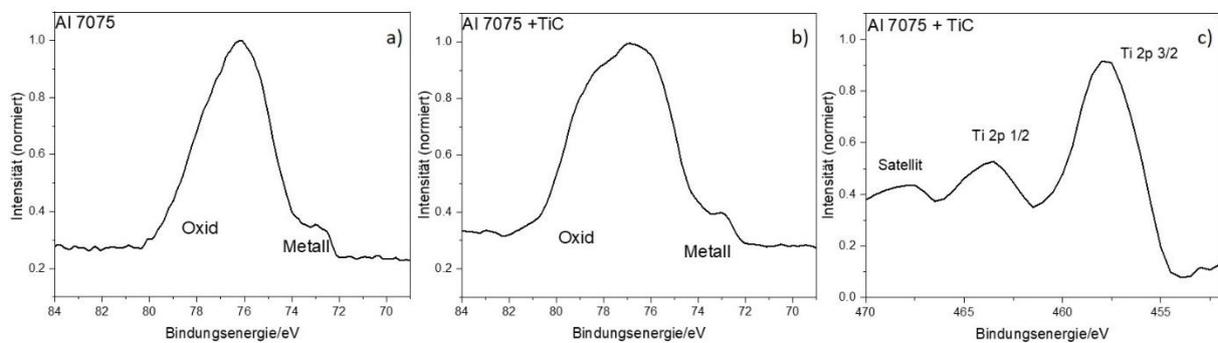


Abbildung 5-8: hochaufgelöste XPS-Spektren des Al 2p Peaks für a) Al 7075 Pulver, b) inokuliertes Al 7075 Pulver (ethanolische Route) und c) Ti 2p Peak inokuliertes Pulver (ethanolische Route)

Über die ethanolische Prozessroute kann demnach der Ätzprozess, welche durch den alkalischen pH-Wert der wässrigen Prozessroute ausgelöst wurde, verhindert werden. Die hochaufgelösten Elementspektren bestätigen demnach die erfolgreiche Nanoadditivierung mit Titancarbid. Die beschriebenen Vorgänge werden außerdem mittels der Zusammensetzung der Proben in Tabelle 5-2 bestätigt.

Tabelle 5-2: Chemische Zusammensetzung der via XPS gemessenen Proben in at % via Quantifizierung aus den Übersichtsspektren

	O 1s	C 1s	Al oxidisch	Al metallisch	Ti 2p	Mg 2p
Al 7075	41.9	29.0	13.5	2.0	-	9.7
Al 7075+TiC wässrig	43	35.2	21.4	-	0.4	-
Al 7075+TiC ethanolisch	40.0	32.3	23.0	0.7	0.2	3.8

Die Oxidschicht der Aluminiumpartikel hat wie oben beschrieben einen erheblichen Effekt auf die Prozessierbarkeit des Pulvers während des L-PBF Prozesses. Aufgrund der dargestellten Ergebnisse ist die ethanolische Prozessroute der wässrigen vorzuziehen und liefert nanoadditivierte Aluminiumpartikel ohne verdickte Oxidschicht.

5.1.3 Strukturaufklärung von additiv gefertigten Proben

In der nachfolgenden Abbildung 5-9 sind FE-REM Aufnahmen additiv gefertigter Proben mit TiC Nanopartikeln dargestellt. In der Abbildung fällt die inhomogene und defektreiche Mikrostruktur der additiv gefertigten Aluminiumlegierung auf. Dies verdeutlicht die hohe Rissanfälligkeit additiv gefertigter Al 7075 Bauteile. Dabei wird ersichtlich, dass die Risse tief in die Probe hineinreichen und sich unterhalb der Oberfläche Kavernen ausbilden. Risse als auch Kavernen beeinflussen dabei erheblich die mechanischen Eigenschaften der additiv gefertigten Probe und stellen einen Defekt dar, welcher als potentieller Ausgangspunkt für Korrosionsphänomene dienen kann.

In Abbildung 9-2 und Abbildung 9-3 sind FE-REM Aufnahmen der Oberfläche einer mit TiC-Nanopartikeln additivierten und additiv gefertigten Al 7075 Legierung dargestellt. Bei Betrachtung der Bilder fällt die geringere Anzahl an Rissen als auch die homogenere Oberfläche nach Additivierung durch Nanopartikel auf. Demnach sind zwar eine optische Verbesserung der Oberflächenrauheit sowie eine optische geringere Rissanzahl erkennbar, jedoch ist das Ziel einer homogenen als auch defektfreien Mikrostruktur nicht erreicht. Diese Erkenntnis wird mit Hilfe der FE-REM Bilder nach einem FIB-Schnitt in Abbildung 5-9 deutlich. Diese Bilder zeigen wiederum eine Ausbildung von Defektstrukturen in Form von Kavernen unterhalb der Oberfläche. Die letztendlichen Ursachen für die verbesserungswürdige Mikrostruktur bleiben unklar. Allerdings verdeutlichen die Bilder die Ineffizienz der additivierten Nanopartikel. Die Nanopartikel wurden als Keimbildner dem Legierungspulver hinzugefügt. Es sollte bereits ein Nanopartikel auf einem Aluminiumpulver ausreichen, um einen Effekt hinsichtlich der Defektanfälligkeit der Mikrostruktur zu erreichen.

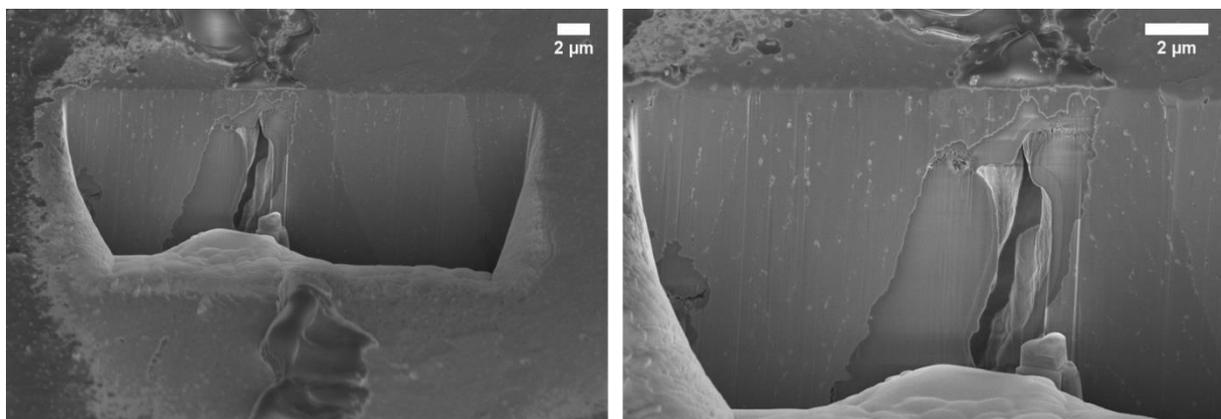


Abbildung 5-9: Mikrostruktur einer additiv gefertigten Al 7075 Probe mit TiC Nanopartikeln nach einem FIB-Schnitt

Die Anzahl der aufgetragenen Nanopartikel pro Aluminiumpartikel ist bei der eingesetzten Menge an Nanopartikeln mit 10^6 zu beziffern (Berechnung befindet sich im Anhang 10.3.1). Eine Erklärung für die beobachtete Ineffizienz der Nanopartikel ist, dass die Partikel in die Oxidschicht des Aluminiums absorbiert werden und demnach nur einen begrenzten Kontakt zur Schmelze haben. Im Ergebnis ist eine erheblich gesteigerte Anzahl an Nanopartikeln notwendig, um eine defektfreie Mikrostruktur zu erzeugen.

Im Rahmen des SPP 2122 waren auch Zugprüfungen der additiv gefertigten Proben vorgesehen, welche aufgrund der Defektanfälligkeit der Proben nicht durchgeführt werden konnten.

5.1.4 Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion

In nachfolgender Abbildung 5-10 sind Stromdichtepotentialkurven von additiv gefertigten als auch nanoadditiven Aluminiumproben gezeigt. Tabelle 5-3 zeigt die ermittelten freien Korrosionspotentiale und die resultierenden Korrosionsstromdichten.

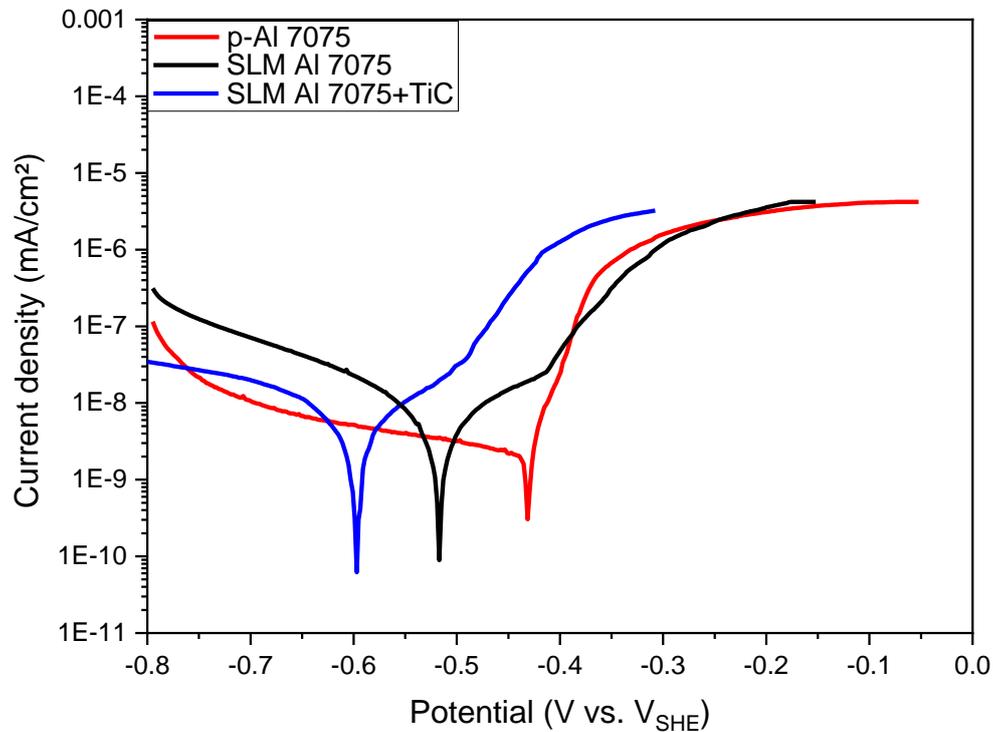


Abbildung 5-10: Stromdichtepotentialkurven einer polierten Al 7075 Probe, einer additiv gefertigten Al 7075 Probe und einer mit TiC Partikeln nanoadditiven Probe (wässrige Inokulation)

Als Referenz wird dabei eine polierte- Al 7075 (p-Al 7075) verwendet und mit einer additiv gefertigten (SLM-Al 7075) sowie einer nanoadditiven Probe (SLM-Al 7075-TiC) verglichen. So kann zunächst der Unterschied zwischen einem herkömmlichen Strangpressprofil und einer additiv gefertigten und der Einfluss der Nanoadditivierung bestimmt werden. Aus der Auftragung geht hervor, dass die Korrosionspotentiale der additiv gefertigten Proben zu kathodischen Werten verschoben sind. So wurde für die nanoadditivierte Probe ein Korrosionspotential von $-0.6 \text{ V vs. } V_{\text{SHE}}$ und für die unmodifizierte additiv gefertigte Probe ein Potential von $-0.52 \text{ V vs. } V_{\text{SHE}}$ festgestellt.

Tabelle 5-3: Darstellung der freien Korrosionspotentiale und der Korrosionsstromdichten aus den Potentiodynamischen Polarisationsmessungen für die Zustände p-Al 7075, SLM-Al 7075 und SLM-Al 7075+TiC

Zustand	E_{corr} (V vs. V_{SHE})	i_{corr} (mA/cm^2)
p-Al 7075	-0.43	$1.6 \cdot 10^{-9}$
SLM-Al 7075	-0.51	$2.4 \cdot 10^{-9}$
SLM-Al 7075+TiC	-0.59	$2.3 \cdot 10^{-9}$

Die entsprechenden Stromdichten wurden mit $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ mA/cm}^2$ und $2.4 \cdot 10^{-9} \text{ mA/cm}^2$ bestimmt. Für die polierte Al 7075 Probe wurde ein Korrosionspotential von $-0.43 \text{ V vs. } V_{\text{SHE}}$ und ein Stromdichte von $1.5 \cdot 10^{-9} \text{ mA/cm}^2$ ermittelt. Trotzdem sind die geringeren Korrosionsresistenzen der additiv gefertigten Proben mit der defektreichen Struktur wie in vorhergehenden Abbildungen gezeigt, begründet.

5.1.5 Schlussfolgerungen

Im behandelten Kapitel wurden zwei verschiedene Prozessrouten zur Nanoadditivierung von Aluminiumpulvern für die additive Fertigung untersucht. Über beide Prozessrouten konnten die Aluminiumpartikel erfolgreich mit 0.2 wt% TiC Nanoapartikeln modifiziert werden. Im ersten Teil des Kapitels wurde die Oberflächenmodifikation mit TiC Nanopartikeln mit einer wässrigen Dispersion erfolgreich dargestellt. Durch spektroskopische Methoden wurde eine Oxidverdickung nach der Inokulation festgestellt, welche sich durch die nicht detektierte metallische Komponente des Al 2p Peaks im XPS-Spektrum zeigt. Die beobachtete Oxidverdickung aufgrund des alkalischen pH-Wertes der Dispersion hat Einfluss auf die Schmelzbadgeometrie und wirkt sich negativ auf die mikroskopischen als auch mechanischen Eigenschaften der additiv gefertigten Proben aus. Im weiteren Verlauf wurde mit einer ethanolischen Dispersion die Oberflächenmodifizierung der Aluminiumpartikel mit Nanopartikeln erhalten. Dabei konnte mit den durchgeführten spektroskopischen Methoden keine Oxidverdickung beobachtet werden, welche den Prozess des L-PBF negativ beeinflussen kann. Der im Vergleich zur wässrigen Dispersion neutrale pH-Wert ist folglich ausschlaggebend, um eine Verdickung der Oxidschicht zu verhindern. Abschließend wurde eine Strukturaufklärung der additiv gefertigten Proben und eine Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion durchgeführt. Es wurde eine inhomogene Mikrostruktur mit Rissen, Poren und Kavitäten festgestellt. Diese Defekte haben einen erheblichen Einfluss auf die Korrosionseigenschaften, was mit Stromdichtepotentialkurven untersucht wurde. Allgemein auffällig ist die Ineffizienz der TiC Nanopartikel hinsichtlich der Verbesserung der Mikrostruktur. Diese Ineffizienz kann mit einer Absorption in die Oxidschicht der Aluminiumpartikel verursacht werden, welche den Kontakt der Nanopartikel mit der Schmelze hemmt. Es zeigte sich im Verlauf der Experimente, dass defektfreie Al-7075 Proben mit den besprochenen Prozessrouten aufgrund der Ineffizienz der Nanopartikel nicht ressourcenschonend zu fertigen sind. Trotzdem bietet die Methode der Nanoadditivierung von Oberflächen der Metallpulver ein hohes Potential, um den defektfreien 3D-Druck von hochfesten Aluminiumlegierungen zu ermöglichen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die dargestellten Prozessrouten zur Additiven Fertigung von nanoadditivierten Pulvern aus den genannten Gründen nicht weiterverfolgt.

5.2 Laseroberflächenschmelzen (LSM)

5.2.1 Laserschmelzverfahren von hochfesten Aluminiumlegierungen unter Umgebungsbedingungen

Im folgenden Kapitel sollen Ergebnisse des Laseroberflächenschmelzens (LSM) an Aluminium 7075-T6 Legierungen diskutiert werden. Ziel der Arbeiten war eine gezielte Modifizierung der Oberfläche um zum einen Adhäsioneigenschaften zur verbesserten Anbindung von Adhesiven und zum anderen Korrosionseigenschaften, welche im Zuge von elektrochemischen Untersuchungen und Delaminationsversuchen untersucht wurde. Das LSM Verfahren verändert diese Eigenschaften gezielt wobei die typischen mechanischen Materialkennwerten unbeeinflusst bleiben. Dafür wird eine polierte Aluminiumprobe mit dem in Kap. 4.2.2 beschriebenen Laserverfahren prozessiert. Außerdem wurde eine Organophosphonsäure als Haftvermittler adsorbiert. Das Vorgehen ist schematisch in nachfolgender Abbildung gezeigt.

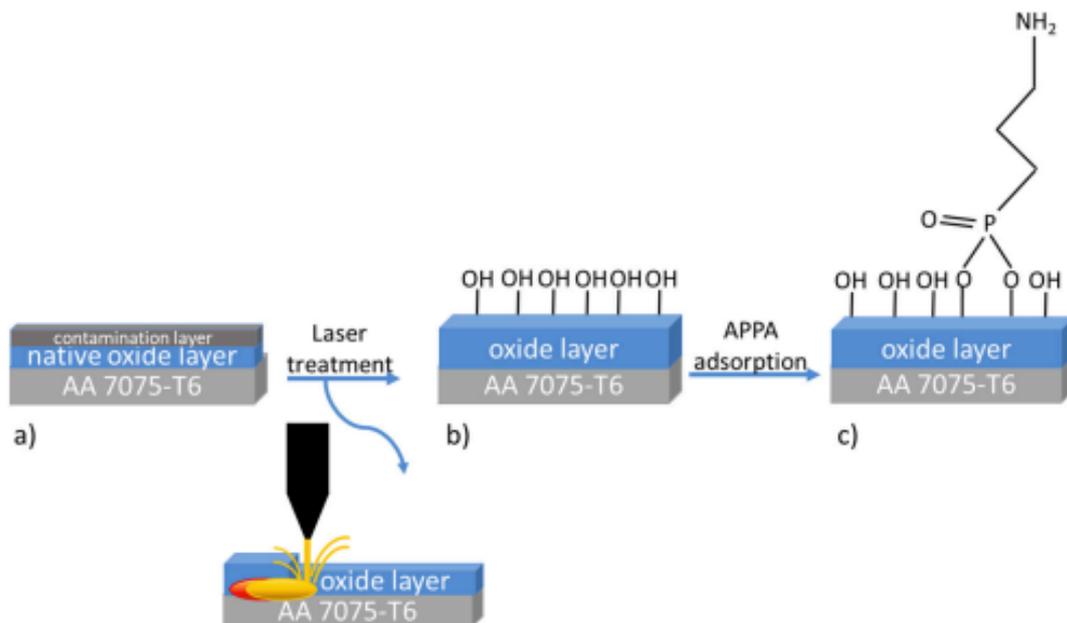


Abbildung 5-11: Schematische Illustrierung des Prozesses aus a) polierte Oberfläche, b) Laserbehandlung und c) Adsorption der Organophosphonsäure^[148]

Nachfolgend sind die in diesem Kapitel verwendeten Probenbezeichnungen dargestellt.

Tabelle 5-4: Tabellarische Darstellung der in diesem Kapitel verwendeten Probenbezeichnungen

Probenbezeichnung	Modifizierung
p-Al 7075	Polierte Al7075
APPA/Al-7075	Adsorption von APPA auf p-Al 7075
LSM-Al 7075	Laser Surface Melting (LSM) auf p-Al 7075
APPA/LSM-Al 7075	Adsorption von APPA auf LSM-Al 7075

In Abbildung 5-12 sind FE-REM Aufnahmen einer LSM-Al 7075 Probe in verschiedenen Vergrößerungen zu sehen. Die einzelnen Laserbahnen sind deutlich und ohne Überlappung zu erkennen, sodass keine Mehrfachbelichtung der Bereiche stattgefunden hat. Weiterhin fallen die Materialspritzer auf, welche mit der niedrigen Schmelztemperatur des Aluminiums von 660 °C erklärt werden können. Während der Belichtung entsteht ein niedrigviskoses Schmelzbad, wodurch einzelne Materialspritzer aus dem Schmelzbad herausgeschleudert werden und erstarren.

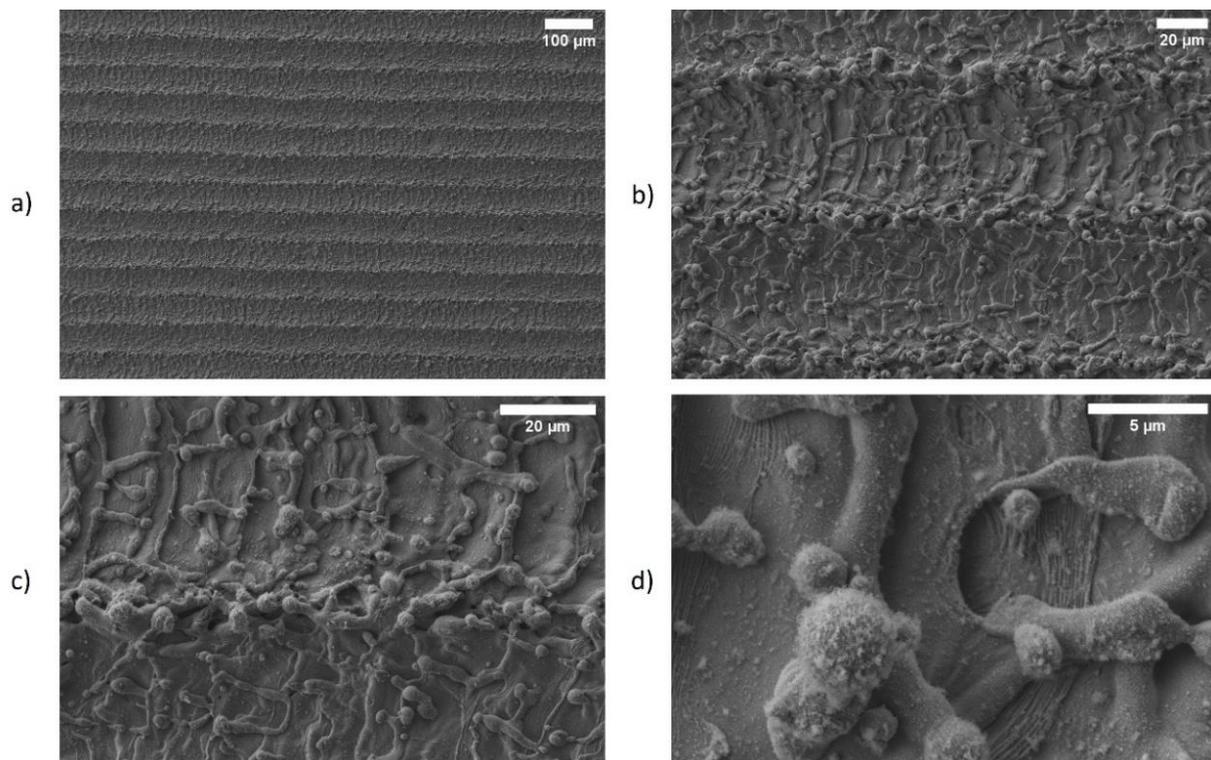


Abbildung 5-12: FE-REM Aufnahmen der LSM-Al 7075 Probenoberfläche bei vier verschiedenen Vergrößerungen.

Charakteristisch für die erzeugte Mikrostruktur sind die Täler im Zentrum des Schmelzbades, sowie die Erhöhungen in den Randbereichen des Schmelzbades. Verantwortlich für die oberflächennahen Änderungen der Mikrostruktur ist demnach die Aufheiztemperatur und die Abkühlgeschwindigkeit der Legierung während des Schmelzprozesses. Es resultiert ein turbulenter Materialfluss aus den Temperaturgradienten ausgehend vom Zentrum des Schmelzbades hin zu den Randbereichen. Dieser Materialfluss ist ein Resultat der Marangoni Konvektion, welcher schematisch in Abbildung 2-17 gezeigt wird.

5.2.1.1 Oberflächenanalyse

Die Veränderungen der Oberfläche nach dem Laserprozess sowie nach Adsorption der Organophosphonsäuren wurden mittels XPS untersucht. Die Stöchiometrie der einzelnen Zustände poliert und laserstrukturiert (p-Al 7075 & LSM-Al 7075) und die jeweiligen Zustände nach Adsorption

der Organophosphonsäuren (APPA/p-Al 7075 & APPA/LSM-Al 7075) können Tabelle 5-5 entnommen werden. Auffällig ist die starke Zunahme des O 1s Peaks für den Zustand LSM-Al 7075 in Tabelle 5-5.

Tabelle 5-5: Chemische Zusammensetzung der p-Al 7075, LSM-Al 7075, APPA/p-Al 7075 und APPA/LSM-Al 7075 Legierung gemessen via XPS Breitband Quantifizierung

Element	p-Al 7075	LSM-Al 7075	APPA/p-Al 7075	APPA/LSM-Al 7075
	At-%	At-%	At-%	At-%
Al 2p	26.9	26.0	21.2	20.4
O 1s	46.9	50.3	40.8	50.8
C 1s	24.6	21.9	33.2	20.1
P 2s	-	-	3.2	5.7
N 1s	-	-	0.9	1.5
F 1s	1.2	0.3	0.7	0.9
Mg 1s	0.1	0.9	-	-
Zn 2p 3/2	0.3	0.6	0.1	0.5

Dies kann mit einer verdickten Oxidschicht erklärt werden, welche in Abbildung 5-14 f) an der nicht detektierten metallischen Komponente des Al 2p Peaks erkannt werden kann und resultiert aus einer Hochtemperaturoxidation während des LSM-Prozesses. Die erfolgreiche Adsorption der Organophosphonsäure kann mittels des P 2s und des N 1s Peaks bestätigt werden. Die erhaltenen Ergebnisse stehen in Einklang mit vorhandenen Daten aus der Literatur. Von Wapner et al. wurde die erfolgreiche wässrige Adsorption der Organophosphonsäure mittels XPS bestätigt.^[153]

Der polierte Al-7075 Zustand zeigt eine ultradünne Oxyhydroxidschicht, was anhand der verschiedenen oxidischen Komponenten im O 1s Spektrum in Abbildung 5-14 dargestellt ist. Zudem weist sie einen Kohlenstoffanteil von ca. 25 % auf. Der Kohlenstoffanteil resultiert aus den atmosphärischen Kontaminationen. Er besteht zum einen aus aliphatischen und zum anderen aus carboxylischen Gruppen. Eine besonders hohe Tendenz der Adhäsion von Carboxylgruppen auf frisch präparierten Aluminium Oxyhydroxidgruppen wurde bereits beschrieben.^[153] Der Kohlenstoffanteil nach der LSM Behandlung verringert sich auf ca. 22 At-%. Diese Reduktion resultiert aus der Reinigungswirkung der Laserbehandlung. Die XPS Breitbandspektren der vier untersuchten Zustände sind in Abbildung 5-13 dargestellt.

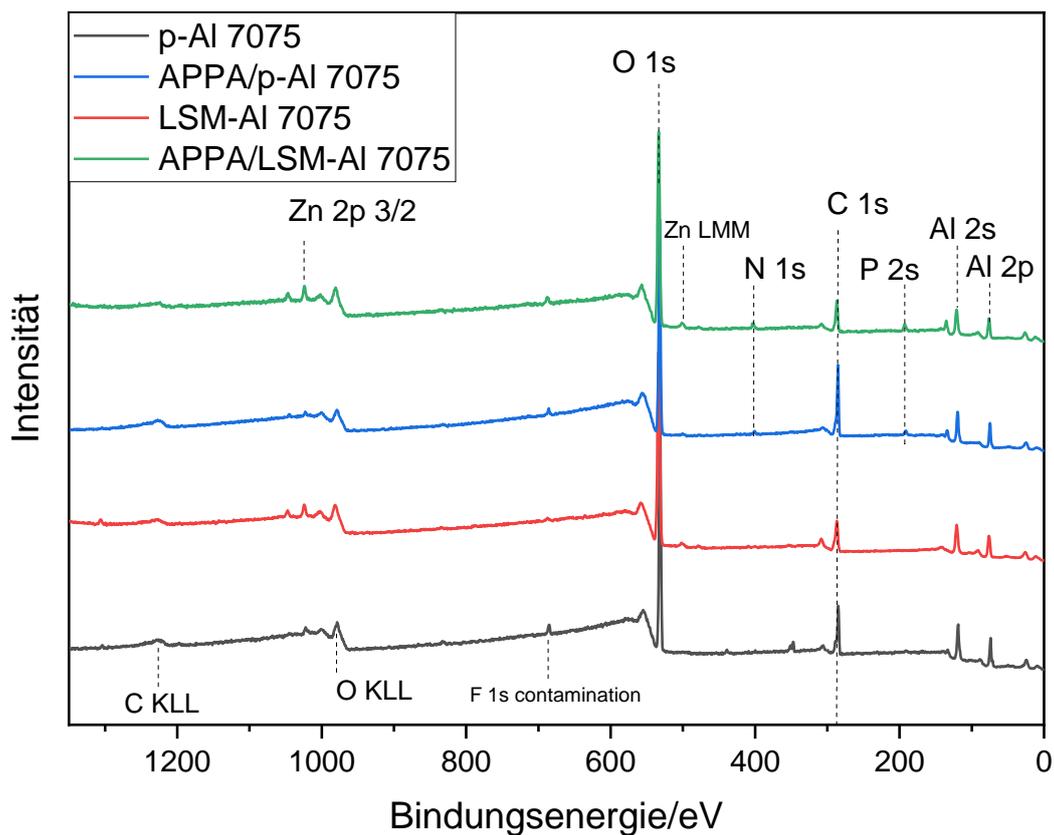


Abbildung 5-13: XPS-Übersichtsspektren der Zustände p-Al7075, APPA/p-Al7075, LSM-Al 7075 sowie APPA/LSM-Al7075

Tabelle 5-6: Stöchiometrie der untersuchten Zustände, quantifiziert aus den hochaufgelösten XPS-Oberflächenspektren

Element	Chemische Struktur	p-Al 7075		LSM-Al 7075		APPA/p-Al 7075		APPA/LSM-Al 7075	
		Bindungsenergie (eV)	At-%						
Al 2p	Metall	71.4	2.5	-	-	71.4	1.9	-	-
	Oxid	74.4	15.9	74.2	18.5	74.5	25.5	74.1	25.7
O 1s	O ²⁻	530.8	11.1	530.4	17.5	530.8	3.8	530.8	4.7
	OH/CO	532.2	38	531.8	34.8	532.2	30.1	531.8	42.5
	R-CO ₂ ⁻ R-PO ₃ ²⁻	533.9	0.9	533.8	1.5	534	0.5	533.8	0.5
C 1s	C(C, H)	285	19.1	285	21.5	285	22.3	285	17.8
	R ₃ C-O	286.2	5.6	286.6	1.3	286.1	8.3	286.6	1.8
	R-CO ₂ ⁻ R-PO ₃ ²⁻	289	6.8	288.6	5	289	4.2	289	0.7
P 2s	R-PO ₃ ²⁻	-	-	-	-	191.2	2.3	190.8	4.2
N 1s	R-NH ₂					400.3	0.9	400.5	1.4
	R-NH ₃ ⁺					402	0.2	401.8	0.7

Abbildung 5-14 zeigt die hochaufgelösten Spektren des polierten Zustandes mit C 1s (a), O 1s (c) und Al 2p (e) sowie des LSM-Zustandes mit C 1s (b), O 1s (d) und Al 2p (f). Der Al 2p Peak in e) zeigt den metallischen Anteil bei 71.5 eV von 2.5 At-% und die oxidische Komponente bei 74.4 eV mit 15.9 At-%. Nach der Laserbehandlung kann die metallische Komponente nicht mehr detektiert werden (siehe Abbildung 5-14 (f)). Dies ist ein Resultat der verdickten Oxidschicht. Die anhand der XPS-Oberflächenspektren erhaltene Stöchiometrie ist in nachfolgender Tabelle 5-6 dargestellt.

Sowohl in Tabelle 5-5 als auch Tabelle 5-6 wird deutlich, dass die Anteile an Phosphor und Stickstoff nach Adsorption auf der LSM-Oberfläche höher sind als auf der polierten Oberfläche. Dieser Effekt kann mit der raueren als auch thermisch aktivierten Oberfläche nach der Laserbehandlung erklärt werden. Die erhaltenen Konzentrationen nach wässriger Adsorption der Organophosphonsäuren entsprechen den in der Literatur erwähnten Anteilen.^[153] Die Peakpositionen sind für alle gemessenen Zustände untereinander vergleichbar. Einzelne minimale Unterschiede in den Peakpositionen sind allerdings mit Aufladungseffekten der unterschiedlich zusammengesetzten Oberflächen zu erklären.^[154]

In nachfolgender Abbildung 5-14 sind in a) und b) jeweils die C 1s Komponenten der polierten und LSM-Oberfläche dargestellt. Die Spektren zeigen jeweils 3 Komponenten aliphatisch, C-O als auch Carboxyl. Die allgemeine Konzentration an Kohlenstoff hat sich nach der Laserbehandlung kaum verändert, die Anteile jedoch haben sich verschoben. Es wurde ein geringerer Anteil der C-O Komponente gefunden. Die einzelnen Graphen der hochaufgelösten Einzelspektren wurde eine Linie hinzugefügt, welche die Genauigkeit der angenäherten Linien repräsentieren und aus dem Quotient der experimentell gemessenen Daten und dem Gesamtumschlag (Envelope) erhalten werden.

Die O 1s Spektren sind in c) und d) dargestellt. Diese zeigen einen höheren Anteil an R-CO_2^- und O^{2-} sowie einen geringeren Anteil an OH/CO im Vergleich zum Zustand vor der Laserbehandlung. Diese Erkenntnisse bestätigen die Annahme einer dichten und verdickten Oxidschicht aufgrund einer Hochtemperaturoxidation während der Laserbehandlung.

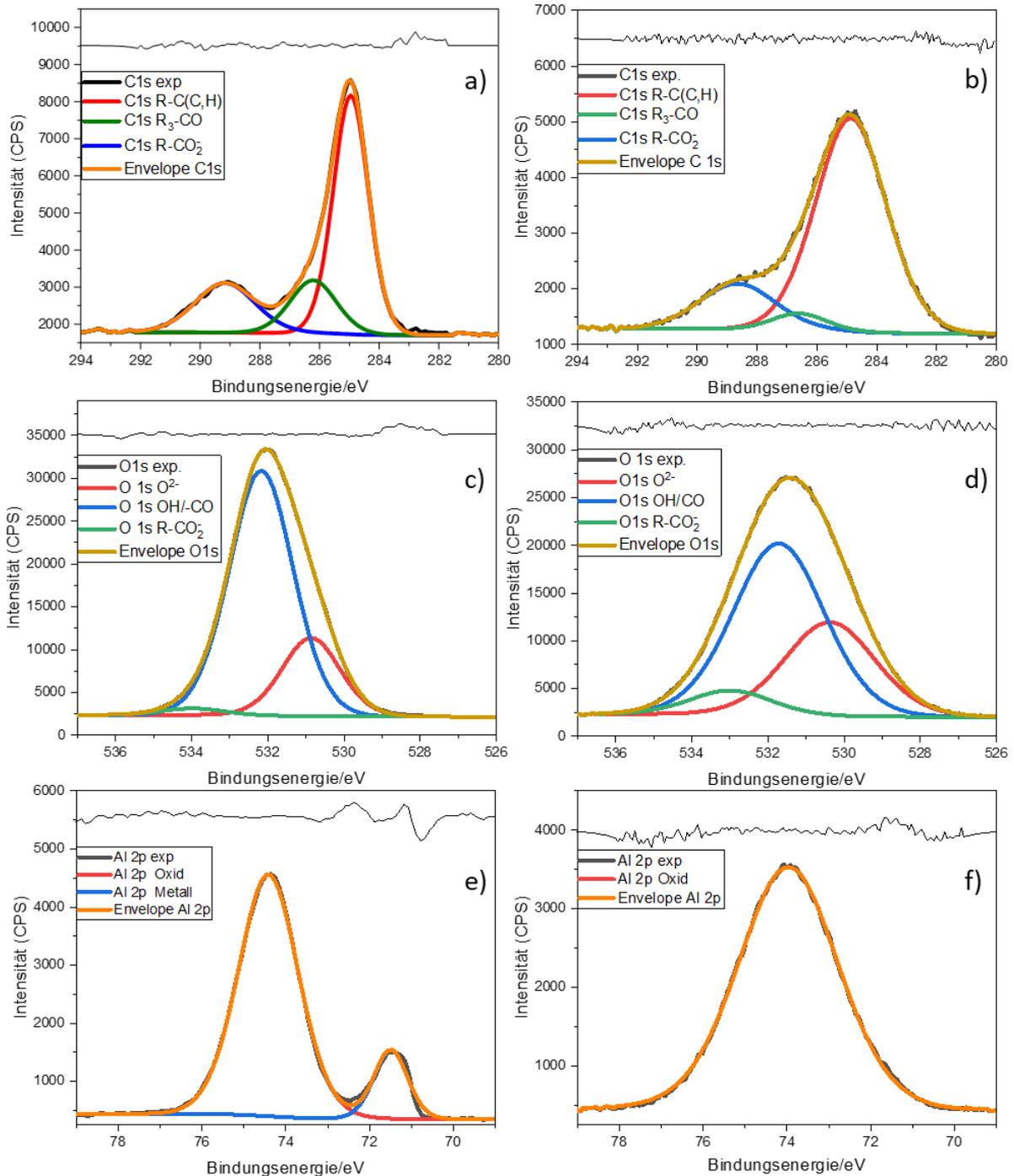


Abbildung 5-14: Hochaufgelöste XPS Spektren einer p-Al 7075 (a (C1s), c (O1s), e (Al 2p)) sowie einer LSM-Al 7075 Zustands (b (C1s), d (O1s), f (Al2p))^[148]

Diese Erkenntnis wird weiterhin durch die Spektren des Al 2p Peaks unterstützt. So ist nach der Laserbehandlung die metallische Komponente nicht mehr zu detektieren. Dieses Resultat bestätigt außerdem den höheren Anteil an O²⁻ im O 1s Spektrum. Auffällig sind die breiteren Peaks des LSM-Al 7075 Zustands. Diese können jedoch mit der Konstitution von vielen verschiedenen Oberflächenzuständen in dem nanoporösen Oxid erklärt werden.^[154]

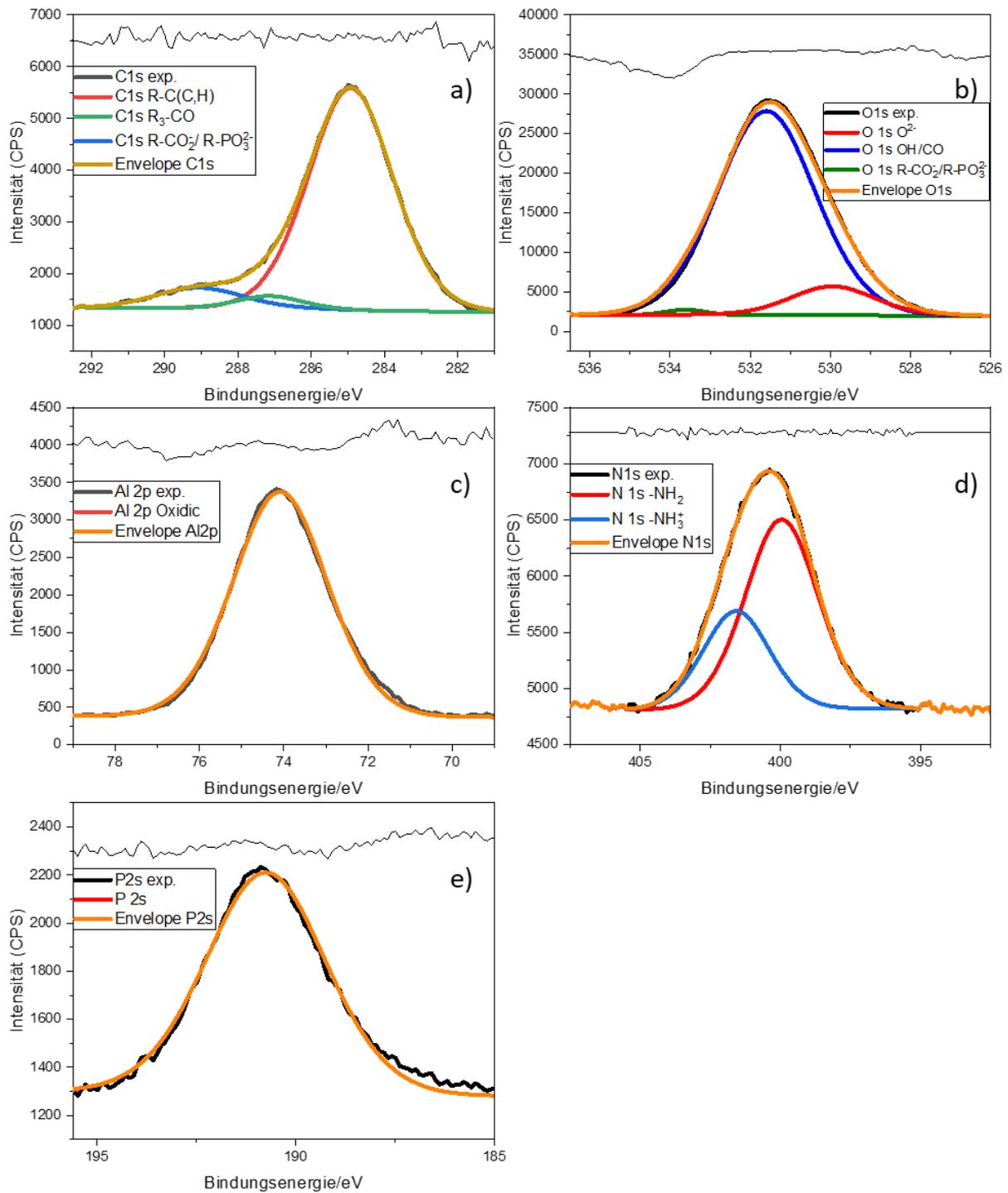


Abbildung 5-15: Hochaufgelöste XPS-Oberflächenspektren des APPA/LSM-Al 7075 Zustands.

In den Abbildungen Abbildung 5-15 und Abbildung 5-16 sind die hochaufgelösten XPS-Oberflächenspektren jeweils vor und nach der Adsorption der Organophosphonsäuren dargestellt. Dabei zeigt der N 1s Peak jeweils zwei Komponenten bei 400.5 eV und 401.8 eV. Die letztere kann der protonierten Aminfunktion zugeordnet werden.

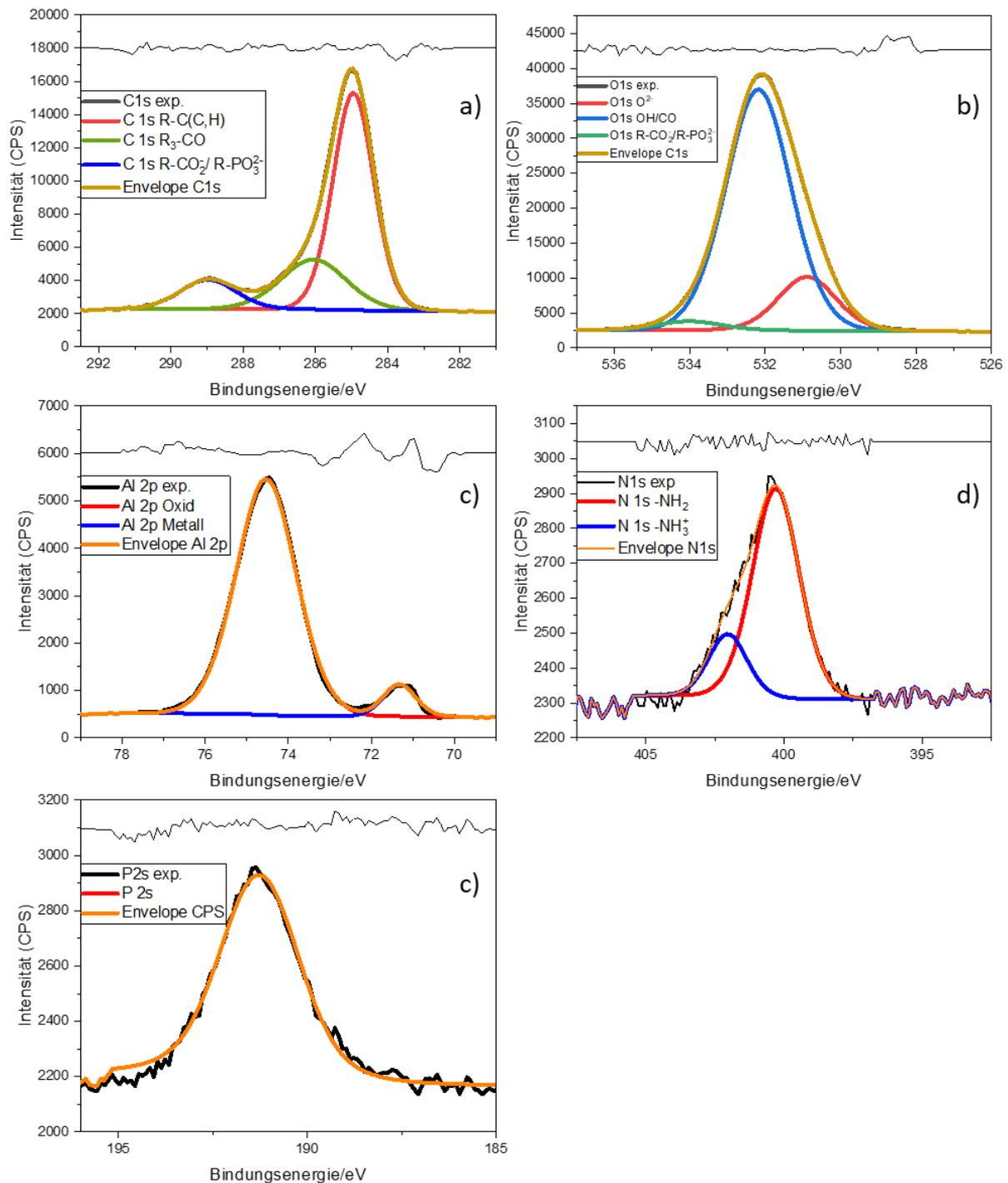


Abbildung 5-16: Hochaufgelöste XPS-Oberflächenspektren im APPA/p-Al 7075 Zustand

Die zwei detektierten Komponenten erlauben die Annahme einer Adsorption über Carboxylsäuren auf der aminoterminierten Oberfläche, wobei eine partielle Adsorption über die Aminfunktionalität in Betracht gezogen werden muss. Zusammenfassend zeigen die Oberflächen nach der Adsorption der Organophosphonsäure zwar einen ähnlichen Kohlenstoffanteil, jedoch eine Reduktion des Carboxylanteils, was für eine teilweise Entfernung der adsorbierten Carboxylgruppe von der Oxyhydroxidoberfläche nach der Immersion spricht.

Die dargestellten hochaufgelösten Spektren des APPA/p-Al 7075 Zustands zeigen vergleichbare Ergebnisse. Zunächst fallen die schmalere Peaks im Vergleich zum APPA/LSM-Al 7075 Zustand auf. Diese resultieren aus Aufladungseffekten der laserbehandelten Oberfläche. Die einzelnen Peakpositionen der Zustände p-Al 7075 und LSM-Al 7075 nach Adsorption der Organophosphonsäuren sind vergleichbar und entsprechen den in der Literatur genannten.^[153]

Der O 1s Peak in b) zeigt für den polierten Zustand nach Adsorption einen mit 30.1 At-% deutlich geringen Anteil an OH/CO. Dieser Effekt resultiert aus der Hochtemperaturoxidation während der Laserbehandlung. Der Anteil an Carboxyl- und Carbonylgruppen ist mit 8.3 At-% und 4.2 At-% um ein vielfaches höher als nach der Laserbehandlung und betont die Reinigungswirkung der Laserbehandlung. Die Peaks der N 1s und des P 2s entsprechen bezüglich der Peakposition den in der Literatur erwähnten.^[153] Der N 1s Peak zeigt einen erheblich kleineren Anteil der protonierten Aminfunktion im Vergleich zur Adsorption auf dem laserbehandelten Zustand. Auch der Gesamtanteil an N 1s fällt auf der polierten Oberfläche geringer aus. Weiterhin ist der detektierte Anteil an P 2s auf der polierten Oberfläche um 45% verringert. Die Effekte sind auf die rauere als auch thermisch aktivierte Oberfläche des LSM Zustands zurückzuführen. Der Al 2p Peak zeigt die bekannten Peakpositionen sowie die metallische Komponente bei 71.4 eV. Die Tatsache, dass die metallische Komponente des Al 2p Peaks detektiert wurde, verdeutlicht die Adsorption der Organophosphonsäure als selbstorganisierte Monolage auf der Oberfläche.^[153]

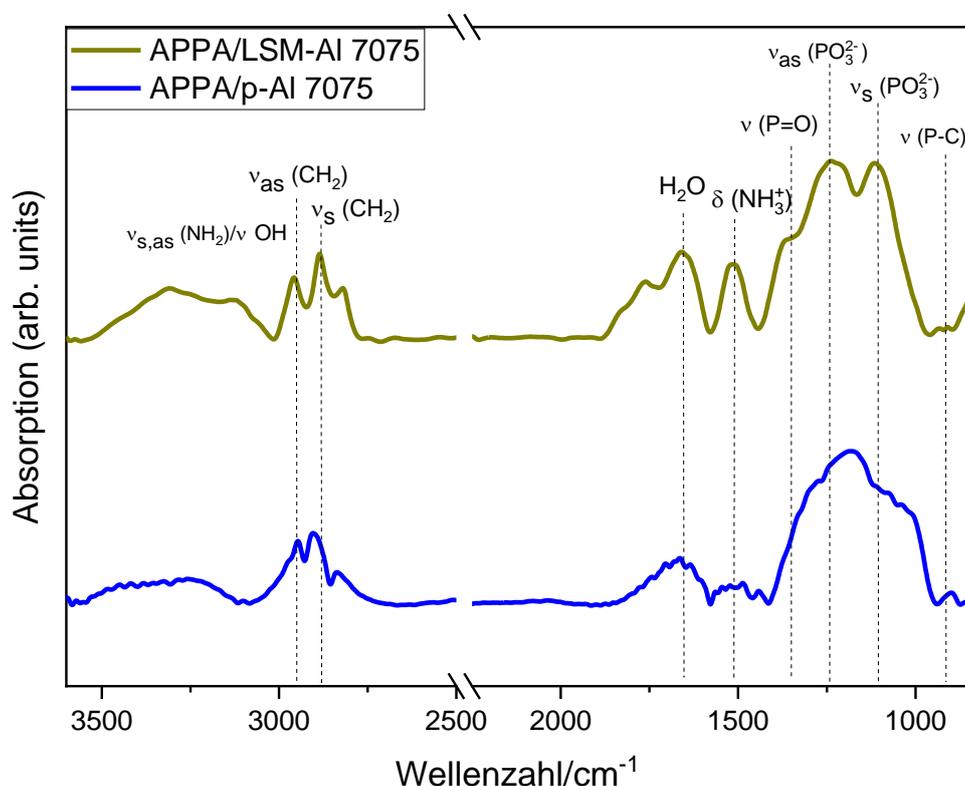


Abbildung 5-17: DRIFTS Spektren der LSM-Al 7075 sowie der p-Al 7075, jeweils nach Adsorption der Organophosphonsäuren^[148]

Die Oberfläche der Aluminiumlegierung nach der Adsorption der Organophosphonsäure wurde außerdem mit dem Verfahren der IR-Spektroskopie (DRIFTS) untersucht. Die Spektren in Abbildung 5-17 bestätigen die Adsorption der Organophosphonsäure und sind demnach in Einklang mit den Ergebnissen der XPS-Untersuchung. Die Spektren zeigen zwei breite Peaks bei 1000 cm^{-1} und bei 1300 cm^{-1} .

Diese sind symmetrischen als auch asymmetrischen Schwingung von Alkyl- und Phosphongruppen zuzuordnen. Diese Peaks zeigen außerdem die bi-dentat Bindung zur Oxyhydroxidoberfläche der Aluminiumlegierung.^[155] Die ausgeprägte Schulter bei 1260 cm^{-1} kann der P=O Gruppe zugeordnet werden.^[153]

Tabelle 5-7: Referenzierte Zuordnung der Peakpositionen mit den jeweiligen Schwingungen in den DRIFT Spektren^[153,156,157]

Peak [cm^{-1}]	Schwingung	Referenz
900	Streckschwingung P-C	[144]
1100	Symmetrische Streckschwingung PO_3^{2-}	[144,147]
1250	Asymmetrische Streckschwingung PO_3^{2-}	[144,147]
1370	Streckschwingung P=O	[144,147]
1500	Deformationsschwingung pro. Amin	[144,147]
1650	Deformationsschwingung H_2O	[144]
2845	CH_3 symmetrische Strecksschwingung	[153]
2880	CH_3 symmetrische Strecksschwingung	[153]
2960	CH_3 asymmetrische Strecksschwingung	[153]
3100-3500	Sym., asym. Streckschwingung Amin	[144]

Abbildung 5-18 zeigt die Entwicklung der Kontaktwinkel für die Zuständen p-Al 7075, LSM-Al 7075 sowie jeweils nach Adsorption der Organophosphonsäuren. Die Kontaktwinkel reduzieren sich von 53.6° für den polierten Zustand zu 13.6° für den LSM-Zustand. Die Entwicklung der sich reduzierenden Kontaktwinkel zeigt eine starke Hydrophibisierung aufgrund des starken Reinigungseffekts als auch durch die rauere Oberfläche nach der Laserbehandlung.

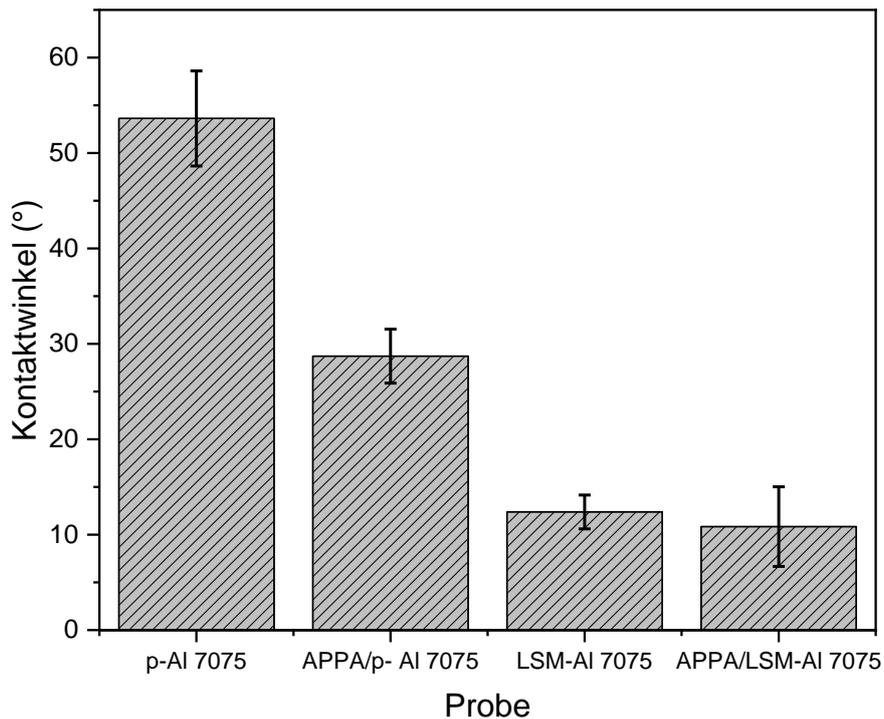


Abbildung 5-18: Entwicklung der Kontaktwinkel der p-Al 7075 sowie der LSM-Al 7075 sowie jeweils nach Adsorption der Organophosphonsäuren^[148]

Die Adsorption der Organophosphonsäure führt zu einem geringeren Kontaktwinkel der polierten Oberfläche von 53.6° zu 28.7°.

Für den LSM-Zustand ist der Effekt der Adsorption der Organophosphonsäure deutlich kleiner, wobei eine Erhaltung der Oberfläche zu beobachten ist. Die Entwicklung der Kontaktwinkel beschreibt eine deutlich verbesserte Benetzbarkeit der laserbehandelten Oberfläche.

5.2.1.2 Strukturaufklärung und Charakterisierung der Mikrostruktur

Die veränderte Mikrostruktur ist in Abbildung 5-12 sowie nachfolgend in Abbildung 5-19 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Modifizierung der Mikrostruktur nur im oberflächennahen Bereich erfolgt. Die aufgeraute Oberfläche als auch die Tröpfchenbildung aus dem Schmelzbad heraus wird nachfolgend gezeigt. Die „Heat-affected zone“ (HAZ) konnte mittels FIB mit 3µm bestimmt werden. Weiterhin ist die darunterliegende Kornstruktur der Legierung sichtbar und unverändert. Das direkt aus der Schmelze erstarrte Material ist außerdem in der Inbox nachfolgender Abbildung 5-19 zu erkennen. Die beschriebene Struktur ist ein Ergebnis des sehr hohen Energieeintrags während des Laserprozesses. Durch die niedrige Schmelztemperatur wird ein niedrigviskoses Schmelzbad erzeugt, wobei Material Tröpfchen aufgrund der hohen Abkühlraten auf der strukturierten Oberfläche

liegen bleiben. Aufgrund der hohen Abkühlraten während des Prozesses werden außerdem keine Veränderungen der Kornstruktur in tieferen Bereichen der Legierung erzeugt.

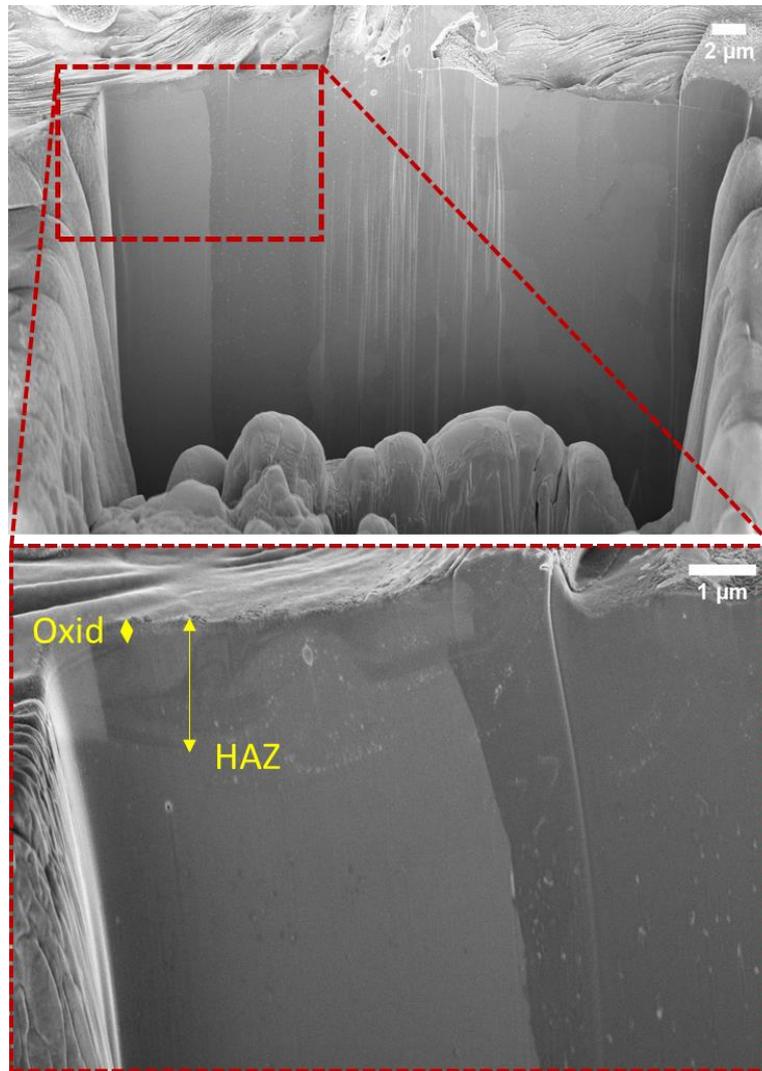


Abbildung 5-19: FIB-Cut des LSM-Zustands. Veränderte Mikrostruktur nach der Laserbehandlung.^[148]

5.2.1.3 Organophosphonsäuren als Haftvermittler

Die adsorbierten Organophosphonsäuren wurden zur Steigerung der Adhäsion der unterschiedlichen Zustände der Aluminiumlegierung verwendet und fungieren als Haftvermittler zwischen Oxyhydroxidoberfläche und dem eingesetzten Polymer. In nachfolgender Abbildung 5-20 sind die erzielten Messwerte des 90° Peel Tests als Balkendiagramm (links) sowie die für jeden Zustand repräsentative Kurven dargestellt.

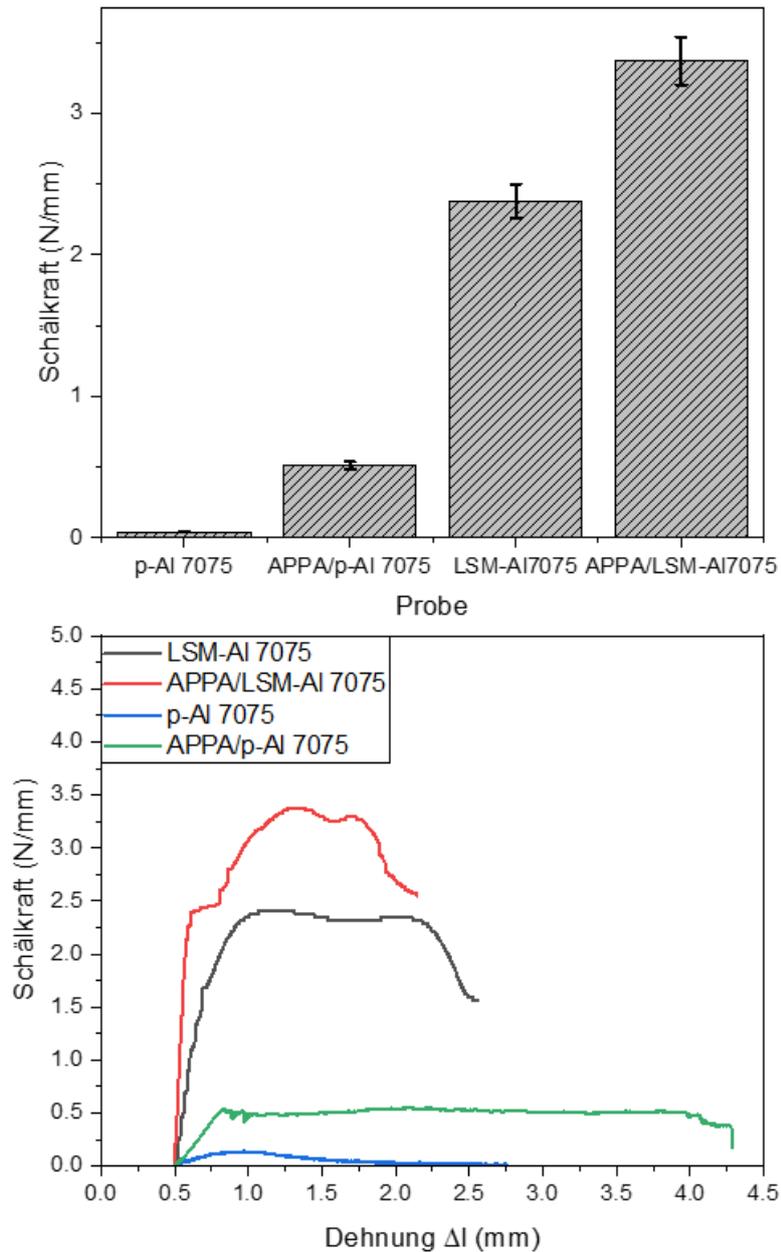


Abbildung 5-20: Schälkräfte der p-AI 7075, LSM-AI 7075 sowie jeweils nach Adsorption der Organophosphonsäure, links: Balkendiagramm, rechts: Darstellung als Kraft-Dehnungskurve^[148]

Im Vergleich zum polierten Zustand konnten die Schälkräfte von 0.04 N/mm auf 2.4 N/mm gesteigert werden. Mit den adsorbierten Organophosphonsäuren konnten für den polierten Zustand Schälkräfte von 0.5N/mm und für den LSM-Zustand von 3.4 N/mm gemessen werden. Die erhebliche Steigerung der Schälkräfte vom LSM-Zustand im Vergleich zur polierten Oberfläche sind Resultat der modifizierten Oberflächenmorphologie durch mechanisches Verzahnen aufgrund höherer Rauheit der gelaserten Oberfläche.

Außerdem resultiert die Steigerung der Schälkräfte nach Adsorption des Haftvermittlers aus einer Kombination aus mechanischem Verzahnen sowie der koordinativen Bindung der Organophosphonsäuren an der Grenzfläche. Die entsprechenden Daten sind außerdem als Kraft-

Dehnungskurven (rechts) dargestellt. Die erzielten Ergebnisse verdeutlichen durch die hohe Luftfeuchtigkeit während der Auslagerung und des Testprozederes außerdem die Nasshaftungsfähigkeit der APPA Moleküle.^[148,153]

5.2.1.4 Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion

Um die modifizierte Mikrostruktur mit dem Korrosionsverhalten der gelaserten Zustände zu korrelieren, wurden potentiodynamische Polarisationsexperimente durchgeführt, welche in Abbildung 5-21 dargestellt sind. Diese Messungen wurden für den polierten als auch den LSM-Zustand sowie jeweils nach Adsorption der Organophosphonsäure aufgenommen. Bei Vergleich des polierten mit dem LSM-Zustandes fällt auf, dass das freie Korrosionspotential (OCP) kathodisch ist und die Korrosionsstromdichte um eine Größenordnung verschoben ist. Es wird deutlich, dass die Sauerstoffreduktion aufgrund des verdickten Oxids stark gehemmt wird. Die verdickte Oxidschicht fungiert demnach als Barrierschicht und schützt die darunterliegende Legierung. Nach Adsorption der Organophosphonsäure wurde eine signifikante Verschiebung der Korrosionspotentiale und eine Reduktion der Korrosionsstromdichten festgestellt. Die APPA-Moleküle bilden eine zusätzliche Barriere aus und verhindern dadurch hauptsächlich die anodische Auflösung.

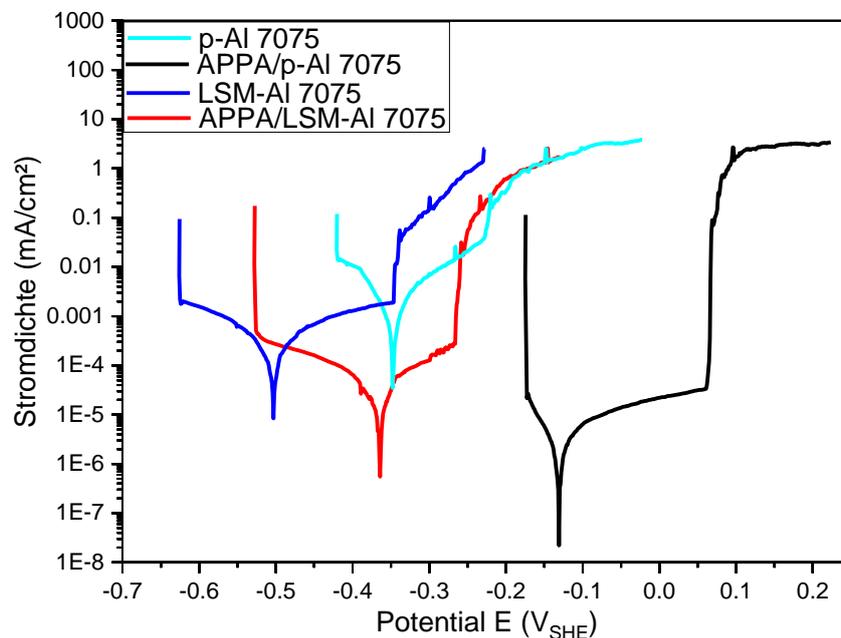


Abbildung 5-21: Stromdichtepotentialkurven der p-Al 7075, LSM-Al 7075 sowie jeweils nach Adsorption der Organophosphonsäure^[148]

Die Pittingpotentiale unterstützen die bisher gezeigten Ergebnisse. So verschiebt sich das Pittingpotential der Legierung nach der Laserbehandlung von -0,22 V (poliert) zu -0,35 V. Dies ist mit der nanoporösen Oxidschicht zu erklären, welche während der Laserbehandlung entsteht. Nach Adsorption der Organophosphonsäure konnten die Pittingpotentiale mit -0,21 V (LSM) sowie 0,07 V

(poliert) festgestellt werden. Dies zeigt, dass die Monolage auf der gelaserten Oberfläche deutlich mehr Defekte aufweist. Trotzdem konnte für beide oxidische Oberflächen eine erhebliche Verbesserung gegenüber lokalisierten Korrosionsphänomenen nach Adsorption der Organophosphonsäure festgestellt werden.

Tabelle 5-8 zeigt die ermittelten Werte für das Korrosionspotential, die Korrosionsstromdichten und der Pittingpotentiale ausgehend von den potentiodynamischen Polarisationsmessungen.

Tabelle 5-8: Darstellung der freien Korrosionspotentiale, der Korrosionsstromdichten sowie der Pittingpotentiale aus den Potentiodynamischen Polarisationsmessungen für die Zustände p-Al 7075, LSM-Al 7075, APPA/p-Al 7075 und APPA/LSM-Al 7075

Zustand	E_{corr} [V _{SHE}]	i_{corr} [mA/cm ²]	E_{pit} [V _{SHE}]
p-Al 7075	-0.32±0.03	$5.0 \cdot 10^{-4} \pm 1.4 \cdot 10^{-4}$	-0.22±0.014
APPA/p-Al 7075	-0.12±0.008	$1.3 \cdot 10^{-6} \pm 1.8 \cdot 10^{-7}$	0.07±0.036
LSM-Al 7075	-0.52±0.006	$5.8 \cdot 10^{-5} \pm 1.3 \cdot 10^{-5}$	-0.35±0.012
APPA/LSM-Al 7075	-0.4±0.04	$1.0 \cdot 10^{-5} \pm 3.5 \cdot 10^{-6}$	-0.21±0.05

Die vier charakterisierten Zustände wurden außerdem mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Diese Methode erlaubt eine Interpretation der Barriereigenschaften der vier Zustände. Jeder Zustand wurde über eine Immersionszeit von 24h untersucht. Die erhaltenen Kurven sind in nachfolgender Abbildung 5-23 dargestellt.

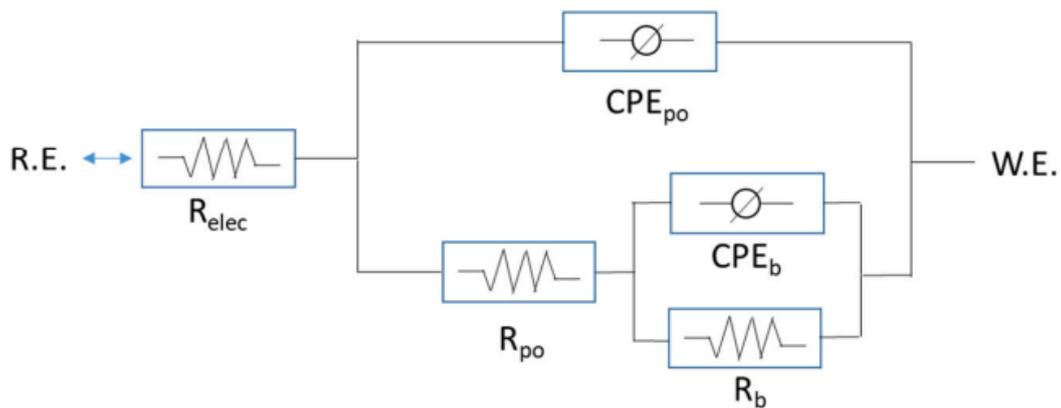


Abbildung 5-22: Verwendetes Ersatzschaltbild (EC) zur Annäherung der experimentellen Kurven der elektrochemischen Impedanzspektroskopie in Abbildung 5-23. (Nachempfunden nach^[148,158])

Das in Abbildung 5-22 gezeigte Ersatzschaltbild simuliert die Impedanz einer oxidischen Aluminiumlegierungsoberfläche.^[158] Dabei repräsentiert R_{elec} den Widerstand des Elektrolyten, R_{po} den Widerstand der porösen Oxidschicht und R_{b} den Widerstand der Barrierschicht. Zusätzlich wurden Konstantphasenelemente (CPE, constant phase element) verwendet, um Abweichungen vom idealen kapazitiven Verhalten zu modellieren. Die Konstantphasenelemente sind als CPE_{b} und als CPE_{po} dargestellt. Die Barrierschicht wird demnach durch R_{b} und CPE_{b} repräsentiert.

Nachfolgende Abbildung 5-23 zeigt die erhaltenen Kurven für die vier untersuchten Zustände. Im Initialzustand (bei 0 h Messzeit) zeigt der LSM-Zustand (c) im Vergleich zur polierten Oberfläche (a) eine deutlich erhöhte Impedanz, welche im Verlauf der Immersionszeit immer kleiner wird und abschließend vollständig verschwindet. Diese erhöhte Impedanz kann durch die, während der Laserbehandlung erzeugte, verdickte Oxidschicht erklärt werden. Demnach kann der Widerstand der Oxidschicht länger aufrechterhalten werden. Die Angleichung der Impedanzen für beide Zustände nach einer Immersionszeit von 24h kann mit den Poren in der Oxidschicht erklärt werden. Demnach kann der Elektrolyt durch die Poren bis zur Grenzfläche vordringen. Gleichzeitig zeigen die erhaltenen Kurven eine durch konstituierende Partikel unterbrochene Oxidschicht im polierten Zustand, welche lokalisierte Korrosionsphänomene ermöglichen können, da sie gegenüber der Aluminiummatrix als Kathode fungieren können. Nach Adsorption der Organophosphonsäuren können zu allen Zeitpunkten und für den polierten als auch den LSM-Zustand deutlich erhöhte Impedanzwerte gemessen werden. Die erhaltenen Daten erlauben die Annahme, dass die erzeugte Oxidschicht Defekte in Form von Poren enthält, welche als Pfad für korrosive Ionen dienen können, welche mittels der APPA-Moleküle effektiv verschlossen werden können. Die Organophosphonsäuren reduzieren somit die Korrosionsgeschwindigkeiten indem reaktive Oberflächenbereiche maskiert sind.

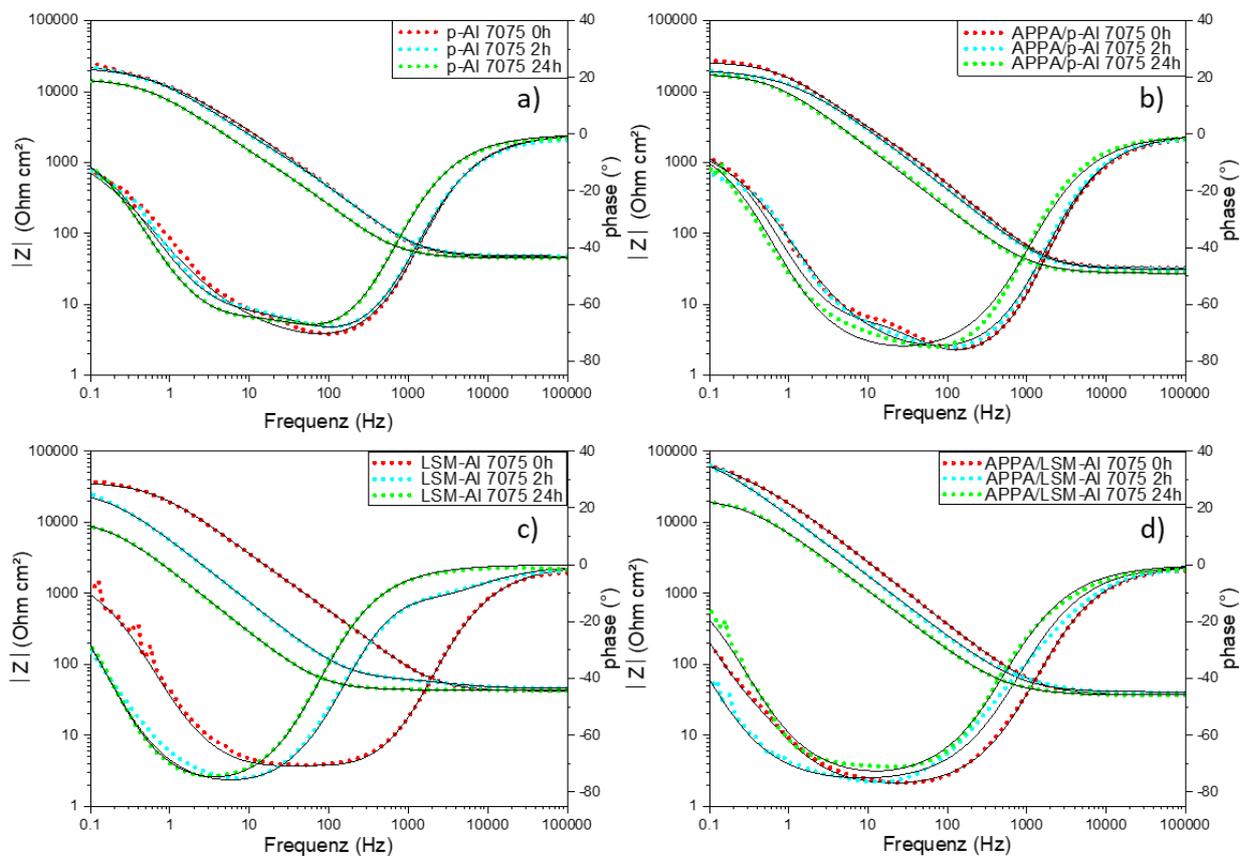


Abbildung 5-23: Bode Plots für die 4 Zustände p-Al 7075 (a), APPA/p-Al 7075 (b), LSM-Al 7075 (c) und APPA/LSM Al 7075 (d) jeweils für 0 h, 2 h sowie 24 h. Der Verlauf der Daten wurde mit einem Ersatzschaltbild angenähert. ^[148]

Tabelle 5-9 zeigt die relevanten, erhaltenen Daten der Impedanzmessungen.

Tabelle 5-9: Parameter des Ersatzschaltbildes zur Annäherung der Impedanzkurven für die Zustände p-Al 7075, APPA/p-Al 7075, LSM-Al 7075 und APPA/LSM-Al 7075^[148]

Zustand	Zeit [h]	R_{elec} [kOhm cm^2]	R_{po} [kOhm cm^2]	CPE_{po} (S $cm^2 s^n$)	n	R_b [kOhm cm^2]	CPE_b (S $cm^2 s^n$)	n
p-Al 7075	0	0.046	21.0	$3.8 \cdot 10^{-6}$	0.83	17.3	$2.0 \cdot 10^{-6}$	0.47
	2	0.048	2.4	$3.8 \cdot 10^{-6}$	0.91	20	$7.1 \cdot 10^{-6}$	0.73
	24	0.045	1.9	$7.0 \cdot 10^{-6}$	0.92	13.4	$9.0 \cdot 10^{-6}$	0.78
APPA/p-Al 7075	0	0.032	4.03	$2.6 \cdot 10^{-6}$	0.95	22.4	$4.2 \cdot 10^{-6}$	0.8
	2	0.031	3.3	$3.9 \cdot 10^{-6}$	0.92	18.1	$6.6 \cdot 10^{-6}$	0.56
	24	0.025	17.4	$1.0 \cdot 10^{-6}$	0.87	12.5	$6.3 \cdot 10^{-6}$	0.43
LSM-Al 7075	0	0.042	2.74	$3.0 \cdot 10^{-6}$	0.9	34.5	$2.3 \cdot 10^{-6}$	0.77
	2	0.046	2.76	$9.7 \cdot 10^{-6}$	0.83	28.4	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0.93
	24	0.043	0.011	$5.2 \cdot 10^{-5}$	0.9	6.55	$1 \cdot 10^{-5}$	0.88
APPA/LSM-Al 7075	0	0.04	56.8	$5.7 \cdot 10^{-6}$	0.88	21.4	$1.9 \cdot 10^{-5}$	1
	2	0.04	99.1	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.86	74.8	$2.9 \cdot 10^{-5}$	0.34
	24	0.04	21.4	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.86	0.7	$3.6 \cdot 10^{-5}$	1

Nachfolgende Abbildung 5-24 zeigt den radialen Prozess der Delamination der vier Zustände (p-Al 7075, APPA/p-Al 7075, LSM-Al 7075 & APPA/LSM-Al 7075) bei Auslagerung der Proben in eine chloridhaltige Elektrolytlösung bei 40 °C.

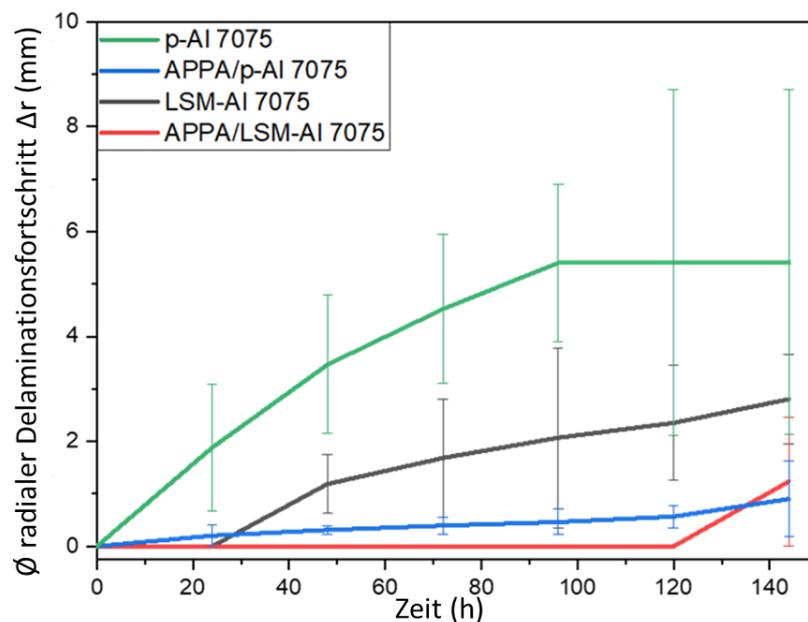


Abbildung 5-24: Auftragung der radialen Korrosion als Funktion der Zeit für die Zustände p-Al 7075, APPA/p-Al 7075, LSM-Al 7075 sowie APPA/Al-7075^[148]

Es wurde die Unterwanderung der mit dem Modellepoxid beklebten Proben als Funktion der Zeit begutachtet. Die grüne Kurve zeigt für den p-Al 7075 Zustand die größte Unterwanderung, wobei 5.8 mm nach sechs Tagen als durchschnittliche radiale Unterwanderung gemessen wurden.

Die LSM-Al 7075 Probe zeigt eine deutlich geringere durchschnittliche radiale Unterwanderung mit 2.8 mm nach sechs Tagen Immersion. Nach Applikation der Organophosphonsäure konnte für den APPA/p-Al 7075 als auch den APPA/LSM-Al 7075 Zustand eine erheblich reduzierte durchschnittliche radiale Delamination festgestellt werden. Für den APPA/p-Al 7075 Zustand reduzierte sich die durchschnittliche radiale Delamination auf 0.6mm und für den APPA/LSM-Al 7075 Zustand auf 1.0 mm.

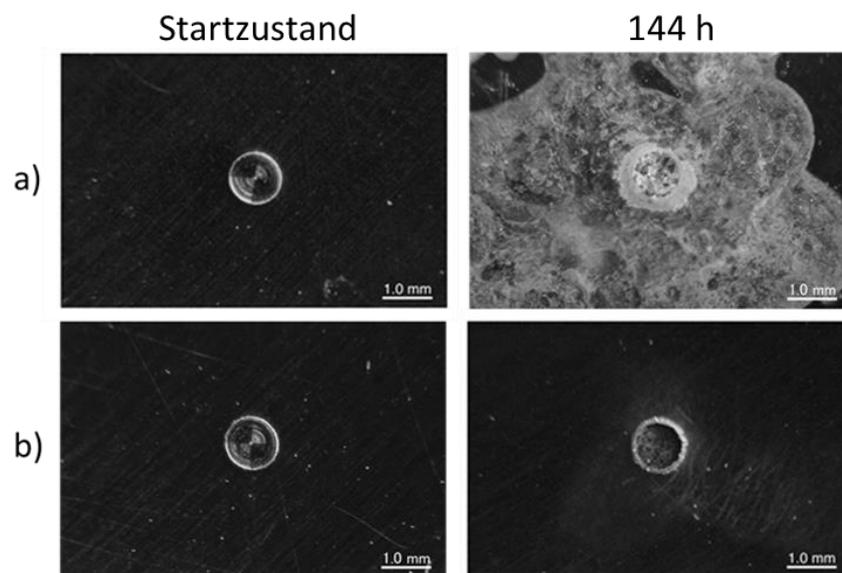


Abbildung 5-25: Fotografische Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung auf radiale Korrosion. (a) zeigt den Zustand p-Al 7075 und (b) den Zustand APPA/p-Al 7075 jeweils vor Auslagerung und nach 144 h. Maßstabsbalken 1 mm^[148]

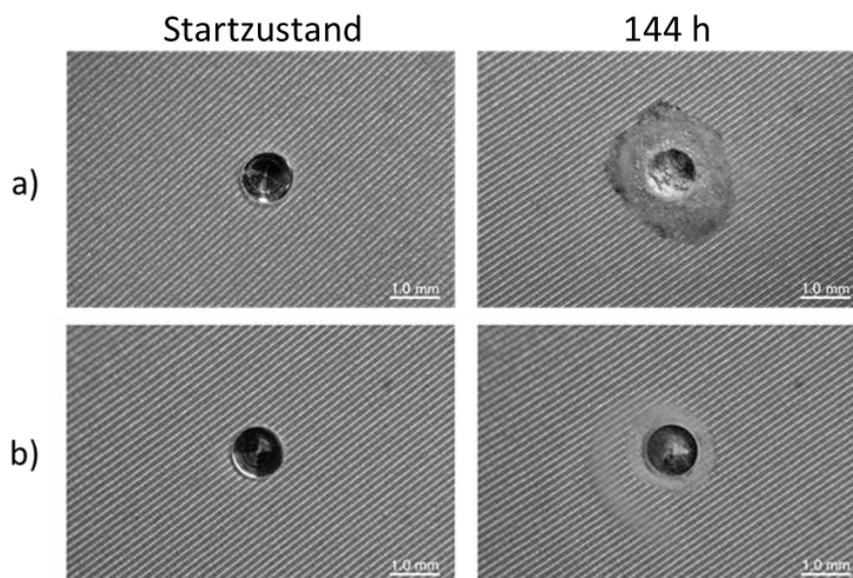


Abbildung 5-26: Fotografische Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung auf radiale Korrosion. (a) zeigt den Zustand LSM-Al 7075 und (b) den Zustand APPA/LSM-Al 7075 jeweils vor Auslagerung und nach 144 h, Maßstabsbalken 1mm^[148]

Gerade bei höheren Immersionszeiten fallen die Fehlerbalken auf, welche eine deutlichere Interpretation der Ergebnisse verhindern. Die Abbildung 5-25 als auch Abbildung 5-26 zeigen entsprechende Photographien der untersuchten Proben, jeweils im Initialzustand vor der Auslagerung und nach einer Immersionszeit von sechs Tagen und verdeutlichen die aufgetragenen Werte der durchschnittlichen radialen Delamination.

5.2.1.5 Schlussfolgerungen

Die Laserbehandlung von polierten Aluminium 7075 Proben führte zu bedeutsamen Änderungen der Mikrostruktur und beeinflusste als Resultat die Eigenschaften hinsichtlich Korrosion als auch Adhäsion. Es wurde eine einzigartige Mikrostruktur, ohne Korngrenzen oder Intermetallische Phasen in der HAZ erzeugt. Über spektroskopische Methoden, wie bspw. XPS konnte eine um 3.4 At-% (gemessen via XPS-Übersichtsspektrum) verdickte Oxidschicht festgestellt werden, welche aufgrund von Oxidationsprozessen bei sehr hohen Temperaturen erzeugt wurde. Außerdem wurden Organophosphonsäuren auf den Oberflächen adsorbiert, wobei die Adsorption mittels XPS und FT-IRRAS bestätigt wurde. Elektrochemische Prozesse konnten einen erheblichen Einfluss der Laserbehandlung auf das Korrosionsverhalten der einzelnen Zustände bestätigen. So wurde eine Abnahme der Stromdichten um eine Größenordnung nach der Laserbehandlung, sowie eine weitere Reduktion um eine Größenordnung nach Applikation der Organophosphonsäuren festgestellt. Die gewonnenen Ergebnisse wurden außerdem durch die Messungen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie unterstützt. Diese zeigen eine verdoppelte Impedanz im Initialzustand. Nach längerer Immersionszeit bleibt eine Verbesserung bestehen.

Weiterhin konnten durch Messungen der Schälkraft bedeutende Steigerungen der Peel-Force für die laserbehandelten Oberflächen festgestellt werden. So konnten die Schälkräfte für den LSM-Al 7075 Zustand im Vergleich zur p-Al 7075 Oberfläche um das sechzigfache von 0.04 N/mm auf 2.4 N/mm gesteigert werden. Nach Applikation der Organophosphonsäure wurde eine weitere Verbesserung auf 3.4 N/mm festgestellt. Diese gemessenen Steigerungen der Schälkräfte wurden hauptsächlich aufgrund der erhöhten Rauigkeit der laserbehandelten Zustände ermöglichten mechanischem Verzahnen an der Oxid/Klebstoff Grenzfläche ermöglicht.

Zusammenfassend wirkt die durch Hochtemperaturoxidationsprozesse verdickte Oxyhydroxidschicht zunächst als Barriere für den Elektrolyten und verringert demnach die Korrosionsstromdichten und erhöht den Widerstand gegen Korrosionsphänomene. Nanodefekte in der Barrierschicht fungieren bei längerer Immersionszeit als Pfad für aggressive Ionen zum Metall. Die Adhäsionseigenschaften konnten neben der Möglichkeit zur mechanischen Verzahnung maßgeblich durch die koordinative Bindung der Organophosphonsäuren gesteigert werden. Die verringerte Delamination hängt allerdings stärker von der Adsorption der Organophosphonsäuren ab, welche kleinste Defekte in der Oxyhydroxidschicht schließt und so die Oberfläche vor Korrosionsphänomenen schützt.

5.2.2 Laserschmelzverfahren von hochfesten Aluminiumlegierungen unter Inertgasatmosphäre (N₂)

Im folgenden Kapitel wird ein Laserschmelzverfahren unter Stickstoffatmosphäre an Al 7075-T6 Proben untersucht. Für den Prozess des Laserschmelzens unter Stickstoffatmosphäre wurde eine selbstkonstruierte Zelle verwendet, welche in Abbildung 4-4 gezeigt wurde. Ziel der Experimente unter Stickstoffspülung sind die Bildung einer homogenen, defektfreien und unverdickten Oxidschicht und der Modifizierung der Mikrostruktur ohne Veränderung der mechanischen Eigenschaften der Legierung. Es wird eine Verbesserung der Korrosions- als auch Adhäsionseigenschaften der modifizierten Legierung im Vergleich zur unmodifizierten Legierung aufgrund der homogenen Mikrostruktur sowie der defektfreien Oxidschicht erwartet. Abbildung 5-27 zeigt schematisch das Vorgehen in diesem Kapitel, bestehend aus polierter Legierung, Laserschmelzprozess unter Stickstoffatmosphäre und Adsorption des Organosilans.

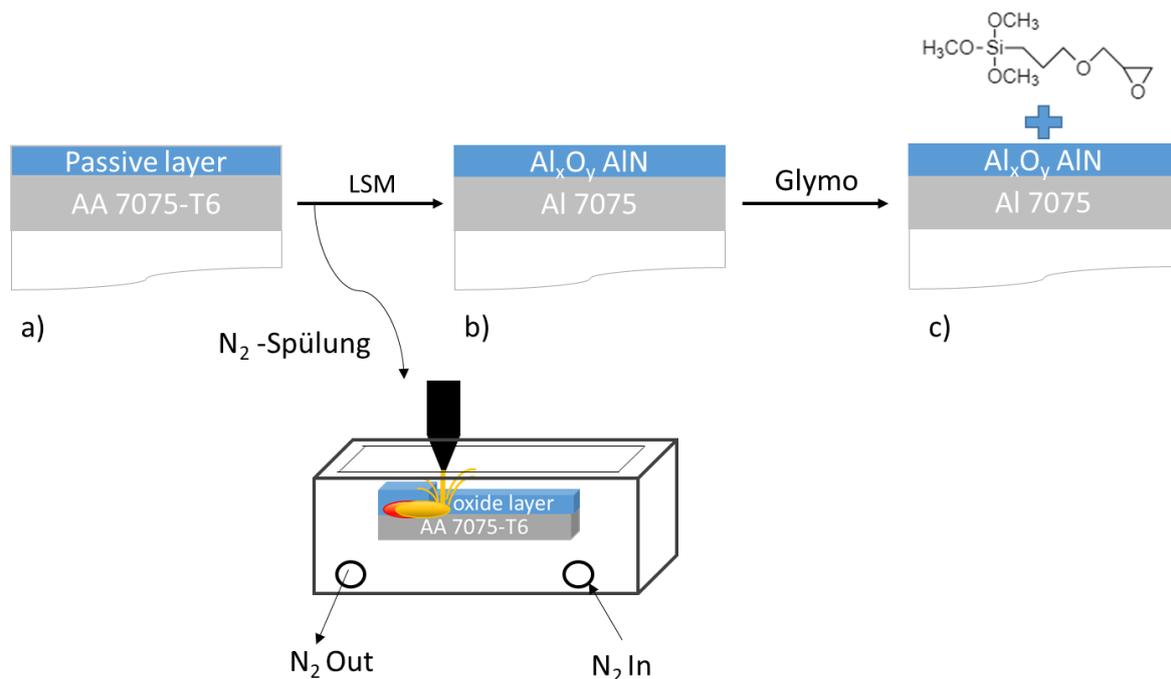


Abbildung 5-27: Schematische Illustrierung des Prozesses aus a) polierte Oberfläche, b) Laserbehandlung unter Stickstoffatmosphäre und c) Adsorption des Organosilans (Glymo)

In Abbildung 5-28 sind FE-REM Aufnahmen der Oberfläche in verschiedenen Vergrößerungen als auch Aufnahmen nach einem FIB-Schnitt dargestellt. In Abbildung 5-28 a) und b) sind jeweils deutlich die Laserbahnen zu erkennen, welche die charakteristische Struktur bilden. Außerdem sind deutlich die Materialspritzer zu erkennen, welche ein Resultat des hohen Energieeintrags sind. Durch die geringe Schmelztemperatur des Aluminiums entsteht ein niedrigviskoses Schmelzbad und es werden Tropfen herausgeschleudert, welche auf der Oberfläche erstarren. Die einzigartige Mikrostruktur ist außerdem mit der Marangoni Konvektion zu begründen (siehe Abbildung 2-17).

Tabelle 5-10: Tabellarische Darstellung der in diesem Kapitel verwendeten Probenbezeichnungen

Probenbezeichnung	Modifizierung
LSM-Al 7075	Laser Surface Melted (LSM) Al 7075
Glymo/LSM-Al7075	Adsorption von Glymo auf LSM-Al 7075
LSM-N ₂ -Al 7075	Laser Surface Melting (LSM) auf p-Al 7075 unter Stickstoff (N ₂)
Glymo/LSM-N ₂ -Al 7075	Adsorption von Glymo auf LSM-N ₂ -Al 7075

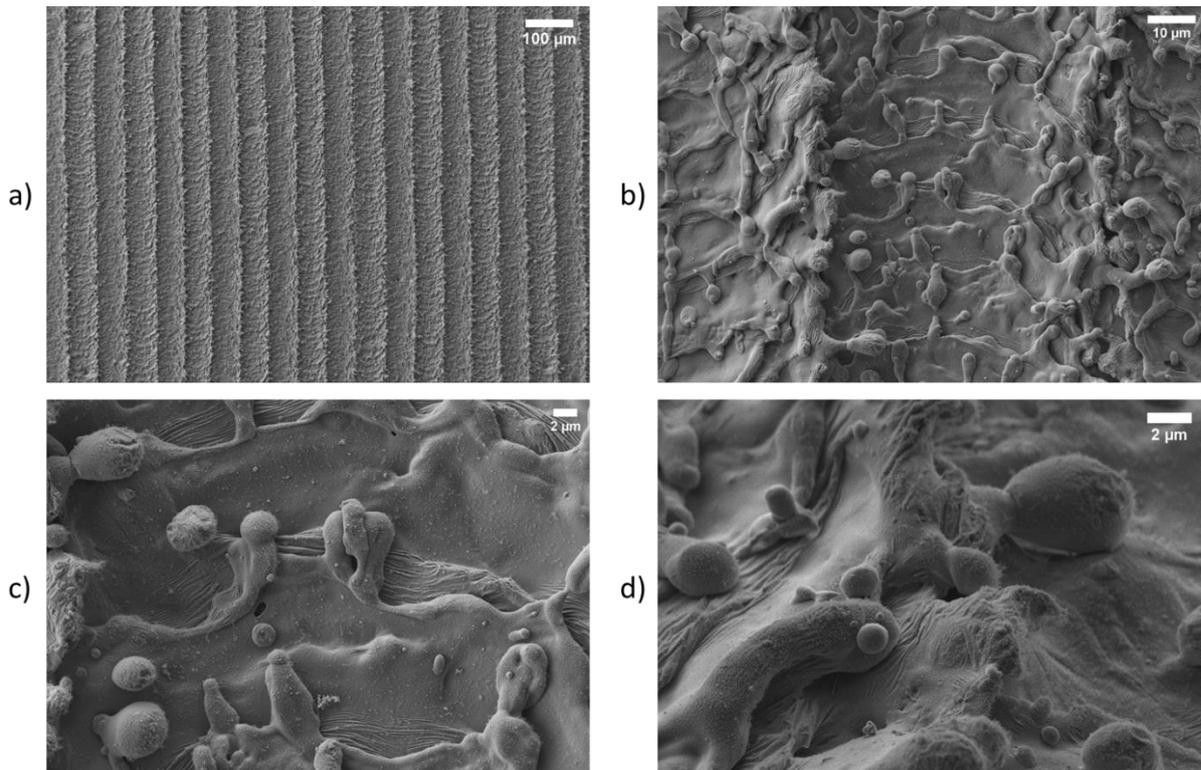


Abbildung 5-28: FE-REM Aufnahmen der LSM-N₂- Al 7075 Probenoberfläche

5.2.2.1 Oberflächenanalyse

Die Oberfläche, der unter Inertatmosphäre laserbehandelten Probe, wurde zunächst nach einem FIB-Schnitt mit der energiedispersiven Röntgenanalyse untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 5-29 dargestellt. In a) ist der FIB-schnitt sowie die Verteilung der gewählten EDX-Messpunkte erkennbar. In b) ist die Veränderung der Intensität in Abhängigkeit der charakteristischen keV für die einzelnen Peaks dargestellt. Es fällt auf, dass die Intensität für den Sauerstoff- als auch den Stickstoffpeak von den Messpunkten 1-5 stark abnimmt. Bei Messpunkt 3 - sehr oberflächennah - ist kein deutlicher Intensitätsunterschied mehr festzustellen. Es tauchen außerdem die für die Al 7075

Legierung charakteristischen Elementpeaks auf. Der Galliumpeak entsteht durch den verwendeten Ionenstrahl während des FIB-Schnittes.

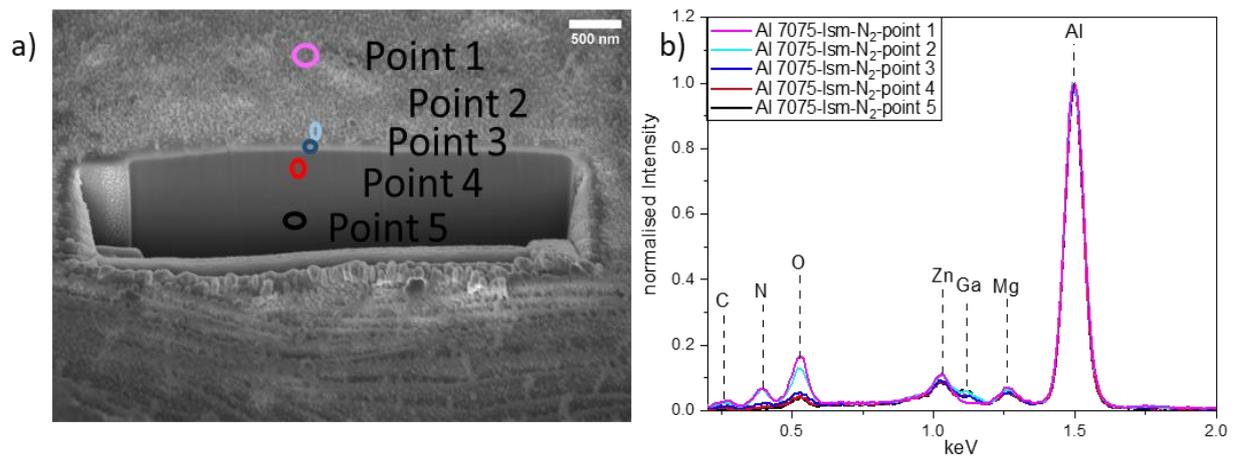


Abbildung 5-29: FIB-Cut und EDX-Analyse einer LSM-N₂-Al 7075 Probe. Darstellung der Elementverteilung in b)

Die Veränderungen der Oberfläche nach dem Laserprozess unter Inertgasatmosphäre und nach Adsorption des Organosilans wurden außerdem mittels XPS erfasst. In Tabelle 5-11 ist die Stöchiometrie der einzelnen Zustände LSM-Al 7075, LSM-N₂-Al 7075 und nach Adsorption des Organosilans Glymo/LSM-Al 7075 und Glymo/LSM-N₂-Al 7075 dargestellt. Im Vergleich der Zustände LSM-Al 7075 und LSM-N₂-Al 7075 fällt die starke Abnahme des O 1s Peaks, von 50.3 at-% auf 43.5 at-% auf. Außerdem wurde der N1s Peak mit einem Anteil von 5.7 at-% bestimmt. Diese Aufstellung unterstützt also die EDX-Darstellung aus Abbildung 5-29.

Tabelle 5-11: Chemische Zusammensetzung der LSM-Al 7075, Glymo/LSM-Al 7075, LSM-N₂-Al 7075 und Glymo/LSM-N₂-Al 7075 Legierung gemessen via Quantifizierung aus dem XPS-Übersichtsspektrums

Element	LSM-Al 7075	Glymo/LSM-Al 7075	LSM-N ₂ -Al 7075	Glymo/LSM-N ₂ -Al 7075
	At-%	At-%	At-%	At-%
Al 2p	26.0	28.6	24.7	25.7
O 1s	50.3	40.3	43.5	38.5
C 1s	21.9	16.7	22.8	18.0
Si 2p	-	13.3	-	14.2
N 1s	-	-	5.7	2.3
F 1s	0.3	0.6	1.4	0.8
Mg 1s	0.9	0.1	1.2	0.1
Zn 2p 3/2	0.6	0.4	0.7	0.4

Der Darstellung folgend, findet eine Nitrierung der Oberfläche statt. Außerdem wird eine Oxidschichtverdickung, wie sie bei der Laserbehandlung unter atmosphärischen Bedingungen beobachtet wurde, verhindert. Nach Adsorption der Organosilane wurde der charakteristische Si 2p gemessen. Dies spricht für die erfolgreiche Adsorption des Organosilans.

In Abbildung 5-30 sind die XPS-Übersichtsspektren der Zustände LSM-N₂-Al 7075, Glymo/ LSM-N₂-Al 7075 und Glymo/ LSM-Al 7075 abgebildet. Auf eine zusätzliche Darstellung des XPS-Übersichtsspektrums des LSM-Al 7075 Zustandes wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Breitbandspektren zeigen die erwarteten Bestandteile, ergänzt durch die detektierten Silicium Peaks, welche die erfolgreiche Modifizierung mit dem adsorbierten Organosilan bestätigen. Aus den in Tabelle 5-11 gezeigten Elementanteilen wird anhand des O 1s Anteils ersichtlich, dass die Oxidschicht nicht verdickt ist und dass ein signifikanter Anteil an Stickstoff oberflächennah detektiert wurde. Die Ergebnisse unterstützen demnach die Ergebnisse der EDX-Untersuchung in Abbildung 5-29.

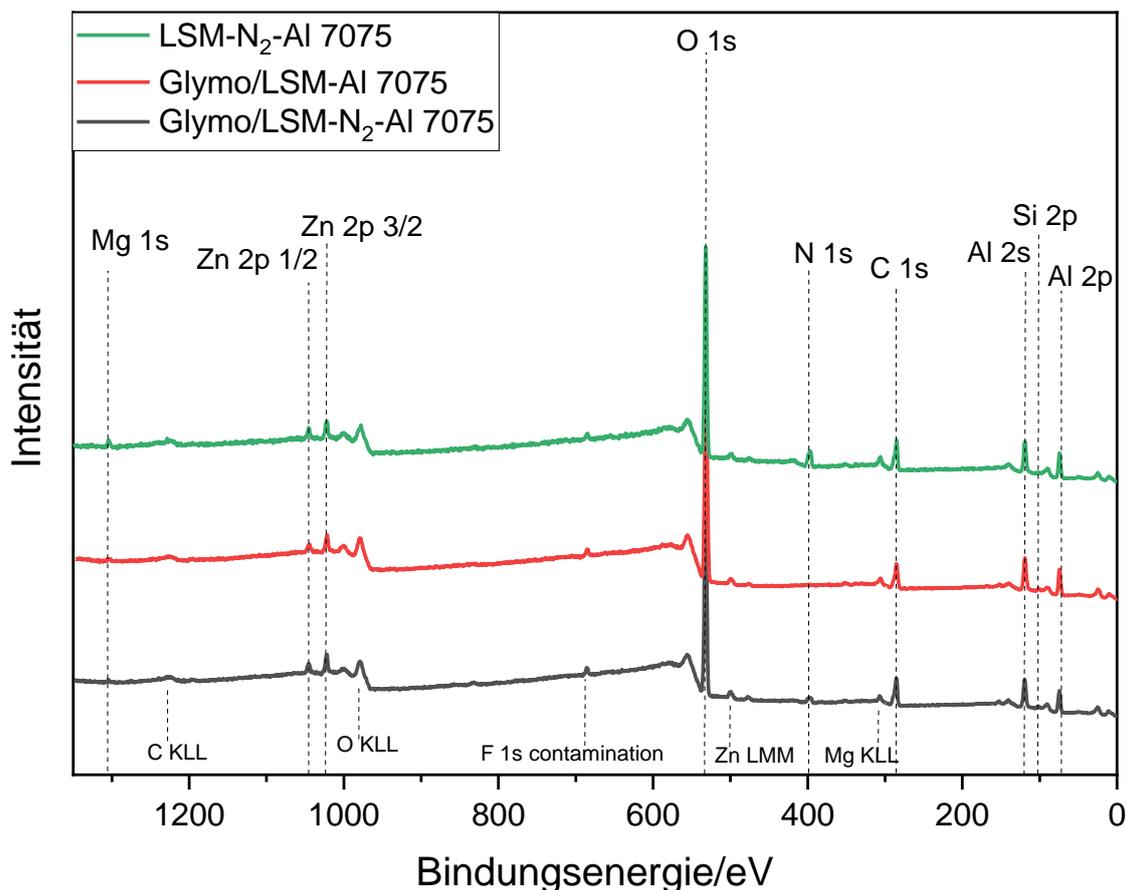


Abbildung 5-30: XPS-Übersichtsspektren der Zustände LSM-N₂-Al 7075, Glymo/LSM-Al 7075 und Glymo/LSM-N₂-Al 7075

In nachfolgender Tabelle 5-12 ist die stöchiometrische Zusammensetzung der untersuchten Zustände gezeigt. Für die unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzenen Zustände wurden jeweils die charakteristischen Nitrid- und Metallkomponenten des Al 2p Peaks zugeordnet. Den Ergebnissen zufolge wurden die Proben oberflächennah nitriert. Eine Verdickung der Oxidschicht wurde aufgrund

der Stickstoffspülung nicht beobachtet. Die Beobachtung wird durch die Anteile des O1s unterstützt. Der Oxidanteil wurde im Vergleich zum LSM-Al 7075 Zustand erheblich reduziert, der Anteil an Carboxylgruppen allerdings erhöht.

Tabelle 5-12: Stöchiometrie der untersuchten Zustände, quantifiziert aus den hochaufgelösten XPS-Oberflächenspektren

Element	Chemische Struktur	LSM-Al 7075		Glymo/LSM-Al 7075		LSM-N ₂ -Al 7075		Glymo/LSM-N ₂ -Al 7075	
		Bindungsenergie (eV)	At-%	Bindungsenergie (eV)	At-%	Bindungsenergie (eV)	At-%	Bindungsenergie (eV)	At-%
Al 2p	Metall	-	-	-	-	71.4	0.5	71.2	0.6
	Oxid	74.2	18.5	73.8	35.3	74.2	22.7	74.2	25.2
	Nitrid			-	-	73.9	4.4	74.0	6.6
O 1s	O ²⁻	530.4	17.5	529.8	8.6	530.6	5.9	530.5	7.2
	OH/CO	531.8	34.8	530.9	22.4	531.9	27.8	531.8	26.4
	R-CO ₂ ⁻	533.8	1.5	532.2	13.6	532.9	9.8	533.2	9.4
C 1s	C(C,H)	285	21.5	285	12.3	285	15.5	285	11.9
	R ₃ C-O	286.6	1.3	286.4	2.8	286.7	4.1	286.5	4.7
	R-CO ₂ ⁻	288.6	5	288.8	3.2	289.2	3.6	289.2	3.4
Si 2p	Si 2p 3/2 ⁻	-	-	100.8	1.2	-	-	101.1	1.2
	Si 2p 1/2	-	-	101.4	0.6	-	-	102.1	0.8
N 1s	Nitrid	-	-	-	-	396.5	3.8	396.0	1.5
	NH ₂	-	-	-	-	399.6	2.0	399.2	1.1

In den nachfolgenden Abbildungen sind für die jeweiligen Zustände die hochaufgelösten Elementspektren gezeigt. In Abbildung 5-31 sind die Peaks von C 1s (a), O 1s (b), Al 2p (c) und N 1s in (d) des LSM-N₂-AL 7075 Zustands dargestellt. Für den C 1s wurden drei Komponenten bestehend aus aliphatisch, Carbonyl- als auch Carboxylbestandteile detektiert. Im Vergleich zur Behandlung unter atmosphärischen Bedingungen fällt die Abnahme der aliphatischen Bestandteile auf, wobei der allgemeine Kohlenstoffanteil im Vergleich der beiden Zustände nahezu unverändert bleibt.

Für den O 1s Peak wurden drei Komponenten, bestehend aus O²⁻, OH/CO und Carboxylbestandteile gemessen. Die Komponenten sind in Übereinstimmung mit den Komponenten des C 1s. Besonders auffällig ist die Abnahme des O²⁻ Anteils im Vergleich der Laserbehandlung unter atmosphärischen Bedingungen mit dem unter Stickstoffspülung aufgeschmolzenen Zustands. Es wurde eine Abnahme von 17.5 At-% zu 5.9 At-% beobachtet. Diese auffällige Abnahme entspricht dennoch den Erwartungen einer nicht verdickten Oxidschicht bei der Laserbehandlung unter Stickstoffspülung. Die erfolgreiche Adsorption des Organosilans (Glymo) auf den beiden aufgeschmolzenen Zuständen kann anhand des

Si 2p Peaks bestätigt werden, wobei die geringen Anteile mit 1.8 At-% (Glymo/LSM-Al 7075) und 2.0 At-% (Glymo/LSM-N₂-Al 7075) auffallen.

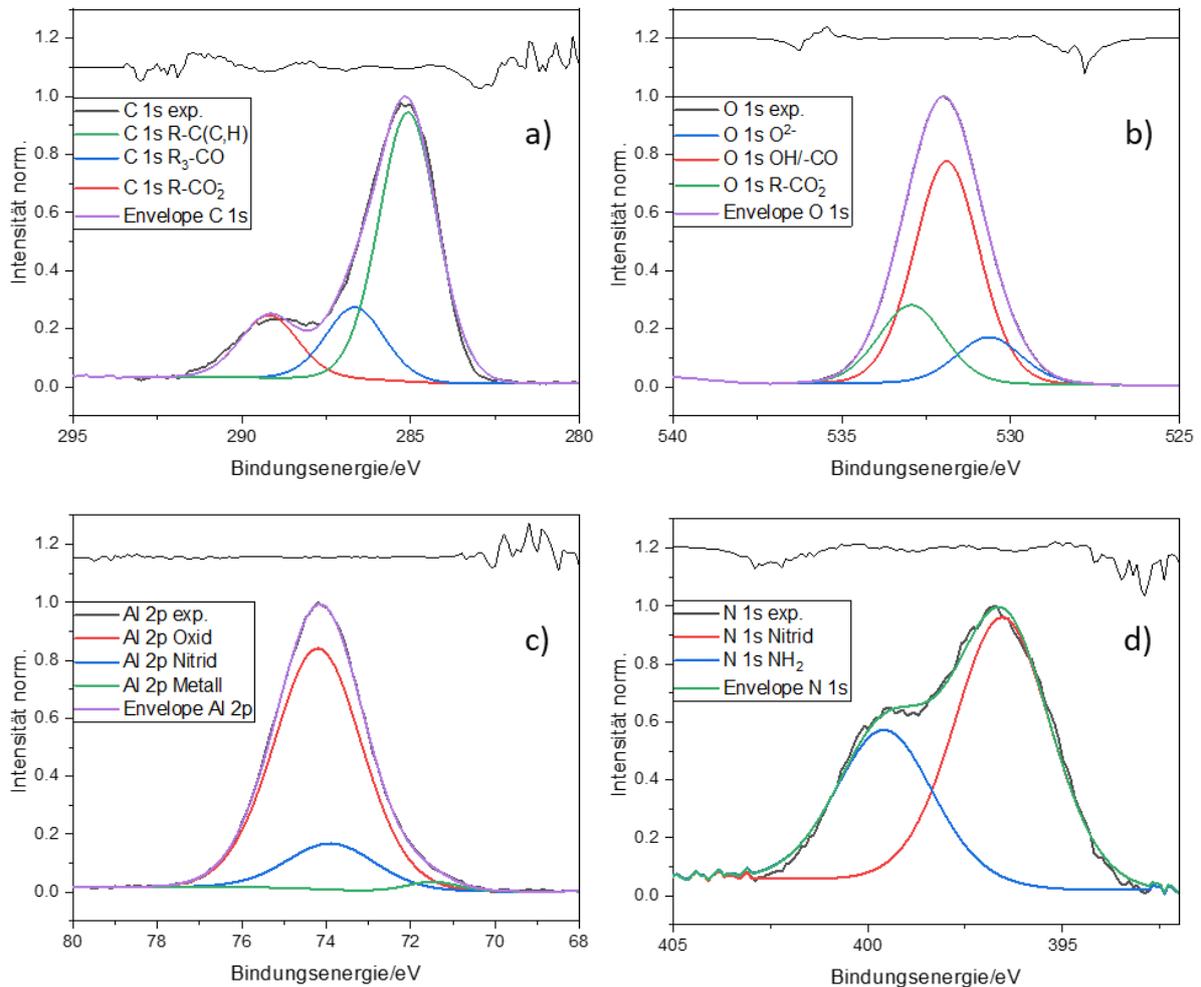


Abbildung 5-31: Hochaufgelöste XPS-Oberflächenspektren des LSM-N₂-Al 7075 Zustands.

Nach Analyse des Al 2p Peaks der LSM-Al 7075 wurde nur eine oxidische Komponente detektiert. Dies entspricht den Ergebnissen der Analyse in Tabelle 5-5. Nach der Laserbehandlung unter Stickstoffspülung wurden allerdings 3 Komponenten bestehend aus Metall, Nitrid und Oxid detektiert. Die metallische Komponente Al⁰ wurde bei 71.4 eV mit 0.5 At-%, die nitridische Komponente bei 73.9 eV mit 4.4 At-% und die oxidische Komponente bei 74.2 eV mit 22.7 At-% gemessen. Außerdem wird der Anteil an O1s nach der Laserbehandlung unter Stickstoffspülung um 10 % reduziert. Diese Analyse unterstützt die Annahme einer nicht verdickten, unporösen Oxidschicht nach der Laserbehandlung unter Stickstoffspülung.

Bei Aufnahme des Oberflächenspektrums des N 1s Peaks Abbildung 5-31 wurden zwei Komponenten detektiert, bestehend aus dem nitridischen Anteil bei 396.5 eV mit 3.8 At-% und der NH₂ Komponente bei 399.6 eV mit einem Anteil von 2.0 At-%. Die XPS Analyse bestätigt demnach eine oberflächennahe Nitrierung der Aluminiumoberfläche.

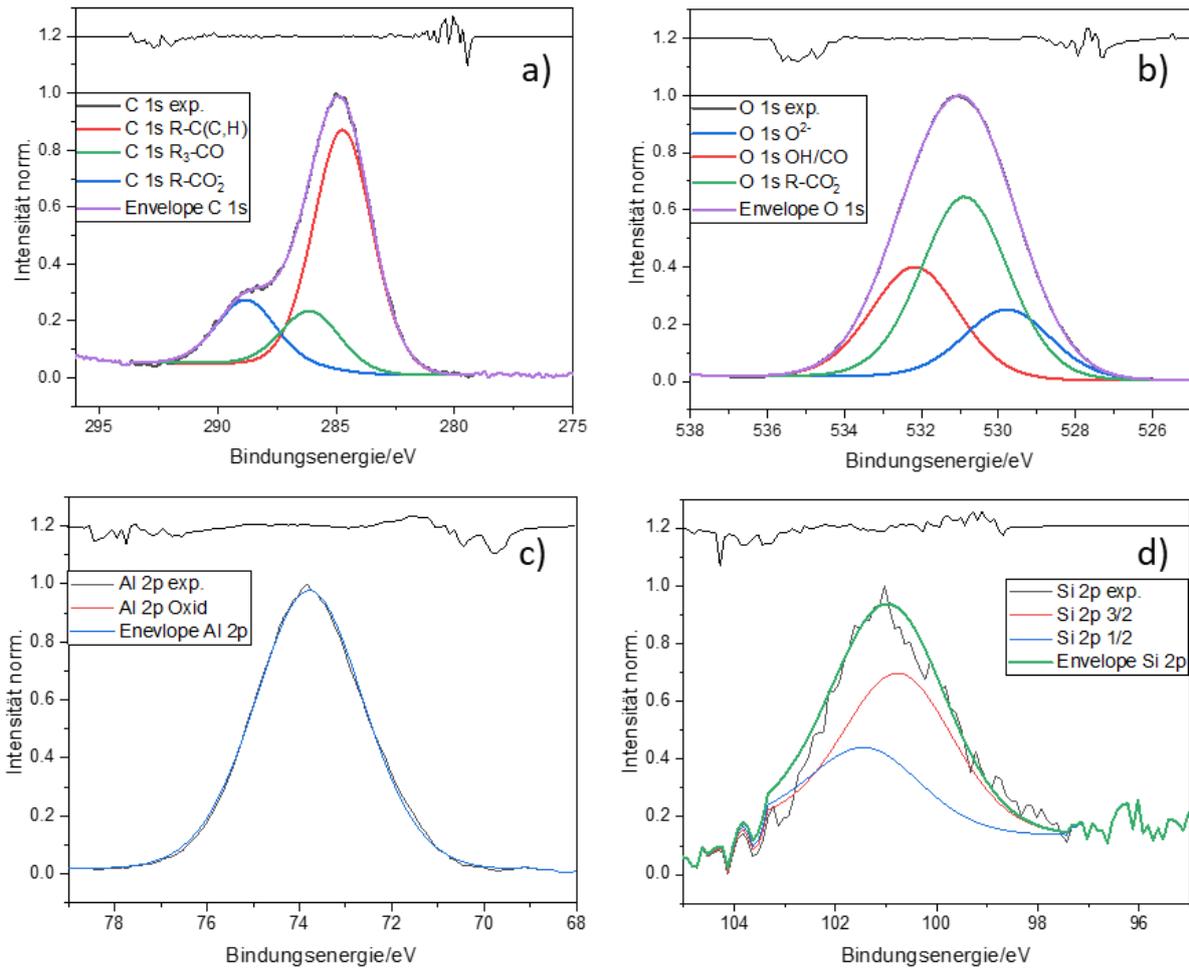


Abbildung 5-32: Hochaufgelöste XPS Oberflächenspektren des Glymo/LSM-Al 7075 Zustands

In Abbildung 5-32 sind die hochaufgelösten XPS Oberflächenspektren des Glymo/LSM-Al 7075 Zustands mit C 1s (a), O 1s (b), Al 2p (c) und Si 2p (d) dargestellt. Die Spektren zeigten die für den LSM Zustand bekannten Komponenten für C 1s, O 1s als auch Al 2p. Die detektierte Si 2p Komponente unterstützt die Annahme der erfolgreichen Adsorption des Organosilans. In d) wurde das spin-orbit peak splitting mit einem Abstand von 0.63 eV entsprechend der Literatur durchgeführt. Diese überlappen allerdings und resultieren in einer asymmetrischen Peak Form.

In nachfolgender Abbildung 5-33 sind die XPS Oberflächenspektren des Glymo/LSM-N₂-Al 7075 Zustands mit C 1s (a), O 1s (b), Al 2p (c), N 1s (d) und Si 2p (e) dargestellt. Die detektierten Komponenten entsprechen den Komponenten des LSM-N₂-Al 7075 Zustand. Zusätzlich wurde nach Adsorption des Organosilans der Si 2p Peak analysiert. Dieser bestätigt die erfolgreiche Adsorption des Organosilans. Nach Immersion der Proben wurde eine leichte Abnahme der Carboxylkomponente im C 1s beobachtet, was einer teilweisen Entfernung der Carboxylgruppen durch die Immersion entspricht.

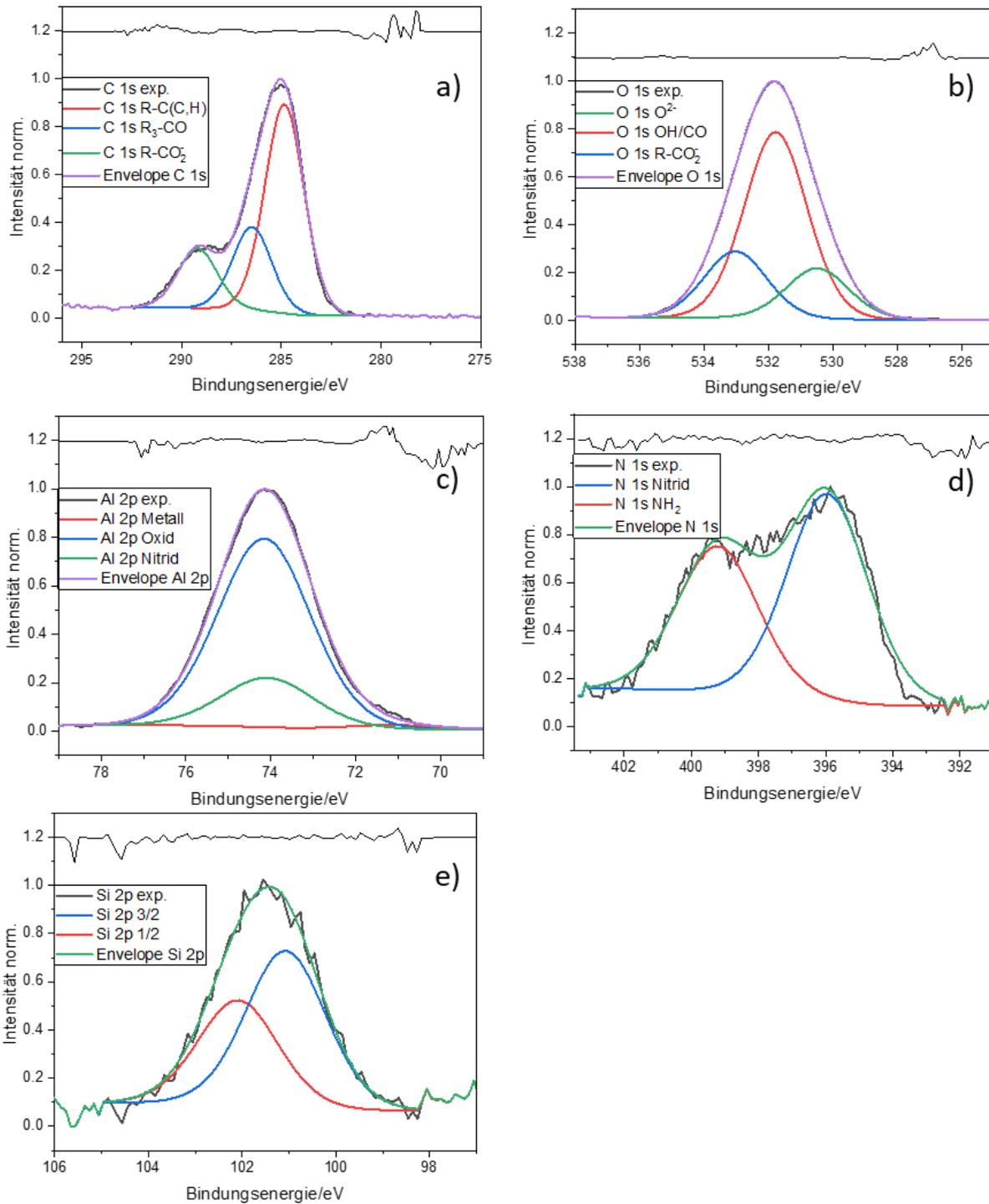


Abbildung 5-33: Hochaufgelöste XPS-Oberflächenspektren des Glymo/LSM-N₂-Al 7075 Zustands

Um die Einflüsse der Laserstrukturierung unter Stickstoffspülung zu untersuchen, wurden die Zustände LSM-Al 7075 und LSM-N₂-Al 7075 mittels IR-Spektroskopie (DRIFTS) analysiert. Als Referenzzustand diente die p-Al 7075. Auffällig ist der breite Peak der LSM-Al 7075 im Bereich von 500 cm⁻¹ bis 1000 cm⁻¹. Für den LSM-N₂-Al 7075 Zustand konnte dieser Peak nicht detektiert werden. Dieses Ergebnis unterstützt die vorhergehenden XPS-Analysen, welche eine nicht verdickte Oxidschicht aufgrund der Stickstoffspülung zeigen. Außerdem fallen die negativen Banden im Bereich von 2800-

3000 cm^{-1} auf, welche Alkylgruppen zuzuordnen sind. Demnach können als Resultat des Laserprozesses Kontaminationen entfernt werden, und ein Reinigungseffekt des Lasers beobachtet werden.

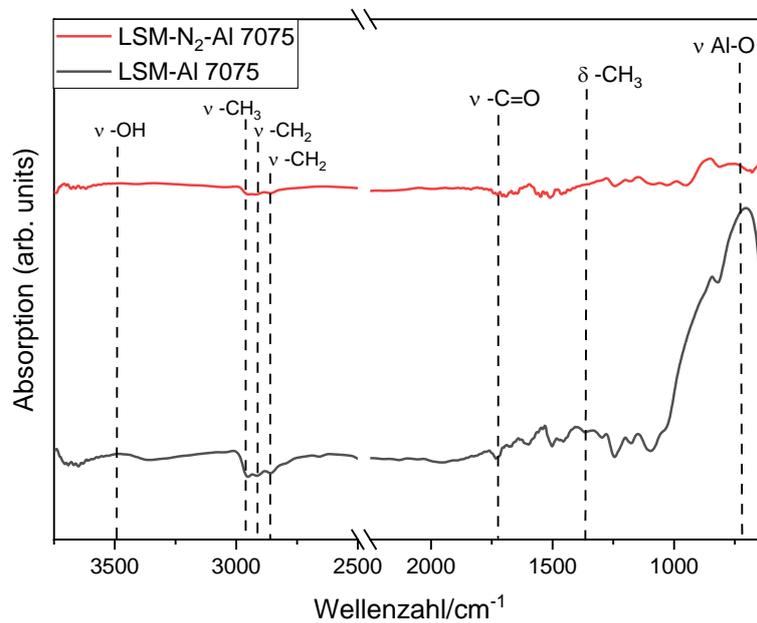


Abbildung 5-34: DRIFTS Spektren der LSM-Al 7075 sowie der LSM-N₂-Al 7075, als Referenz wurde eine polierte Al 7075 Probe verwendet.

Die Oberfläche der Aluminiumlegierung nach der Adsorption des Organosilans wurde ebenfalls mit dem Verfahren der IR-Spektroskopie (DRIFTS) untersucht. Die Spektren in Abbildung 5-35 bestätigen die Adsorption des Organosilans und sind demnach in Einklang mit den Ergebnissen der XPS Untersuchung.

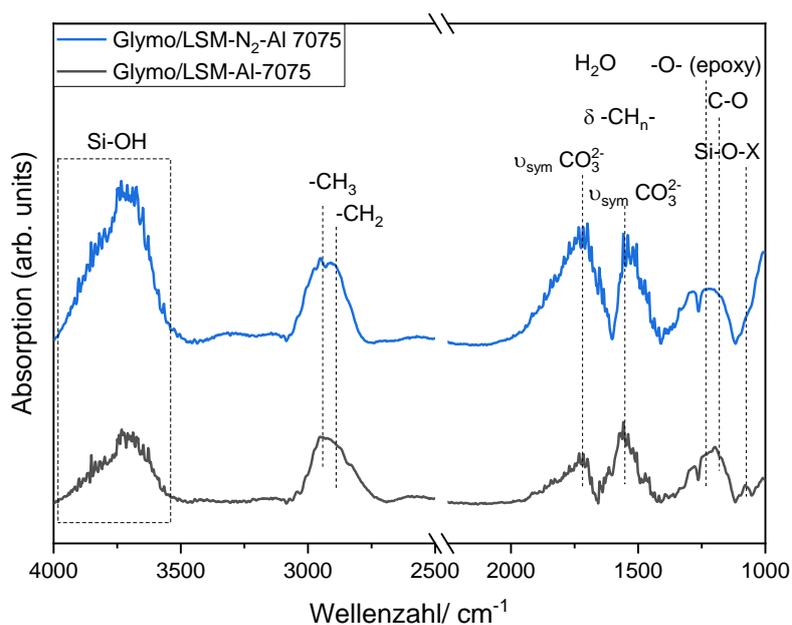


Abbildung 5-35: DRIFTS Spektren der LSM-Al 7075 und der LSM-N₂-Al 7075 nach Adsorption von Glymo, als Referenz wurde eine LSM Al 7075 Probe verwendet.

Beide Spektren zeigen breite Peaks von 3600 bis 4000 cm^{-1} , welche der Si-OH Funktionalität zuzuordnen sind. Positive Banden im Bereich von 2600 bis 3000 cm^{-1} sind Alkylgruppen der adsorbierten Glymomoleküle zuzuordnen. Außerdem wurde ein Peak bei 1060 cm^{-1} detektiert. Dieser ist der Strecksschwingung der Si-O-X Funktionalität zuzuordnen und bestätigt die erfolgreiche Adsorption des Organosilans. ^{[159][157,160–162]}

Tabelle 5-13: Referenzierte Zuordnung der Peakpositionen in den Abbildung 5-34/Abbildung 5-35 mit den jeweiligen Schwingungen in den DRIFT Spektren^{[162][159][160][161][163][164][165][153]}

Peak [cm^{-1}]	Schwingung	Referenz
Abbildung 5-34		
730	Al-O	[144,152]
1360	CH ₃ symmetrische Deformationsschwingung	[153]
1730	R ₂ -C=O	[144]
2845	CH ₃ symmetrische Strecksschwingung	[153]
2880	CH ₃ symmetrische Strecksschwingung	[153]
2960	CH ₃ asymmetrische Strecksschwingung	[153]
3480	-OH	[148]
Abbildung 5-35		
1080	ν_{as} Si-O-X	[148,149,154]
1200	CH ₂ Schaukelschwingung	[152]
1250	-O- (epoxy)	[155]
1522	ν_{as} CO ₃ ²⁻ , δ -CH _n	[150]
1710	ν_{as} CO ₃ ²⁻ , δ H ₂ O	[150]
2845	CH ₃ symmetrische Strecksschwingung	[153]
2880	CH ₃ symmetrische Strecksschwingung	[153]
2960	CH ₃ asymmetrische Strecksschwingung	[153]
3480	$\nu_{\text{as,s}}$ Si-OH	[148]

In Tabelle 5-13 sind Referenzen zur Bestimmung der einzelnen Peaks tabellarisch dargestellt.

5.2.2.2 Strukturaufklärung und Charakterisierung der Mikrostruktur

Die veränderte Mikrostruktur ist bereits in Abbildung 5-28 sowie nachfolgend in Abbildung 5-36 dargestellt. Wie bei der Laserstrukturierung unter atmosphärischen Bedingungen wurde ausschließlich im oberflächennahen Bereich modifiziert. Aus diesem Prozess resultiert die charakteristische Mikrostruktur. Die aufgeraute Oberfläche wie auch der radiale Materialfluss, welcher aufgrund der hohen Temperaturgradienten erstarrt, sind nachfolgender Abbildung 5-36 a) zu entnehmen.

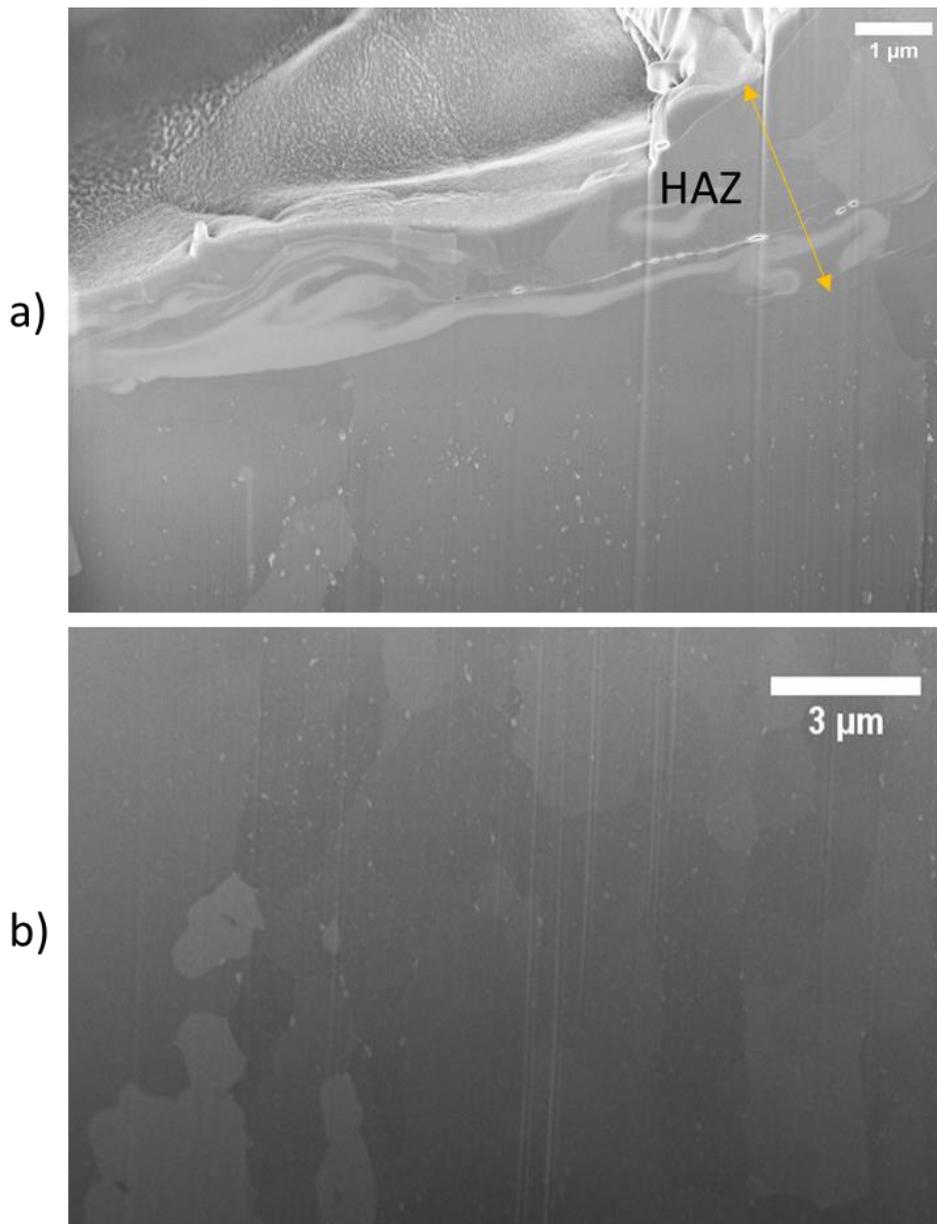


Abbildung 5-36: FE-REM Aufnahme der veränderten oberflächennahen Mikrostruktur nach der Laserbehandlung unter Stickstoffspülung (a) und unveränderte Kornstruktur (b)

Die „Heat-affected zone“ wurde mit Hilfe eines FIB-Cuts mit 3 µm bestimmt. Die darunterliegende Kornstruktur bleibt unverändert und ist in (b) zu erkennen.

5.2.2.3 Organosilane als Haftvermittler

Die aus wässriger Lösung adsorbierten Organosilane wurden auf ihre haftvermittelnden Eigenschaften zwischen der gelaserten Aluminiumoberfläche und dem aufgetragenen Polymer untersucht. Dafür wurden analog zu den adsorbierten Organophosphonsäuren Messungen der Schälkraft anhand eines 90° Peel-Test durchgeführt. Die Ergebnisse der Analysen sind in nachfolgender Abbildung 5-37 als Balkendiagramm dargestellt. Die LSM-N₂-Al 7075 Oberfläche lieferte im Peel-Test mit 1.6 N/mm etwas schwächere Schälkräfte als die LSM-Al 7075 Oberfläche in Abbildung 5-20. Nach Adsorption des Organosilans wurden Schälkräfte von 4.3 N/mm gemessen.

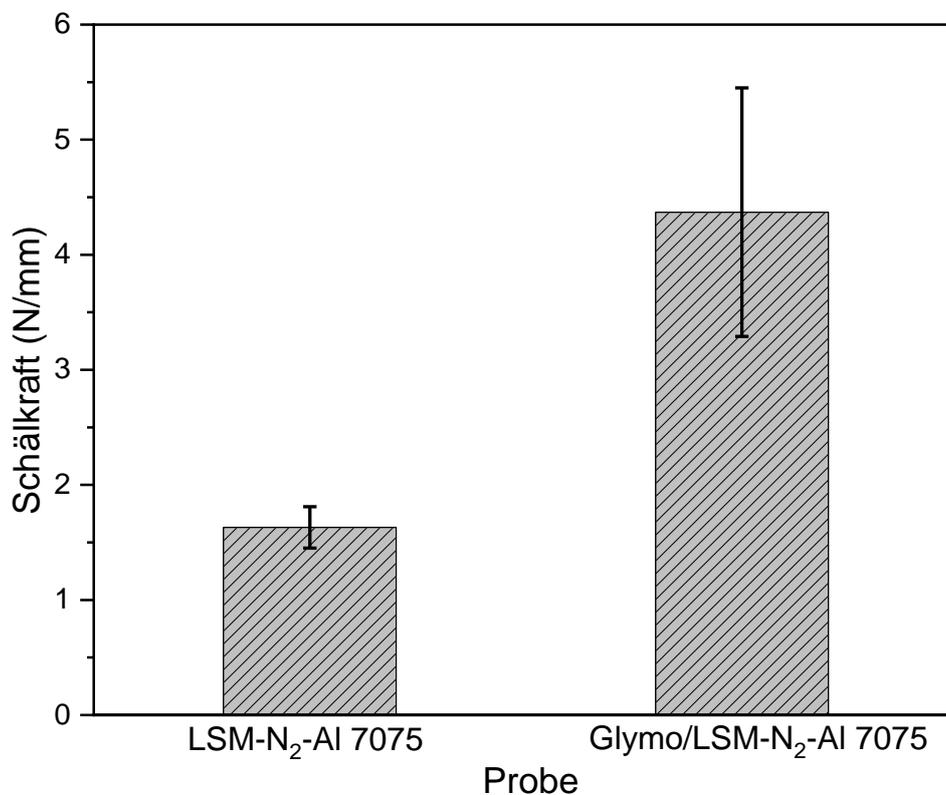


Abbildung 5-37: Peel-force der LSM-N₂-Al 7075 sowie nach Adsorption des Organosilans

Allerdings wurde eine deutliche Standardabweichung der verschiedenen Werte beobachtet. Erheblich gesteigerte Schälkräfte der laserstrukturierten Oberflächen resultieren aus der veränderten Oberflächenmorphologie aufgrund mechanischen Verzahnens des Polymers mit der strukturierten Aluminiumoberfläche. Die im Vergleich zur LSM-Al 7075 etwas geringeren Schälkräfte des LSM-N₂-Al 7075 Zustands sind vermutlich auf die homogenere Oberflächenmorphologie zurückzuführen. Organosilane sind für ihre schnelle Adsorption auf Aluminiumoberflächen unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bekannt. Unter Ausbildung von kovalenten Metall-Siloxan Bindungen (-Si-O-Al) werden erhebliche Steigerungen der Schälkräfte erreicht.^[166]

5.2.2.4 Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion

Die nach dem Laserprozess unter Stickstoffspülung modifizierte Mikrostruktur wurde auf ihr Korrosionsverhalten hin untersucht. Es wurden verschiedene Polarisationsexperimente (LSV) für die verschiedenen Zustände und zusätzlich nach Adsorption des Organosilans durchgeführt. Die für die verschiedenen Zustände aufgenommenen Kurven sind in nachfolgender Abbildung 5-38 dargestellt. Das freie Korrosionspotential (OCP) des LSM-N₂ Al 7075 Zustands ist im Vergleich mit dem LSM-Al 7075 um 0.1 V anodisch verschoben, die Korrosionsstromdichte bleibt aber unverändert. Anders als für den LSM-Al 7075 Zustand wurde aber keine verdickte, defektreiche Oxidschicht gefunden. Der anodische Ast der Kurve zeigt aber auch keinen passiven Bereich. Es folgt eine direkte Auflösung der Legierung. Daraus folgt für den LSM-N₂ Al 7075 Zustand eine defektfreie, homogene Oxidschicht. Diese schützt die darunterliegende Legierung. Daraus folgt für den Sobald durch aggressive Ionen zur Grenzfläche gelangt sind, folgt aber die direkte Auflösung der Aluminiumlegierung. Für den Zustand nach Adsorption des Organosilans wurden vergleichbare Eigenschaften gefunden. Das OCP wurde für den Zustand nach Adsorption des Organosilans um 20 mV kathodisch verschoben gemessen. Außerdem sind die beiden Kurven fast deckungsgleich. Diese Erkenntnis spricht für eine äußerst homogene Oxidschicht, welche aufgrund der Stickstoffspülung erreicht wurde. Der Glymo/LSM-Al 7075 Zustand wurde ein OCP von -0.28 V vs. V_{SHE} attestiert. Für die Korrosionsstromdichte wurde keine nennenswerte Veränderung der Messwerte gefunden. Auch diese Kurve zeigt keinen Passivitätsbereich des anodischen Astes, sondern zeigt eine direkte Auflösung der Legierung. Um die modifizierte Mikrostruktur mit dem Korrosionsverhalten der gelaserten Zustände zu korrelieren, wurden potentiodynamische Polarisationsexperimente durchgeführt, welche in

Abbildung 5-38 dargestellt sind. Diese Messungen wurden für den polierten als auch den LSM Zustand sowie jeweils nach Adsorption der Organosilane aufgenommen. Bei Vergleich des LSM-Al 7075 Zustandes mit dem LSM-N₂ Zustandes, dass das freie Korrosionspotential (OCP) des LSM-Al 7075 Zustandes kathodisch verschoben ist und die Korrosionsstromdichte für den LSM-N₂ Zustand mit $1.3 \cdot 10^{-5}$ mA/cm² niedriger ist. Es wird deutlich, dass die Sauerstoffreduktion aufgrund des verdickten Oxids im LSM-Al 7075 Zustand stark gehemmt wird. Nach Adsorption des Organosilans wird nur für den LSM-Al 7075 Zustand eine signifikante Verschiebung des Korrosionspotentials von -0.51 V auf -0.39 V beobachtet, wobei die Korrosionsstromdichten allerdings auf $3.2 \cdot 10^{-3}$ mA/cm² erhöht wurde.

Die Glymo Moleküle bilden eine zusätzliche Barriere aus und verhindern dadurch hauptsächlich die anodische Auflösung. Die Pittingpotentiale unterstützen die bisher gezeigten Ergebnisse. So verschiebt sich das Pittingpotential der Legierung nach der Laserbehandlung auf -0.35 V. Dies ist mit der nanoporösen Oxidschicht zu erklären, welche während der Laserbehandlung entsteht.

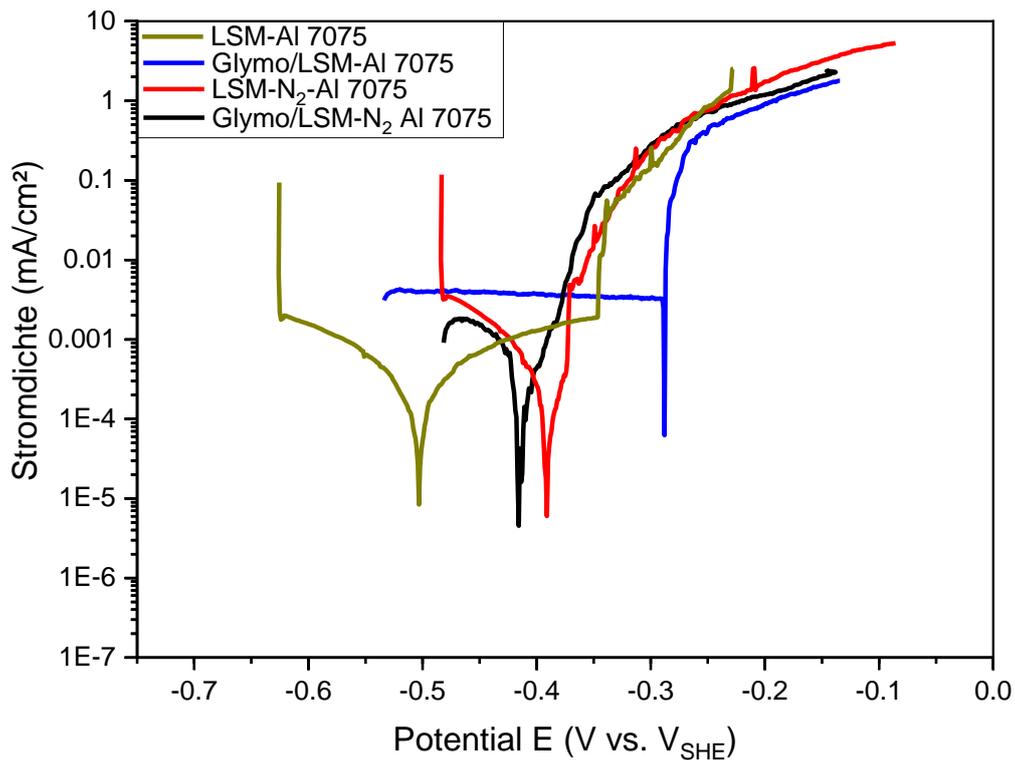


Abbildung 5-38: Stromdichtepotentialkurven der LSM-Al 7075 und LSM-N₂-Al 7075 sowie jeweils nach Adsorption des Organosilans

Nach Adsorption des Organosilans konnte kein Pittingpotential beobachtet werden, da die aufgenommene Kurve eine direkte anodische Auflösung zeigt. Für die aufgenommenen Kurven der LSM-N₂-Al 7075 und Glymo/LSM-N₂-Al 7075 wurden auch keine Pittingpotentiale festgestellt. Tabelle 5-14 zeigt die ermittelten Werte für das Korrosionspotential und die Korrosionsstromdichten ausgehend von den Potentiodynamischen Polarisationsmessungen.

Tabelle 5-14: Darstellung der freien Korrosionspotentiale und der Korrosionsstromdichten aus den Potentiodynamischen Polarisationsmessungen für die Zustände LSM-Al 7075, Glymo/LSM-Al 7075, LSM-N₂-Al 7075 und Glymo/LSM-N₂-Al 7075

Zustand	E_{corr} (V vs. V_{SHE})	i_{corr} (mA/cm ²)
LSM-Al 7075	-0.51	$5.8 \cdot 10^{-5}$
Glymo/LSM-Al 7075	-0.28	$3.2 \cdot 10^{-3}$
LSM-N ₂ -Al 7075	-0.39	$1.3 \cdot 10^{-5}$
Glymo/LSM-N ₂ -Al 7075	-0.41	$2.3 \cdot 10^{-4}$

Wie bereits in Kapitel 5.2.1.4 wurden die verschiedenen Zustände mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Im Sinne der Vergleichbarkeit wurde der LSM-Al 7075 Zustand als Referenzzustand verwendet und nochmals gezeigt.

Das für die Annäherung der erhaltenen Daten verwendeten Ersatzschaltbild entspricht dem in Abbildung 5-22 gezeigten und simuliert die Impedanz einer oxidischen Aluminiumlegierungsfläche.^[158]

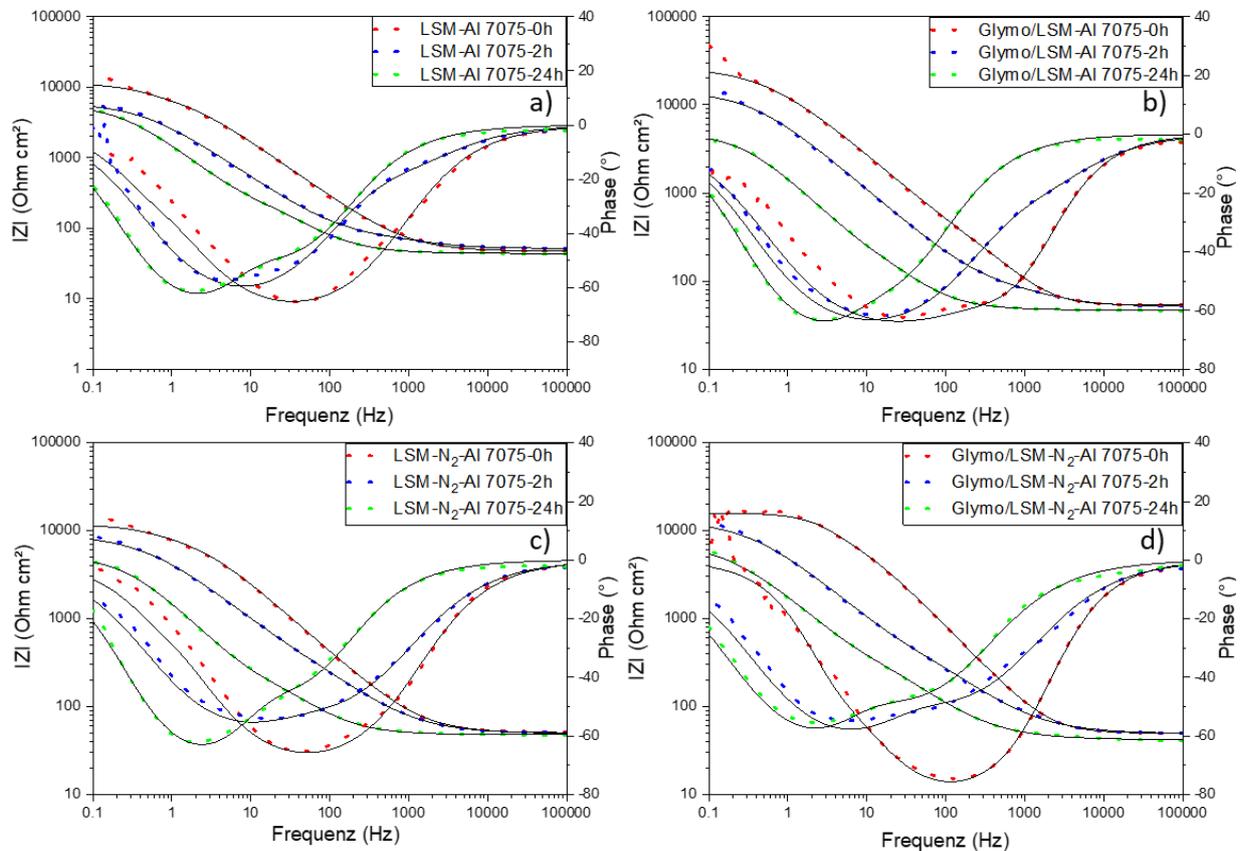


Abbildung 5-39: Bode Plots für die 4 Zustände LSM-Al 7075 (a) und Glymo/LSM Al 7075 (b), LSM-N₂-Al 7075 (c) und Glymo/LSM-N₂-Al 7075 jeweils für 0 h, 2 h sowie 24 h. Der Verlauf der Daten wurde mit einem Ersatzschaltbild angenähert.

Abbildung 5-39 zeigt die Impedanzdaten der vier untersuchten Zustände als Bode Auftragung. Im Initialzustand zeigt der LSM-N₂-Zustand (c) im Vergleich zur LSM Oberfläche (a) ein vergleichbares Verhalten bzgl. der Widerstände im Initialzustand. Mit zunehmender Immersionszeit nimmt für beide Zustände die Impedanz ab. Durch die aufgrund der Stickstoffspülung homogenere Oxidschicht, kann die Impedanz für den LSM-N₂ Zustand trotz der unverdickten Oxidschicht ebenso lange aufrechterhalten werden. Demnach kann der Elektrolyt bei Immersion des LSM-Al 7075 Zustands durch die Poren bis zur Grenzfläche vordringen. Die verdickte Oxidschicht bildet dann eine Barrierschicht, welche die darunterliegende Aluminiumlegierung schützt.

Der LSM-N₂-Zustand bietet aufgrund der homogeneren Oxidschicht weniger Möglichkeiten für den Elektrolyten, bis zur Grenzfläche zu gelangen. Diese Erkenntnisse werden durch die Impedanzdaten nach Adsorption der Organosilane unterstützt. Für den LSM-Al 7075 Zustand mit einer nanoporösen Oxidschicht wurden erhöhte Impedanzwerte gemessen. Die Defekte der Oxidschicht können durch Adsorption des Organosilans geschlossen werden. Die Impedanzwerte verringern sich entsprechend mit steigender Immersionszeit. Für den LSM-N₂ Zustand wurden vergleichbare Impedanzen nach Adsorption des Organosilans gemessen. Auffällig ist allerdings, dass über die gesamte Immersionszeit nur ein geringer Abfall der Werte beobachtet wurde. Dies ist ein weiteres Indiz für eine homogene Oxidschicht wobei die adsorbierten Moleküle eine Barrierefunktion ausüben und die Impedanz erhöhen. Die Stickstoffspülung während des Laserprozesses verhindert demnach die Ausbildung einer defektreichen Oxidschicht und sichert die Korrosionsstabilität der Aluminiumlegierung, welche durch Adsorption der Organosilane erhöht werden kann. Es wurde durch die Stickstoffspülung als auch durch die Adsorption von Glymo eine Reduktion der Korrosionsgeschwindigkeiten erreicht. Die Parameter des Ersatzschaltbildes zur Annäherung der erhaltenen Impedanzdaten sind nachfolgend in Tabelle 5-15 dargestellt.

Tabelle 5-15: Parameter des Ersatzschaltbildes zur Annäherung der Impedanzkurven für die Zustände LSM-Al 7075, Glymo/LSM-Al 7075, LSM-N₂-Al 7075 und Glymo/LSM-N₂-Al 7075.

Zustand	Zeit [h]	R _{elec} [kOhm cm ²]	R _{po} [kOhm cm ²]	CPE _{po} (S cm ² s ⁿ)	n	R _b [kOhm cm ²]	CPE _b (S cm ² s ⁿ)	n
LSM-Al 7075	0	0.047	9.3	7.7 10 ⁻⁷	0.81	2.1	5.4 10 ⁻⁶	1
	2	0.051	0.05	9.8 10 ⁻⁶	0.8	5.9	1.9 10 ⁻⁶	0.77
	24	0.043	0.57	3.8 10 ⁻⁶	0.81	5.1	1.6 10 ⁻⁶	0.96
Glymo/LSM-Al 7075	0	0.055	4.8	1 10 ⁻⁷	0.96	3.8	5.9 10 ⁻⁸	1
	2	0.051	0.076	6.0 10 ⁻⁷	0.79	14.4	7.7 10 ⁻⁷	0.77
	24	0.047	0.7	4.2 10 ⁻⁷	0.84	3.8	1.2 10 ⁻⁶	0.96
LSM-N ₂ -Al 7075	0	0.05	10.0	4.9 10 ⁻⁷	0.81	1.7	5.6 10 ⁻⁶	1
	2	0.049	1.2	1.4 10 ⁻⁶	0.74	7.8	5.5 10 ⁻⁷	0.76
	24	0.048	0.4	3.4 10 ⁻⁶	0.95	4.7	1.7 10 ⁻⁶	0.82
Glymo/LSM-N ₂ -Al 7075	0	0.049	10.4	1.2 10 ⁻⁷	0.93	5.5	2.4 10 ⁻⁷	1
	2	0.049	1.1	1.3 10 ⁻⁶	0.73	12.1	4.1 10 ⁻⁷	0.85
	24	0.042	0.9	3.7 10 ⁻⁶	0.74	6.4	1.3 10 ⁻⁶	0.92

In nachfolgender Abbildung 5-40 ist der radiale Delaminationsprozess als Funktion der Zeit für die vier untersuchten Zustände (LSM-AI 7075, Glymo/LSM-AI 7075, LSM-N₂-AI 7075 & Glymo/LSM-N₂-AI 7075) dargestellt. Diese wurden wie in Kapitel 4.3.10 beschrieben, präpariert und ausgelagert. Zur besseren Vergleichbarkeit ist der LSM-AI 7075 Zustand erneut untersucht worden. Die beiden Zustände LSM-AI 7075 & LSM-N₂-AI 7075 zeigen mit Werten von 2.6 mm und 2.5 mm vergleichbare Werte.

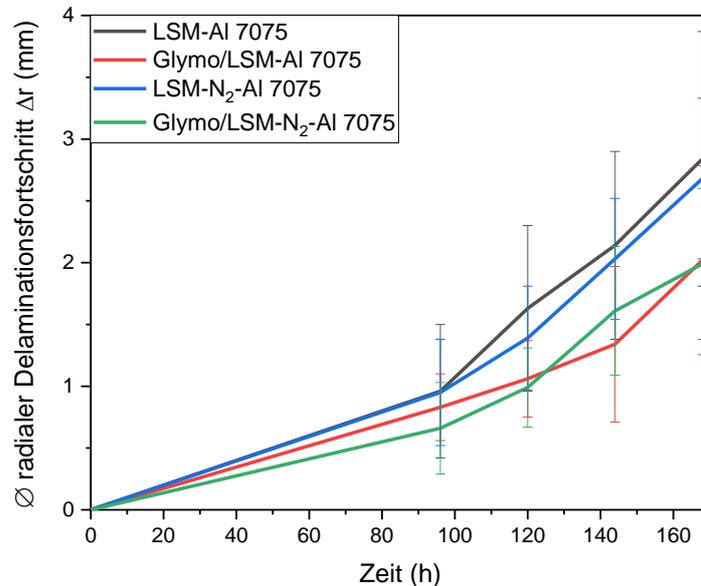


Abbildung 5-40: Auftragung der radialen Korrosion als Funktion der Zeit für die Zustände LSM-AI 7075, Glymo/LSM-AI 7075, LSM-N₂-AI 7075 sowie Glymo/LSM-N₂-AI 7075

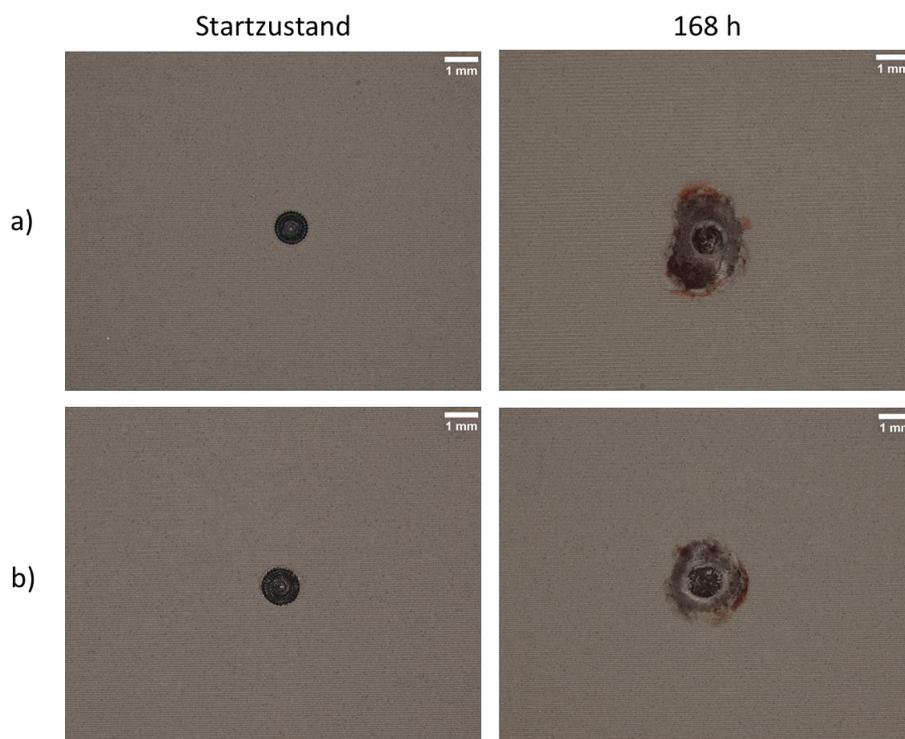


Abbildung 5-41: Photographien der Ergebnisse des radialen Korrosionstest für a) LSM-AI 7075 und b) LSM-AI 7075 + Glymo, Aufnahmen wurden im Initialzustand sowie nach 168 h aufgenommen, Maßstabsbalken 1mm.

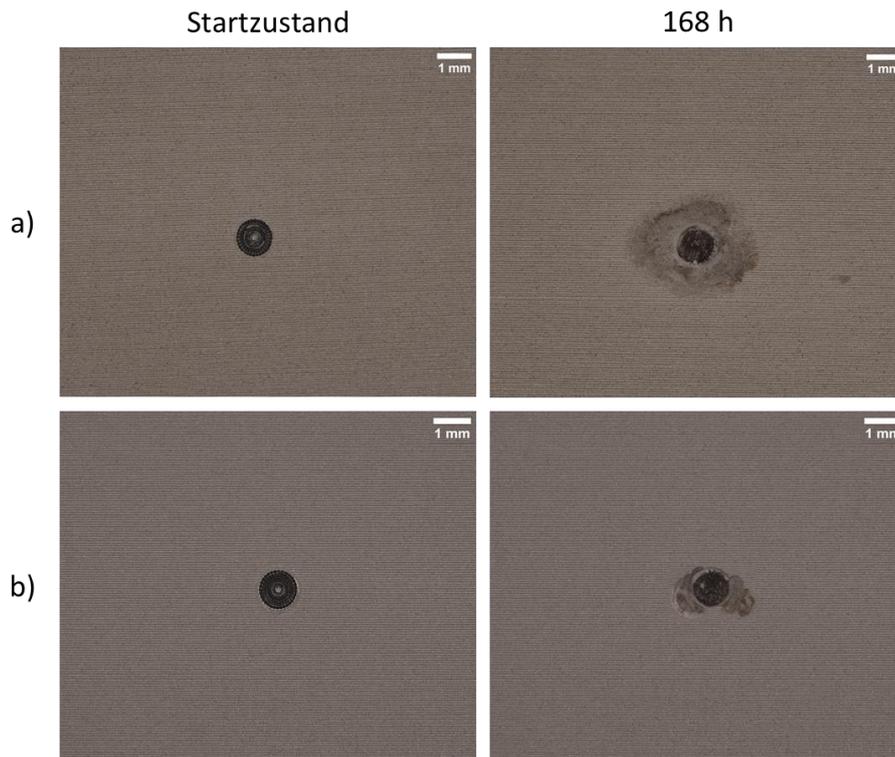


Abbildung 5-42: Photographien der Ergebnisse des radialen Korrosionstest für a) LSM-N₂-Al 7075 und b) LSM-N₂-Al 7075 + Glymo, Aufnahmen wurden im Initialzustand sowie nach 168 h aufgenommen, Maßstabsbalken 1 mm.

Eine weitere Interpretation und Einordnung ist aufgrund der sich überlappenden Fehlerbalken nicht möglich. Nach Adsorption der Organosilane konnte für beide Zustände eine signifikante Verlangsamung des radialen Korrosionsprozesses erreicht werden. Diese Zustände wurden mit 1.9 mm nach einer Auslagerungszeit von 168 h vermessen.

Auffällig ist jedoch, dass nach Adsorption der Organosilane (Glymo) für den LSM-Al 7075 Zustand mit 1.0 mm eine signifikantere Verlangsamung der radialen Delamination der untersuchten Proben festgestellt wurde. Diese Erkenntnis liefert einen Hinweis auf die Effektivität der eingesetzten Haftvermittler. Die Stabilität der Grenzfläche hinsichtlich Delaminationsprozessen kann durch die Adsorption der Organosilane verbessert werden. Aufgrund der festgestellten geringen Anteile des Organosilans ist die Inhibierung des Delaminationsprozesses allerdings limitiert und reicht nicht an das gezeigte Potential zur Verbesserung der Grenzflächenstabilität der Organophosphonsäuren (APPA) heran.

In den gezeigten Abbildungen Abbildung 5-41 & Abbildung 5-42 sind die charakteristischen Aufnahmen der Zustände, jeweils im Initialzustand und nach einer Immersionszeit von sieben Tagen gezeigt. Diese unterstützen die dargestellten Werte der durchschnittlichen radialen Delamination.

5.2.2.5 *Schlussfolgerungen*

Die vorangegangenen Untersuchungen des LSM Verfahrens unter Stickstoffspülung haben qualitative als auch quantitative Informationen bezüglich der Oberflächeneigenschaften hinsichtlich Korrosion als auch Adhäsion geliefert. Die charakteristische Zusammensetzung der Oberfläche des LSM-N₂ Zustands wurde mittels XPS, DRIFTS und FE-REM mit anschließender EDX bestimmt. Dabei konnte die charakteristische Mikrostruktur nach der Laserbehandlung gezeigt werden.

Mithilfe der genannten Analysemethoden konnte eine oberflächennahe Nitrierung der Aluminiumlegierung nachgewiesen werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass aufgrund der Stickstoffspülung und der verwendeten Zelle eine Hochtemperaturoxidation der Oxyhydroxidschicht der Legierung verhindert wird. Weiterhin wurde eine Adsorption von Organosilanen mit den genannten Methoden bestätigt, wobei nur geringe Anteile am Organosilan festgestellt wurden.

Die adsorbierten Organosilane wurden anschließend auf ihre haftvermittelnden Eigenschaften untersucht. Dabei konnte eine signifikante Steigerung der Schälkräfte auf bis zu 4.3 N/mm festgestellt werden. Die Steigerung kann durch die erhöhte Rauigkeit und daraus folgendem mechanischem Verzahnen erklärt werden. Die verschiedenen Zustände wurden außerdem mit Methoden der Elektrochemie als auch mit der radialen Delamination hinsichtlich ihrer korrosiven Eigenschaften untersucht. Nach potentiodynamischen Polarisationsmessungen (LSV) und elektrochemischen Impedanzmessungen (EIS) wurden deutlich veränderte Korrosionspotentiale gefunden. Durch die erzeugte homogene Oxidschicht wurden zu anodischeren Werten verschobene Korrosionspotentiale gefunden. Dieses Verhalten ist hauptsächlich auf eine gehemmte Sauerstoffreduktionsreaktion zurückzuführen. Mittels der EIS-Messungen konnten außerdem Verbesserungen hinsichtlich der Barriereigenschaften festgestellt werden. Dies konnte mit erhöhten Widerständen gemessen werden. Die Nassenthftung in chloridhaltigen Elektrolyten wurde mit der radialen Delamination untersucht. Dabei konnten Verbesserungen hinsichtlich der Delaminationseigenschaften, wie die reduzierte Delaminationsgeschwindigkeit nach Adsorption der Organosilane gefunden werden, welche allerdings nicht die gesteigerte Grenzflächenstabilität nach Adsorption der Organophosphonsäure übertrifft. Dies bestätigt letztlich die Analyse, dass der Anteil an Organosilan zu gering war um eine deutliche Verbesserung der Grenzflächenstabilität zu erreichen. Folglich konnten die durchschnittlichen radialen Delaminationswerte im Vergleich zum Zustand ohne Organosilan reduziert werden.

Zusammenfassend konnte durch die Stickstoffspülung während der Laserbehandlung eine Hochtemperaturoxidation verhindert, und damit eine Verdickung der Oxidschicht verhindert werden. Resultierend wies die Oxidschicht weniger Defekte auf, was folglich trotz geringerer Oxidschichtdicke

eine Verbesserung der Korrosionspotentiale sowie der Barriereigenschaften bei längerer Immersionszeit zur Folge hatte. Außerdem wurde eine starke Erhöhung der Schälfkraft nach Adsorption der Organosilane gezeigt. Abschließend wurde eine verringerte Delamination in korrosiven Elektrolyten gezeigt, welche allerdings stark vom Einfluss der Haftvermittler abhängt.

6 Übergeordnete Schlussfolgerungen

Diese Arbeit fokussierte sich auf den Einfluss verschiedener Oberflächenmodifikationen auf additiv gefertigte und laserbehandelte Aluminiumlegierungen. Durch die Entwicklung eines Applikationsprozesses von Aluminiumpartikeln mit Nanopartikeln konnten Erkenntnisse der Mikrostrukturmodifikation mit Korrosionseigenschaften korreliert werden. Außerdem wurden oberflächennah unter atmosphärischen und unter Inertgasatmosphäre Aluminiumlegierungen laserbehandelt. Dadurch konnten Einflüsse der aufgrund der Laserbehandlung veränderten Mikrostruktur auf die Eigenschaften hinsichtlich Korrosion als auch Adhäsion gewonnen werden.

Selektives Laserschmelzen (L-PBF)

Der Applikationsprozess einer wässrigen Nanopartikeldispersion führt während der Stadien von Additivierung und L-PBF Prozess zu einer aufbauenden Beeinflussung der strukturellen Eigenschaften des additiv gefertigten Bauteils. Spektroskopische Ergebnisse haben eine Verdickung der Oxidschicht des Aluminiumpulvers gezeigt, welche auf den alkalischen pH-Wert der Dispersion zurückzuführen war. In weitergehenden Ergebnissen wurde ein erheblicher Einfluss der verdickten Oxidschicht auf die Schmelzbadgeometrie und folglich auf die Mikrostruktur der additiv gefertigten Bauteile gezeigt. Durch die Entwicklung eines ethanolischen Applikationsprozess konnte die Abhängigkeit der Mikrostruktur der additiv gefertigten Aluminiumkörper von der Schmelzbadgeometrie ausgehend von der Oxidschicht der Pulverpartikel gezeigt werden. Anschließend wurde die Ineffizienz der aufgetragenen Nanopartikel offengelegt. Ein Anteil von 0.2 wt% an TiC Nanopartikeln hatte abschließend keinen ausreichenden Effekt um eine defektfreie additive Fertigung der modifizierten Aluminiumpartikel zu ermöglichen. Erst ab einem Anteil von 1.5 wt% TiC Nanopartikel ist eine deutliche Reduzierung der Defektanzahl beobachtet worden.^[1] Eine mögliche Erklärung für die Ineffizienz der Nanopartikel wurde hinsichtlich der Adsorption der Nanopartikel in die Oxidschicht der Aluminiumpartikel diskutiert. Abschließend konnte der deutliche Einfluss der Oberflächenchemie auf die Mikrostruktur und die erhaltene Defektdichte anhand mikroskopischer Methoden (Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop, FE-REM) und spektroskopischer Methoden (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS) gezeigt werden.

Laserschmelzverfahren von hochfesten Aluminiumlegierungen unter Umgebungsbedingungen

Das Ziel der Arbeiten war die kontrollierte Modifizierung der Mikrostruktur der laserbehandelten Aluminiumlegierung unter Umgebungsbedingungen. Es bestand die Hypothese, dass eine homogene

und laserbehandelte Mikrostruktur eine deutliche Steigerung der korrosiven Eigenschaften der Legierung hat. Die Analyse der Mikrostruktur lieferte in der Tat die Bestätigung, dass oberflächennah eine vollständig modifizierte Mikrostruktur, mit aus der Schmelze erstarrtem Material, erzeugt wurde. Im Verlauf der Arbeiten in diesem Projekt konnte gezeigt werden, dass die aufgrund von Hochtemperaturoxidationsprozessen verdickte Oxidschicht einen deutlichen Einfluss auf die Korrosionsprozesse an der Grenzfläche der Legierung hat. So konnten Erkenntnisse einer verdickten, aber gleichzeitig defektreichen Oxidschicht mit verschiedenen spektroskopischen (XPS, DRIFTS) als auch elektrochemischen (LSV, EIS) Methoden erhalten. Um Defekte in der Oxidschicht des Aluminiums zu schließen wurden SAM von Organophosphonsäuren (APPA) aus einer wässrigen Lösung adsorbiert. Durch spektroskopische Analysen (XPS, DRIFTS) wurde eine erfolgreiche Adsorption der APPA-Moleküle über eine bi-dentat Anbindung bestätigt. In Schälkraftversuchen wurden außerdem eine bedeutende Haftungssteigerung um das sechzigfache nach der Laserbehandlung und eine weitere Steigerung nach Adsorption der Organophosphonsäure gefunden. Abschließend wurden für Unterwanderungsversuche mit dem vorgestellten Modellklebstoff beschichtete Proben definiert geschädigt und in einer chloridhaltigen wässrigen Lösung ausgelagert. Dabei wurde eine deutliche Verzögerung von Unterwanderungsprozessen beobachtet. Die deutlich verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Korrosion als auch Adhäsion wurden hauptsächlich als Einfluss der verbesserten Verzahnungsmöglichkeiten in Kombination mit der Terminierung von Defektstellen identifiziert.

Laserschmelzverfahren von hochfesten Aluminiumlegierungen unter Inertgasatmosphäre (N₂)

Die Einflüsse der Bedingungen während des Laserprozesses wurden als entscheidend für die während der Behandlung entstehenden mikrostrukturellen als auch oxidativen Veränderungen der Oberfläche bestimmt. Daher wurde eine Zelle konstruiert, welche eine Laserbehandlung unter kontrollierten und inerten Bedingungen mit Stickstoffspülung ermöglicht. Ziel war dabei, die Entstehung einer verdickten und defektreichen Oxidschicht zu verhindern. Dabei wurde eine in diesem Prozess unerwartete oberflächennahe Nitrierung der Aluminiumlegierung über spektroskopische Methoden (XPS, EDX) beobachtet. Mithilfe spektroskopischer Methoden (DRIFTS) wurde außerdem gezeigt, dass die Oxidschicht unter Stickstoffatmosphäre keine Verdickung erfährt und deutlich weniger Defekte aufweist. In diesem Kapitel wurden außerdem Organosilane als Haftvermittler zu dem eingeführten Modellklebstoff eingesetzt. Die erfolgreiche Adsorption wurden mit spektroskopischen Methoden (XPS, DRIFTS) bestätigt. In den Messungen der Schälkraft konnte eine bedeutende Steigerung der Schälkräfte beobachtet werden, welche wie schon in 5.2.1 hauptsächlich auf die strukturierte Oberfläche und den Möglichkeiten zur Hinterschneidung zurückzuführen ist. Mithilfe von elektrochemischen Analysemethoden konnten der nitrierten Oberfläche außerdem aufgrund ihrer

geringen Defektdichte gute Barriereigenschaften attestiert werden. In den abschließenden Unterwanderungsversuchen wurden allerdings etwas höhere Delaminationsgeschwindigkeiten festgestellt, was die besonderen Barriereigenschaften der laserbehandelten Oxidschicht bestätigt. Die Korrelation der mikrostrukturellen Veränderungen nach der Laserbehandlung mit den korrosiven Eigenschaften der behandelten Proben bestätigen die Homogenität der erzeugten Strukturen.

7 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, Applikationsprozesse zur Nanoadditivierung von Aluminiumpulvern zu entwickeln und eine Korrelation der Eigenschaften der Mikrostruktur mit den Korrosionseigenschaften der additiv gefertigten Aluminiumlegierungen zu ermöglichen. Die verbesserungswürdigen Eigenschaften im Sinne der Mikrostruktur der additiv gefertigten Bauteile wurden als abhängig von dem Anteil an Nanopartikeln identifiziert. Um eine ressourcenschonende additive Fertigung von hochfesten Al 7075 Legierungen zu ermöglichen, ist es unabdingbar Forschungsergebnisse bezüglich der Ineffizienz der Nanopartikel zu erzielen. Grundsätzlich können die hier entwickelten Methoden und Ergebnisse in die Entwicklung von weiteren Additivierungsprozessen hinsichtlich der additiven Fertigung einfließen. Es wurde bereits mit geringen Mengen eine kornverfeinernde Wirkung auf die Mikrostruktur bestätigt werden. Weiterhin wäre eine Ausweitung der Experimente auf andere Keimpartikel, wie bspw. AlN, TiB₂ als auch CNT's aufschlussreich. Die Erwartungen hinsichtlich der Applikationsverfahren wurden mit den vorliegenden Ergebnissen übertroffen. Der Einfluss der aufgetragenen Nanopartikel auf die Mikrostruktur konnte bestätigt werden.

Die Ergebnisse in den Experimenten der Laserschmelzprozesse (LSM) haben die Erwartungen weit übertroffen. So konnte mit den verschiedensten Analysemethoden eine Homogenisierung der Mikrostruktur im oberflächennahen Bereich sowie davon ausgehend bedeutende Verbesserungen im Sinne der Barriereigenschaften in chloridhaltigen Elektrolyten und erheblich gesteigerte Schälkräfte beobachtet werden. Dabei konnte mittels spektroskopischer Methoden eine Verdickung der Oxidschicht aufgrund von Hochtemperaturoxidationsprozessen festgestellt werden. Die Defektdichte nach dem Laserprozess unter verschiedenen Bedingungen (Atmosphäre & N₂) ist elektrochemisch z.B. über die Messung eines Cyclovoltammogramms möglich. Dabei würde die gelaserte Oberfläche als Oberfläche für Red-Ox Messungen z.B. eines [Fe(CN)₆] Salzes genutzt. Über eine Integration der erhaltenen Peaks kann die Defektdichte der gelaserten Oberfläche analysiert werden, da Defekte für eine elektrochemische Reaktion nicht zur Verfügung stehen. Ein Transfer der Laserschmelzprozesse ist aufgrund der besonders gesteigerten Schälkräfte auf Prozesse in der Herstellung von Kompositverbindungen in Automobil- als auch Luftfahrt zu erwarten. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass das verwendete Substrat ideal in Laserschmelzprozessen eingesetzt werden kann und durch eine monomolekulare Funktionalisierung bedeutende Verbesserungen der grenzflächenchemischen Eigenschaften erhalten werden können. Eine weitergehende Analyse der Transportprozesse an der Grenzfläche und veränderte Einstellungen des Laserprozesses, welche die Eigenschaften der Grenzfläche und insbesondere der porösen Oxidschicht verändern, sind durchzuführen, um eine noch bessere Korrelation von Mikrostruktur und Korrosion zu ermöglichen. So können z.B. die gezeigten

Delaminationsproben mit der HR-SKP untersucht werden um unterschiedliche Potentiallagen und damit Korrosionsfronten zu erkennen und analysieren. Diese Ergebnisse können dann mit den erhaltenen spektroskopischen und elektrochemischen Daten korreliert werden. Abschließend können weitere monomolekulare Funktionalisierungen und Terminierungen etabliert werden, um die Eigenschaften der Grenzfläche gezielt hinsichtlich Hydrophilie (-OH) oder Hydrophobie (-CH₃, -CF₃) zu modellieren.

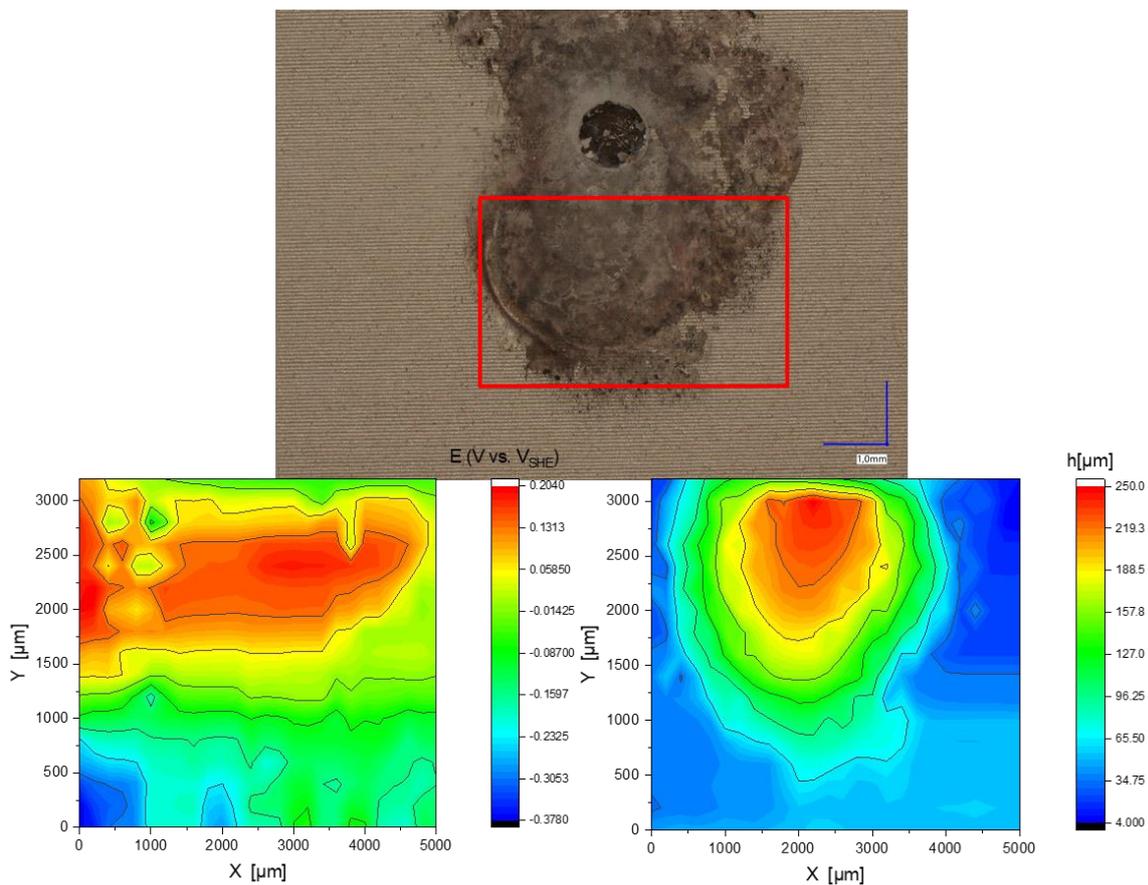


Abbildung 7-1: Photographie einer in 3.5 % NaCl Lösung ausgelagerten LSM-N₂-Al 7075 und mittels HR-SKP untersuchten Probe zur Analyse der Korrosionszentren.

Die entsprechenden Transportprozesse könnten beispielsweise mit der SECM-Methode (Scanning electrochemical microscopy) analysiert werden. Mit der Methode besteht die Möglichkeit, lokal unterschiedliche Permeabilität zu untersuchen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde eine Gasflusszelle konstruiert, um eine Laserbehandlung unter Intergasatmosphäre zu ermöglichen. Diese soll eine Kontrolle der Veränderungen der Oxidschicht ermöglichen. Mit den etablierten mikroskopischen und spektroskopischen Methoden konnten Oxidationsprozesse hinsichtlich Hochtemperaturoxidation und der resultierenden Verdickung der Oxidschicht ausgeschlossen werden. Aufgrund einer monomolekularen Funktionalisierung mit Organosilangruppen konnte außerdem eine verbesserte Anbindung der gelaserten Oberfläche an Klebstoffgrenzflächen etabliert werden. Mit spektroskopischen Analysemethoden konnte eine unerwartete oberflächliche Nitrierung der

Grenzfläche unter Bildung von AlN (Aluminiumnitrid) und Oxinitridkomponenten nachgewiesen werden. Aluminiumnitridbestandteile sind bekannt für ihre hohe Härte, hohe thermische Konduktivität, hohe Beständigkeit gegen chemische Korrosionsprozesse und ihre Verschleißbeständigkeit. Eine weiterentwickelte Herangehensweise kann durch die Kombination aus Organosilanen und Organosilikaten (Glymo/Teos) mit einer Sprühapplikation realisiert werden. Dadurch kann eine Abdichtung der gelaserten Grenzfläche erreicht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden lediglich die Auswirkungen des Laserprozesses unter Inertgasbedingungen untersucht. Dabei wurde eine gleichbleibende Korrosionsbeständigkeit aber verbesserte Schälkräfte beobachtet. Die Eigenschaften der oberflächennitrierten Legierung bieten erhebliche weitere Untersuchungsmöglichkeiten wie z.B. Härtebestimmungen (HV), Tribologische Untersuchungen und weitere Untersuchungen zur chemischen Stabilität der Grenzfläche, bspw. Durch den Einsatz der HR-SKP welche in dieser Arbeit nicht abgebildet werden konnten.

8 Referenzen

- [1] E. Zhuravlev, B. Milkereit, B. Yang, S. Heiland, P. Vieth, M. Voigt, M. Schaper, G. Grundmeier, C. Schick, O. Kessler, *Materials & Design* **2021**, *204*, 109677.
- [2] J. H. Martin, B. D. Yahata, J. M. Hundley, J. A. Mayer, T. A. Schaedler, T. M. Pollock, *Nature* **2017**, *549*, 365.
- [3] Ron Cobden, *Aluminum: Physical Properties, Characteristics and Alloys*. TALAT 1501, Banbury, **1994**.
- [4] M. Kutz, *Mechanical engineers' handbook*, Wiley, New York, Chichester, **1998**.
- [5] C. Netto **1889**.
- [6] B. Arnold in *Technik im Fokus* (Ed.: B. Arnold), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2018**, pp. 71–74.
- [7] B. Arnold (Ed.) *Technik im Fokus*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2018**.
- [8] R. Wittig, *Chemie Ingenieur Technik* **1950**, *22*, 81.
- [9] O. Keßler in *Handbuch Wärmebehandeln und Beschichten* (Eds.: H.-W. Zoch, G. Spur), Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, **2015**, pp. 553–580.
- [10] J. E. Hatch, *Aluminium. Properties and physical metallurgy / prepared by engineers, scientists, and metallurgists of the Aluminum Association, Incorporated ; edited by John E. Hatch*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, **1984**.
- [11] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering*, Wiley, Hoboken, NJ, **2015**.
- [12] Bargel, *Werkstoffkunde*, Springer Berlin Heidelberg, **2018**.
- [13] AMCO Metall, "Technisches Datenblatt EN-AW 7075 (AlZnMgCu1,5)".
- [14] William Alexander & Arthur Street, *Metalle. Im Dienste des Menschen*, Orell Füssli Verlag, Zürich, **1959**.
- [15] I. J. Polmear, *Light Alloys*, Elsevier, **2005**.
- [16] T. Ramgopal, P. I. Gouma, G. S. Frankel, *CORROSION* **2002**, *58*, 687.
- [17] I. J. Polmear, *J. Australian Inst. Metals* **1972**, *17.1*, 1.
- [18] I. Kirman, *Metall Mater Trans B* **1971**, *2*, 1761.
- [19] T. J. Harrison, B. R. Crawford, M. Janardhana, G. Clark, *Procedia Engineering* **2011**, *10*, 3117.
- [20] *Smithells Metals Reference Book (Seventh Edition)*, **1992**.
- [21] I. J. Polmear, D. St. John, J.-F. Nie, M. Qian, *Light alloys. Metallurgy of the light metals*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2017**.
- [22] Mars G. Fontana, Roger W. Staehle, *Advances in Corrosion Science and Technology*, Springer US, Boston, MA, **1980**.

- [23] F. Viana, A. Pinto, H. Santos, A. Lopes, *Journal of Materials Processing Technology* **1999**, 92-93, 54.
- [24] M. Puiggali, A. Zielinski, J. M. Olive, E. Renauld, D. Desjardins, M. Cid, *Corrosion Science* **1998**, 40, 805.
- [25] D. Najjar, T. Magnin, T. Warner, *Materials Science and Engineering: A* **1997**, 238, 293.
- [26] K. Rajan, W. Wallace, J. C. Beddoes, *J Mater Sci* **1982**, 17, 2817.
- [27] J. K. Park, A. J. Ardell, *MTA* **1984**, 15, 1531.
- [28] M. Puiggali, A. Zielinski, J. Olive, E. Renauld, D. Desjardins **1998**.
- [29] A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger, *BASF-Handbuch Lackiertechnik*, Vincentz, Hannover, **2002**.
- [30] J. Zhu, L. H. Hihara, *Corrosion Science* **2010**, 52, 406.
- [31] K. F. Lorking, *J. Appl. Chem.* **1960**, 10, 449.
- [32] K. Sotoudeh, T. H. Nguyen, R. T. Foley, B. F. Brown, *CORROSION* **1981**, 37, 358.
- [33] N. Makuch, *Materials (Basel, Switzerland)* **2020**, 13.
- [34] D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion* **1996**, 2nd edition.
- [35] P. Marcus, V. Maurice, H.-H. Strehblow, *Corrosion Science* **2008**, 50, 2698.
- [36] F. D. Wall, M. A. Martinez, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, B146.
- [37] G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 2186.
- [38] P. V. Kumar, G. M. Reddy, K. S. Rao, *Defence Technology* **2015**, 11, 362.
- [39] L. P. Huang, K. H. Chen, S. Li, M. Song, *Scripta Materialia* **2007**, 56, 305.
- [40] K. Gopala Krishna, K. Sivaprasad, T. Sankara Narayanan, K. C. Hari Kumar, *Corrosion Science* **2012**, 60, 82.
- [41] K. K. Sankaran, R. Perez, K. V. Jata, *Materials Science and Engineering: A* **2001**, 297, 223.
- [42] U. Zupanc, J. Grum, *Journal of Materials Processing Technology* **2010**, 210, 1197.
- [43] W. Sudnik (Ed.) *Arc Welding*, InTech, **2011**.
- [44] K. Mutombo, M. du in *Arc Welding* (Ed.: W. Sudnik), InTech, **2011**.
- [45] G. Grundmeier, M. Stratmann, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2005**, 35, 571.
- [46] H.-J. Butt, M. Kappl, *Surface and interfacial forces*, Wiley-VCH, Weinheim, **2018**.
- [47] F. C. Schoemaker, N. Grobbe, M. D. Schakel, S. A. L. de Ridder, E. C. Slob, D. M. J. Smeulders, *International Journal of Geophysics* **2012**, 2012, 1.
- [48] R. A. Dickie, *Progress in Organic Coatings* **1994**, 25, 3.
- [49] I. A. Ashcroft, J. Comyn, A. Mubashar in *Handbook of Adhesion Technology* (Eds.: L. F. M. Da Silva, A. Öchsner, R. D. Adams), Springer International Publishing, Cham, **2018**, pp. 879–914.
- [50] Y. Weitsman, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **1987**, 35, 73.
- [51] S. Morsch, S. Lyon, P. Greensmith, S. D. Smith, S. R. Gibbon, *Faraday discussions* **2015**, 180, 527.
- [52] G. Viana, M. Costa, M. D. Banea, L. Da Silva, *Lat. Am. j. solids struct.* **2017**, 14, 188.

- [53] R. A. Gledhill, A. J. Kinloch, *The Journal of Adhesion* **1974**, *6*, 315.
- [54] O. R. Lunder, *Doctoral thesis*, **2003**.
- [55] D. M. Brewis, J. Comyn, B. C. Cope, A. C. Moloney, *Polym. Eng. Sci.* **1981**, *21*, 797.
- [56] D. M. Brewis, J. Comyn, J. L. Tegg, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **1980**, *1*, 35.
- [57] A. Mubashar, I. A. Ashcroft, G. W. Critchlow, A. D. Crocombe, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2009**, *29*, 751.
- [58] R. A. Gledhill, A. J. Kinloch, S. J. Shaw, *The Journal of Adhesion* **1980**, *11*, 3.
- [59] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*, Springer, New York, **2010**.
- [60] B. A. E. Shaw, R. G. E. Buchheit, J. P. E. Moran, *Corrosion and corrosion prevention of low density metals and alloys*, **2003**.
- [61] A. Afseth, J. H. Nordlien, G. M. Scamans, K. Nisancioglu, *Corrosion Science* **2001**, *43*, 2093.
- [62] G. Williams, H. N. McMurray, D. Hayman, P. C. Morgan, *PhysChemComm* **2001**, *4*, 26.
- [63] A. Bautista, *Progress in Organic Coatings* **1996**, *28*, 49.
- [64] W. Funke, *Progress in Organic Coatings* **1981**, *9*, 29.
- [65] F. Cavezza, M. Boehm, H. Terryn, T. Hauffman, *Metals* **2020**, *10*, 730.
- [66] J. Delplancke, S. Berger, X. Lefèbvre, D. Maetens, A. Pourbaix, N. Heymans, *Progress in Organic Coatings* **2001**, *43*, 64.
- [67] A. Afseth, J. H. Nordlien, G. M. Scamans, K. Nisancioglu, *Corrosion Science* **2001**, *43*, 2359.
- [68] A. J. Coleman, H. N. McMurray, G. Williams, A. Afseth, G. M. Scamans, *MSF* **2006**, *519-521*, 629.
- [69] *Recent Trends in Processing and Degradation of Aluminium Alloys*, InTech, **uuuu-uuuu**.
- [70] A. M. Glenn, T. H. Muster, C. Luo, X. Zhou, G. E. Thompson, A. Boag, A. E. Hughes, *Corrosion Science* **2011**, *53*, 40.
- [71] A. Boag, A. E. Hughes, A. M. Glenn, T. H. Muster, D. McCulloch, *Corrosion Science* **2011**, *53*, 17.
- [72] K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, M. Ferreira in *Intermetallic Matrix Composites*, Elsevier, **2018**, pp. 425–462.
- [73] *Intermetallic Matrix Composites*, Elsevier, **2018**.
- [74] A. Boag, A. E. Hughes, N. C. Wilson, A. Torpy, C. M. MacRae, A. M. Glenn, T. H. Muster, *Corrosion Science* **2009**, *51*, 1565.
- [75] K.-P. Müller, *Lehrbuch Oberflächentechnik*, Vieweg, Wiesbaden [etc.], **1996**.
- [76] A. W. Brace, P. G. Sheasby, *The technology of anodizing aluminium*, Technicopy, Stonehouse, Glos., **1979**.
- [77] G. Thompson, *Thin Solid Films* **1997**, *297*, 192.
- [78] T. Aerts, **2009**.
- [79] V. Dehnavi, D. W. Shoesmith, B. L. Luan, M. Yari, X. Y. Liu, S. Rohani, *Materials Chemistry and Physics* **2015**, *161*, 49.

- [80] P. Campestrini, H. Terry, J. Vereecken, J. H. W. de Wit, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, B370.
- [81] A. F. Carreira, A. M. Pereira, E. P. Vaz, A. M. Cabral, T. Ghidini, L. Pigliaru, T. Rohr, *J Coat Technol Res* **2017**, *14*, 879.
- [82] J. Pietschmann in *Industrielle Pulverbeschichtung* (Ed.: J. Pietschmann), Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2019**, pp. 225–295.
- [83] S. Joshi, W. G. Fahrenholtz, M. J. O’Keefe, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 1859.
- [84] M. W. Kendig, R. G. Buchheit, *CORROSION* **2003**, *59*, 379.
- [85] U. Tiring, J. Kovač, I. Milošev, *Corrosion Science* **2017**, *119*, 46.
- [86] Bruce Hinton **1991**, 55.
- [87] W. G. Fahrenholtz, M. J. O’Keefe, H. Zhou, J. T. Grant, *Surface and Coatings Technology* **2002**, *155*, 208.
- [88] R. S. Neves, D. P. B. Silva, A. J. Motheo, *ISRN Electrochemistry* **2013**, *2013*, 1.
- [89] K. Pohl, J. Otte, P. Thissen, M. Giza, M. Maxisch, B. Schuhmacher, G. Grundmeier, *Surface and Coatings Technology* **2013**, *218*, 99.
- [90] P. Thissen, M. Valtiner, G. Grundmeier, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26*, 156.
- [91] G. K. Jennings, J. C. Munro, T.-H. Yong, P. E. Laibinis, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1998**, *14*, 6130.
- [92] G. Jennings, P. E. Laibinis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, *116*, 105.
- [93] F. P. Zamborini, R. M. Crooks, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **1998**, *14*, 3279.
- [94] M. Rafieazad, M. Mohammadi, A. M. Nasiri, *Additive Manufacturing* **2019**, *28*, 107.
- [95] X. Gu, J. Zhang, X. Fan, N. Dai, Y. Xiao, L.-C. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *803*, 314.
- [96] T. Rubben, R. I. Revilla, I. de Graeve, *Corrosion Science* **2019**, *147*, 406.
- [97] T. Yue, L. Yan, C. Chan, C. Dong, H. Man, G. Pang, *Surface and Coatings Technology* **2004**, *179*, 158.
- [98] P. H. Chong, Z. Liu, P. Skeldon, G. E. Thompson, *Applied Surface Science* **2003**, *208-209*, 399.
- [99] S. J. Kalita, *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 3985.
- [100] N. Uzan, I. Rosenthal, A. Stern, *Metallogr. Microstruct. Anal.* **2016**, *5*, 512.
- [101] B. Chen, S. K. Moon, X. Yao, G. Bi, J. Shen, J. Umeda, K. Kondoh, *Scripta Materialia* **2017**, *141*, 45.
- [102] J. Dutta Majumdar, I. Manna, *International Materials Reviews* **2011**, *56*, 341.
- [103] L. R. Migliore, *Laser materials processing*, M. Dekker, New York, **1996**.
- [104] E. Kannatey-Asibu, *Principles of laser materials processing*, Wiley, Oxford, **2009**.

- [105] B. Fotovvati, S. F. Wayne, G. Lewis, E. Asadi, *Advances in Materials Science and Engineering* **2018**, 2018, 1.
- [106] B. L. Mordike, *Progress in Materials Science* **1997**, 42, 357.
- [107] W. Steen, J. Powell, *Materials & Design* **1981**, 2, 157.
- [108] *Optik für Ingenieure. Grundlagen*, Springer, Berlin, **2002**.
- [109] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids, Five-Volume Set. Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications*, Elsevier Science, Burlington, **1997**.
- [110] M. I. Cohen, *Material processing. Laser Handbook 2*, **1972**.
- [111] M. Putzer, N. Ackerl, K. Wegener, *The International journal, advanced manufacturing technology* **2021**, 117, 2445.
- [112] A. Semerok, C. Chaléard, V. Detalle, J.-L. Lacour, P. Mauchien, P. Meynadier, C. Nouvellon, B. Sallé, P. Palianov, M. Perdrix et al., *Applied Surface Science* **1999**, 138-139, 311.
- [113] B. Bhushan in *Springer Handbooks* (Ed.: B. Bhushan), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**, pp. 1–19.
- [114] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Alvensleben, A. Tünnermann, *Appl. Phys. A* **1996**, 63, 109.
- [115] N. Jeyaprakash, C.-H. Yang, M. Bhuvanesh Kumar in *Practical Applications of Laser Ablation* (Ed.: D. Yang), IntechOpen, **2021**.
- [116] A. Benedetti, M. Cabeza, G. Castro, I. Feijoo, R. Mosquera, P. Merino, *Surf. Interface Anal.* **2012**, 44, 977.
- [117] M. A. Ezazi, M. M. Quazi, E. Zalnezhad, A. A. Sarhan, *Ceramics International* **2014**, 40, 15603.
- [118] L. Quintino, A. Costa, R. Miranda, D. Yapp, V. Kumar, C. J. Kong, *Materials & Design* **2007**, 28, 1231.
- [119] J. Fiocchi, A. Tuissi, C. A. Biffi, *Materials & Design* **2021**, 204, 109651.
- [120] P. Fastermann, *3D-Drucken. Wie die generative fertigungstechnik funktioniert / Petra Fastermann*, Springer Vieweg, Berlin, Germany, Heidelberg, Germany, **2016**.
- [121] *VDI-Buch*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2004**.
- [122] T. G. Spears, S. A. Gold, *Integr Mater Manuf Innov* **2016**, 5, 16.
- [123] A. Simchi, H. Pohl, *Materials Science and Engineering: A* **2003**, 359, 119.
- [124] N. Read, W. Wang, K. Essa, M. M. Attallah, *Materials & Design* **2015**, 65, 417.
- [125] C. Galy, E. Le Guen, E. Lacoste, C. Arvieu, *Additive Manufacturing* **2018**, 22, 165.
- [126] E. O. Olakanmi, *Journal of Materials Processing Technology* **2013**, 213, 1387.
- [127] Limmaneevichitr, C., Kou, S. **2000**, 79.8, 231.
- [128] S. Kou **22003**, 263.

- [129] *The Science and Engineering of Materials. Solutions Manual*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1990**.
- [130] D. Oropeza, D. C. Hofmann, K. Williams, S. Firdosy, P. Bordeenithikasem, M. Sokoluk, M. Liese, J. Liu, X. Li, *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 834.
- [131] P. Vieth, M. Voigt, C. Ebbert, B. Milkereit, E. Zhuravlev, B. Yang, O. Keßler, G. Grundmeier, *Procedia CIRP* **2020**, 94, 17.
- [132] M. A. Pinto, N. Cheung, M. C. F. Ierardi, A. Garcia, *Materials Characterization* **2003**, 50, 249.
- [133] J. C. Ion, *Laser processing of engineering materials. Principles, procedure and industrial application / John C. Ion*, Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam, Oxford, **2005**.
- [134] S. A. David, J. M. Vitek, *International Materials Reviews* **1989**, 34, 213.
- [135] M. C. Flemings, *Metall Mater Trans B* **1974**, 5, 2121.
- [136] Z. Liu, P. H. Chong, A. N. Butt, P. Skeldon, G. E. Thompson, *Applied Surface Science* **2005**, 247, 294.
- [137] P. Ryan, P. B. Prangnell, *Materials Science and Engineering: A* **2008**, 479, 65.
- [138] K. Watkins, Z. Liu, M. McMahon, R. Vilar, M. Ferreira, *Materials Science and Engineering: A* **1998**, 252, 292.
- [139] W. Zhou, Z. L. Wang (Eds.) *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications*, Springer, New York (NY), **2007**.
- [140] B. J. Inkson in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, **2016**, pp. 17–43.
- [141] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, Wiley, **2003**.
- [142] S. Hofmann, *Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science. A user-oriented guide / Siegfried Hofmann*, Springer, Heidelberg, London, **2013**.
- [143] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, Wiley, Hoboken, **2019**.
- [144] Lannon Jr, John M., and Charter D. Stinespring **2006**.
- [145] W. Vielstich, C. H. Hamann, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [146] Gianluca Ghirlanda, Alda Simões, Rui Costa Neto, Unpublished, **2018**.
- [147] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 2515.
- [148] P. Vieth, M.-A. Garthe, D. Voswinkel, M. Schaper, G. Grundmeier, *Surface and Coatings Technology* **2022**, 128835.
- [149] CMP Paderborn University, "REM/FIB-<https://chemie.uni-paderborn.de/arbeitskreise/technische-chemie/cmp/ausstattung/fib/>".
- [150] L. Wen, Q. Wang, T. Zheng, J. Chen, *Front. Chem. Eng. China* **2007**, 1, 277.

- [151] C. Y. Tang, C. T. Wong, L. N. Zhang, M. T. Choy, T. W. Chow, K. C. Chan, T. M. Yue, Q. Chen, *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, 557, 67.
- [152] R. Geng, S.-Q. Jia, F. Qiu, Q.-L. Zhao, Q.-C. Jiang, *Corrosion Science* **2020**, 167, 108479.
- [153] K. Wapner, M. Stratmann, G. Grundmeier, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2008**, 28, 59.
- [154] J. Zähr, S. Oswald, M. Türpe, H. J. Ullrich, U. Füssel, *Vacuum* **2012**, 86, 1216.
- [155] I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H.-J. P. Adler, C. Bram, C. Jung, M. Stratmann, *Progress in Organic Coatings* **1998**, 34, 1.
- [156] a) K. Wapner, *Monographie*, Ruhr Universität Bochum, Bochum, **2006**; b) M. Giza, P. Thissen, G. Grundmeier, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, 24, 8688.
- [157] Porter M D, Bright T B, Allara D L, Chdisey C E D, *Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of «-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Spontaneously Organized Molecular Assemblies, Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry*, J. Am. Chem. Soc., **1987**.
- [158] S. V. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, V. S. Egorkin, I. E. Vyaliy, *Surface and Coatings Technology* **2016**, 307, 1241.
- [159] B. Ludwig, *Powders* **2022**, 1, 75.
- [160] A. Ortiz, J. C. Alonso, V. Pankov, A. Huanosta, E. Andrade, *Thin Solid Films* **2000**, 368, 74.
- [161] W.-G. Ji, J.-M. Hu, L. Liu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, *Surface and Coatings Technology* **2007**, 201, 4789.
- [162] D. Zhu, W. J. van Ooij, *Journal of Adhesion Science and Technology* **2002**, 16, 1235.
- [163] M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G. E. Thompson, *Progress in Organic Coatings* **2006**, 57, 307.
- [164] B. Torun, I. Giner, G. Grundmeier, O. Ozcan, *Surf. Interface Anal.* **2017**, 49, 71.
- [165] K. Wapner, M. Stratmann, G. Grundmeier, *Silicon Chem* **2005**, 2, 235.
- [166] J. Song, W. J. van Ooij, *Journal of Adhesion Science and Technology* **2003**, 17, 2191.

9 Anhang

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Entwicklung der Korrosionsbeständigkeit, Zugfestigkeit und Härte in Abhängigkeit der Legierungselemente (Eigene Darstellung) ^[3]	12
Abbildung 2-1: Darstellung des kubisch flächenzentrierten Kristallsystems (FCC) ^[12]	14
Abbildung 2-2: REM Aufnahme eines Dendriten ^[12]	15
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung von Erstarrungsvorgängen mit Keimbildung und Kristallwachstum ^[12]	16
Abbildung 2-4: Mikrostruktur der Al 7075 Legierung im Zustand T6 mit heterogen verteilten Einschlüssen, intermetallischen Phasen sowie Korngrenzen. ^[19]	18
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des Ausscheidungshärten von Al-Legierungen als Temperatur-Zeit Auftragung (Eigene Darstellung). ^[9]	19
Abbildung 2-6: Pourbaix-Diagramm des Aluminiums. ^[30]	23
Abbildung 2-7: Hypothetische Stromdichtepotentialkurve mit E_{corr} : Freies Korrosionspotential, I_{corr} : Korrosionsstromdichte(Übersetzt aus dem Englischen, überarbeitete Darstellung) ^[33]	24
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des Lochfraßkorrosionsprozesses (Eigene Darstellung) ^{[43][44]}	26
Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht nach dem Stern Modell. Die innere (IHP) und äußere (OHP) Helmholtzschicht sind als IHP sowie OHP dargestellt(Eigene Darstellung). ^{[47][46]}	27
Abbildung 2-10: Schematische Darstellung des Filiformkorrosionsprozesses.(Eigene Zeichnung) ^[66] ..	30
Abbildung 2-11: Schematische Illustrierung eines intergranularen Korrosionsangriff ^[72]	32
Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der Oxidschichtbildung mittels Anodisieren (Eigene Darstellung) ^[75]	33
Abbildung 2-13: Allgemeine Prozessfolge der Vorbehandlung von metallischen Substraten.....	35

Abbildung 2-14: Schematische Darstellung der Mischoxidschicht von Zr-Konversionsschichten auf Aluminium (Eigene Darstellung) ^[87]	37
Abbildung 2-15: Schematische Darstellung der Abhängigkeit verschiedener Pulslängen auf die „heat-affected-zone“ ^[115]	43
Abbildung 2-16: Schematische Darstellung des L-PBF Prozesses. ^[120]	44
Abbildung 2-17: Schematische Darstellung des Schmelzbades im Querschnitt in 1) ^[105] , Schematische Darstellung der Marangoni Konvektion im Schmelzbad in 2), wobei a) einen negativen Oberflächenspannungsgradienten mit einem breiten Schmelzbad und b) einen positiven Oberflächenspannungsgradienten mit einem schmalen aber tiefen Schmelzbad zeigt. (Eigene Darstellung ^[126]).....	46
Abbildung 2-18: Einfluss des Temperaturgradienten auf die Mikrostruktur sowie die Kornstruktur ^[105]	47
Abbildung 2-19: Schematische Darstellung des LSM Prozesses ^[132]	48
Abbildung 2-20: Schematische Darstellung des Kornwachstums ^[135]	50
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Interaktion zwischen Elektronenstrahl und Probe sowie die verschiedenen Detektionsebenen ^[139]	52
Abbildung 3-2: Illustration des schematischen Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops ^[140]	53
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der Streu und Reflexionsphänomene an einer Pulverprobe in einem charakteristischen Pulverprobenhalter während einer DRIFTS Messung (Eigene Darstellung) ^[141]	54
Abbildung 3-4: Schematische Illustration des Prozesses der Emission von Photoelektronen (Eigene Zeichnung) ^[143]	55
Abbildung 3-5: Schematische Darstellung der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels (Eigene Darstellung aus Butt et. al) ^[46]	56
Abbildung 3-6: Logarithmische Auftragung des kathodischen und anodischen Astes. Eingezeichnete Tangenten zur Bestimmung der Korrosionsstromdichte sowie des Korrosionspotentials ^[146]	58

Abbildung 3-7: Darstellung eines klassisch verwendeten Ersatzschaltbildes für das System Metall/Beschichtung/Elektrolyt ^[147]	59
Abbildung 3-8: Schematischer Aufbau der 90° Schältest (a), Schematische Darstellung einer Kraft-Weg Kurve mit dem Start der Delamination (grün), der durchschnittlichen Kraft (gelb) sowie dem Abbruch der Adhäsion (rot) (Eigene Darstellung)	61
Abbildung 4-1: Darstellung der Strukturformeln der zur Klebstoffherstellung verwendeten Chemikalien, a) D.E.R. 332 und b) Jeffamine D230 Materialien & Prozesse (eigene Darstellung)	62
Abbildung 4-2: Darstellung der verwendeten Haftvermittler a) Aminopropylphosphonsäure (APPA) und b) Glycidylxypropyltrimethoxysilan(GLYMO)(Eigene Darstellung) ^[148]	63
Abbildung 4-3: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Herstellung freistehender Klebstofffilme	64
Abbildung 4-4: Photographie der verwendeten Zelle zum Laseroberflächenschmelzen der EN-AW 7075-T6 Legierung	66
Abbildung 4-5: Für die Oberflächenanalytik verwendetes Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop vom Typ Neon40®, Zeiss TechSolution (Deutschland) ^[149]	67
Abbildung 4-6: Fotografie der DRIFTS Analyseeinheit (Praying Mantis™, Harrick Scientific) eingebaut im Bruker Vertex 70 (Bruker Optics, Germany) (Standort: TMC Universität Paderborn, eigene Aufnahme)	68
Abbildung 4-7: Fotografie der Kontaktwinkelanlage OCA NHD Dataphysics am TMC.....	69
Abbildung 4-8: Fotografie einer Aufsatzzelle der verwendeten Analysemethoden LSV/EIS	70
Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der chemischen Oberflächenmodifikation von Aluminiumpartikeln mit Nanopartikeln über einen wässrigen Prozess (Eigene Darstellung). ^[131]	75
Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der chemischen Oberflächenmodifikation von Aluminiumpartikeln mit Nanopartikeln über einen ethanolischen Prozess (Eigene Darstellung) ^[1]	76
Abbildung 5-3: Photographische Darstellung der inokulierten Aluminiumpartikel mit Titancarbid Nanopartikeln (wässrige Prozessroute), Maßstabsbalken 5µm und 2 µm ^[131]	77

Abbildung 5-4: EDX Untersuchung der wässrig inokulierten Aluminiumpartikel, a) Titan, cyan (Ti) und b) Kohlenstoff, gelb (C), Maßstabsbalken 5 μm ^[131]	77
Abbildung 5-5: FE-REM Aufnahmen der inokulierten Partikel über die ethanolische Prozessroute ^[1] .	78
Abbildung 5-6: XPS Survey Messungen der Al 7075 Partikel (schwarz) sowie der Al 7075 + TiC via ethanolische (rot) und wässrige (blau) Inokulation	78
Abbildung 5-7: Hochaufgelöste XPS-Spektren des Al 2p Peaks für a) Al 7075 Pulver, b) inokuliertes Al 7075 Pulver (wässrige Route) und c) Ti 2p Peak inokuliertes Pulver (wässrige Route)	79
Abbildung 5-8: hochaufgelöste XPS-Spektren des Al 2p Peaks für a) Al 7075 Pulver, b) inokuliertes Al 7075 Pulver (ethanolische Route) und c) Ti 2p Peak inokuliertes Pulver (ethanolische Route)	80
Abbildung 5-9: Mikrostruktur einer additiv gefertigten Al 7075 Probe mit TiC Nanopartikeln nach einem FIB-Schnitt	81
Abbildung 5-10: Stromdichtepotentialkurven einer polierten Al 7075 Probe, einer additiv gefertigten Al 7075 Probe und einer mit TiC Partikeln nanoadditivierten Probe (wässrige Inokulation)	83
Abbildung 5-11: Schematische Illustrierung des Prozesses aus a) polierte Oberfläche, b) Laserbehandlung und c) Adsorption der Organophosphonsäure ^[148]	85
Abbildung 5-12: FE-REM Aufnahmen der LSM-Al 7075 Probenoberfläche bei vier verschiedenen Vergrößerungen.	86
Abbildung 5-13: XPS-Übersichtsspektren der Zustände p-Al7075, APPA/p-Al7075, LSM-Al 7075 sowie APPA/LSM-Al7075	88
Abbildung 5-14: Hochaufgelöste XPS Spektren einer p-Al 7075 (a (C1s),c (O1s),e (Al 2p)) sowie einer LSM-Al 7075 Zustands (b (C1s),d (O1s),f (Al2p)) ^[148]	90
Abbildung 5-15: Hochaufgelöste XPS-Oberflächenspektren des APPA/LSM-Al 7075 Zustands.	91
Abbildung 5-16: Hochaufgelöste XPS-Oberflächenspektren im APPA/p-Al 7075 Zustand	92
Abbildung 5-17: DRIFTS Spektren der LSM-Al 7075 sowie der p-Al 7075, jeweils nach Adsorption der Organophosphonsäuren ^[148]	93

Abbildung 5-18: Entwicklung der Kontaktwinkel der p-Al 7075 sowie der LSM-Al 7075 sowie jeweils nach Adsorption der Organophosphonsäuren ^[148]	95
Abbildung 5-19: FIB-Cut des LSM-Zustands. Veränderte Mikrostruktur nach der Laserbehandlung. ^[148]	96
Abbildung 5-20: Schälkräfte der p-Al 7075, LSM-Al 7075 sowie jeweils nach Adsorption der Organophosphonsäure, links: Balkendiagramm, rechts: Darstellung als Kraft-Dehnungskurve ^[148]	97
Abbildung 5-21: Stromdichtepotentialkurven der p-Al 7075, LSM-Al 7075 sowie jeweils nach Adsorption der Organophosphonsäure ^[148]	98
Abbildung 5-22: Verwendetes Ersatzschaltbild (EC) zur Annäherung der experimentellen Kurven der elektrochemischen Impedanzspektroskopie in Abbildung 5-23.(Nachempfunden nach ^[148,158])	99
Abbildung 5-23: Bode Plots für die 4 Zustände p-Al 7075 (a), APPA/p-Al 7075 (b), LSM-Al 7075 (c) und APPA/LSM Al 7075 (d) jeweils für 0 h, 2 h sowie 24 h. Der Verlauf der Daten wurde mit einem Ersatzschaltbild angenähert. ^[148]	100
Abbildung 5-24: Auftragung der radialen Korrosion als Funktion der Zeit für die Zustände p-Al 7075, APPA/p-Al 7075, LSM-Al 7075 sowie APPA/Al-7075 ^[148]	101
Abbildung 5-25: Fotografische Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung auf radiale Korrosion. (a) zeigt den Zustand p-Al 7075 und (b) den Zustand APPA/p-Al 7075 jeweils vor Auslagerung und nach 144 h. Maßstabsbalken 1 mm ^[148]	102
Abbildung 5-26: Fotografische Darstellung der Ergebnisse der Untersuchung auf radiale Korrosion. (a) zeigt den Zustand LSM-Al 7075 und (b) den Zustand APPA/LSM-Al 7075 jeweils vor Auslagerung und nach 144 h, Maßstabsbalken 1mm ^[148]	102
Abbildung 5-27: Schematische Illustrierung des Prozesses aus a) polierte Oberfläche, b) Laserbehandlung unter Stickstoffatmosphäre und c) Adsorption des Organosilans (Glymo)	105
Abbildung 5-28: FE-REM Aufnahmen der LSM-N ₂ - Al 7075 Probenoberfläche	106
Abbildung 5-29: FIB-Cut und EDX-Analyse einer LSM-N ₂ -Al 7075 Probe. Darstellung der Elementverteilung in b)	107

Abbildung 5-30: XPS-Übersichtsspektren der Zustände LSM-N ₂ -Al 7075, Glymo/LSM-Al 7075 und Glymo/LSM-N ₂ -Al 7075	108
Abbildung 5-31: Hochaufgelöste XPS-Oberflächenspektren des LSM-N ₂ -Al 7075 Zustands.	110
Abbildung 5-32: Hochaufgelöste XPS Oberflächenspektren des Glymo/LSM-Al 7075 Zustands.....	111
Abbildung 5-33: Hochaufgelöste XPS-Oberflächenspektren des Glymo/LSM-N ₂ -Al 7075 Zustands ..	112
Abbildung 5-34: DRIFTS Spektren der LSM-Al 7075 sowie der LSM-N ₂ -Al 7075, als Referenz wurde eine polierte Al 7075 Probe verwendet.	113
Abbildung 5-35: DRIFTS Spektren der LSM-Al 7075 und der LSM-N ₂ -Al 7075 nach Adsorption von Glymo, als Referenz wurde eine LSM Al 7075 Probe verwendet.....	113
Abbildung 5-36: FE-REM Aufnahme der veränderten oberflächennahen Mikrostruktur nach der Laserbehandlung unter Stickstoffspülung (a) und unveränderte Kornstruktur (b)	115
Abbildung 5-37: Peel-force der LSM-N ₂ -Al 7075 sowie nach Adsorption des Organosilans.....	116
Abbildung 5-38: Stromdichtepotentialkurven der LSM-Al 7075 und LSM-N ₂ -Al 7075 sowie jeweils nach Adsorption des Organosilans.....	118
Abbildung 5-39: Bode Plots für die 4 Zustände LSM-Al 7075 (a) und Glymo/LSM Al 7075 (b), LSM-N ₂ -Al 7075 (c) und Glymo/ LSM-N ₂ -Al 7075 jeweils für 0 h, 2 h sowie 24 h. Der Verlauf der Daten wurde mit einem Ersatzschaltbild angenähert.....	119
Abbildung 5-40: Auftragung der radialen Korrosion als Funktion der Zeit für die Zustände LSM-Al 7075, Glymo/LSM-Al 7075, LSM-N ₂ -Al 7075 sowie Glymo/LSM-N ₂ -Al 7075	121
Abbildung 5-41: Photographien der Ergebnisse des radialen Korrosionstest für a) LSM-Al 7075 und b) LSM-Al 7075 + Glymo, Aufnahmen wurden im Initialzustand sowie nach 168 h aufgenommen, Maßstabsbalken 1mm.....	121
Abbildung 5-42: Photographien der Ergebnisse des radialen Korrosionstest für a) LSM-N ₂ -Al 7075 und b) LSM-N ₂ -Al 7075 + Glymo, Aufnahmen wurden im Initialzustand sowie nach 168 h aufgenommen, Maßstabsbalken 1 mm.....	122

Abbildung 7-1: Photographie einer in 3.5 % NaCl Lösung ausgelagerten LSM-N ₂ -Al 7075 und mittels HR-SKP untersuchten Probe zur Analyse der Korrosionszentren.	129
Abbildung 9-1: FE-REM Aufnahmen der nanoadditivierten Pulver nach ethanolischer Prozessroute	148
Abbildung 9-2: FE-REM Aufnahmen und Rissanalyse eines ionenpolierten aus inokuliertem Pulver nach ethanolischer Prozessroute gefertigtem Bauteil	149
Abbildung 9-3: FE-REM Aufnahmen und Rissanalyse eines ionenpolierten aus inokuliertem Pulver nach ethanolischer Prozessroute gefertigtem Bauteil	150
Abbildung 9-4: FE-REM Aufnahmen der p-Al 7075	151
Abbildung 9-5: FE-REM Aufnahmen der LSM-Al 7075	152
Abbildung 9-6: FE-REM Aufnahmen der LSM-Al 7075	153
Abbildung 9-7: FE-REM Aufnahmen der LSM-Al 7075	154
Abbildung 9-8: FE-REM Bilder nach einem FIB-Schnitt der LSM-Al 7075.....	155
Abbildung 9-9: FE-REM Bilder nach einem FIB-Schnitt der LSM-Al 7075.....	156
Abbildung 9-10: FE-REM Aufnahmen der LSM-N ₂ -Al 7075	157
Abbildung 9-11: FE-REM Aufnahmen der LSM-N ₂ -Al 7075	158
Abbildung 9-12: FE-REM Aufnahmen der LSM-N ₂ -Al 7075	159
Abbildung 9-13: FE-REM Aufnahmen nach einem FIB-Schnitt einer LSM-N ₂ -Al 7075	160
Abbildung 9-14: FE-REM Aufnahmen nach einem FIB-Schnitt einer LSM-N ₂ -Al 7075	161

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Zusammenfassung der wichtigsten Aluminiumlegierungen, der Eigenschaften sowie Verwendung ^[7]	14
Tabelle 2-2: Prozentuale Bestandteile der Al-7075 Legierung [wt%] ^[8]	15
Tabelle 2-3: Bezeichnungen der einzelnen Zustände ausscheidungsgehärteter Aluminiumlegierungen ^[6]	21
Tabelle 2-4: Abhängigkeit des Reinheitsgrades von der Stabilität des Aluminiums ^[25]	22
Tabelle 2-5: Darstellung verschiedener Laser für die Oberflächenbehandlung ^[102]	43
Tabelle 4-1: Verwendete Chemikalien und Materialien zur Oberflächenmodifikation mittels Nanopartikeln ^[124,125]	62
Tabelle 4-2: Chemische Zusammensetzung der EN-AW 7075-T6 wt% (Rasch-Metalle, Deutschland). 64	
Tabelle 4-3: Für den LSM Prozess verwendete Laserparameter ^[141]	65
Tabelle 5-1: Darstellung der in diesem Kapitel verwendeten Probenbezeichnungen und deren Modifikation	74
Tabelle 5-2: Chemische Zusammensetzung der via XPS gemessenen Proben in at %.....	80
Tabelle 5-3: Darstellung der freien Korrosionspotentiale und der Korrosionsstromdichten aus den Potentiodynamischen Polarisationsmessungen für die Zuständen p-Al 7075, SLM-Al 7075 und SLM-Al 7075+TiC.....	83
Tabelle 5-4 Tabellarische Darstellung der in diesem Kapitel verwendeten Probenbezeichnungen.....	85
Tabelle 5-5: Chemische Zusammensetzung der p-Al 7075, LSM-Al 7075, APPA/p-Al 7075 und APPA/LSM-Al 7075 Legierung gemessen via XPS Breitband Quantifizierung	87
Tabelle 5-6: Stöchiometrie der untersuchten Zustände, quantifiziert aus den hochaufgelösten XPS Oberflächenspektren.....	88
Tabelle 5-7: Referenzierte Zuordnung der Peakpositionen mit den jeweiligen Schwingungen in den DRIFT Spektren	94

Tabelle 5-8: Darstellung der freien Korrosionspotentiale, der Korrosionsstromdichten sowie der Pittingpotentiale aus den Potentiodynamischen Polarisationsmessungen für die Zustände p-Al 7075, LSM-Al 7075, APPA/p-Al 7075 und APPA/LSM-Al 7075	99
Tabelle 5-9: Parameter des Ersatzschaltbildes zur Annäherung der Impedanzkurven für die Zustände p-Al 7075, APPA/p-Al 7075, LSM-Al 7075 und APPA/LSM-Al 7075 ^[141]	101
Tabelle 5-10: Tabellarische Darstellung der in diesem Kapitel verwendeten Probenbezeichnungen	106
Tabelle 5-11: Chemische Zusammensetzung der LSM-Al 7075, Glymo/LSM-Al 7075, LSM-N ₂ -Al 7075 und Glymo/ LSM-N ₂ -Al 7075 Legierung gemessen via XPS Breitband Quantifizierung	107
Tabelle 5-12: Stöchiometrie der untersuchten Zustände, quantifiziert aus den hochaufgelösten XPS Oberflächenspektren.....	109
Tabelle 5-13: Referenzierte Zuordnung der Peakpositionen in den Abbildungen 5-35 & 5-36 mit den jeweiligen Schwingungen in den DRIFT Spektren ^{[150][151][152][144][148,149,153,154]}	114
Tabelle 5-14: Darstellung der freien Korrosionspotentiale und der Korrosionsstromdichten aus den Potentiodynamischen Polarisationsmessungen für die Zustände LSM-Al 7075, Glymo/LSM-Al 7075, LSM-N ₂ -Al 7075 und Glymo/LSM-N ₂ -Al 7075	118
Tabelle 5-15: Parameter des Ersatzschaltbildes zur Annäherung der Impedanzkurven für die Zustände LSM-Al 7075, Glymo/LSM-Al 7075, LSM-N ₂ -Al 7075 und Glymo/ LSM-N ₂ -Al 7075.	120

9.3 Ergänzendes Material

9.3.1 Berechnung der Nanopartikelbelegung (Eigene Berechnung und Darstellung)



TiC 40 nm

Dichte: $4,93 \text{ g/cm}^3$

$$V_{Kugel} = \frac{4}{3} \pi r^3 = 3.351 \cdot 10^3 \text{ nm}^3$$

Masse eines Partikels:

$$m = \rho \cdot V = 4.93 \frac{\text{g}}{10^{21} \text{ nm}^3} \cdot (3.351 \cdot 10^3 \text{ nm}^3) = 1.652 \cdot 10^{-17} \text{ g}$$

Annahme: Flächenbedarf eines Quadrats

Flächenbedarf pro Partikel = $(40 \text{ nm})^2 = 1.600 \text{ nm}^2$

Eingewogene Masse an TiC NP für Dispersion: 5g

Anzahl an NP (gesamt): $x = \frac{5 \text{ g}}{1.652 \cdot 10^{-17} \text{ g}} = 3.026 \cdot 10^{17} \text{ NP}$

Flächenbedarf für NP gesamt: $1600 \text{ nm}^2 \cdot 3.026 \cdot 10^{17} \text{ NP} = 4.83 \cdot 10^{20} \text{ nm}^2$

Belegung auf den Al-Partikeln

Al: $d = 40 \mu\text{m}$

Dichte: 2.7 g/cm^3



Oberfläche einer Al-Kugel: $4\pi r^2 = 5024 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 = 5,024 \cdot 10^9 \text{ nm}^2$

Volumen einer Kugel $\frac{4}{3} \cdot 3,14 (20 \cdot 10^{-4})^3 \mu\text{m}^3$

Masse einer Al-Kugel mit 40 Mikrometer Durchmesser: $2,7 \cdot \frac{4}{3} \cdot 3,14 (20 \cdot 10^{-4})^3 \text{ g}$

$M(\text{Al-Kugel}) = 90432 \cdot 10^{-12} \text{ g}$

Anzahl an Al Kugeln in 1g: $1 \text{ g} / (90432 \cdot 10^{-12} \text{ g}) = 1,11 \cdot 10^7$

Dispersion mit 5g reicht für ca. 800 g Al Pulver:

Anzahl an Al Kugeln in 800g Pulver: $x = 1.1 \cdot \frac{10^7}{\text{g}} \cdot 800 \text{ g} = 8.8 \cdot 10^9$

Oberfläche von 800 g Kugeln: $A = 5 \cdot 10^9 \text{ nm}^2 \cdot 8.8 \cdot 10^9 = 4.4 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2$

Anzahl Monolagen für 5 g TiC auf 800g Al-Pulver:

$$\frac{A_{NP}}{A_{Al}} = \frac{4.83 \cdot 10^{20} \text{ nm}^2}{4.4 \cdot 10^{18} \text{ nm}^2} = 10.99 \text{ Monolagen}$$

Für 1 g TiC (40 nm) auf 800g Al-Pulver ca. 2 Monolagen

Weitere Verdünnungen entsprechend.

9.3.2 Ergänzende FE-REM Bilder

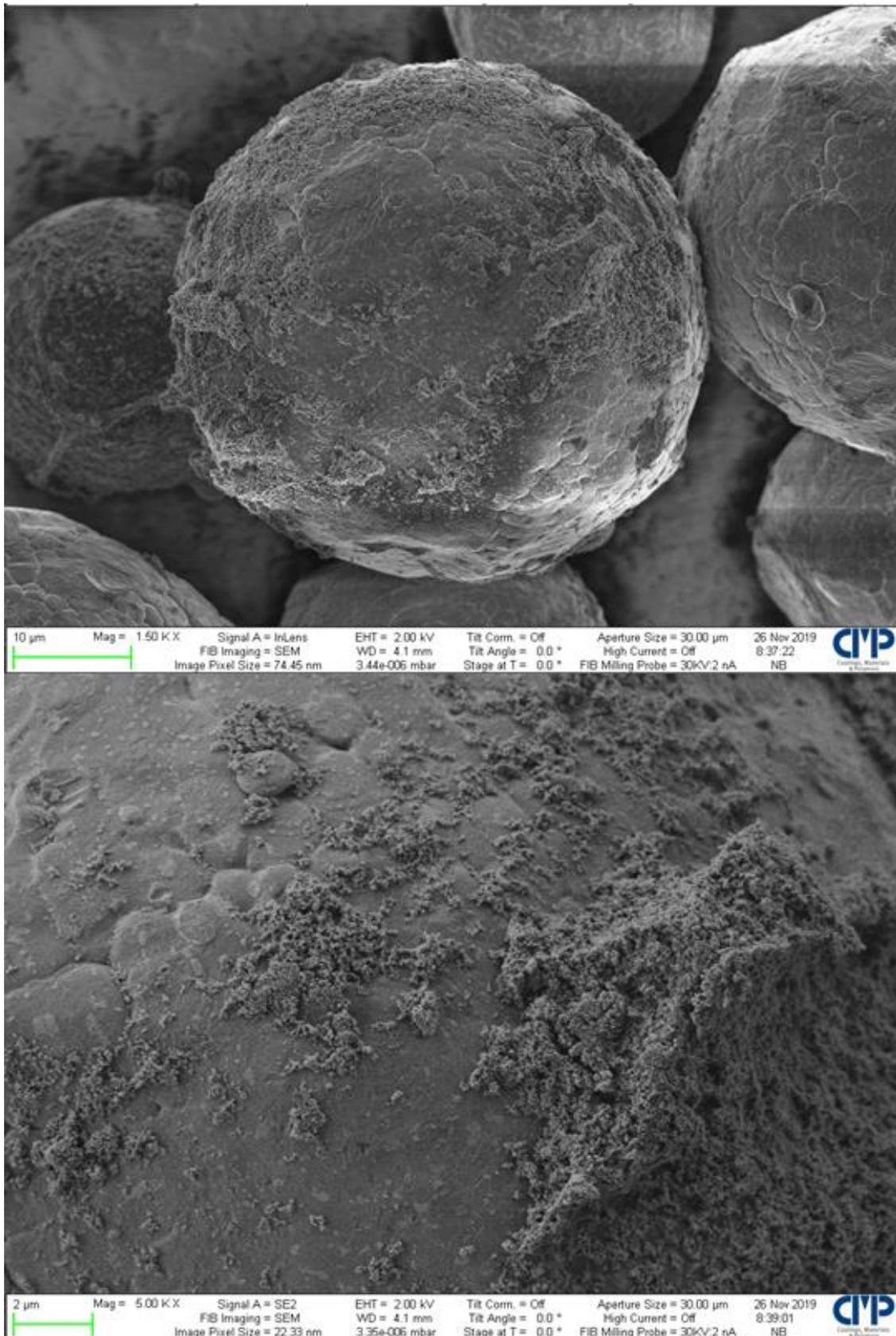


Abbildung 9-1: FE-REM Aufnahmen der nanoadditivierten Pulver nach ethanolscher Prozessroute

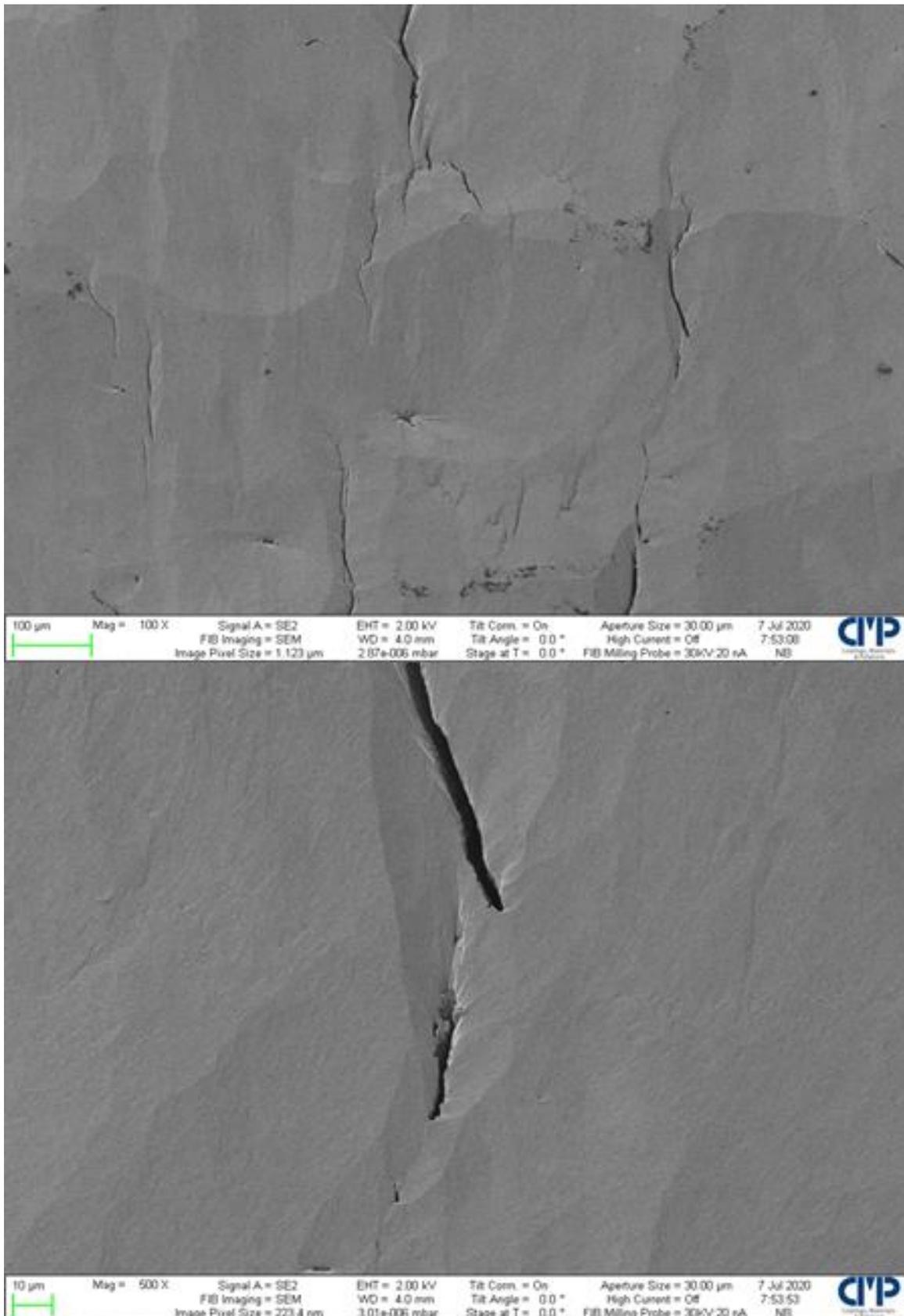


Abbildung 9-2: FE-REM Aufnahmen und Rissanalyse eines ionenpolierten aus inokuliertem Pulver nach ethanolischer Prozessroute gefertigtem Bauteil

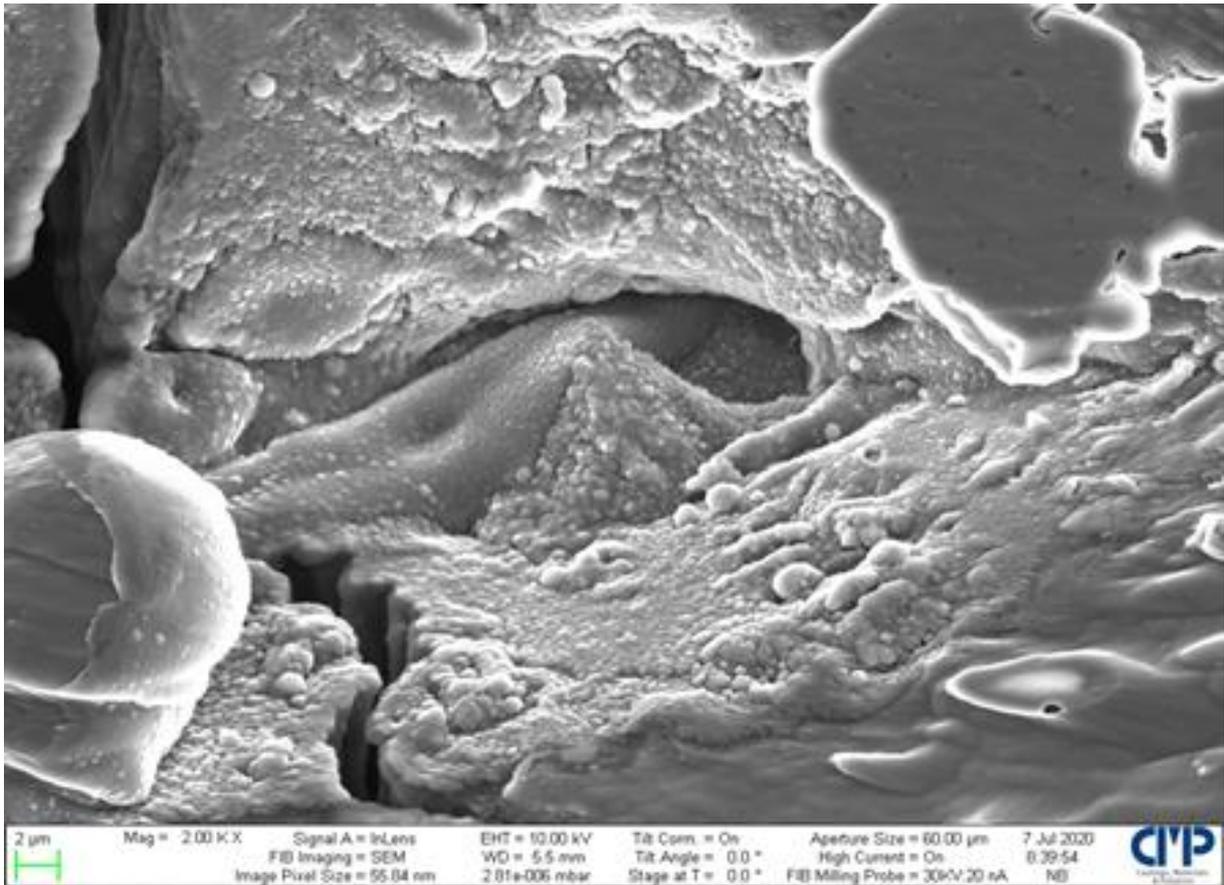


Abbildung 9-3: FE-REM Aufnahmen und Rissanalyse eines ionenpolierten aus inokuliertem Pulver nach ethanolischer Prozessroute gefertigtem Bauteil

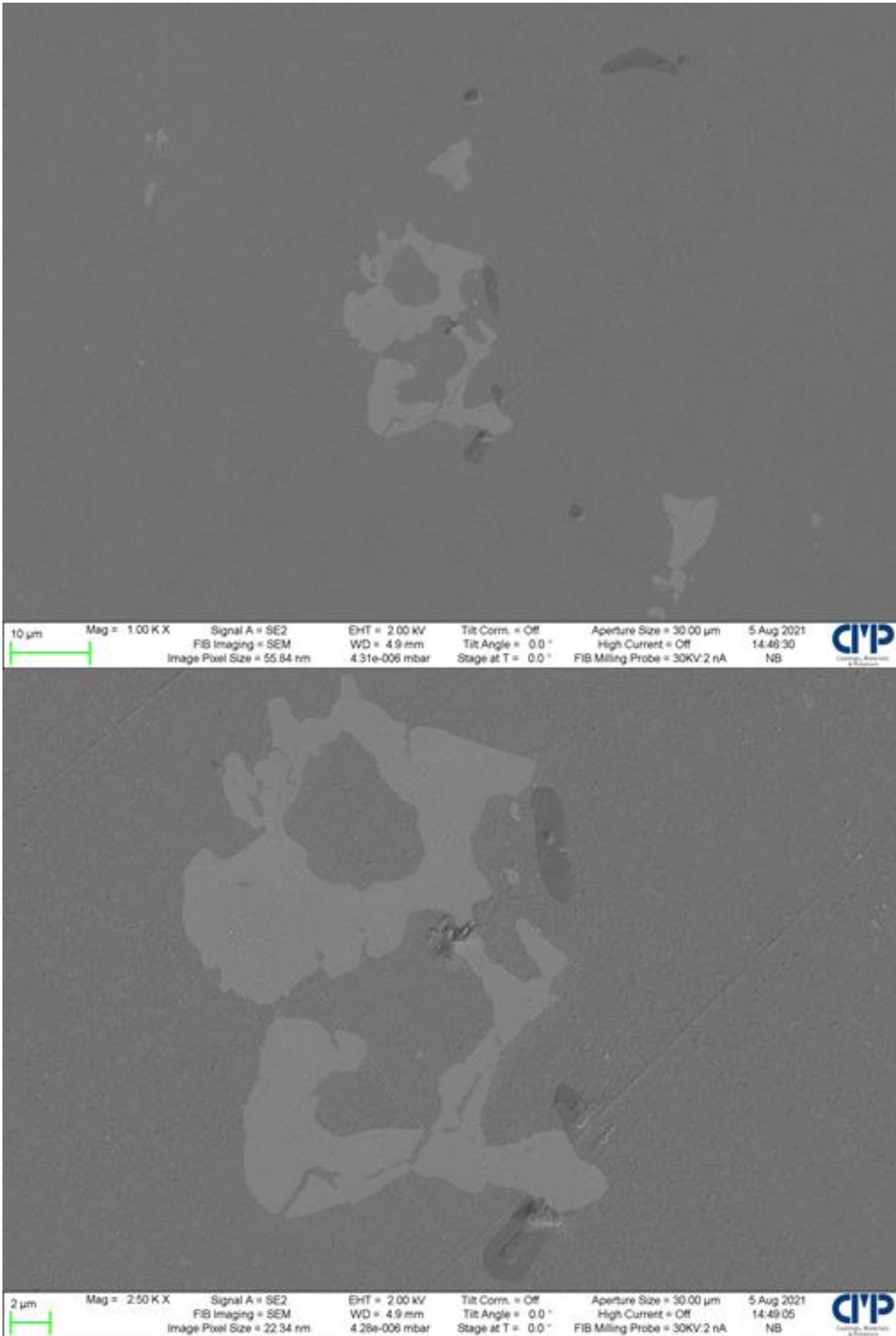


Abbildung 9-4: FE-REM Aufnahmen der p-Al 7075

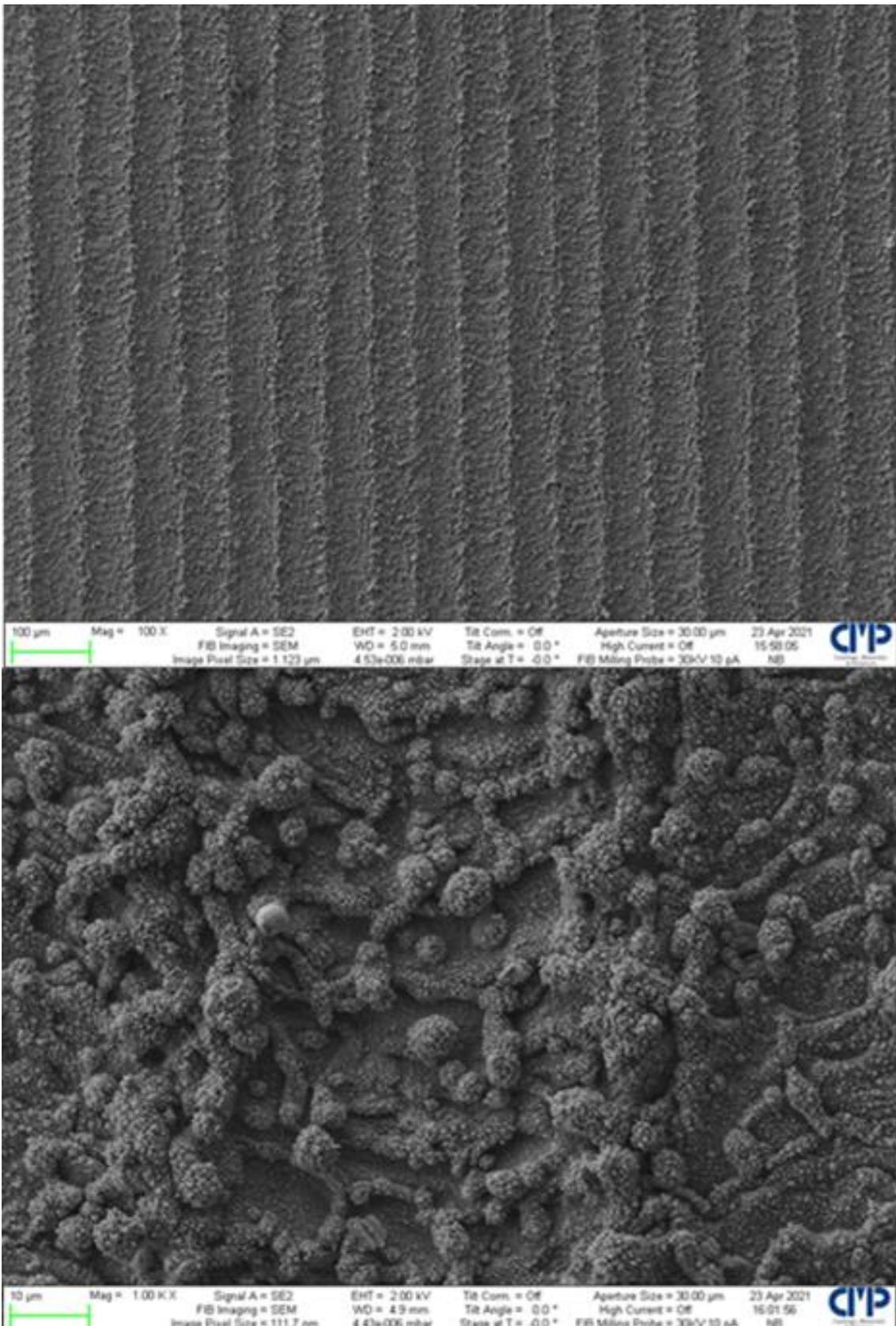


Abbildung 9-5: FE-REM Aufnahmen der LSM-AI 7075

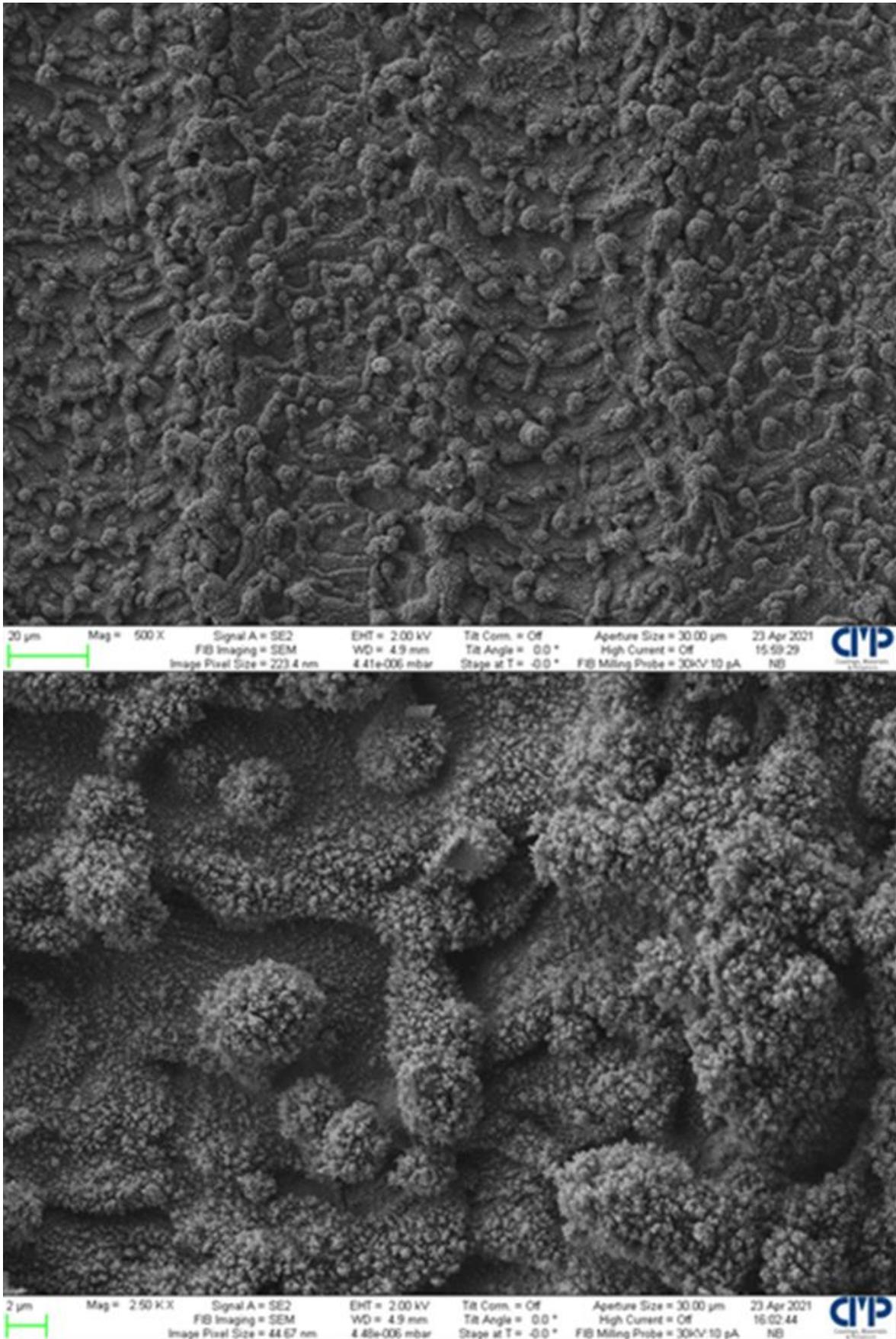


Abbildung 9-6: FE-REM Aufnahmen der LSM-AI 7075

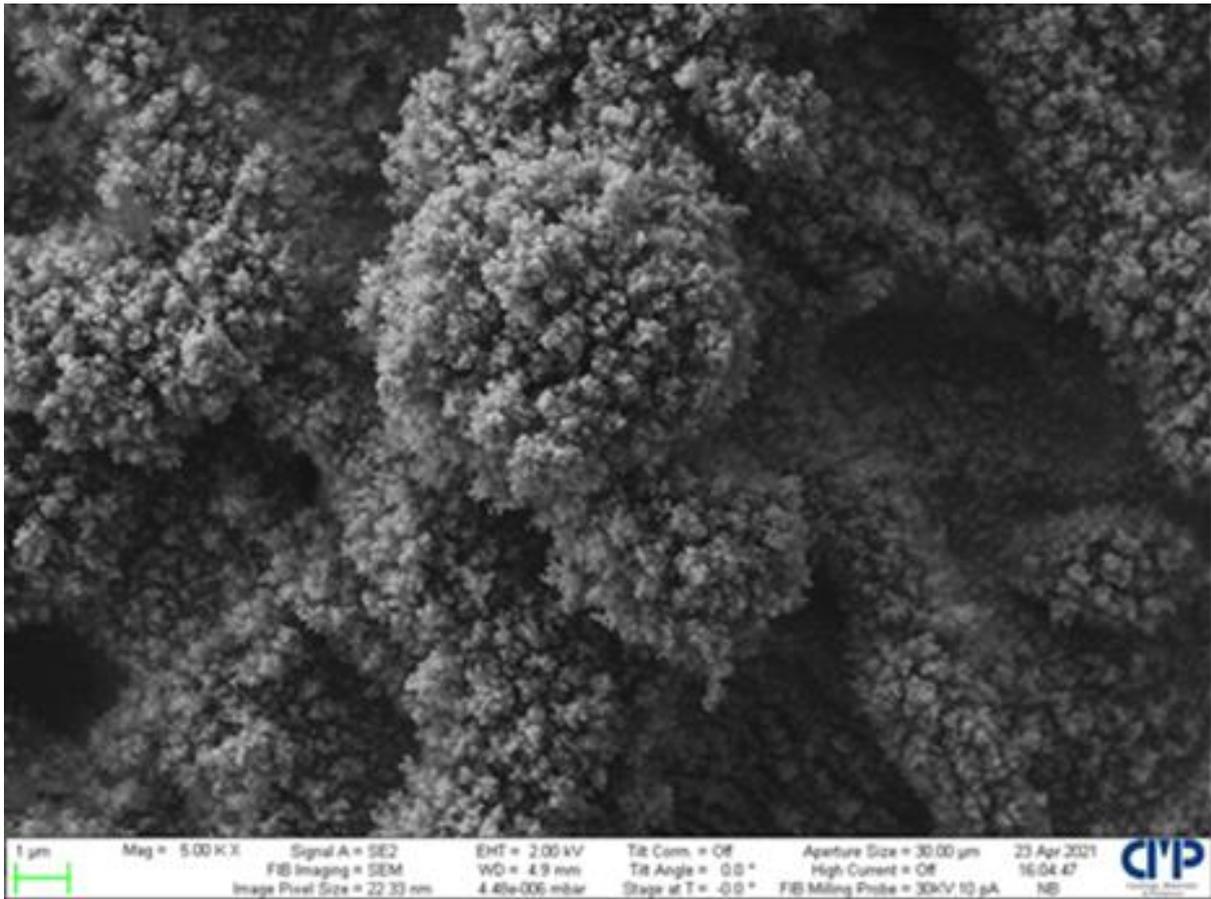


Abbildung 9-7: FE-REM Aufnahmen der LSM-AI 7075

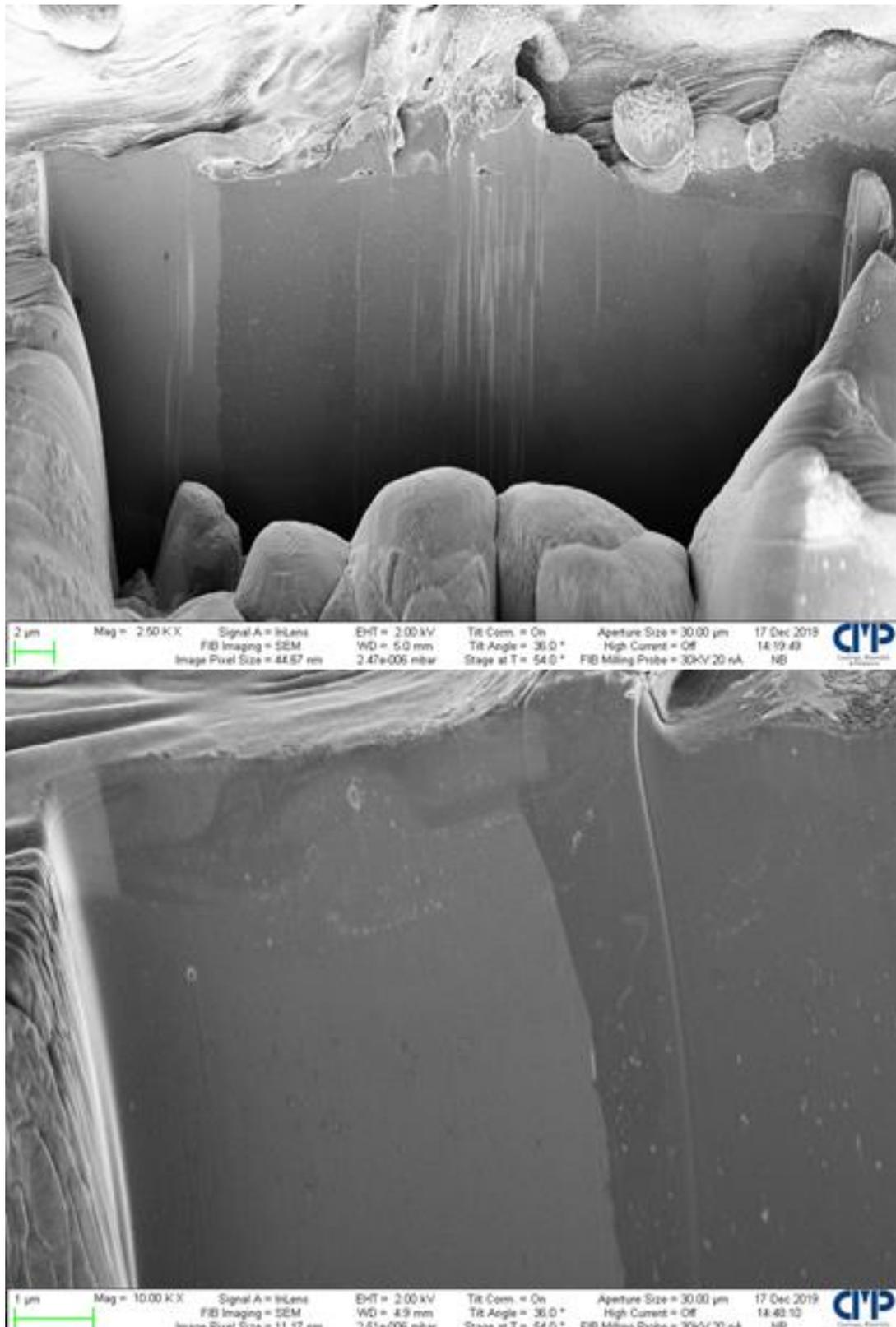


Abbildung 9-8: FE-REM Bilder nach einem FIB-Schnitt der LSM-AI 7075

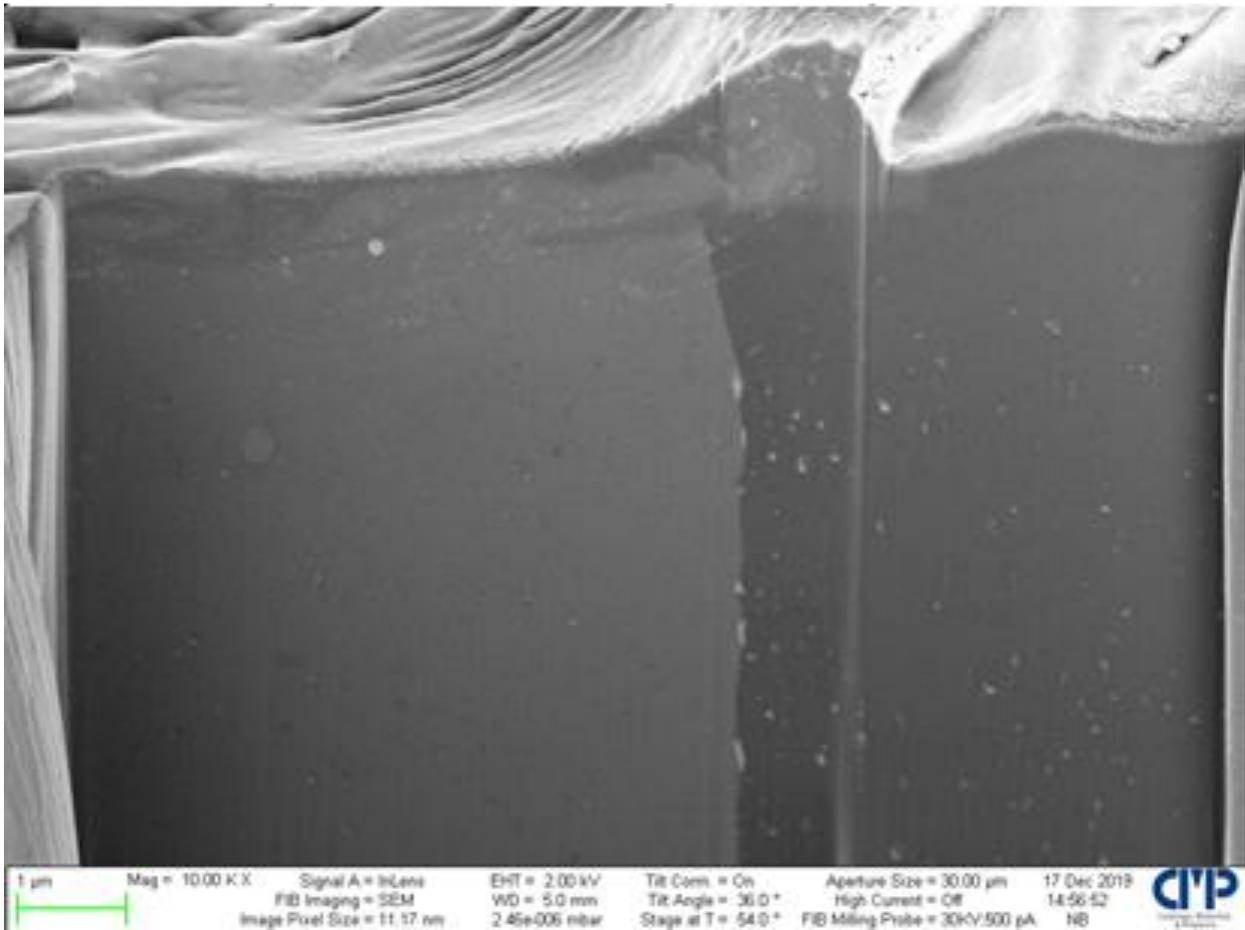
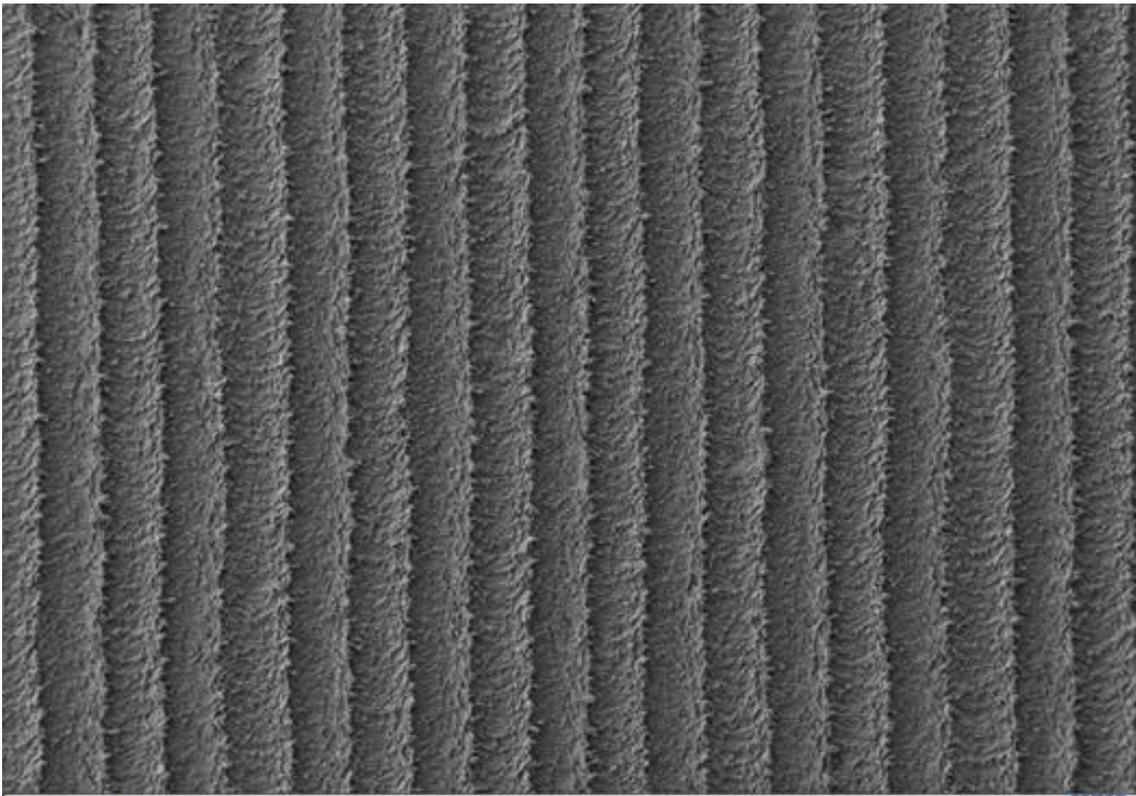
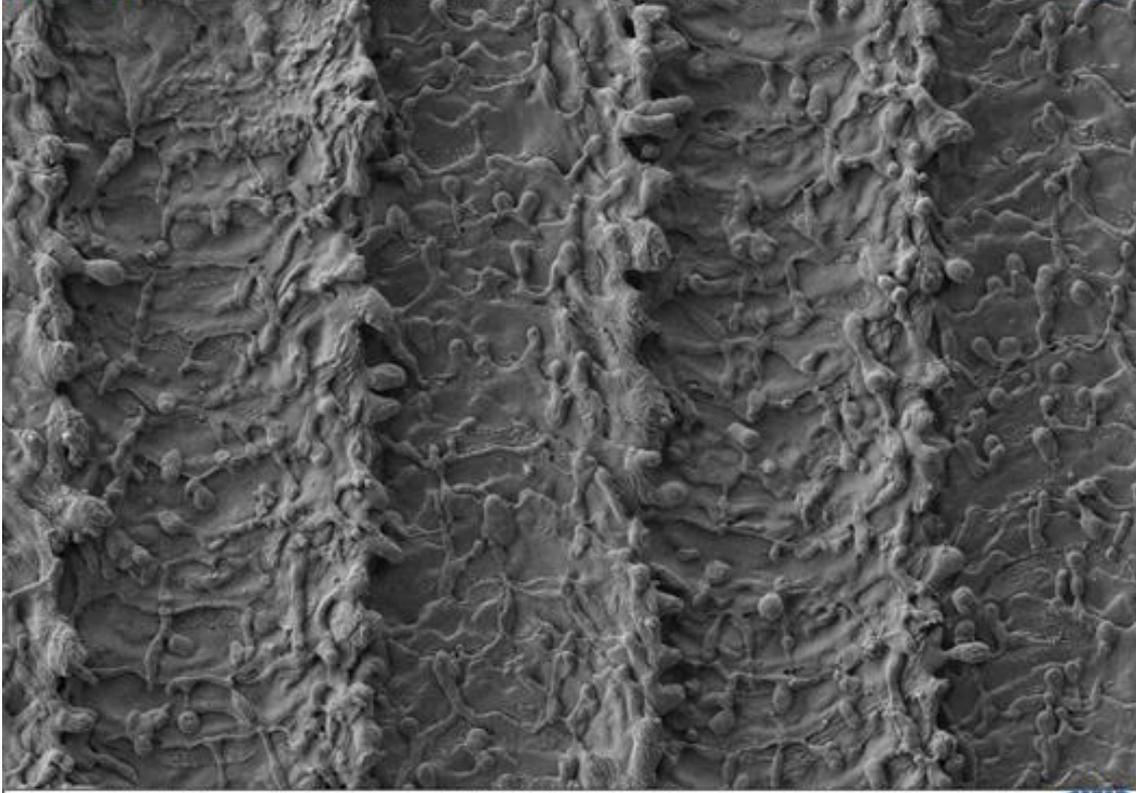


Abbildung 9-9: FE-REM Bilder nach einem FIB-Schnitt der LSM-Al 7075



100 µm Mag = 100 X Signal A = SE2 EHT = 2.00 kV Tilt Com. = Off Aperture Size = 30.00 µm 1 Jul 2021
FIB Imaging = SEM WD = 5.0 mm Tilt Angle = 0.0 ° High Current = Off 10:11:15
Image Pixel Size = 1.123 µm 8.09e-006 mbar Stage at T = 0.0 ° FIB Milling Probe = 30kV.20 nA NB



20 µm Mag = 500 X Signal A = SE2 EHT = 2.00 kV Tilt Com. = Off Aperture Size = 30.00 µm 1 Jul 2021
FIB Imaging = SEM WD = 5.0 mm Tilt Angle = 0.0 ° High Current = Off 10:12:38
Image Pixel Size = 223.4 nm 6.72e-006 mbar Stage at T = 0.0 ° FIB Milling Probe = 30kV.20 nA NB

Abbildung 9-10: FE-REM Aufnahmen der LSM-N₂-Al 7075

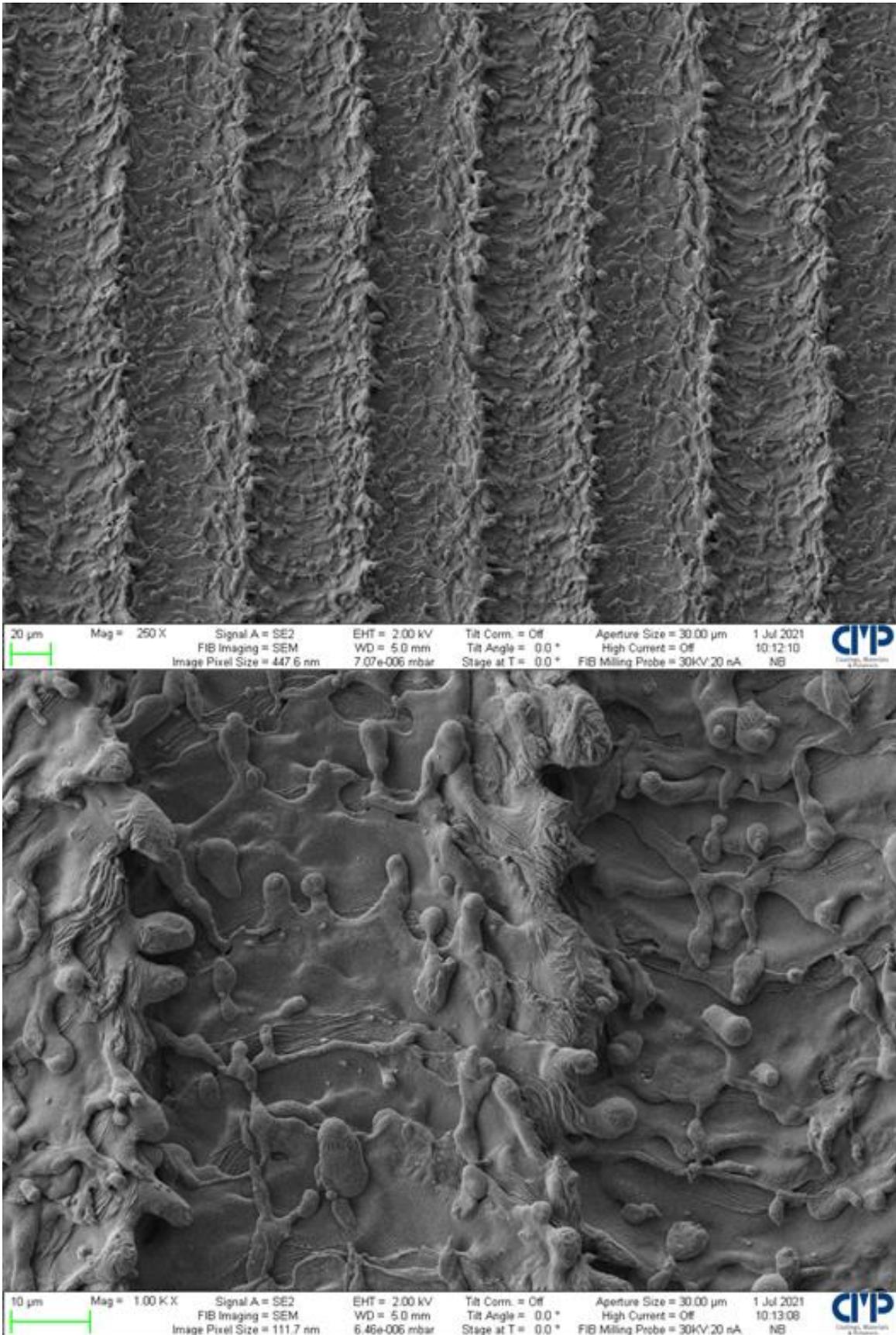


Abbildung 9-11: FE-REM Aufnahmen der LSM-N₂-Al 7075

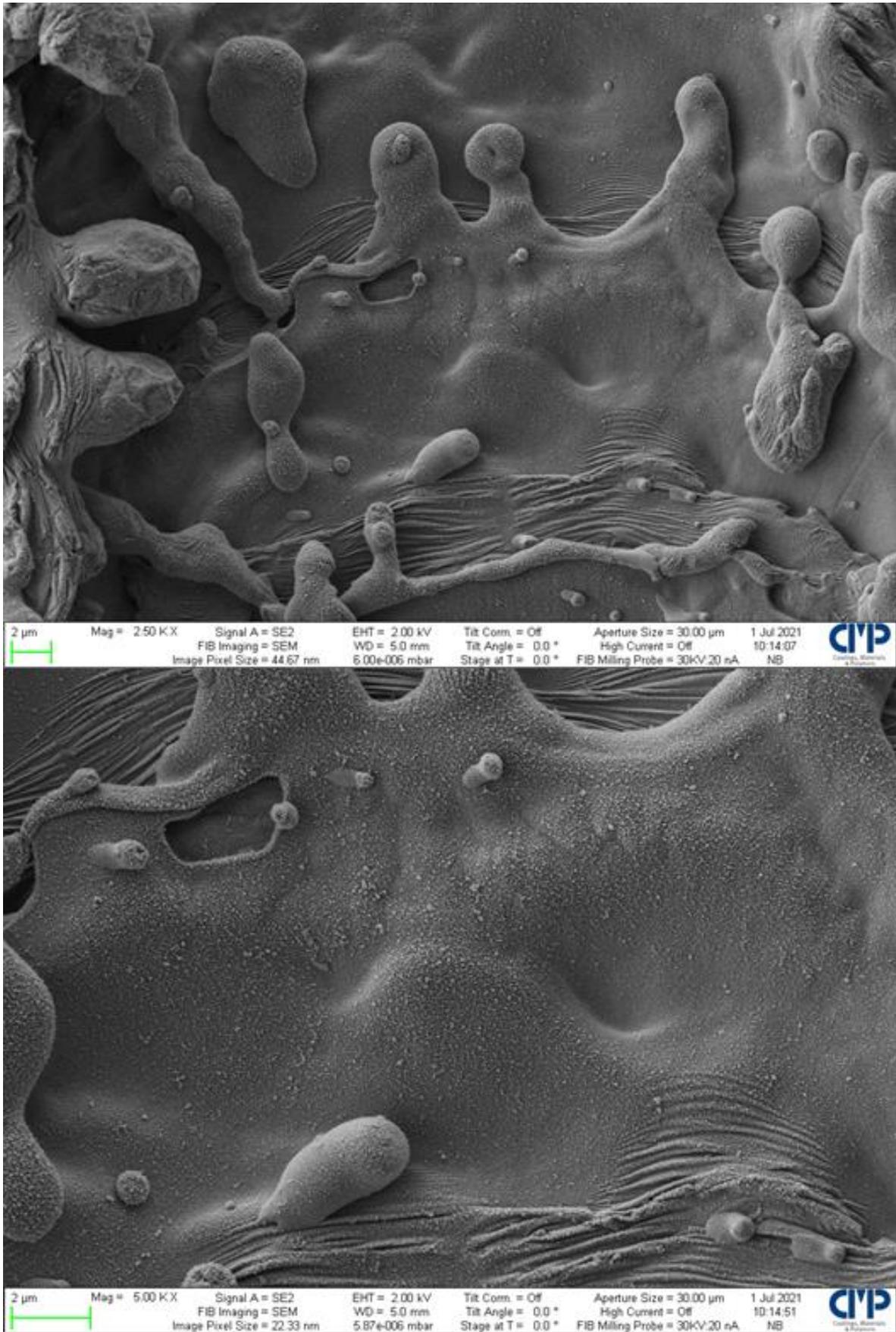


Abbildung 9-12: FE-REM Aufnahmen der LSM-N₂-Al 7075

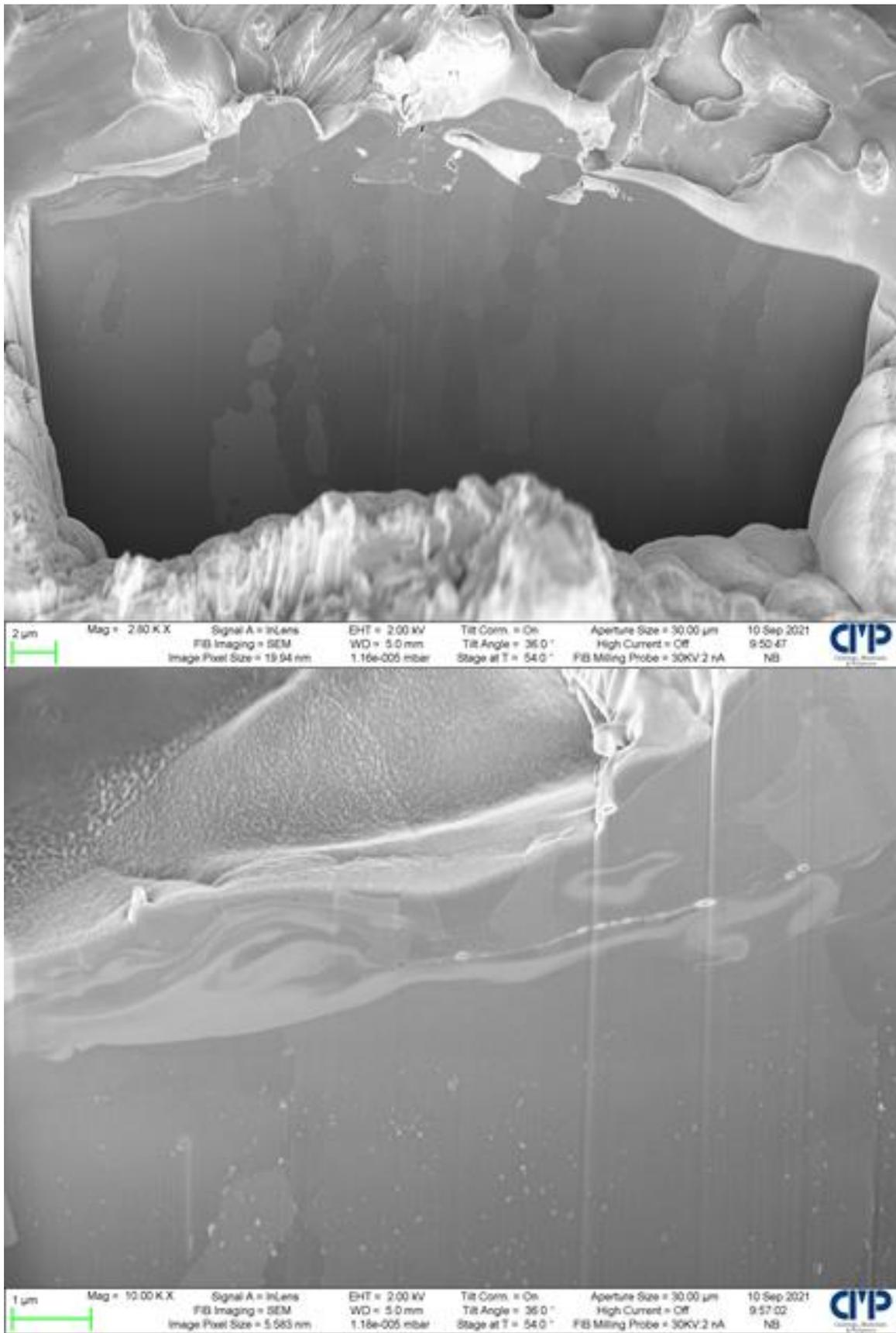


Abbildung 9-13: FE-REM Aufnahmen nach einem FIB-Schnitt einer LSM-N₂-Al 7075

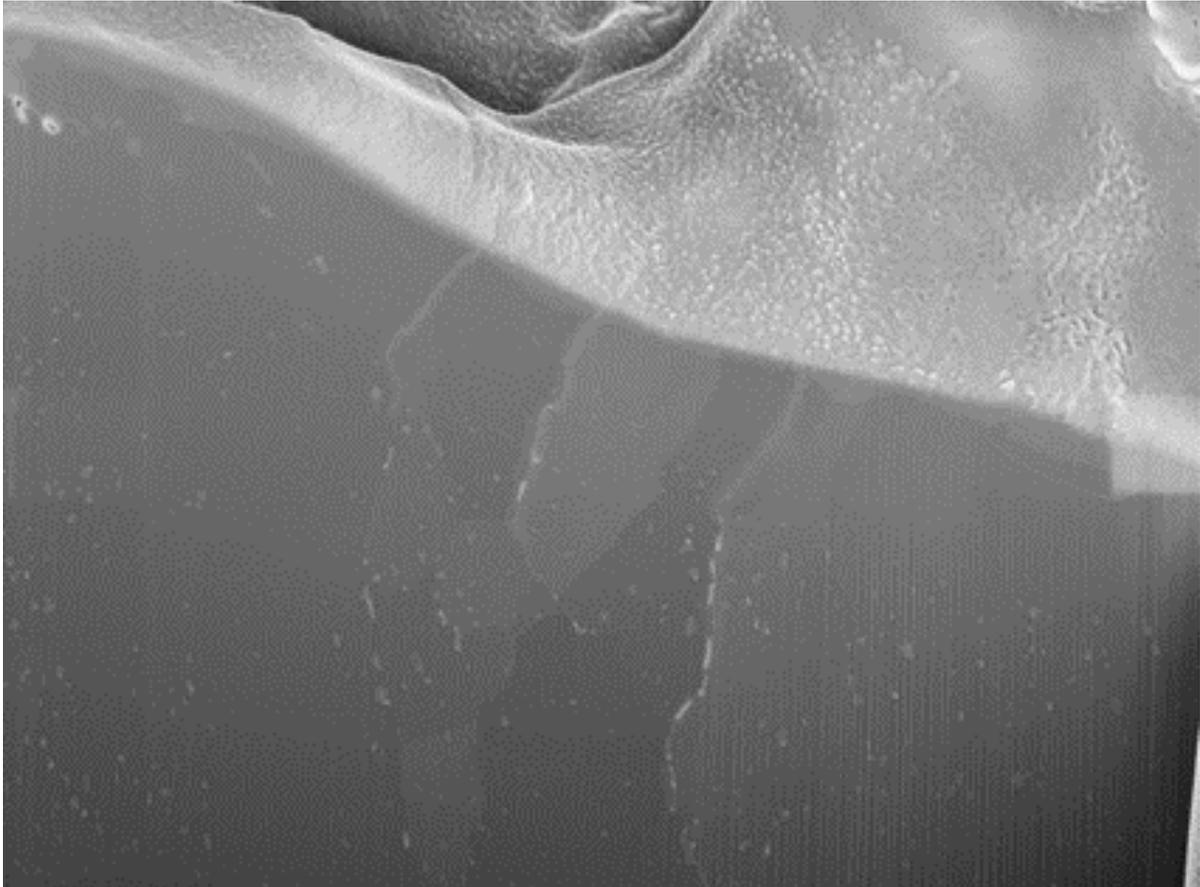


Abbildung 9-14: FE-REM Aufnahmen nach einem FIB-Schnitt einer LSM-N₂-Al 7075