

Laserstrukturierung von zinkphosphatierten Stahlblechen zur Verbesserung der Hafteigenschaften von Klebeverbindungen in Hybridbauteilen

zur Erlangung des akademischen Grades
DOKTOR DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau
der Universität Paderborn

genehmigte
DISSERTATION

von
Dietrich Voswinkel, M. Sc.
geboren am 03.06.1991 in Hemer

Tag des Kolloquiums:	28. August 2024
Referent:	Prof. Dr.-Ing. habil. Mirko Schaper
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Thomas Tröster

Kurzbeschreibung

Der Einsatz von Leichtbauwerkstoffen zur Reduzierung des Gesamtgewichts von Fahrzeugen ist eine bewährte Strategie, um die Energieeffizienz zu verbessern und gleichzeitig den Ausstoß von klimaschädlichen CO₂-Emissionen zu reduzieren. Zu den Leichtbauwerkstoffen zählen die Hybridwerkstoffe, welche eine Kombination aus Metallen und faserverstärkten Kunststoffen darstellen. Diese werden in den meisten Anwendungsfällen über klebtechnische Fügeverfahren miteinander verbunden. Die Qualität der Klebverbindung ist im erheblichen Maße abhängig von der Oberflächenvorbehandlung der Fügepartner. Erst durch eine zuverlässige Verbindung zwischen den Fügepartnern können Hybridwerkstoffe ihr volles Potential entfalten. Ein besonders nachhaltiges Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung ist die Laserstrukturierung, welche insbesondere bei Metallen zu einer signifikanten Verbesserung der Hafteigenschaften führt. Die Korrosionsbeständigkeit von zinkphosphatierten Stählen könnte beeinträchtigt werden, da mit der Laserstrukturierung Material von der Oberfläche abgetragen wird. Des Weiteren ist die Laserstrukturierung im Vergleich zu beispielsweise elektrochemischen Verfahren aufgrund der relativ hohen Prozesszeit im Nachteil. Um die Laserstrukturierung in der fertigen Industrie zu etablieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit die genannten Problematiken adressiert. Basierend auf den experimentellen Studien ergab sich, dass die Performance der geklebten Hybridverbunde nach einer Korrosionsbelastung signifikant von der bei der Laserstrukturierung eingesetzten Fluenz beeinflusst wird. Des Weiteren konnte mit einer belastungsangepassten, partiellen Laserstrukturierung die Bearbeitungszeit um 33 % reduziert werden.

Abstract

The use of lightweight materials to reduce the overall weight of vehicles is a proven strategy for improving energy efficiency and simultaneously reducing climate-damaging CO₂ emissions. Lightweight materials include hybrid materials, which are a combination of metals and fibre-reinforced plastics. In most applications, these are joined together using adhesive bonding techniques. The quality of the bonded joint depends to a large extent on the surface pre-treatment of the joining partners. Hybrid materials can only realise their full potential if there is a reliable bond between the joining partners. Laser structuring is a particularly sustainable method of surface pre-treatment, which leads to a significant improvement in the adhesive properties of metals in particular. The corrosion resistance of zinc-phosphatised steels could be impaired, as laser structuring removes material from the surface. Furthermore, laser structuring is at a disadvantage compared to electrochemical processes, for example, due to the relatively long process time. In order to establish laser structuring in the manufacturing industry, the aforementioned problems were addressed as part of this thesis. Based on the experimental studies, it was found that the performance of the bonded hybrid composites after corrosion exposure is significantly influenced by the fluence used in laser structuring. Furthermore, the processing time could be reduced by 33 % with a load-adapted, partial laser structuring.

Veröffentlichungen

Voswinkel D, Kloidt D, Grydin O, Schaper M (2021) Time efficient laser modification of steel surfaces for advanced bonding in hybrid materials. *Prod Eng Res Devel* 15:263-270. <https://doi.org/10.1007/s11740-020-01006-2>

Voswinkel D, Sapli H, Kloidt D, Heggemann T, Homberg W, Grydin O, Schaper M (2021) Improving the accuracy of deep drawn fiber-metal laminate parts by preliminary surface treatment. *IOP Conf Ser.: Mater Sci Eng* 1190:12028. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1190/1/012028>

Voswinkel D, Striewe J, Grydin O, Meinderink D, Grundmeier G, Schaper M, Tröster T (2022) Co-bonding of carbon fibre-reinforced epoxy and galvanised steel with laser structured interface for automotive applications. *Advanced Composite Materials* 230:1-16. <https://doi.org/10.1080/09243046.2022.2143746>

Voswinkel D, Grydin O, Schaper M (2023) Application of a new strategy for time-efficient laser treatment of galvanized steel substrates to improve the adhesion properties. *Journal of Manufacturing Processes* 94:10-19. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.03.056>

Vorträge

Voswinkel D, Grydin S, Schaper M, Projektvorstellung “HyOpt – Optimierungsbasierte Entwicklung von Hybridwerkstoffen“. DGM-Fachausschuss Hybride Werkstoffe und Strukturen. 30.09.2019. Düsseldorf.

Voswinkel D, Sapli H, Kloidt D, Heggemann T, Homberg W, Grydin O, Schaper M, Improving the accuracy of deep drawn fiber-metal laminate parts by preliminary surface treatment. World Symposium on Mechanical – Materials Engineering & Science 2021. 10.09.2019. Prag.

Voswinkel D, Grydin S, Schaper M, Effect of different laser treatment strategies on the bonding properties of hybrid materials. 5th International Conference on Hybrid Materials and Structures. 21.07.2022. Leoben.

Voswinkel D, Grydin S, Schaper M, Optimierungsbasierte Entwicklung von Hybridwerkstoffen unter Anwendung innovativer Oberflächenstrukturierung. DGM-Fachausschuss Hybride Werkstoffe und Strukturen. 08.09.2022. Freiburg.

Voswinkel D, Grydin S, Schaper M, Einfluss der Laserstrukturierung auf die Korrosionseigenschaften eines zinkphosphatierten Stahls im Hybridverbund. DGM-Fachausschuss Hybride Werkstoffe und Strukturen. 23.05.2023. Kassel.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Stand von Wissenschaft und Technik.....	4
2.1	Verzinken	4
2.1.1	Zinkphosphatieren.....	5
2.2	Hybride Werkstoffsysteme	6
2.2.1	Faser-Kunststoff-Verbunde	7
2.2.2	Herstellung von Hybridbauteilen	8
2.3	Klebtechnisches Fügen	10
2.3.1	Adhäsion und Kohäsion	12
2.3.2	Mechanische Beanspruchung von Klebverbindungen	16
2.3.3	Korrosion von klebtechnisch gefügten Hybridbauteilen.....	19
2.3.4	Bruchverhalten von Klebverbindungen	20
2.4	Oberflächenvorbehandlung	23
2.5	Laserstrukturierung	25
2.5.1	Einfluss der Laserstrukturierung auf die Metalloberfläche.....	26
2.5.2	Zeiteffizienz des Laserstrukturierens.....	31
3	Zielsetzung	32
4	Experimentelle Methoden.....	35
4.1	Material	35
4.2	Laserstrukturierung	36
4.2.1	Partielle Laserstrukturierung zur Verbesserung der Zeiteffizienz	37
4.3	Oberflächenanalyse	38
4.3.1	Rasterelektronenmikroskopie.....	38
4.3.2	Raman-Mikroskopie	42
4.3.3	Kontaktwinkelmessungen.....	43
4.3.4	Streifenlichtprojektion	43
4.3.5	Rasterkraftmikroskopie	44
4.4	Korrosionseigenschaften der Substrate	45
4.5	Klebtechnisches Fügen der Hybridverbunde.....	46
4.6	Korrosionseigenschaften der Hybridverbunde	47
4.7	Analyse der Hafteigenschaften gefügter Hybridverbunde	48
4.8	Bruchflächenanalyse	51
5	Ergebnisse und Diskussion	52

5.1	Einfluss der Laserstrukturierung auf die Oberflächenmorphologie, den Beschichtungsaufbau und die Topografie	52
5.2	Einfluss der Laserstrukturierung auf die chemische Zusammensetzung....	63
5.3	Einfluss der Laserstrukturierung auf die Benetzbarkeit	67
5.4	Einfluss der Laserstrukturierung auf die Korrosionsbeständigkeit von Hybridverbunden.....	70
5.4.1	Diskussion des Einflusses der Laserstrukturierung auf die Korrosionsbeständigkeit von Hybridverbunden	79
5.5	Einfluss der zeiteffizienten Laserstrukturierung auf die Hafteigenschaften von Hybridverbunden	81
5.5.1	Diskussion des Einflusses der zeiteffizienten Laserstrukturierung auf die Hafteigenschaften von Hybridverbunden.....	89
6	Zusammenfassung	92
7	Literaturverzeichnis	94
8	Abkürzungs- und Formelverzeichnis	107

1 Einleitung

Die Verbrennung fossiler Brennstoffe stellt eine der größten Ursachen für anthropogene Treibhausgas-Emissionen dar [1]. Im Kontext dieser Problematik trägt der Verkehrssektor mit einem Anteil von etwa einem Viertel (24 %) maßgeblich zu den globalen CO₂-Emissionen bei, sofern ausschließlich die Emissionen aus dem Energiebereich betrachtet werden [2]. Mit dem Klimagesetz der Europäischen Union werden null Treibhausgas-Emissionen für das Jahr 2050 angestrebt, ein Zwischenziel für das Jahr 2030 ist eine Emissionsminderung von 55 % gegenüber 1990 [3]. Des Weiteren sollen die spezifischen CO₂-Emissionen pro gefahrenen Kilometer der in Europa neu zugelassenen PKW kontinuierlich gesenkt werden. Seit dem Jahr 2020 liegt der Flottenzielwert für alle Automobilhersteller bei 95 g CO₂/km, bis 2025 soll dieser Wert um 15 % abgesenkt werden und bis 2030 um 37,5 % [4]. Eine der effektivsten Strategien zur Senkung der Emissionen von Fahrzeugen ist die Reduzierung des Gesamtgewichts, da dies zu einem deutlich geringeren Energieverbrauch führt [5]. Eine Gewichtsreduzierung von 100 kg kann bei einem Fahrzeug mit Verbrennungsmotor im Durchschnitt zu einer Kraftstoffersparnis von etwa 0,7 l/100 km führen und somit zu einer Reduzierung der Emissionen von etwa 8,5 g CO₂/km [6, 7]. Bei Fahrzeugen mit Elektromotor führt eine Gewichtsreduzierung von 100 kg zu einer Energieersparnis von 0,4 kWh/100 km – 1,3 kWh/100 km, was einer Reduktion von $1,2 \pm 0,9$ g CO₂/km – $3,8 \pm 3,0$ g CO₂/km an indirekten Emissionen aus Elektrizität entspricht [8]. Das durchschnittliche Fahrzeuggewicht steigt aufgrund immer weiter zunehmender Anforderungen an Komfort und Sicherheit an. Dieser Entwicklung kann mit dem Einsatz von Leichtbauwerkstoffen begegnet werden [9].

Ein vielversprechender Ansatz für die Gewichtsreduzierung durch Leichtbauwerkstoffe ist der Einsatz von Hybridwerkstoffen, welche eine Kombination aus Metallen und faserverstärkten Kunststoffen bzw. Faser-Kunststoff-Verbunden (FKV) darstellen. In Metall-FKV-Hybridbauteilen werden die Vorteile beider Werkstoffklassen miteinander kombiniert, wodurch sich herausragende mechanische Eigenschaften ergeben, mit denen die sicherheitsrelevanten Anforderungen eingehalten oder sogar übertroffen werden können [10, 11]. Wird zum Beispiel Stahl, was nach wie vor das dominierende Material in Kraftfahrzeugen ist [12], mit kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff (CFK) verstärkt, ergibt sich eine Werkstoffkombination mit hervorragenden Crash-Eigenschaften aufgrund der hohen Steifigkeit und Duktilität [13, 14]. Als Beispiel dafür ist die 7er Reihe von BMW zu nennen, in der die vorteilhaften Wechselwirkungen der Kombination Stahl und CFK unter der Bezeichnung „Carbon Core“ serientauglich in die Karosseriestruktur integriert wurden. Es konnte eine Gewichtseinsparung von 130 kg im Vergleich zum Vorgängermodell bei zusätzlich verbesserter Steifigkeit erzielt werden [15].

Die Herstellung von Hybridbauteilen erfordert eine Füge-technik, die in der Lage ist, verschiedenartige Materialien zuverlässig miteinander zu verbinden. Eine sichere Verbindung zwischen den Fügepartnern ist maßgeblich, damit Hybridbauteile ihr volles Potential entfalten können. Hier hat sich die Klebtechnik bereits als besonders gut geeignet erwiesen [16, 17].

Die Qualität einer Klebverbindung ist im erheblichen Maße abhängig von der Oberflächenvorbehandlung der Fügepartner, welche mit Hilfe verschiedener Methoden durchgeführt werden kann. Zusätzlich zur obligatorischen Reinigung der Oberflächen können mittels chemischer, mechanischer oder physikalischer Oberflächenvorbehandlungen die Hafteigenschaften der Oberfläche optimiert werden, wodurch sich die Tragfähigkeit des gesamten Bauteils deutlich verbessert [18–21].

Das Laserstrukturieren ist eine physikalische Methode zur Oberflächenvorbehandlung, welche ohne umweltschädliche Chemikalien auskommt und sich ausgezeichnet in industrielle Fertigungsprozesse integrieren lässt [22, 23]. Besonders im Hinblick auf die REACH-Verordnung (Registrierung, Evaluierung und Autorisierung von Chemikalien), welche seit dem Jahr 2007 Unternehmen dazu anhält, die Sicherheit ihrer verwendeten Chemikalien zu prüfen, könnte die Laserstrukturierung vorteilhaft sein [24, 25]. Die gute Automatisierbarkeit konnte erst kürzlich im Rahmen eines Projekts des Fraunhofer-Instituts für Produktionstechnologie eindrucksvoll demonstriert werden, indem mit Hilfe eines Industrieroboters (Abbildung 1) große dreidimensionale Oberflächen metallischer Bauteile laserstrukturiert wurden [26].

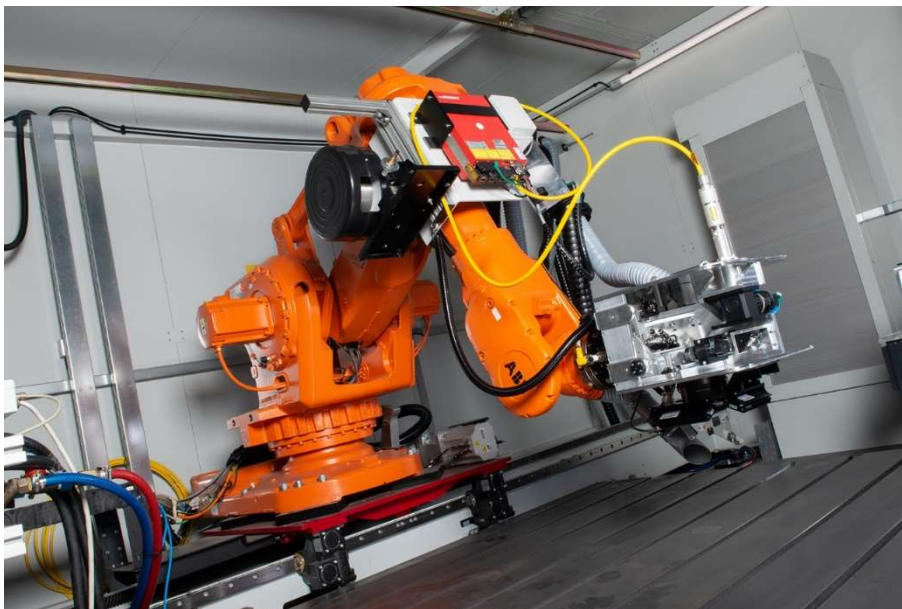


Abbildung 1 Industrieroboter mit Lasereinheit [27]

Durch die Laserstrukturierung einer metallischen Oberfläche durchläuft sowohl die Morphologie als auch die chemische Zusammensetzung eine grundlegende Veränderung, was zu modifizierten Hafteigenschaften führt. Dies wurde bereits in zahlreichen Studien für verschiedene Metalle nachgewiesen [28], einschließlich für verzinkten Stahl, welcher nach der Laserstrukturierung als Hybridverbund mit CFK zu einer hochfesten, korrosionsbeständigen Werkstoffkombination verklebt werden kann [29, 30]. Eine solche Materialkombination erweist sich als äußerst attraktiv für die Automobilindustrie, insbesondere wenn Bauteile mit hohen Steifigkeiten und guten Korrosionseigenschaften benötigt werden, wie beispielsweise beim Schweller in der Karosserie [31].

In der Automobilindustrie erfolgt die Produktion in großen Stückzahlen [14], wodurch die Oberflächenvorbehandlung vor dem Kleben wirtschaftlich sein muss, um die Wettbewerbsfähigkeit der Unternehmen zu gewährleisten. Zudem wird mit der Laserstrukturierung die Oberfläche stark modifiziert. Dies könnte potenziell zu Beschädigungen einer zuvor aufgetragenen Zinkschicht führen und somit den Korrosionsschutz beeinträchtigen [28].

Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus daher auf dem Einfluss der Laserstrukturierung auf die Korrosionseigenschaften von Hybridverbunden, welche aus zinkphosphatiertem Stahl und CFK bestehen. Besondere Aufmerksamkeit gilt den Auswirkungen des Laserstrahls auf die Beschichtung. Um die Attraktivität des Laserstrukturierens für Industrieunternehmen zu steigern und diese dazu zu bewegen, sich vermehrt für das nachhaltige Verfahren des Laserstrukturierens zu entscheiden oder bestehende Verfahren durch die Laserstrukturierung zu substituieren, wird eine Verbesserung der Effizienz des Verfahrens angestrebt. Dies soll durch eine Optimierung der Zeiteffizienz erreicht werden. Die Versuchsreihen zur zeiteffizienten Laserstrukturierung wurden im Rahmen des Projekts "HyOpt - Optimierungsbasierte Entwicklung von Hybridwerkstoffen" durchgeführt, welches vom „Europäischen Fonds für regionale Entwicklung“ (EFRE) gefördert wurde.

2 Stand von Wissenschaft und Technik

2.1 Verzinken

Metallische Werkstoffe unterliegen je nach Anwendung den verschiedensten Anforderungen. Dabei haben besonders die Korrosionseigenschaften eine herausragende Bedeutung, denn die jährlichen globalen Kosten verursacht durch Korrosionsschäden werden auf ca. 3 % des weltweiten Bruttoinlandsprodukts geschätzt [32, 33]. Eine der gängigsten Methoden, um Korrosionsschäden entgegenzuwirken, ist die Beschichtung der zu schützenden Oberfläche mit einem anderen Metall, wie zum Beispiel das Verzinken von Stahl [32]. Durch den Kontakt des Zinks (Zn) mit der Umgebungsluft entsteht ein dichter Schutzfilm aus Zinkoxid (ZnO) und Zinkhydroxid (Zn(OH)_2), welcher das darunterliegende Material isoliert und vor Korrosion schützt. Zusätzlich wird durch das geringere Standardpotential des Zinks ($E_0 = -0,76 \text{ V}$) gegenüber Eisen ($E_0 = -0,44 \text{ V}$) bei Beschädigung der Beschichtung eine kathodische Schutzwirkung ausgelöst [34–36].

Die Zinkschicht kann durch Plattieren, Spritzen, zinkhaltige Lacke, Schmelztauchverzinken oder elektrolytisches Verzinken aufgetragen werden, wobei die letzten beiden genannten Verfahren in der Industrie am häufigsten Anwendung finden [37]. Das Schmelztauchverzinken, oder auch Feuerverzinken, lässt sich einteilen in Stückverzinken, Bandverzinken und Schleuderverzinken. Das Bandverzinken ist ein gebräuchliches Verfahren zur Verzinkung von Stahlbändern, die Zinkschichtdicke lässt sich in den Durchlaufanlagen durch ein Düsenabstreif-Verfahren einstellen und liegt zwischen $15 \text{ }\mu\text{m}$ und $25 \text{ }\mu\text{m}$. Beim Stückverzinken werden die Schichten generell dicker und liegen zwischen $50 \text{ }\mu\text{m}$ und $150 \text{ }\mu\text{m}$. Das Grundprinzip des Schmelztauchverfahrens besteht aus dem Tauchen des zu verzinkenden Stahlerzeugnisses in schmelzflüssiges Zink, wodurch sich eine Schmelztauchsicht auf der Oberfläche bildet, welche vollständig erstarrt sobald das Stahlerzeugnis das Schmelzbad verlässt. Während dieses Vorgangs werden innerhalb der Schicht durch wechselseitige Diffusionsvorgänge spröde intermetallische Eisen-Zink-Phasen (FeZn) Phasen gebildet [38, 39]. Dies wird in der Praxis durch das Hinzulegieren von Aluminium (Al) in die Zinkschmelze unterbunden, wodurch sich auf der Grenzfläche zwischen Eisen und Zink eine Hemmschicht aus Fe_2Al_5 bildet, welche die Diffusionsvorgänge zwischen der Beschichtung und der Substratoberfläche verhindert. Dafür ist bereits ein Gewichtsanteil von 0,15 % Aluminium im Zink ausreichend [40].

Beim elektrolytischen Verzinken wird die Zinkschicht durch galvanische Abscheidung auf der Stahloberfläche erzeugt. Dabei werden ein zinkionenhaltiger Elektrolyt und eine Zinkelektrode als Anode verwendet. Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen der Anode und der zu verzinkenden Kathode wandern Zinkionen aus der Elektrolytlösung zur Kathode und bilden dort durch Diffusionsprozesse eine Zinkbeschichtung. Durch die galvanische Abscheidung wird eine gleichmäßigere, präzisere und aufgrund der geringeren Betriebskosten günstigere Schichtbildung als beim Schmelztauchverzinken ermöglicht [32, 41]. Zudem ist die elektrolytisch erzeugte Zinkschicht feinkörniger als die durch das Schmelztauchen erzeugte Zinkschicht.

Bei mechanischer Belastung einer Klebverbindung mit verzinkten Bauteilen ist die elektrolytisch erzeugte Zinkschicht damit im Vorteil, denn die Spannungsverteilung zwischen dem Klebstoff und der Zinkoberfläche ist gleichmäßiger als bei der grobkörnigen Zinkbeschichtung [42]. Im Gegensatz dazu bieten schmelztauchverzinkte Bauteile einen längeren Schutz gegen Korrosion aufgrund der höheren Schichtdicke [43, 44]. Das elektrolytische Verzinken kann ebenfalls kontinuierlich durchgeführt werden, die Schichtdicken der Stahlbleche liegen abhängig von den Prozessparametern zwischen 1 µm und 15 µm. Zusätzlich zur Schichtdicke wird die Auflagemasse in g/m² des Zinks auf feuerverzinktem oder elektrolytisch verzinktem Bandmaterial angegeben [38, 41].

2.1.1 Zinkphosphatieren

Verzinkte Stahlbleche werden in der Automobilindustrie klassischerweise zu Karosseriebauteilen weiterverarbeitet, wo zusätzlich zum Korrosionsschutz eine gute Lackierbarkeit gefordert wird, was durch eine Phosphatierung der bereits vorhandenen Zinkschicht realisiert werden kann [13, 45, 46]. Weiterhin trägt die Phosphatierung aufgrund des guten Adsorptionsvermögens für Schmierstoffe zur Verbesserung der Umformeigenschaften von Blechteilen bei, was die Belastung des Halbzeugs reduziert und somit Umformvorgänge ermöglicht [47]. Bei der Phosphatierung von verzinkten Stahlblechen entsteht auf der Oberfläche das wasserhaltige Zinkphosphat Hopeit ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [48]. Dieser Vorgang wird auch als Zinkphosphatieren bezeichnet. Das Erscheinungsbild, die Korngröße und die Form einer Zinkphosphatschicht werden durch die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme in Abbildung 2 veranschaulicht. Phosphatieren erfolgt in wässrigen Lösungen mittels Tauch- oder Spritzverfahren in schnell laufenden Bandbehandlungsanlagen, wobei sich Schichtdicken von etwa 0,5 µm bis 2 µm bilden [38].

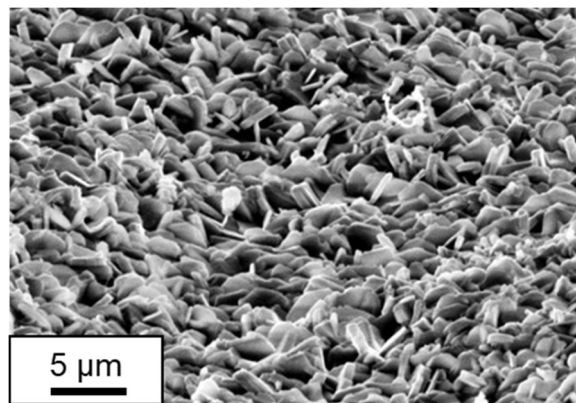


Abbildung 2 REM-Aufnahme einer Zinkphosphatschicht auf Stahl [38]

2.2 Hybride Werkstoffsysteme

Etwa 25 % - 35 % des Gesamtgewichts eines durchschnittlichen Fahrzeuges entfallen auf die Rohkarosserie wenn diese aus Stahl besteht und rund 15 % - 22 % bei Aluminiumkarosserien [49]. Demzufolge hat im Sinne der Energiewende die Karosserie ein ausgesprochen hohes Potential zur Gewichtsreduzierung von Personenkraftwagen, was eine besondere Herausforderung darstellt, denn die Einsparung von Gewicht darf keine Minderung der Performance hinsichtlich des Crash- und Betriebsverhaltens mit sich bringen [50]. Daher werden die fünf Leichtbaustrategien Bedingungsleichtbau, Systemleichtbau, Stoffleichtbau, Formleichtbau und Fertigungsleichtbau von IngenieurInnen und WissenschaftlerInnen auf der ganzen Welt stetig weiterentwickelt. Der Stoffleichtbau hat das Ziel, die gegebenen Anforderungen an eine Struktur mit dem leichtesten möglichen Werkstoff zu realisieren. Dazu können verschiedene Werkstoffe und Werkstoffverbunde eingesetzt werden. Moderne hybride Werkstoffsysteme bzw. -verbunde, in denen mindestens zwei Werkstoffe verschiedener Gruppen auf Bauteilebene miteinander kombiniert werden, sind in der Lage, diesen Ansprüchen gerecht zu werden, indem sie die Vorteile der eingesetzten Werkstoffe in sich vereinen [9, 11, 51].

Wird zum Beispiel für ein leichtbauoptimiertes Strukturbauteil sowohl eine hohe Steifigkeit als auch eine ausreichende Duktilität für die Energieaufnahme im Crashfall gefordert, bietet es sich an, einen FKV mit hoher Steifigkeit und geringer Dichte mit einem metallischen Werkstoff wie Stahl für die nötige Duktilität zu kombinieren [52]. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten: Ein metallisches Strukturbauteil kann zum Beispiel lokal durch einen FKV verstärkt werden, wenn in diesem Bereich besonders hohe Belastungen zu erwarten sind. Demgegenüber können FKV mit einer metallischen Komponente kombiniert werden, wenn zusätzlich zur hohen Steifigkeit ein bestimmtes Maß an Duktilität gefordert wird [11].

Ein Projekt der Forward Engineering GmbH bestätigte, dass hybride Werkstoffsysteme ein vielversprechender Lösungsansatz hinsichtlich der Gewichtsreduzierung von Kraftfahrzeugen sind. Im Rahmen des Projektes wurde für den chinesischen Automobilhersteller eine Rohkarosserie entwickelt, welche vorwiegend aus CFK besteht. Die Fahrgastzelle wurde zusätzlich lokal mit dünnen hoch- und ultrahochfesten Stahlblechen verstärkt, da CFK allein zu spröde ist, um die Kraftspitzen in einem möglichen Crashfall zu absorbieren. Mit dem neuen Konzept konnte eine Gewichtsersparnis von 30 % im Vergleich zur konventionellen Karosserie erzielt werden. Außerdem wurde das Crashverhalten anhand eines Prototypen validiert und entsprach den Vorschriften des C-NCAP (*Chinese New Car Assessment Programme*) [53].

Im Rahmen einer gemeinschaftlichen Studie (Striewe et al.) konnte anhand eines einzelnen Bauteils eindrucksvoll verdeutlicht werden, welches Potenzial Hybridbauteile im Hinblick auf die Gewichtseinsparung aufweisen. Für die Studie wurde ein Dachspiegel in Hybridkonstruktion aus CFK und Stahl gefertigt. Anschließend wurde das neu entwickelte Bauteil in Bezug auf Druck- und Biegesteifigkeit mit einem Dachspiegel aus Aluminium und Stahl verglichen. Das Hybridbauteil wies signifikant verbesserte mechanische Eigenschaften auf, bei gleichzeitiger Reduzierung des Gewichts um 20,7 % [54].

2.2.1 Faser-Kunststoff-Verbunde

Faser-Kunststoff-Verbunde bestehen aus einer polymeren Matrix und kurzen (0,1 mm bis 1,0 mm), langen (1 mm bis 50 mm) oder endlosen (>50 mm) Verstärkungsfasern, sie weisen im Allgemeinen eine hohe spezifische Festigkeit auf. Die Matrix ist für die Einbettung und den Schutz der Fasern, die Formgebung sowie für die Übertragung von Lasten auf die Fasern zuständig [55]. Bei FKV werden duromere oder thermoplastische Kunststoffe als Matrixwerkstoffe verwendet. Duromere weisen bessere mechanische Eigenschaften und eine höhere Temperaturbeständigkeit auf, lassen sich jedoch schlechter recyceln [9, 56].

Die Matrix wird durch wesentlich steifere Fasern aus Glas, Aramid oder Kohlenstoff verstärkt, welche die an das FKV-Bauteil anliegenden Lasten aufnehmen und die Festigkeit maßgeblich bestimmen [55]. Im strukturellen Leichtbau wird den Kohlenstofffasern die größte Bedeutung zugesprochen. Sie weisen, im Gegensatz zu Glasfasern, anisotrope mechanische Eigenschaften auf, welche bei der Auslegung von FKV- bzw. Hybridbauteilen berücksichtigt werden müssen [9]. Hochfeste Kohlenstofffasern (HT-Fasern) zum Beispiel haben in Faserrichtung eine Zugfestigkeit von 2400 N/mm², in Querrichtung hingegen nur von 150 N/mm² [57]. Die guten mechanischen Eigenschaften der Fasern können mit dem von A.A. Griffith entdeckten Paradoxon begründet werden: *„Ein Werkstoff in Faserform hat eine vielfach größere Festigkeit als dasselbe Material in anderer Form. Je dünner die Faser ist, desto größer ist die Festigkeit.“* [58] Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass innerhalb eines jeden Feststoffes strukturschwächende Fehler vorliegen, das heißt je dünner die Faser, desto weniger Fehler, woraus die erhöhte Festigkeit resultiert. Neben den Eigenschaften der Matrix und der Fasern ist die Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen diesen ein entscheidender Faktor für das Verhalten des Verbundes. Eine gute Haftung zwischen Matrix und Verstärkungsfasern muss gewährleistet sein. Für die industrielle Weiterverarbeitung werden FKV als vorimprägnierte Halbzeuge (*prepreg*) eingesetzt. Hierbei liegen die Fasern als Gelege oder Gewebe vor, welche bereits in einem vorgeschalteten Benetzungsprozess mit einer Matrix imprägniert wurden. Bei unidirektionalen (UD) Endlosfasern als Gelege liegen die Faservolumenanteile in der Praxis zwischen 50 % und 65 % [57].

2.2.2 Herstellung von Hybridbauteilen

Zur Herstellung von Hybridbauteilen mit FKV und Metallen als Hauptkomponenten gibt es unterschiedliche Fertigungsstrategien, die sich grundsätzlich durch die Reihenfolge der Füge- und Umformprozesse der Einzelkomponenten unterscheiden. In diesem Zusammenhang hat sich die Klebtechnik als besonders vorteilhafte Fügetechnologie erwiesen, worauf in Kapitel 2.3 genauer eingegangen wird. Das Verkleben von FKV und metallischen Werkstoffen erfolgt mittels Epoxid-, Polyurethan- oder Acrylatklebstoffen [11, 59, 60]. Der Klebstoff kann im hybriden Werkstoffsystem separat als eigene Komponente vorliegen oder die Matrix der FKV Komponente selbst dient als Klebstoff und wird beim innigen Kontakt mit der metallischen Komponente ausgehärtet, wodurch eine stoffschlüssige Verbindung zwischen FKV und Metall entsteht [61, 62].

Die Fertigung eines Hybridbauteils setzt sich zusammen aus der Formgebung der Einzelkomponenten und einer Fügeoperation in variierender Reihenfolge. Der konventionelle Ablauf ist die separate Fertigung beider Komponenten und ein abschließender Fügeprozess, was zwar ein hohes Maß an Flexibilität bietet, allerdings sehr kostenintensiv ist, denn jeder Fertigungsschritt wird für sich durchgeführt [63]. Bei der intrinsischen Herstellung von Hybridbauteilen wird der Fügeprozess in den Umformprozess integriert, wodurch ein Fertigungsschritt eingespart wird. Dies ist hinsichtlich der aufwändigen Fertigung von Hybridbauteilen besonders zielführend und Gegenstand zahlreicher Studien [11, 60, 64]. Dieser Prozess ist in Abbildung 3 beispielhaft für die Fertigung des Demonstratorbauteils aus dem EFRE-Projekt „HyOpt“ dargestellt. Die einzelnen Lagen müssen zunächst zu einem Faser-Metall-Laminat (*fibre metal laminate*, FML) zusammengelegt werden (Abbildung 3 a), wobei vor allem die Faserorientierung der Prepregs im Hinblick auf die spätere Bauteilbelastung zu beachten ist. Anschließend werden die Halbzeuge in das mittels Heizpatronen beheizte Tiefziehwerkzeug eingebracht (Abbildung 3 b). Die Oberflächentemperatur muss ausreichend hoch sein, um die Matrix der FKV Komponente auf die optimale Aushärtetemperatur zu bringen. Die Komponenten werden zunächst umgeformt und anschließend im beheizten Werkzeug für einige Minuten gehalten, bis der Aushärteprozess des Matrixmaterials und des gegebenenfalls eingesetzten Klebstoffs abgeschlossen ist. Anschließend kann das fertige Hybridbauteil aus dem Werkzeug entnommen werden und muss nur noch von prozessbedingten überstehenden Kanten sowie Graten durch geeignete Trennoperationen befreit werden. Der kombinierte Füge- und Umformprozess ist bislang schwer beherrschbar, da die unterschiedlichen Umformeigenschaften zur Bildung von Falten und unstetigen Waddicken führen. Zudem ist eine gute und konstante Temperaturführung im Werkzeug zwingend notwendig [63, 65].

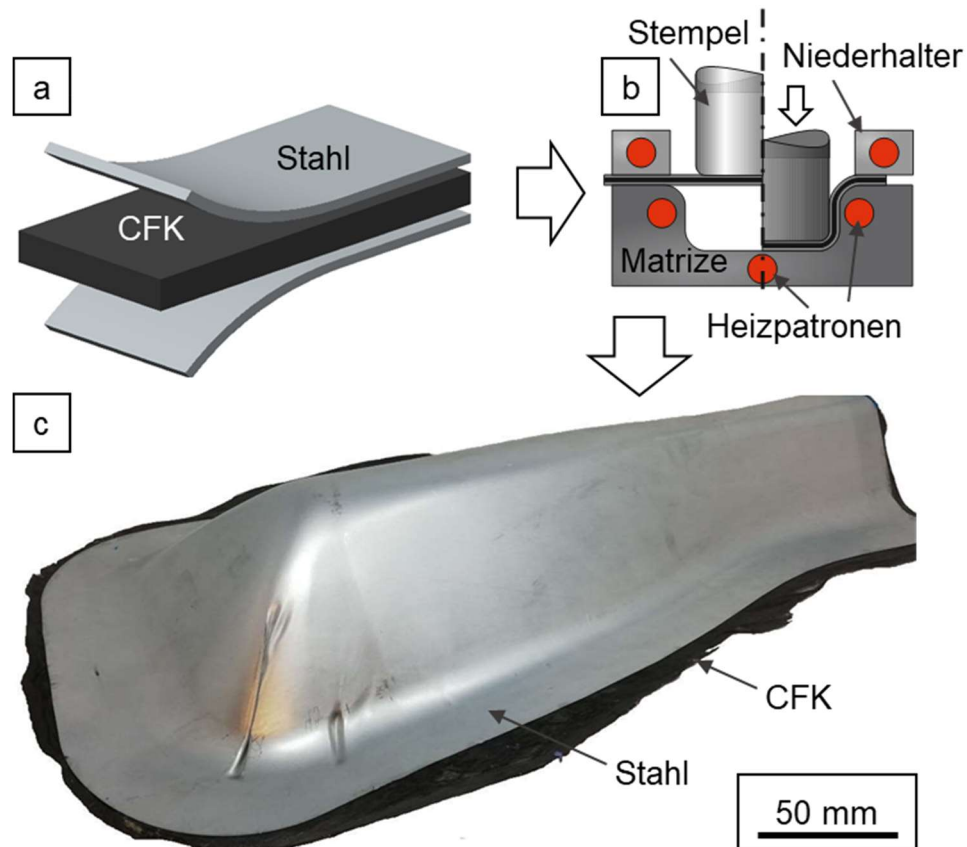


Abbildung 3 Fertigung eines Hybridbauteils aus einem FML Halbzeug,
a: Zusammenlegen der einzelnen Lagen Stahl-CFK Prepreg-Stahl, b: Tiefziehen
beider Komponenten im beheiztem Werkzeug [66], c: Technologiedemonstrator des
Projekts „HyOpt“

Die mechanischen Eigenschaften von Metall-FKV-Hybridbauteilen werden maßgeblich durch die Grenzflächenhaftung zwischen Klebstoff und Metall sowie zwischen Klebstoff und FVK beeinflusst [11]. Es lässt sich schlussfolgern, dass bei der Auslegung von Hybridbauteilen ein umfassendes Verständnis der eingesetzten Klebtechnik sowie der Oberflächeneigenschaften der zu fügenden Komponenten wesentlich ist.

2.3 Klebtechnisches Fügen

Beim klebtechnischen Fügen werden gleich- oder verschiedenartige Materialien wie Kunststoffe, Metalle, Keramiken oder Verbundwerkstoffe mit Hilfe von Klebstoffen stoffschlüssig miteinander verbunden [67]. Nach DIN EN 923 ist ein Klebstoff ein nicht-metallischer Werkstoff, der Füge Teile durch Adhäsion (Oberflächenhaftung) und Kohäsion (innere Festigkeit) miteinander verbindet [68]. Diese Technologie hat sich in den letzten Jahrzehnten stark weiterentwickelt und ist mittlerweile in der Automobilindustrie und der Luft- und Raumfahrt weit verbreitet, was durch die hervorragende Vereinbarkeit von Leichtbau und Klebtechnik zu begründen ist. Die Klebtechnik ist das einzige stoffschlüssige Fügeverfahren, mit dem alle Werkstoffe uneingeschränkt miteinander verbunden werden können, wodurch beliebige Werkstoffkombinationen ermöglicht werden. Eine Voraussetzung bestimmter Werkstoffeigenschaften wie Schweißbarkeit oder Verformbarkeit gibt es nicht. Zudem werden keine Fügeelemente wie Schrauben oder Niete benötigt, welche zusätzliches Gewicht in die Struktur einbringen und diese schwächen. Klebverbindungen weisen zudem eine gleichmäßigere Spannungsverteilung auf, Spannungsspitzen an etwaigen Fügeelementen werden vermieden (Abbildung 4) [67].

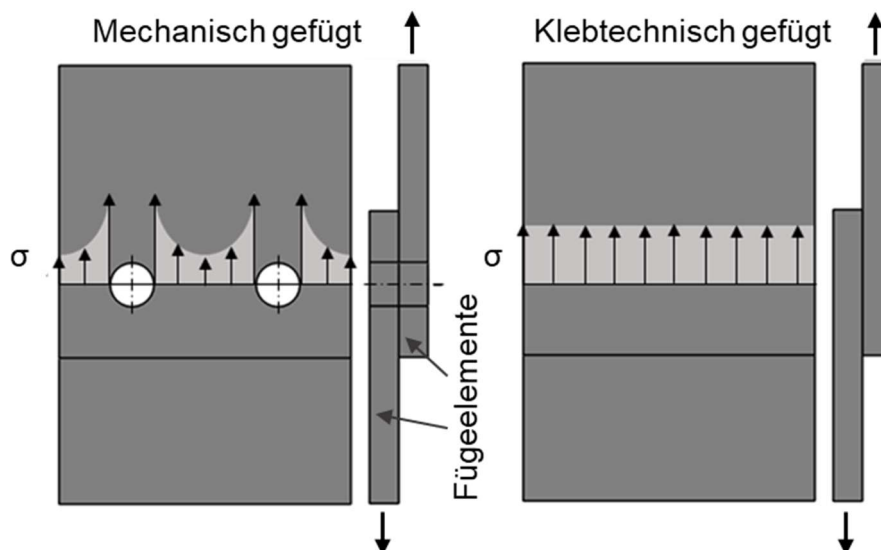


Abbildung 4 Spannungsverteilung von mechanisch und klebtechnisch gefügten Verbindungen, σ : Mechanische Spannung [69]

Die Fügeelemente selbst werden nicht wie beim Schweißen durch die Entstehung einer Wärmeeinflusszone geschwächt. Durch den geringen Einfluss des klebtechnischen Fügens auf die Eigenschaften der Fügeelemente ist die Verbindung sehr dünner Werkstoffe möglich, was das Kleben zur idealen Füge-technik im Leichtbausektor qualifiziert. Bei der Kombination unterschiedlicher Werkstoffgruppen müssen die verschiedenen Elastizitätsmoduln sowie die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten konstruktiv berücksichtigt werden, um mögliche Eigenspannungen bei wechselnden Temperaturen zu vermeiden. Um eine optimale Klebverbindung zu erzeugen, ist zudem in fast allen Fällen eine gründliche Oberflächenvorbehandlung der Fügepartner notwendig, wodurch ein weiterer

Fertigungsschritt anfällt. Außerdem erweisen sich Klebverbindungen für Wartungs- und Reparaturarbeiten sowie beim Recyceln als nachteilig, da die Verbindung je nach Klebstofftyp nicht ohne weiteres gelöst werden kann [67, 70].

Klebstoffe lassen sich nach ihren jeweiligen Abbindemechanismen einteilen. Bei den physikalisch abbindenden Klebstoffen besteht der Klebstoff aus einer Polymerverbindung und wird über Lösungsmittel oder eine Temperaturerhöhung in einen benetzungsfähigen Zustand gebracht und baut dann unter Druck die erforderlichen Adhäsionskräfte zwischen den Fügeteilen auf. Chemisch reagierende Klebstoffe, auch Reaktionsklebstoffe, liegen als reaktionsbereite, flüssige Monomere vor und reagieren durch eine chemische Reaktion in der Klebefuge zu einem festen Polymer. So verbindet sich die Klebschicht mit den Fügepartnern, was als Aushärtung bezeichnet wird. Diese Klebstoffe bestehen oft aus 2 Komponenten, Harz und Härter, welche bei der Aushärtung miteinander reagieren. Ein Beispiel für diese Klebstoffart sind die wärmehärtenden Epoxidharzklebstoffe, welche bereits in gemischter Form vorliegen und Raumtemperatur noch nicht miteinander reagieren. Durch diese Eigenschaft lässt sich der Klebstoff akkurat auf die Fügeteile auftragen und härtet erst nach einer Wärmezufuhr über einen gewissen Zeitraum aus [67, 71]. Diese Klebstoffe werden beispielsweise für großflächige Klebungen im Flugzeugbau eingesetzt und gelten als „Arbeitspferd“ unter den Strukturklebstoffen [72]. Klebstoffe können zudem nach ihrem Verhalten unter Wärmeeinwirkung eingeteilt werden: Thermoplaste sind Polymere, welche aus sogenannten Fadenmolekülen bestehen. Sie werden bei einer Wärmezufuhr weich und können sich nach der Abkühlung wieder verfestigen. Der Temperaturbereich, in dem der Zustand des Polymers von flüssig in hart übergeht, wird als Glasübergang bezeichnet. Duromere und Elastomere bestehen aus vernetzten Molekülen und können unter Wärmezufuhr nicht schmelzen, da ihre Kettensegmente chemisch fest verbunden sind. Bei Temperaturerhöhung werden sie irreversibel chemisch zersetzt [71].

2.3.1 Adhäsion und Kohäsion

Für die erfolgreiche Anwendung der Klebtechnik als Fügeverfahren ist ein Grundverständnis der Adhäsionsursachen unerlässlich. Adhäsion beschreibt die Bindungskräfte zwischen Klebschicht und Fügepart, welche jedoch nicht einem individuellen Mechanismus zugeschrieben werden können, sondern eher auf einer Kombination verschiedener Theorien beruhen, welche sich grob einteilen lassen in das mechanische Adhäsionsmodell und das spezifische Adhäsionsmodell. Bei der mechanischen Theorie werden die Bindungskräfte auf mechanische Verklammerungen zwischen Klebstoff und Fügepart zurückgeführt. Diese entstehen dadurch, dass der Klebstoff beim Auftragen auf die Fügeparten in Oberflächenfehler wie Poren, Kavitäten oder Hinterschneidungen fließt und dort aushärtet, sodass eine formschlüssige Verankerung zwischen den Fügepartnern entsteht [73]. Durch eine Aufrauhung der Oberfläche wird diese vergrößert, wodurch die Hafteigenschaften signifikant verbessert werden [20]. Es ist jedoch bis heute kontrovers diskutiert, ob dies mit der Erhöhung der Anzahl an Oberflächenfehlern für die mechanische Verklammerung zusammenhängt oder schlichtweg mit der Vergrößerung der Oberfläche, wodurch eine größere Kontaktfläche für den Klebstoff entsteht. Es lassen sich grundsätzlich auch sehr glatte Oberflächen hervorragend verkleben, das mechanische Adhäsionsmodell ist also nicht universell und wurde daher durch das spezifische Adhäsionsmodell erweitert, welches auf chemischen und physikalischen Wechselwirkungen beruht und mehrere Theorien beinhaltet [67, 73]. Die bekanntesten Theorien werden nachfolgend kurz vorgestellt.

Die Polarisierungstheorie von de Bruyne [74] besagt, dass die Adhäsion auf die Anziehungskräfte zwischen permanenten oder oszillierenden Dipolen zurückgeführt werden kann. Permanente Dipole können in andere Materialien Dipole induzieren und so eine Anziehungskraft aufbauen. Die polaren Moleküle oder Atome müssen sich für eine Wirksamkeit der Dipolkräfte auf etwa 0,1 nm annähern, was eine sehr gute Benetzbarkeit der Fügepartoberfläche mit dem flüssigen Klebstoff voraussetzt [67]. Der Beitrag dieser Anziehungskräfte auf die Adhäsion ist zwar experimentell nachgewiesen worden, Adhäsionskräfte können allerdings auch zwischen unpolaren Materialien aufgebaut werden [67, 75].

In der elektrostatischen Theorie von Derjaguin wird die Haftung auf eine elektrische Doppelschicht (EDS) zurückgeführt, welche nur einige Atom- bzw. Moleküllagen dick ist und durch Ladungsträgerdiffusion eine elektrostatische Anziehungskraft zwischen zwei Phasen verursacht [76]. Die Existenz der EDS wurde durch Possart und Röder experimentell nachgewiesen [77]. Die tatsächliche Wirksamkeit der Doppelschicht für die Adhäsion ist bis heute noch nicht eindeutig erwiesen, da Klebverbindungen, die in starken elektrischen Feldern hergestellt oder geprüft werden, andere Hafteigenschaften aufweisen müssten, als in einer neutralen Umgebung gefertigte Klebverbindungen, was bisher nicht bestätigt werden konnte [75].

Die Diffusionstheorie wurde von Voyutskii im Jahr 1963 vorgestellt und besagt, dass die Adhäsion zwischen zwei in Kontakt stehenden Polymeren durch eine wechselseitige Diffusion der Makromoleküle aufgebaut wird [78]. Dies beruht auf der

Beweglichkeit von nicht oder nur wenig vernetzten Molekülketten innerhalb der polymeren Materialien. Die Diffusionstheorie ist für Metallklebungen vernachlässigbar, da beide Fügepartner Polymere sein müssen [75, 79].

Die bisher beschriebenen Bindungskräfte basieren auf physikalischen und zwischenmolekularen Bindungskräften, demgegenüber konnten chemische Bindungen zwischen Füge teil und Klebstoff auf Basis der Chemisorption nachgewiesen werden [67]. Bei der Chemisorption wird ein Adsorbat chemisch über Hauptvalenzverbindungen an das Substrat gebunden, wodurch sich Adsorbat und Substratoberfläche chemisch verändern. Als Adsorbat werden in diesem Fall die Klebstoffmoleküle bezeichnet, die sich bei der Chemisorption auf der Oberfläche ansammeln [80]. Die Herstellung der Zusammenhänge zwischen Chemisorption und Adhäsion gelang erstmalig Brockmann [81]. Er stellte fest, dass bei mechanischer Belastung der Klebschicht hauptsächlich der Bereich zwischen der chemisorbierten Schicht und der Klebschicht versagt, wodurch sich die hohen Festigkeiten aufgrund der Hauptvalenzbindungen innerhalb der chemisorbierten Schicht nicht auf das Gesamtsystem der Klebung übertragen lassen [75].

Damit sich die aus der spezifischen Adhäsion resultierenden Haftkräfte aufbauen können, ist ein flächiger und unmittelbarer Kontakt zwischen Klebstoff und Substratmaterial zwingend erforderlich, da die Reichweite der für die Adhäsion verantwortlichen Wechselwirkungen höchstens 1 nm beträgt. Aus diesem Grund ist eine gute Benetzbarkeit des Substratmaterials mit dem Klebstoff maßgeblich [75]. Die Benetzbarkeit der Substratoberfläche bestimmt, welches der in Abbildung 5 dargestellten Benetzungsszenarien vorliegt. Der Benetzungswinkel α zwischen einem Flüssigkeitstropfen aus Klebstoff und der Substratoberfläche ist charakteristisch. Er sollte für eine optimale Benetzung möglichst klein und nicht höher als 90° sein. Die vollständige Benetzung wird als Spreitung bezeichnet und stellt in diesem Zusammenhang den Idealfall dar [67].

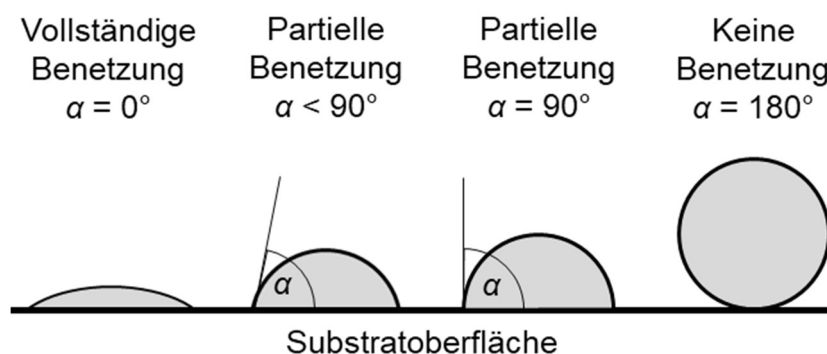


Abbildung 5 Verschiedene Szenarien bei der Benetzung einer Oberfläche [82]

Das Benetzungsverhalten lässt sich durch eine geringe Viskosität bzw. gute Fließfähigkeit des Klebstoffs verbessern, was in vielen Fällen durch eine Temperaturerhöhung erreicht werden kann. Entscheidend für das Benetzungsverhalten ist die Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung des Füge teils σ_{FG} und des flüssigen Klebstoffes σ_{KG} sowie die Grenzflächenspannung zwischen Klebstoff und Substrat γ_{KF} sobald der Flüssigkeitstropfen zur Ruhe

gekommen ist. Der Zusammenhang zwischen den Oberflächenspannungen bzw. -energien und dem Kontaktwinkel wird in Abbildung 6 veranschaulicht und kann mathematisch mit der Young-Gleichung (2.1) beschrieben werden [83]:

$$\sigma_{FG} = \gamma_{KF} + \sigma_{KG} \cos \alpha \quad (2.1)$$

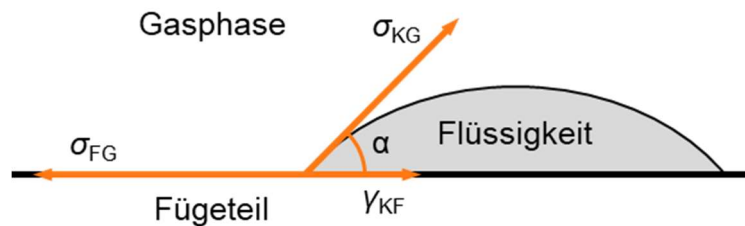


Abbildung 6 Oberflächen- und Grenzflächenspannung bei Benetzung [67, 83]

Die Begriffe Oberflächenenergie (SFE) und Oberflächenspannung (OFS) sind physikalisch äquivalent, im Sprachgebrauch wird SFE für Festkörperoberflächen und OFS für Flüssigkeitsoberflächen verwendet [84]. Für einen Benetzungswinkel von kleiner als 90° muss die Oberflächenenergie des festen Substrats größer als die der Flüssigkeit sein, was bei einem metallischen Substrat und einem gebräuchlichen organischen Klebstoff wie Epoxidharz als gegeben angesehen werden kann. Die Oberflächenspannungen organischer Klebstoffe liegen zwischen 30 mN/m und 60 mN/m, bei Metallen zwischen 1000 mN/m und 5000 mN/m [67, 75]. Die Bestimmung der Oberflächenenergie von Festkörpern erfolgt experimentell mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen. Bei der Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK-Methode) wird die Oberflächenenergie eines Festkörpers mit Hilfe der gemessenen Kontaktwinkel von unterschiedlichen Flüssigkeiten, welche auf die Oberfläche des Festkörpers aufgetragen werden, bestimmt. Die ausgegebene Oberflächenenergie σ_s ist die Summe des polaren (σ_p) und des dispersiven Anteils (σ_d). Der disperse Anteil beruht auf Wechselwirkungen zwischen permanenten oder induzierten Dipolen, zum Beispiel die relativ schwachen Van-der-Waals-Kräfte. Die polare Komponente bezieht sich auf die Bildung starker Grenzflächenwechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken und kovalente Bindungen [85–90]. Rudawska et al. stellten fest, dass zwischen dem dispersiven Anteil der freien Oberflächenenergie und der Oberflächenrauheit ein proportionaler Zusammenhang besteht. Dies wurde demonstriert durch die Aufräuhung einer Stahloberfläche durch Sandstrahlen und anschließenden Kontaktwinkelmessungen [91]. Pou et al. erklärten den Anstieg des polaren Anteils einer Stahloberfläche mit der Entstehung von Metalloxiden nach dem Laserstrukturieren [92]. Darüber hinaus sollte bei technischen Anwendungen berücksichtigt werden, dass metallische hydrophobe Oberflächen, also Oberflächen welche sich schlecht benetzen lassen, eine bessere Korrosionsbeständigkeit vorweisen können. Dies ist auf die geringere Kontaktfläche zwischen der metallischen Oberfläche mit dem korrosionsfördernden Elektrolyten zurückzuführen [93–95].

Allgemein gilt, dass für eine stabile Klebverbindung nicht nur ausgeprägte Adhäsionskräfte zwischen Klebstoff und Füge­teil erforderlich sind, sondern die Klebschicht an sich eine ausreichende Festigkeit vorweisen muss. Diese wird durch die Kräfte innerhalb der Klebschicht, den sogenannten Kohäsionskräften, bestimmt (Abbildung 7). Sie wirken in jeglichen Stoffen, sowohl fest als auch flüssig und je größer sie sind, desto größer ist die Formbeständigkeit des Stoffes [71]. Die Festigkeit der Klebschicht allein bestimmt jedoch keineswegs die Festigkeit der gesamten Klebverbindung. Vielmehr werden die maximal ertragbare Kraft sowie das Versagensverhalten einer Klebverbindung von einer Reihe verschiedener Einflussfaktoren bestimmt. Dazu zählen die Beanspruchungsart, die Festigkeit der Fügepartner und Umwelteinflüsse wie die Umgebungstemperatur oder die Luftfeuchtigkeit [69].

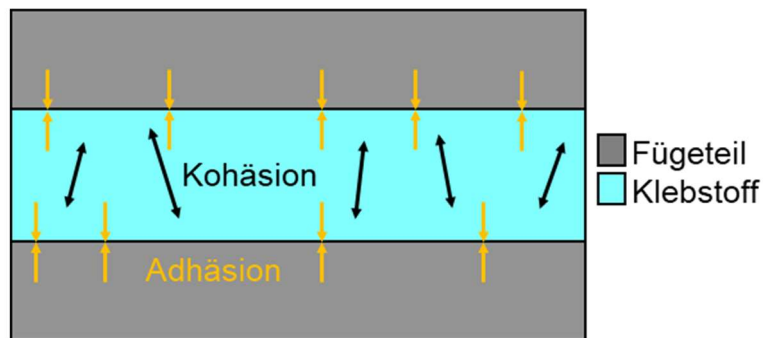


Abbildung 7 Vereinfachte Darstellung von Adhäsion und Kohäsion innerhalb einer Klebverbindung [70]

2.3.2 Mechanische Beanspruchung von Klebverbindungen

Die im Rahmen des Fügeprozesses ausgehärtete Klebschicht kann in Abhängigkeit von der Anordnung der Fügeteile und der Lastrichtung verschiedenen Beanspruchungen unterliegen. In Leichtbaukonstruktionen werden die Fügeteile vorwiegend überlappend angeordnet (Abbildung 8). Für optimale Festigkeitseigenschaften eines geklebten Bauteils sollte die Klebefuge möglichst auf Scherung beansprucht werden. Eine Schälbeanspruchung ist unbedingt zu vermeiden, da nur ein Bruchteil der festigkeitsbestimmenden Klebfläche wirksam ist. Generell sollte bei der Auslegung einer Klebverbindung die Klebfläche möglichst groß gewählt werden, was allerdings in der Praxis durch konstruktive Randbedingungen limitiert ist [96, 97].

Zur Prüfung der Scherfestigkeit von Überlappungsklebung für die Automobil- und Luftfahrtindustrie erfolgen üblicherweise Zugscherversuche von einschnittig überlappten Zugscherproben [70, 98]. Die Klebschicht wird zwischen zwei Fügeteilen unter Einwirkung einer äußeren Belastung F (Abbildung 8 a) einer Scherbeanspruchung bis zum Versagen ausgesetzt. Die dabei erfasste Maximalkraft wird festgehalten und durch die Klebfläche dividiert, wodurch sich die Zugscherfestigkeit der Zugscherprobe ergibt [99]. Die erhaltenen Ergebnisse können nur zum Vergleich von Zugscherproben mit den gleichen Ausgangsbedingungen verwendet werden. Zur konstruktiven Auslegung von Klebverbindungen sollten die berechneten Zugscherfestigkeiten nicht verwendet werden, da bei der Spannungsberechnung von unendlich starren Fügeteilen ausgegangen wird, was in der Realität keineswegs zutreffend ist. Weiterhin ist eine reine Scherbeanspruchung bei praktischen Anwendungen fast nie vorzufinden. Ungeachtet dessen ist der Zugscherversuch immer noch weit verbreitet und beliebt, da die Probenfertigung einfach und wirtschaftlich möglich ist [67].

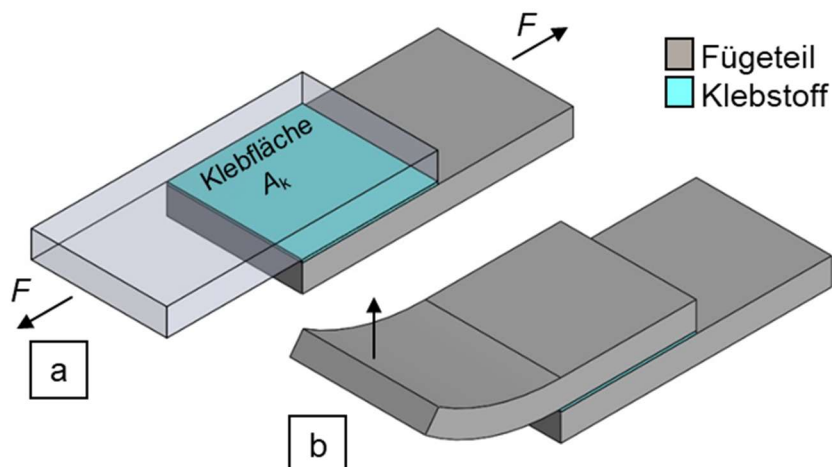


Abbildung 8 Beanspruchung einer einschnittigen Überlappung, a: Scherung, b: Schälung [96]

Die Schubspannungsverteilung innerhalb einer Klebschicht wurde erstmalig im Jahr 1938 von Volkersen unter der Annahme von elastisch verformbaren Fügeteilen analytisch bestimmt [100]. Bei Belastung der Fügeteile einer einschnittigen Überlappung mit Normalkräften in entgegengesetzter Richtung dehnen und verschieben sich die Fügeteile, woraus eine Schubspannung τ in der Klebschicht resultiert. Diese lässt sich in Abhängigkeit von der Position x innerhalb der Überlappungslänge $l_{\text{ü}}$ nach dem Modell von Volkersen berechnen. Für die Berechnung wird die Klebungskennzahl ρ und das Steifigkeitsverhältnis der Fügeteile ψ benötigt, siehe Gleichungen 2.2, 2.3 und 2.4 [57]. Die zur Berechnung erforderlichen Kennwerte werden in Tabelle 1 aufgeschlüsselt.

$$\text{Schubspannung in der Klebschicht} \quad \tau = \frac{F \rho}{l_{\text{ü}} b 2} \left[\frac{\cosh\left(\frac{\rho x}{l_{\text{ü}}}\right) (1-\psi) \sinh\left(\frac{\rho x}{l_{\text{ü}}}\right)}{\sinh\left(\frac{\rho}{2}\right) (1+\psi) \cosh\left(\frac{\rho}{2}\right)} \right] \quad (2.2)$$

$$\text{Klebungskennzahl} \quad \rho = \sqrt{\frac{(1+\psi) G_{\text{k}} l_{\text{ü}}^2}{E_1 t_1 t_{\text{k}}}} \quad (2.3)$$

$$\text{Steifigkeitsverhältnis der Fügeteile} \quad \psi = \frac{E_1 t_1}{E_2 2 t_2} \quad (2.4)$$

Tabelle 1 Kennwerte zur Berechnung der Schubspannungsverteilung nach Volkersen [57]

F : Äußere Last	$l_{\text{ü}}$: Überlappungslänge
b : Breite der Klebefuge	t_1, t_2 : Dicke der Fügepartner
t_{k} : Dicke des Klebstoffes	E_1, E_2 : E-Moduln der Fügepartner
G_{k} : Schubmodul des Klebstoffes	

In Abbildung 9 wird der auf diesem Modell basierende Schubspannungsverlauf für zwei Klebverbindungen mit gleichartigen bzw. ungleichartigen Fügeteilen dargestellt, welche mit einer äußeren Last F von 2000 N belastet werden. Die Spannungsmaxima befinden sich an den Enden der Überlappungslänge und sind bei identischen Fügeteilen gleich groß. Bei ungleichen E-Moduln E verformen sich die Fügeteile unterschiedlich stark, was anhand der Verschiebung der Punkte P_1 zu P_1' bzw. P_2 zu P_2' verdeutlicht wird. Daraus ergibt sich ein neues Spannungsmaximum auf der Seite des Fügeteils mit dem geringeren E-Modul [57].

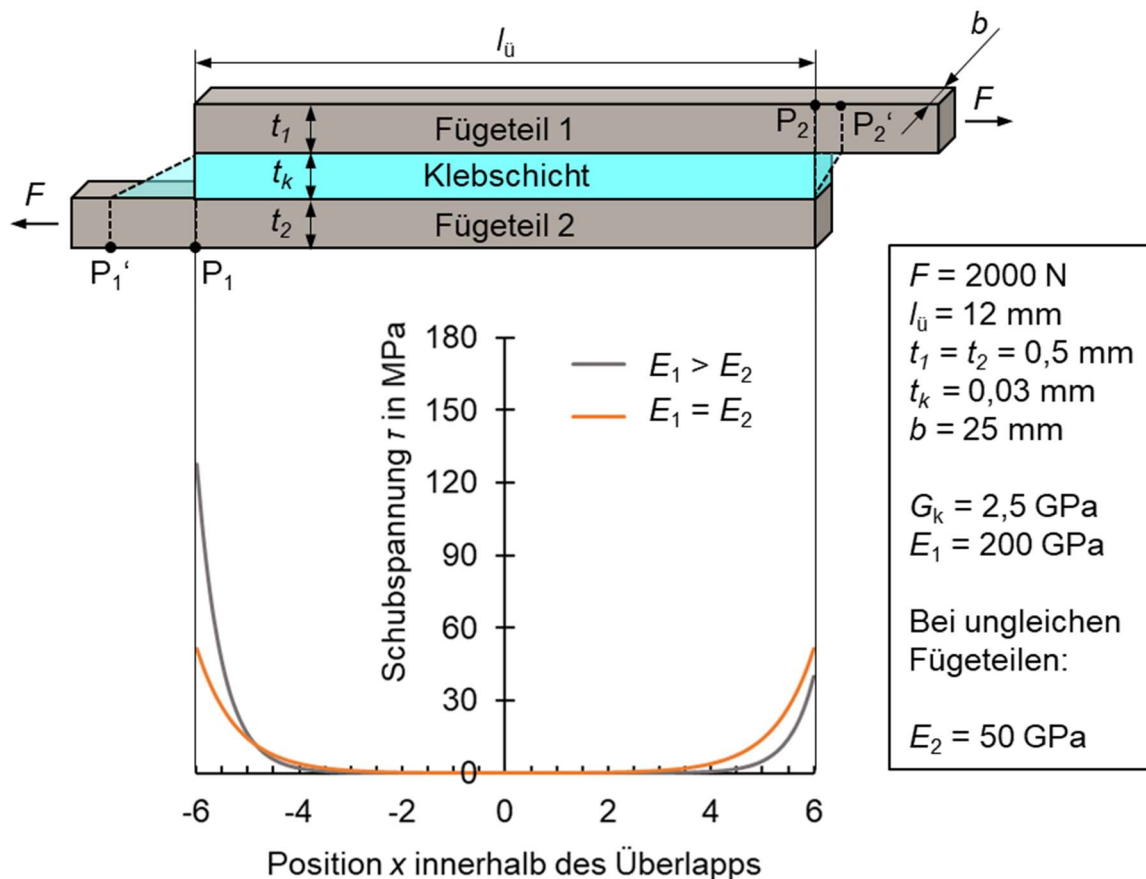


Abbildung 9 Schubspannungsverteilung innerhalb einer Klebschicht von Klebverbindungen mit gleichartigen und ungleichartigen Fügeteilen

Das Modell von Volkersen ist das erste und einfachste der mittlerweile zahlreichen analytischen Modelle zur Bestimmung der Spannungsverhältnisse innerhalb einer Klebschicht. Das durch die exzentrische Lasteinleitung auftretende Biegemoment wird beispielsweise nicht berücksichtigt. Außerdem wird das Verformungsverhalten der Komponenten als linear angenommen [101, 102]. Unter Berücksichtigung dieser und aller weiteren bekannten Einflussgrößen ergeben sich äußerst komplexe Verhältnisse innerhalb der Klebefuge, was anhand der analytischen Modelle nicht mehr darstellbar ist. Daher haben sich die Finite-Elemente-Methoden (FEM) für die Berechnung von Klebverbindungen etabliert, wodurch weitaus präzisere Ergebnisse erzielt werden können [101].

Für einfach überlappte Klebverbindungen mit dünnen Fügeteilen und verformungsarmen Klebstoffen ist das Modell nach Volkersen jedoch ausreichend, insbesondere wenn lediglich eine Abschätzung des Spannungsverlaufs für praktische Anwendungen erforderlich ist [101]. Neben den Spannungsverhältnissen in der Klebefuge sollte bei der Auslegung von Klebverbindungen der Einfluss von korrosiven Umgebungsmedien berücksichtigt werden. Klebverbindungen kommen in den meisten praktischen Anwendungen mit wässrigen Medien in Kontakt, was einen erheblichen Einfluss auf die Verbindungsfestigkeit ausübt [96].

2.3.3 Korrosion von klebtechnisch gefügten Hybridbauteilen

Wird ein polymerer Klebstoff einer feuchten Umgebung ausgesetzt, hat dies Folgen für die Festigkeit der Klebverbindung. Dies wird mit der Veränderung der Eigenschaften des Klebstoffes sowie der Grenzschicht zwischen Klebstoff und Substrat begründet. Die Auswirkungen der Umgebungseinflüsse werden häufig experimentell durch Alterungsuntersuchungen mit definierten Temperaturen und Luftfeuchten ermittelt, wodurch beispielsweise festgestellt wurde, dass bei Raumtemperatur ab einer relativen Luftfeuchte von 80 % die Festigkeit einer Klebeverbindung signifikant abnimmt [69]. Der Klebstoff nimmt die Flüssigkeit aus der Umgebung über Diffusionsprozesse auf, wodurch dieser infolge einer Volumenzunahme aufquillt und mechanische Spannungen in die Grenzfläche induziert [96]. Außerdem unterliegt der Klebstoff durch die Flüssigkeitsaufnahme einer Plastifizierung, wodurch die Festigkeit herabgesetzt und die Duktilität erhöht wird [103]. Die Schwächung der Klebschicht gilt als reversibler Prozess, da der Klebstoff nach der Trocknung seine ursprüngliche Festigkeit fast vollständig wiedererlangt [96].

Die Veränderungen in der Grenzfläche zwischen Klebstoff und einem metallischen Substrat sind nicht reversibel und in den meisten Fällen die Ursache für das Versagen einer Klebverbindung infolge einer feuchten Umgebung. Durch die Flüssigkeitsaufnahme der Klebschicht steht die Substratoberfläche im direkten Kontakt mit der Flüssigkeit. Der Kontakt kann auch über lokale Fehlstellen in der Klebschicht oder prozessbedingte Schnittkanten gebildet werden. Die Flüssigkeit wirkt als Elektrolyt und ermöglicht Korrosionsprozesse auf der Substratoberfläche [96, 104]. Bei Klebverbindungen mit verzinkten Stählen welche einer hohen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt sind ist die kathodische Delamination der dominante Korrosionsmechanismus. Dieser beruht auf einer Potentialdifferenz aufgrund der unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen an intakten und beschädigten Bereichen des auf dem Metall haftenden Polymerfilms. Durch die galvanische Kopplung zwischen den Bereichen finden chemische Reaktionen an der Grenzfläche statt, wodurch eine Delamination des Polymerfilms vom Metallsubstrat resultiert, was zur Auflösung des freigelegten Metalls und somit einer vollständigen Enthftung führt [104]. Die Versiegelung der Schnittkanten durch Lacke oder Beschichtungen, zum Beispiel durch kathodische Tauchlackierung (KTL), kann diesen Prozess verlangsamen, aber nicht verhindern, da die Versiegelungsschicht ebenfalls Flüssigkeit absorbieren kann. Der effektivste Weg, um den Widerstand von Klebverbindungen gegen Wasser bzw. Feuchtigkeit zu erhöhen, ist die Oberflächenvorbehandlung der Substrate. Metallische Substrate werden zum Beispiel durch das Auftragen von Oxidschichten mittels Anodisieren oder durch Beschichtungsverfahren wie Verzinken und Phosphatieren gegen Korrosion geschützt [48, 69].

Wird CFK mit Stahl klebtechnisch verbunden, besteht zusätzlich die Gefahr der Kontaktkorrosion. Diese tritt auf wenn ein direkter Kontakt der Kohlenstofffasern mit dem in der Regel unedleren Metall unter Anwesenheit eines Elektrolyten vorliegt, wodurch eine galvanische Zelle mit dem Metall als Anode entsteht [105]. Die Festigkeit einer Klebverbindung kann durch Kontaktkorrosion erheblich beeinträchtigt werden, dies kann besonders beim direkten Fügen von CFK mit Stahl auftreten. Wird ein



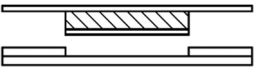


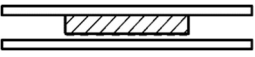
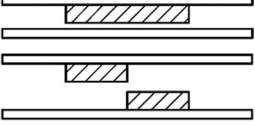
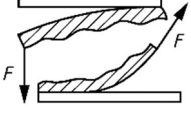

zusätzlicher Klebstoff verwendet, kann dieser als Isolierschicht fungieren und so Kontaktkorrosion unterbinden. Bei einer korrekten Durchführung des Fügeprozesses, ohne eine Beschädigung des Matrixmaterials, ist die Kontaktkorrosion unproblematisch, sei es mit oder ohne einer zusätzlichen Klebschicht [106, 107]. Der Einfluss von Korrosion macht sich nicht nur anhand der verbliebenen Festigkeit einer Klebverbindung bemerkbar, sondern besonders deutlich bei der Analyse der Bruchflächen [69].

2.3.4 Bruchverhalten von Klebverbindungen

Bei der Analyse der Bruchflächen einer Klebverbindung können neben der durch zerstörende Prüfung ermittelten Festigkeitswerte zusätzliche Erkenntnisse zur Leistungsfähigkeit einer Klebverbindung gewonnen werden. Mit den in DIN EN ISO 1035 [108] festgelegten Bruchbildern können die Bruchflächen unabhängig vom Material der Fügeteile qualitativ beschrieben werden. Mit der Richtlinie DVS 3302 [109] wurde zusätzlich eine Methode vorgestellt, mit der die Anteile der Versagensarten auf einer Bruchfläche quantifiziert werden können. Die Bezeichnungen und Abbildungen der Bruchbilder sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Bei einem Kohäsionsbruch (CF) versagt die Klebung in der Klebschicht, sodass beide Bruchflächen nach dem Versagen mit Klebstoff bedeckt sind [109]. Ein Kohäsionsbruch deutet auf eine ordnungsgemäße Vorbereitung der Fügeteiloberflächen und eine hohe Qualität der Fügeverbindung hin [110]. In der Klebschicht kann abhängig vom verwendeten Klebstoff ein Sprödbbruch oder ein zäher Bruch auftreten, bei epoxidharzbasierten Klebstoffen ist der Sprödbbruch charakteristisch [67]. Ein substratnaher Kohäsionsbruch (SCF) ist ein grenzflächennaher Bruch einer Klebung, bei dem beide Bruchflächen mit Klebstoff bedeckt sind, auf einer Seite jedoch nur sehr dünn. Beim Adhäsionsbruch (AF) findet die Trennung genau auf der Grenzfläche zwischen Klebstoff und Fügeteilfläche statt. Wenn das Versagen zwischen Fügeteil und einer zusätzlich aufgetragenen Schicht, zum Beispiel einer Zinkschicht, stattfindet, liegt ein Delaminierbruch (DF) vor. Der Klebstoff trägt nach dem Bruch die Reste der abgelösten Schicht und die Fügeteiloberfläche ist blank oder trägt Reste der Schicht. Bei einem Versagen aufgrund von Korrosion (COR) ist die Klebstoffoberfläche glatt und dunkel oder trägt Korrosionsprodukte des anderen Fügeteils. Die metallische, von Korrosion befallene Oberfläche zeigt eine Verfärbung. Bei Klebungen mit verzinkten Stahlblechen ist die Verfärbung oftmals dunkelgrau und geht von den Schnittkanten des Probenkörpers aus. In der Praxis treten fast immer mehrere Brucharten gleichzeitig auf, was als Mischbruch bezeichnet wird [109].

Tabelle 2 Bezeichnung von Bruchbildern nach DIN EN ISO 10365 [108]

Bruchbilder		Bezeichnung
Fügeteil		SF (<i>substrate failure</i>)
	Bruch eines oder beider Fügeteile (Fügeteilbruch)	
		CSF (<i>cohesive substrate failure</i>)
	Bruch eines Fügeteils (kohäsiver Fügeteilbruch)	
		DF (<i>delamination failure</i>)
	Bruch durch Delamination (Delaminierbruch)	
Art des Kohäsionsbruchs		
	 Kohäsionsbruch	CF (<i>cohesion failure</i>)
	 Spezieller Kohäsionsbruch	SCF (<i>special cohesion failure</i>)
	 Bruch mit Weißbruch des Klebstoffs	SWCF (<i>failure with stress whitening of adhesive</i>)
Klebstoff		AF (<i>adhesion failure</i>)
	Adhäsionsbruch	
		ACFP (<i>adhesion and cohesion failure with peel</i>)
	Adhäsions- und Kohäsionsbruch mit Schälung	
Korrosion an der Grenzfläche		COR (<i>debonding due to bondline corrosion</i>)
	Ablösung aufgrund von Korrosion an der Grenzfläche	

Entgegen der Definition können bei adhäsiv versagten Bruchflächen bei einer mikroskopischen Betrachtung Reste des verwendeten Klebstoffes entdeckt werden. Dies ist auf die Theorie von Bikerman zurückzuführen, in der angenommen wird, dass zwischen dem Klebstoff und der Substratoberfläche sogenannte schwache Grenzschichten (*weak boundary layers*, WBL) existieren. Diese können aus verschiedenen Gründen entstehen. Eine übliche Ursache sind Lufteinschlüsse zwischen Klebstoff und Substratoberfläche, welche zum Beispiel durch ein unsachgemäßes Auftragen des Klebstoffes entstehen können. Bei einer Belastung der Klebverbindung würde der Bruch dann entlang der Lufteinschlüsse verlaufen [111, 112]. Ein weiteres Beispiel für die Entstehung von WBL ist eine unzureichende oder falsche Oberflächenvorbehandlung der Substratoberfläche. Irfan et al. haben beobachtet, dass durch die Laserstrukturierung einer Aluminiumoberfläche unter Verwendung bestimmter Parameter eine flockenförmige Oberflächenstruktur entsteht (Abbildung 10). Der Bruch verläuft hier oberflächennah durch die Flockenstruktur aufgrund des geringen Querschnittes. Im Gegensatz dazu wurde festgestellt, dass bei einer ebenfalls mittels Laserstrukturieren erzeugten, kompakteren Oberfläche der Bruch vorzugsweise durch den Klebstoff verläuft. Mit diesen Substraten konnte im Zugscherversuch zudem eine bessere mittlere Zugscherfestigkeit erzielt werden [24].

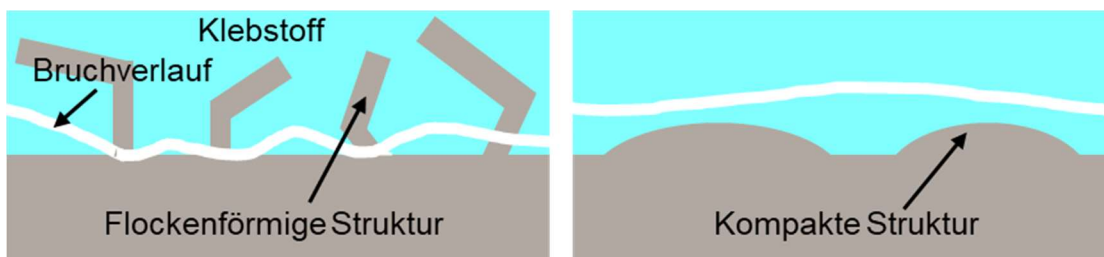


Abbildung 10 Schematische Darstellung von Bruchverläufen aus Untersuchungen von Irfan et al. [24]

Allgemein lässt sich über klebtechnisch gefügte Hybridbauteile festhalten, dass der Bruchverlauf eher auf der Grenzfläche zwischen der metallischen Komponente und dem Klebstoff verläuft, was auf die unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften des Metalls und des Klebstoffs zurückzuführen ist. Aus diesem Grund ist die Oberflächenvorbehandlung der metallischen Komponente, vornehmlich bei einem Stahl-CFK Hybridverbund, besonders wirksam [89, 113].

2.4 Oberflächenvorbehandlung

Die Oberflächenvorbehandlung ist definiert als ein Fertigungsschritt, welcher vor dem Verkleben durchgeführt wird, um die Beständigkeit der Klebverbindung gegenüber äußeren Einflüssen wie Feuchtigkeit und die Haftung des Klebstoffes zu verbessern. Dies wird erreicht durch die Beseitigung von Verunreinigungen wie Öl, die Erhöhung der Anzahl von Kontaktstellen für Adhäsionsmechanismen, durch Anrauen oder Strukturieren, sowie die Erzeugung von Hinterschneidungen, um eine mechanische Verklammerung zwischen dem ausgehärteten Klebstoff und der Substratoberfläche herbeizuführen. Eine Reinigung der Substratoberfläche vor dem Klebprozess mit Aceton zur Entfernung von Fetten und Ölen ist üblich, ergänzend dazu können mechanische, physikalische oder chemische bzw. elektrochemische Oberflächenvorbehandlungen zum Einsatz kommen [73].

Sandstrahlen ist eines der bekanntesten Verfahren der mechanischen Oberflächenvorbehandlung. Dabei wird ein scharfkantiges Strahlmittel, zum Beispiel Korund, mittels Druckluft auf die Oberfläche geschleudert, wodurch diese verformt oder abgetragen wird und somit eine neue, raue Oberfläche mit verbesserten Hafteigenschaften entsteht. Sandstrahlen ist ein vergleichsweise kostengünstiges Verfahren und vielseitig einsetzbar. Es wird nicht nur bei Prozessketten in der Klebtechnik, sondern auch in der Beschichtungstechnik sowie beim thermischen Spritzen eingesetzt [114]. Beim Sandstrahlen können Überreste des verwendeten Strahlmittels die Oberfläche kontaminieren, dies kann durch den Einsatz von Unterdruckkammern minimiert werden [115]. Dünnwandige Bauteile wie Stahlbleche eignen sich weniger für das Sandstrahlen, da mechanische Eigenspannungen in das Material eingebracht werden, was zu Verformungen führt [67, 116].

Bei den chemischen Vorbehandlungsmethoden wird durch eine chemische Reaktion zwischen der Substratoberfläche und einem Behandlungsmittel eine verbesserte Haftung auf der Substratoberfläche erzeugt [70]. Dazu wird das zu verarbeitende Werkstück in eine oxidierende oder nichtoxidierende Säure getaucht. Bei nichtoxidierenden Säuren werden die metallischen Oxidschichten auf der Oberfläche abgetragen und bei längerer Einwirkung auch die metallische Grenzschicht wodurch eine neue, saubere Oberfläche mit einer submikroskopischen Aufrauung entsteht. Dieser Prozess ist als Beizen bekannt. Bei der Anwendung von oxidierenden Säuren wird die metallische Oberfläche zusätzlich oxidiert oder es bilden sich festhaftende Metallverbindungen, zum Beispiel Phosphat-, Chromat oder Oxidschichten. Durch den Einbau von elektronegativen Sauerstoffatomen in die Oberfläche wird der Dipolcharakter erhöht, wodurch die Anziehungskräfte zwischen den Dipolen im Klebstoff und auf der Substratoberfläche verbessert werden [67].

Bei elektrochemischen Verfahren können im Hinblick auf Dicke und Zusammensetzung reproduzierbare Oberflächenschichten mit guten Hafteigenschaften erzeugt werden [67]. Ein Beispiel dafür ist das Anodisieren. Bei diesem Verfahren werden metallische Oberflächen elektrolytisch bzw. anodisch oxidiert. Anodisieren wird vielfach bei Aluminiumteilen für die Luftfahrtindustrie eingesetzt [24]. Es ist aber auch mit Bauteilen aus Zink, Magnesium oder Titan möglich

[47]. Die Dicke der natürlichen Oxidschicht kann beim Anodisieren von Aluminium von ca. 0,05 μm auf bis zu 300 μm erhöht werden, wodurch sich der Korrosionsschutz verbessert. Die neu entstandene Oberfläche weist hervorragende Hafteigenschaften auf. Beim Anodisieren wird das Werkstück im Elektrolytbad als Anode geschaltet, die Kathoden befinden sich an den Badrändern. An die Elektroden wird ein Gleichstrom gelegt, wodurch sich an der Anode atomarer Sauerstoff bildet, welcher mit der metallischen Oberfläche reagiert und das gewünschte Metalloxid bildet [47]. In einer Studie von Kong et al. wurde eine signifikante Verbesserung der Hafteigenschaften einer mit CFK zu einem Hybridverbund verklebten Magnesiumlegierung demonstriert [117]. In einer weiteren Studie konnten übereinstimmende Ergebnisse mit einem elektrolytisch verzinkten Stahlblech als Metallkomponente erzielt werden [118].

Die bei den chemischen und elektrochemischen Vorbehandlungsmethoden eingesetzten Chemikalien können gesundheitsgefährdend sein und müssen nach einer gewissen Betriebsdauer teilweise im Sondermüll entsorgt werden, was einen erheblichen Kostenaufwand mit sich zieht. Bei den physikalischen Vorbehandlungsmethoden, wie zum Beispiel beim Laserstrukturieren, werden weniger bzw. keine schädlichen Betriebsmittel benötigt oder freigesetzt [23, 73]. Die Anwendung des Laserstrukturierens als Methode zur Verbesserung der Hafteigenschaften von metallischen Werkstoffen wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

2.5 Laserstrukturierung

Als Laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*, Licht-Verstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung) wird eine Vorrichtung bezeichnet, welche einen Laserstrahl erzeugen kann. Der Laserstrahl besteht aus gebündeltem Licht mit hoher Intensität und kohärenten Eigenschaften. Im Gegensatz zu herkömmlichen Lichtquellen, bei denen das Licht in verschiedene Richtungen streut, breitet sich die Laserstrahlung parallel aus, wodurch sie auf einen sehr kleinen Fokusbereich gebündelt werden kann. Dies ist die Grundvoraussetzung für fast alle Verfahren der Lasermaterialbearbeitung [119]. Die theoretischen Grundlagen zur Entstehung des Laserstrahls im Laser sollen an dieser Stelle nicht weiter betrachtet werden, es wird auf die entsprechende Literatur verwiesen [119 – 121]. Zur Strahlerzeugung wird ein laseraktives Medium benötigt, es bildet den Kern des Lasers. Die Art dieses Mediums hat entscheidende Auswirkungen auf die Eigenschaften des erzeugten Laserstrahls, einschließlich der Wellenlänge des Lichts, der Strahlqualität und der Ausgangsleistung [119].

Für das Lasermedium werden je nach Anwendungsgebiet verschiedene Materialien eingesetzt, in der Metallbearbeitung sind dies häufig dotierte Festkörper wie Nd: YAG (neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat) oder Nd: YVO₄ (neodym-dotiertes Yttriumvanadat). Die meisten Lasersysteme mit derartigen Lasermedien erzeugen Strahlen mit einer Wellenlänge von 1064 nm [28]. Die Intensität eines Laserstrahls ist über seinen Querschnitt nicht konstant, die Verteilung der Intensität wird über TEM-Moden beschrieben (*Transversal-Electronic-Magnetic*). Im Grundmode TEM₀₀, auch Gaußstrahl genannt, verringert sich die Leistungsdichte von der Mitte zur äußeren Randzone entsprechend einer gaußschen Normalverteilung [122]. Aufgrund seiner vergleichsweise geringen Divergenz ist der Gaußstrahl für zahlreiche Anwendungen in der Lasertechnik die erste Wahl [123].

Es gibt zwei Betriebsmodi für Laser: den kontinuierlichen Betrieb und den Pulsbetrieb. Im kontinuierlichen Betrieb erzeugt der Laserstrahl eine konstante Ausgangsleistung, während er im Pulsbetrieb in aufeinanderfolgenden Pulsen mit einer spezifischen Pulsdauer arbeitet. Die Pulsdauer ist definiert als die Zeitdauer eines einzelnen Laserpulses und kann im Pico-, Femto- oder Nanosekundenbereich liegen [119, 124]. In der Praxis werden insbesondere für die Bearbeitung von Stahl und Leichtmetallen Nanosekundenlaser aufgrund ihres niedrigen Preises und ihrer einfachen Konstruktion eingesetzt [125], wohingegen Picosekundenlaser eher in der Grundlagenforschung zum Einsatz kommen [124]. Die Vorteile von gepulsten Laserquellen liegen in der hohen Präzision und Leistungsdichte sowie einer geringen Wärmeeinwirkung in das Material [28, 125]. Laserstrukturieren lässt sich hervorragend automatisieren. Gleichzeitig ist es besonders ressourcenschonend, da es ohne zusätzliche Chemikalien oder Strahlmittel auskommt. Durch die Kombination dieser Eigenschaften ist es ein prädestiniertes Verfahren für die industrielle Anwendung [28, 126].

2.5.1 Einfluss der Laserstrukturierung auf die Metalloberfläche

Das Laserstrukturieren als Oberflächenvorbehandlung basiert auf dem Aufschmelzen, Verdampfen und Wiedererstarren der Substratoberfläche mit Hilfe eines Laserstrahls, wodurch eine saubere Oberfläche mit einer neuen, reproduzierbaren Morphologie und einer veränderten chemischen Zusammensetzung entsteht [127]. Anhand von Abbildung 11 soll die Wirkung eines einzelnen Laserpulses auf ein metallisches Grundmaterial erläutert werden. Der Laserstrahl gelangt von der Laserquelle durch eine Fokussierlinse auf die metallische Oberfläche, welche einen großen Teil der Energie des Laserpulses absorbiert, was zum Aufschmelzen bis hin zur Verdampfung des Grundmaterials führt. Die aus dem verdampften Material entstandene Plasmawolke erzeugt einen Überdruck und schleudert Materialpartikel aus dem Schmelzbad heraus, welche anschließend wieder auf die Materialoberfläche fallen und eine oxidierte Oberflächenschicht bilden. Der verbleibende Teil des geschmolzenen Materials, welches sich in dem entstandenen Krater befindet, erstarrt nach dem Ende der Pulsdauer wieder und kann kleine Risse und Poren enthalten. Zudem bildet sich aufgrund von Wärmeleitung im angrenzenden Bereich des geschmolzenen Materials eine Wärmeeinflusszone (WEZ), welche sich in ihrer Struktur und Zusammensetzung vom umgebenden Grundmaterial unterscheidet. Die Ausprägung der Wärmeeinflusszone hängt stark von der Energiedichte des eingesetzten Lasers, auch Fluenz genannt, ab [28, 128].

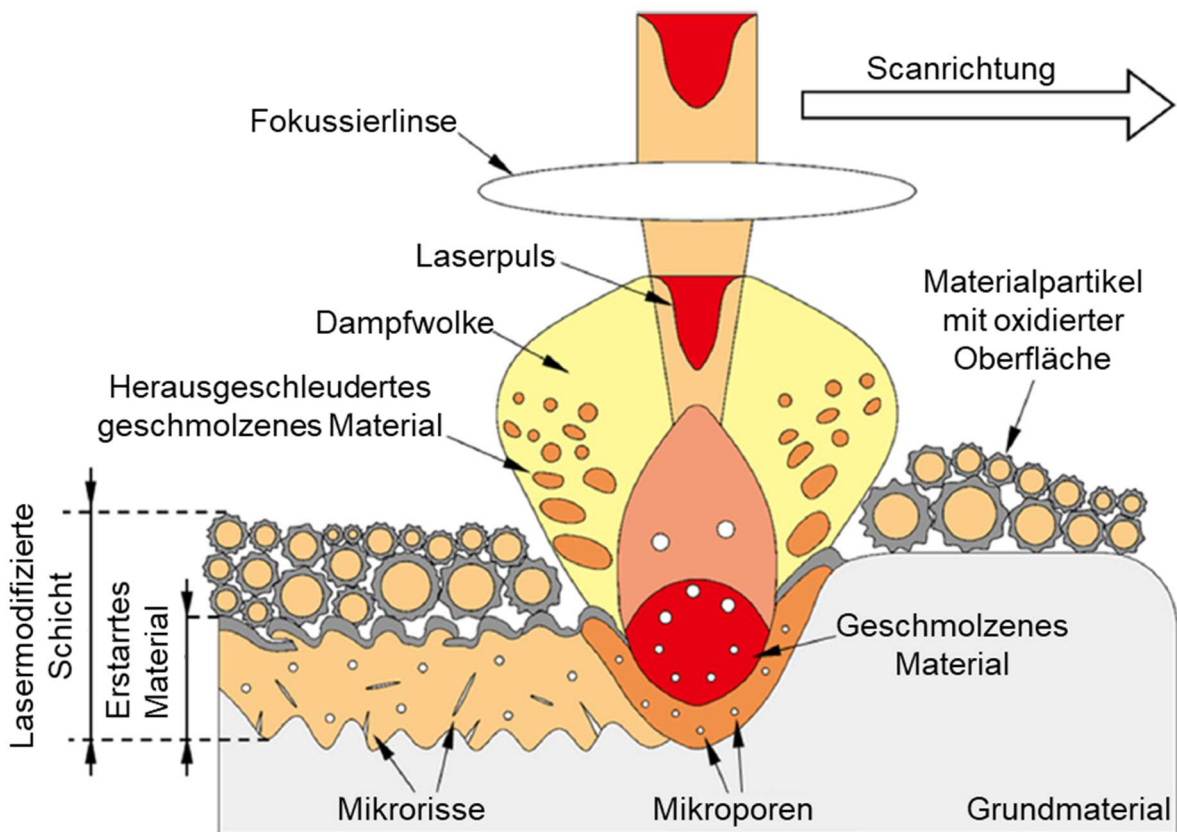


Abbildung 11 Einfluss eines Laserpulses auf eine metallische Oberfläche [28]

Oberflächenmorphologie

Die zu modifizierende Oberfläche wird beim Laserstrukturieren mit dem Laserstrahl in einer festgelegten Scanrichtung mit einer definierten Scangeschwindigkeit abgefahren. Dadurch entsteht die charakteristische, mit Kratern bedeckte Oberflächenmorphologie, welche die Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit von Klebverbindungen erheblich beeinflusst [28, 29]. In der Scanrichtung des Lasers ist der Abstand zwischen den einzelnen Laserkratern von der Scangeschwindigkeit v und der Pulsfrequenz f abhängig (Abbildung 12).

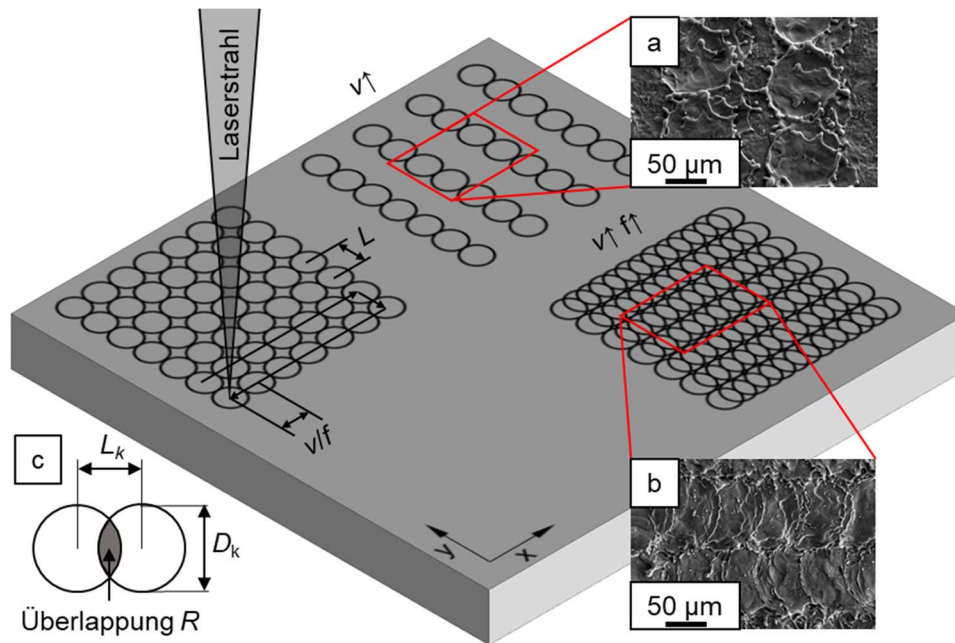


Abbildung 12 Einfluss der Scangeschwindigkeit v und der Pulsfrequenz f auf den Abstand zwischen den Laserkratern, REM-Aufnahmen a: Laserkrater ohne Überlappung, b: Laserkrater mit Überlappung, c: Überlappung zweier Laserkrater schematisch, in Anlehnung an [29]

Bei einer Erhöhung der Scangeschwindigkeit in x-Richtung vergrößert sich der Abstand zwischen den Kratern (Abbildung 12 a), was durch eine Erhöhung der Pulsfrequenz wieder ausgeglichen werden kann (Abbildung 12 b). Der Abstand zwischen den Laserkratern in y-Richtung ist festgelegt durch den Linienabstand L [29, 129]. Wenn eine Verbesserung der Hafteigenschaften mittels Laserstrukturieren vorgesehen ist, sollten die Krater in beide Richtungen nicht zu weit auseinanderliegen, sondern leicht überlappen, sodass der Flächenanteil der Laserkrater relativ zur Gesamtfläche möglichst groß ist [29]. Wan et al. stellten positive Auswirkungen der Laserstrukturierung auf die Hafteigenschaften bei einer Überlappung der Laserkrater von bis zu 63 % fest. Die Überlappung R zwischen zwei Laserkratern ergibt sich aus dem Abstand der Mittelpunkte zweier Laserkrater L_k (x-Richtung: $L_k = v/f$, y-Richtung: $L_k = L$) und dem Durchmesser eines Kraters D_k (Abbildung 12 c, Formel 2.5) [89]:

$$R = \frac{D_k - L_k}{D_k} * 100 \% \quad 2.5$$

Bei höheren Überlappungen verschlechtern sich die Hafteigenschaften wieder, da sich mit der Überlappung die Oberflächenrauheit stark erhöht und sich Lufteinschlüsse zwischen Klebstoff und Metallsubstrat ausbilden, wodurch die Grenzschicht geschwächt wird (Kapitel 2.3.4, WBL) [129].

Die Erhöhung der Oberflächenrauheit von Metallen, welche als Bandmaterial im Ausgangszustand relativ glatt sind, hat dennoch bis zu einem gewissen Grad einen positiven Einfluss auf die Hafteigenschaften. Mit der einhergehenden Oberflächenvergrößerung auf mikroskopischer Ebene erhöht sich die Anzahl der Kontaktstellen für Adhäsionsmechanismen zwischen Substrat und Klebstoff [130]. Beim Laserstrukturieren von Metallen kann zusätzlich eine Oberflächenvergrößerung auf nanoskaliger Ebene erfolgen, in der Literatur auch Nanostrukturierung genannt (Abbildung 13). Hierbei handelt es sich um die durch die Verdampfung des Materials entstandene oxidierte Oberflächenschicht. Sie ist offenporig und hat dadurch hervorragende Benetzungs- und Hafteigenschaften [28]. Sie konnte bisher auf laserstrukturierten Aluminium-, Stahl-, Zink-, Kupfer- und Titanoberflächen nachgewiesen werden [23, 29, 89, 131, 132].

Die verbesserten Benetzungseigenschaften werden auf die polaren Eigenschaften der entstandenen Metalloxide zurückgeführt [92]. Wie ausgeprägt eine Nanostruktur entsteht, ist abhängig von der Fluenz (F_p) des Laserpulses [28, 132], welche mit der Ausgangsleistung des Lasers (P_a), der Pulsfrequenz (f) und dem Durchmesser des Laserspots im Fokus (d) über Gleichung 2.6 bestimmt werden kann [133]:

$$F_p = \frac{8 * P_a}{f * d^2 * \pi} \quad (2.6)$$

Die Fluenz muss abhängig vom Material und Oberflächenzustand einen bestimmten Grenzwert überschreiten, welcher bei Nanosekundenlasern typischerweise in der Größenordnung von einigen J/cm² liegt, damit das Material verdampfen und eine Nanostruktur entstehen kann [28, 134].

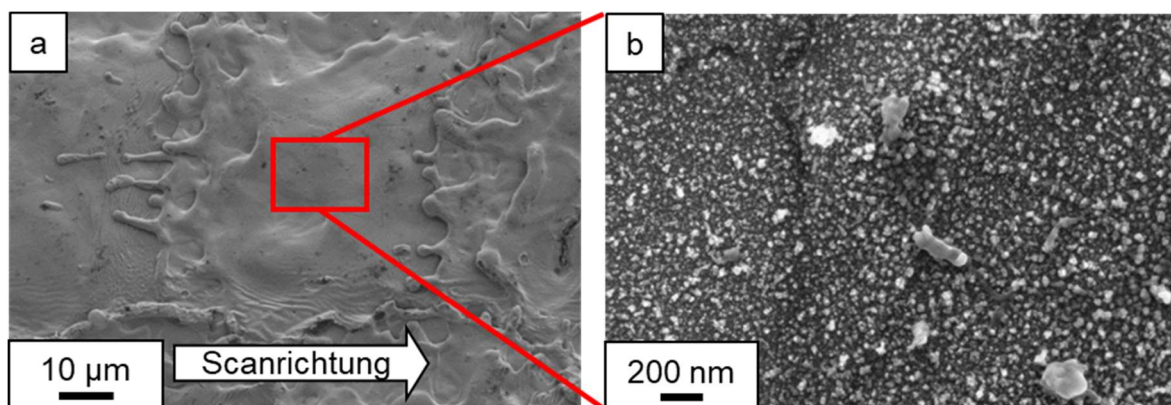


Abbildung 13 REM-Aufnahmen der Morphologie eines laserstrukturierten, verzinkten Stahlblechs, a: Laserkrater, b: Nanostruktur innerhalb der Krater [29]

Wird der Laser zur Reinigung von metallischen Oberflächen eingesetzt, an denen kein Materialabtrag des Grundmaterials stattfinden darf, kann die Fluenz entsprechend angepasst werden. So lassen sich zum Beispiel antike Münzen oder Kunstwerke mit Hilfe eines Lasers restaurieren [135, 136].

Durch das Laserstrukturieren wird die Oberfläche stark verändert, es bilden sich hierarchische Mikro- und Nanostrukturen, welche die Benetzungs- und Hafteigenschaften maßgeblich verbessern. Darüber hinaus verändert sich die Oberflächenchemie völlig, weshalb sich die Frage stellt, inwiefern die Korrosionseigenschaften dadurch beeinflusst werden.

Korrosionseigenschaften

Der Einfluss der Laserstrukturierung auf die Korrosionseigenschaften metallischer Substrate und die Auswirkung auf Klebverbindungen mit solchen Substraten soll im Folgenden durch eine Übersicht von aktuellen Studien zu dieser Thematik dargestellt werden.

Wu et al. haben laserstrukturierte Klebverbindungen aus Aluminium der 6xxx-er Reihe 7 Tage lang einem Wasserbad bei 54 °C ausgesetzt und dann Zugscherversuche durchgeführt. In dieser Versuchsreihe zeigten die laserstrukturierten Proben sogar bessere Zugscherfestigkeiten als die Proben ohne Laserstrukturierung, was mit der Bildung einer dickeren Oxidschicht durch die Laserstrukturierung begründet wurde [137]. Wan et al. erzielten ähnliche Ergebnisse mit einer Aluminiumlegierung der 5xxx-er Reihe. Sie konnten beweisen, dass die Dicke der Oxidschicht selbst keinen Einfluss auf den Korrosionswiderstand der Klebverbindungen hat, sondern vielmehr die erhöhte Oberflächenrauheit, welche den Feuchtigkeitseintritt in die Klebefuge behindert [138]. Freund et al. begründeten die verbesserten Korrosionseigenschaften von Klebverbindungen mit laserstrukturierten Aluminiumsubstraten nicht direkt mit der erhöhten Oberflächenrauheit, sondern mit der Vergrößerung der Oberfläche auf Mikro- und Nanoebene, welche mittels digitaler Bildanalyse quantifiziert wurde [131]. Delp et al. untersuchten den Korrosionswiderstand von geklebten, laserstrukturierten Aluminium-CFK-Hybridverbunden und betrachteten die mögliche Kontaktkorrosion zwischen Aluminium und CFK als zusätzlichen kritischen Faktor. Auch hier konnte kein negativer Einfluss der Laserstrukturierung auf die Korrosionsbeständigkeit der Klebverbindung festgestellt werden, allerdings zeigten die laserstrukturierten Aluminiumoberflächen einen unedleren Charakter als die unbehandelte Oberfläche bei der Voltammetrie [105].

Rotella et al. haben laserstrukturierte, sandgestrahlte und unbehandelte Klebverbindungen aus dem rostfreien Stahl 1.4301 (X5CrNi18-10) einer zyklischen Klimawechselbeanspruchung nach der VW Prüfvorschrift PV1200 ausgesetzt. Diese wurden anschließend anhand ihrer Zugscherfestigkeit mit dem Ausgangszustand verglichen, wobei sich zeigte, dass die laserstrukturierten Proben mit einem Festigkeitsverlust von lediglich 11 % ein deutlich besseres Ergebnis erzielten als die unbehandelten und sandgestrahlten Proben [139].

Stähle kommen sehr häufig mit einer vor Korrosion schützenden Zinkschicht zum Einsatz, welche bei einer zu hohen Fluenz durch die Verdampfung beim Laserstrukturieren abgetragen werden könnte. In einer Studie von Lippky et al. wurde eine hybride Klebverbindung aus dem laserstrukturiertem, feuerverzinkten Stahl 1.0933 (HX340LAD) mit glasfaserverstärktem Kunststoff hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit nach der VW Prüfvorschrift PV1200 getestet. Es wurde ein Zusammenhang zwischen dem verbleibenden Massenanteil des Zinks auf der Oberfläche und der Korrosionsbeständigkeit festgestellt. Die geklebten Hybridverbunde zeigten eine bessere Beständigkeit gegenüber dem korrosionsfördernden Salzsprühnebeltest, wenn ein hoher Zinkanteil auf der Substratoberfläche gemessen wurde. Die Zinkschicht selbst wurde nicht weiter untersucht, die Messungen der chemischen Zusammensetzung beschränkten sich auf eine Flächenmessung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) [140].

2.5.2 Zeiteffizienz des Laserstrukturierens

Für die Implementierung des Laserstrukturierens in die Serienfertigung sollte neben den Vorteilen, wie der guten Automatisierbarkeit und der Absenz von umweltschädlichen Chemikalien, ein weiterer Aspekt betrachtet werden. Die Prozesszeit ist im Gegensatz zu elektrochemischen Verfahren direkt abhängig von der zu bearbeitenden Fläche [141]. Eine Verkürzung der Prozesszeit ist durch die Erhöhung der Scangeschwindigkeit und Pulsfrequenz nur eingeschränkt möglich, da mit steigender Pulsfrequenz die Fluenz sinkt (Gleichung 2.6). Zur Veranschaulichung soll das Laserstrukturieren von verzinkten Stahlblechen mit dem Anodisieren von verzinkten Stahlblechen hinsichtlich der Zeiteffizienz verglichen werden. In einer vorausgegangenen Studie wurden elektrolytisch verzinkte Stahlbleche aus dem Material 1.0995 (HCT490X) laserstrukturiert bzw. anodisiert und mit CFK zu einem Hybridwerkstoff verklebt. Anschließend wurden Zugscherproben gefertigt und geprüft. Nach dem Anodisieren erhöhte sich die Zugscherfestigkeit im Vergleich zum unbehandelten Blech um 16 %, nach dem Laserstrukturieren um 14 %. Bevor es zu Blechstreifen zugeschnitten wurde, hatte das anodisierte Blech die Maße (64 x 38) cm². Es wurde insgesamt 60 Sekunden in der Anodisieranlage beidseitig behandelt. Mit den in der selben Studie eingesetzten Parametern würde die beidseitige Laserstrukturierung eines Stahlblechs mit den gleichen Abmaßen 4.053 s dauern [142]. Dies entspricht dem 68-fachen der Bearbeitungszeit beim Anodisieren. Für die flächige Lasermaterialbearbeitung ist es im Hinblick auf die Bearbeitungsdauer üblich, eine von der Scangeschwindigkeit v , dem Linienabstand L und der Anzahl der Überfahrten des Lasers über die Gesamtfläche n abhängige Flächenrate FR anzugeben, welche sich aus der folgenden Formel ergibt [143]:

$$FR = \left(\sum_{i=1}^n (L_i * v_i)^{-1} \right)^{-1} \quad 2.7$$

Für die zuvor erwähnte Studie ergibt sich bei $v = 1500$ mm/s, $L = 0,08$ mm und $n = 1$ eine Flächenrate FR von 1,2 cm²/s. In den Studien von Zinn et al. und Li et al. wurde die Zugscherfestigkeit mittels Laserstrukturierung von Stahlsubstraten bei Flächenraten von $FR = 0,64$ cm²/s und $FR = 2,22$ cm²/s erhöht [30, 144].

Im Rahmen einer Dissertation der RWTH-Aachen wurden mehrere Ansätze getestet, welche die Flächenrate beim Laserpolieren verbessern sollten. Unter anderem die Vergrößerung des Strahldurchmessers sowie der Einsatz eines 2-Strahlen-Lasersystems. Diese Ansätze wären auch für das Laserstrukturieren denkbar, bei der Vergrößerung des Strahldurchmessers würde sich jedoch die Fluenz verringern, wodurch eine Laseranlage mit höherer Leistung notwendig wäre und der Einsatz eines 2-Strahlen-Lasersystems wäre mit hohen Investitionskosten verbunden [143]. Wan et al. entwickelten einen Ansatz, welcher völlig ohne Neuinvestitionen auskommen könnte. Die zu verklebende Oberfläche der in dieser Studie getesteten Aluminiumsubstrate wurde partiell in den Bereichen laserstrukturiert, in denen die Schubspannungsmaxima (Abbildung 9) auftreten. Die erreichten Zugscherfestigkeiten der partiell laserstrukturierten Proben konnten das Niveau der vollflächig laserstrukturierten Proben zwar nicht ganz erreichen, waren aber dennoch höher als die der unbehandelten Proben [141].

3 Zielsetzung

Im Stand der Technik wurde die Laserstrukturierung als nachhaltiges Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung von metallischen Substraten beschrieben. Die Hafteigenschaften für vorgesehene Klebungen verbessern sich signifikant, zudem sind bei ohnehin korrosionsbeständigen Metallen geringe Einbußen hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit festgestellt worden, obwohl sich durch die Laserstrukturierung die Eigenschaften der Oberfläche stark verändern. Für metallische Substrate, welche aus Korrosionsschutzgründen beschichtet wurden, zum Beispiel mit Zink, gibt es diesbezüglich jedoch nur wenige Untersuchungen. Durch die Laserstrukturierung wird Material von der Oberfläche abgetragen, wodurch die Beschichtung teilweise oder vollständig verloren gehen kann. Lippky et al. stellten einen Zusammenhang zwischen dem restlichen Zinkgehalt nach der Laserstrukturierung auf der Oberfläche von Stählen und der Korrosionsbeständigkeit der Hybridverbunde mit diesen Substraten fest [140]. Ein Zusammenhang zwischen der Fluenz des Laserstrahls und dem restlichen Zinkgehalt bzw. der verbleibenden Schichtdicke wurde jedoch nicht hergestellt. Ein tiefergehendes Verständnis darüber könnte das Anwendungsspektrum der Laserstrukturierung auf beschichtete Werkstoffe erweitern.

Ein weiteres Defizit der Laserstrukturierung stellt die Zeiteffizienz des Verfahrens dar. Im Vergleich zu beispielsweise elektrochemischen Verfahren ist die Prozesszeit deutlich höher. Die Attraktivität des Verfahrens für potentielle Anwender in der Industrie sinkt dadurch, und es werden weiterhin Oberflächenvorbehandlungen mit umweltschädlichen Chemikalien und Nebenprodukten angewendet. Es gibt bereits einige Ansätze zur Verbesserung der Zeiteffizienz, diese sind jedoch mit hohen Investitionskosten verbunden oder nur eingeschränkt möglich. Ein Ansatz, welcher völlig ohne Investitionskosten bereits erfolgreich getestet wurde, ist die partielle, belastungsangepasste Laserstrukturierung. Dieser Ansatz wurde bereits für Klebverbindungen mit Aluminiumsubstraten erfolgreich getestet und soll im Rahmen dieser Arbeit bei Hybridverbunden bestehend aus zinkphosphatiertem Dualphasenstahl und CFK angewendet werden [141]. Bei Hybridverbunden ist die Oberflächenvorbehandlung des Metallsubstrates besonders wirksam, der faserverstärkte Kunststoff kann ohne entsprechende Vorbehandlung eine beständige Verbindung mit dem verwendeten Klebstoff eingehen [89, 113]. Daher muss nur einer der Fügepartner laserstrukturiert werden, wodurch zusätzliche Prozesszeit eingespart wird. Eine derartige Materialkombination eignet sich zudem ausgezeichnet für den Automobileichtbau, insbesondere, wenn eine hohe Steifigkeit und Korrosionsbeständigkeit erforderlich sind. Darüber hinaus ist Dualphasenstahl einer der am häufigsten verwendeten hochfesten Stähle für die Karosserie von PKWs [39, 89].

Aus den beschriebenen Defiziten ergeben sich folgende Thesen, welche im Rahmen dieser Arbeit geprüft werden sollen:

1. Bei der Laserstrukturierung von zinkphosphatierten Dualphasenstählen sollte die Korrosionsbeständigkeit beibehalten werden, wenn mit einer hinreichend niedrigen Fluenz gearbeitet wird, um den Abtrag der Zinkphosphatierung möglichst gering zu halten.
2. Eine partielle Laserstrukturierung sollte die Hafteigenschaften von zinkphosphatierten Dualphasenstählen verbessern und damit die Zeiteffizienz optimieren.

Um im Rahmen dieser Arbeit die beiden oben aufgestellten Hypothesen zu adressieren wurde der in Abbildung 14 dargestellte Versuchsplan erstellt. Die experimentelle Studie beginnt mit der Laserstrukturierung des zinkphosphatierten Dualphasenstahls. Es sollen 3 unterschiedliche Parametersätze verwendet werden, welche sich hinsichtlich der Fluenz unterscheiden. Die Überlappung der Laserspots wird konstant gehalten.

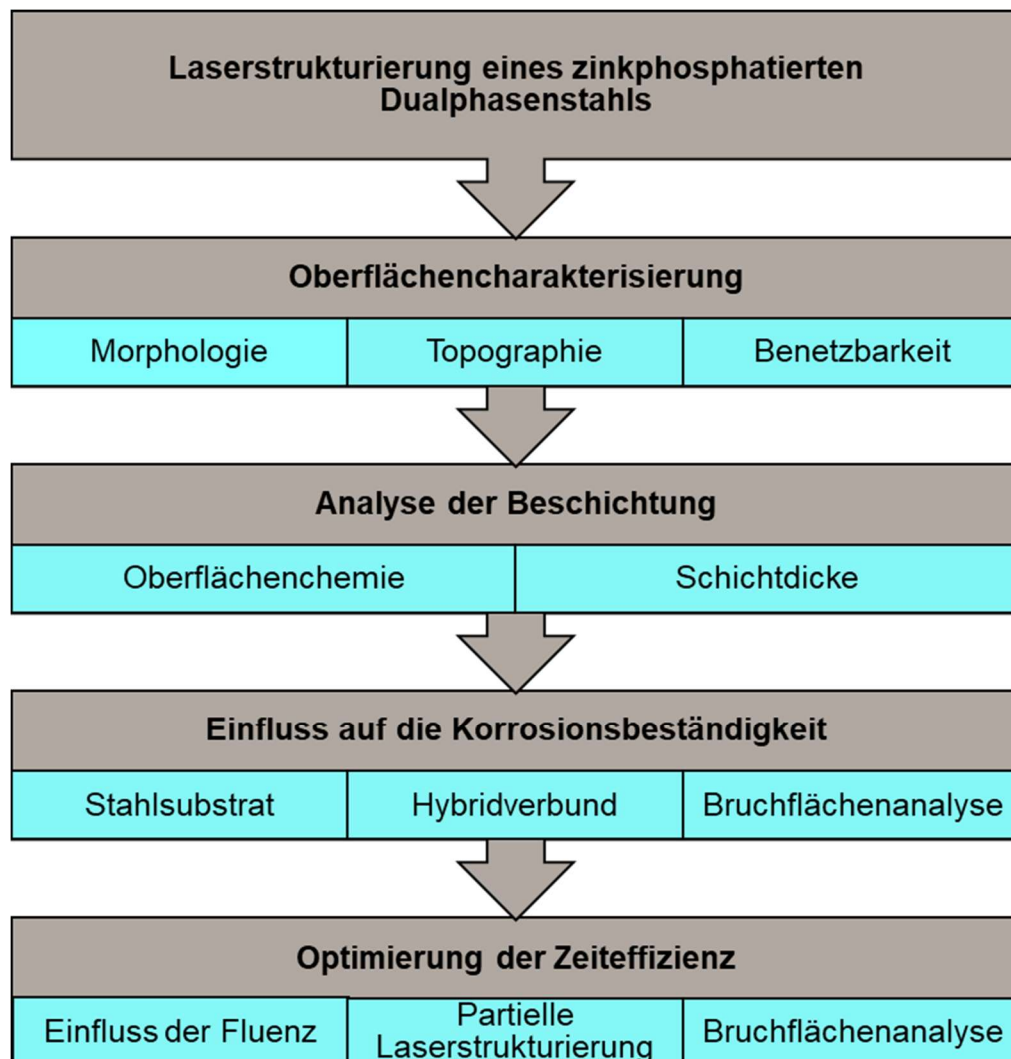


Abbildung 14 Versuchsplan

Anschließend erfolgt eine ausführliche Charakterisierung der Oberfläche sowie die Analyse der Zinkphosphatierung vor und nach der Laserstrukturierung. Es werden ein Rasterelektronenmikroskop (REM), ein Digitalmikroskop, ein 3D-Profilometer und ein Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*, AFM) verwendet. Zusätzlich kommen die im REM integrierte EDX und ein fokussierter Ionenstrahl (*focused ion beam*, FIB) zum Einsatz. Zu Analyse der Oberflächenchemie wird neben EDX ein Raman-Mikroskop verwendet. Im nächsten Schritt wird der Einfluss der Laserstrukturierung mit verschiedenen Fluenzen auf die Korrosionsbeständigkeit untersucht. Zunächst erfolgt eine Charakterisierung der Korrosionseigenschaften der Stahlsubstrate mittels linearer Sweep Voltammetrie (*linear sweep voltametry*, LSV). Anschließend werden die klebtechnisch gefügten Hybridverbunde, bestehend aus Stahlsubstraten mit und ohne Vorbehandlung, in eine Salzsprühnebelkammer eingebracht, um eine hohe Korrosionsbelastung zu simulieren. Nachfolgend werden die verbleibende Zugscherfestigkeit der Hybridverbunde mittels Zugscherversuchen ermittelt und die Bruchflächen einer umfassenden quantitativen und qualitativen Analyse unterzogen.

Um die Zeiteffizienz zu optimieren, werden Hybridverbunde mit partiell laserstrukturierten Stahlsubstraten hinsichtlich ihrer Hafteigenschaften geprüft. Diese werden mit vollflächig laserstrukturierten Substraten und Substraten ohne Vorbehandlung verglichen. Zusätzlich wird die Prozesszeit gegenübergestellt. Dabei kommen Zugscherversuche zum Einsatz und die entstandenen Bruchflächen werden qualitativ analysiert. Weiterhin soll der Einfluss der Fluenz auf die Haft- und Korrosionseigenschaften definiert und ein Zusammenhang zu den laserinduzierten Oberflächenmodifizierungen hergestellt werden. Die Vorgehensweise wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

4 Experimentelle Methoden

4.1 Material

Als metallische Komponente im Hybridverbund wurde der beidseitig elektrolytisch verzinkte und phosphatierte Dualphasenstahl DP-K® 290Y490T von ThyssenKrupp Steel Europe AG verwendet (1.0995, Vergleichsgüte: HCT490X). Die Stahlbleche waren 0,55 mm dick und die Zinkauflage hatte eine Auflagemasse von 29 g/m² – 49 g/m² wodurch sich eine Dicke von 4,1 µm – 6,9 µm ergibt [145]. Der verwendete faserverstärkte Kunststoff im Hybridverbund war SIGRAPREG® C U230-0/NF-E320/39%, ein unidirektionaler Prepreg bestehend aus hochfesten Kohlenstofffasern und Epoxid E320 als Matrixmaterial mit einem Gewichtsanteil von 39 %. Die mechanischen Eigenschaften der beiden Materialien sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die beiden Komponenten wurden mit dem speziell für Metall-CFK-Verbunde entwickelten Klebstoff HexBond™ 677 gefügt, welcher im ausgehärteten Zustand einen Schubmodul G_k von 2,5 GPa hat. Der Klebstoff hat einen türkisen Farbton und ist mit einem Glasvlies beschichtet, welches als Trägermaterial dient, um die Handhabung und den Harzfluss zu unterstützen [146].

Tabelle 3 Mechanische Eigenschaften der verwendeten Materialien [145, 147]

	Zugfestigkeit	Dehngrenze	Bruchdehnung	E-Modul
	R_m	$R_{p0,2}$	A_{80}	E
	MPa	MPa	%	GPa
Stahl	490 - 600	290 - 380	24	210
CFK	1800	-	-	130

In den Datenblättern des CFK-Prepregs und des Klebstoffes sind keine Angaben zur Materialdicke t im ausgehärteten Zustand enthalten, daher wurde ein Querschnitt angefertigt, um diese auszumessen. Dafür wurden zwei Lagen des CFKs mit Hilfe des genannten Klebstoffes auf ein Stahlblech geklebt. Die einzelnen Lagen wurden bei 150 °C und einem Anpressdruck von 0,35 MPa für 10 Minuten ausgehärtet. Die Klebverbindung wurde mit Hilfe eines Nasstrennschleifers auseinandergeschnitten und der freigelegte Querschnitt mit den sichtbaren Lagen der Einzelkomponenten kalteingebettet. Danach wurde der Querschnitt bis zu einer Körnung von 2500 geschliffen. Anschließend konnten im Digitalmikroskop „VHX5000“ die Materialstärken gemessen werden (Abbildung 15). Es wurden zwei Lagen CFK verwendet, da dies der Anordnung der Materialkomponenten bei den Zugscherproben entsprach.

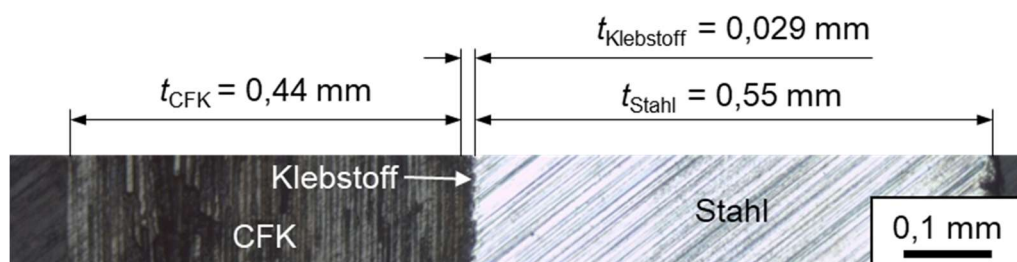


Abbildung 15 Dickenmessung der Komponenten des Hybridverbunds

4.2 Laserstrukturierung

Die Laserstrukturierung der zinkphosphatierten Stahlbleche wurde mit dem in Abbildung 16 dargestellten Laser „MD-X1520C“ der Firma Keyence durchgeführt. Die wichtigsten technischen Spezifikationen des Lasers sind in Tabelle 4 aufgelistet.



Abbildung 16 Laser mit Einhausung und Absaugung

Tabelle 4 Technische Spezifikation des Lasers MD-X1520C [148]

Lasermedium	Nd: YVO ₄
Ausgangsleistung P_a	bis 25 W
Wellenlänge λ	1064 nm
Pulsdauer D	4 ns
Fokussdurchmesser d	0,08 mm
Pulsfrequenz f	bis 400 kHz
Scangeschwindigkeit v	bis 8000 mm/s
Beschriftungsbereich	(330 x 330 x 42) mm ³

Für die Laserstrukturierung im gepulsten Modus wurden drei verschiedene Parametersätze verwendet (Tabelle 5). Der Parametersatz P1 stellt den Ausgangspunkt für die beiden weiteren Parametersätze dar und ist angelehnt an die Studien von Zinn et al. [30] und Kurtovic et al. [23], in denen ebenfalls ein Nd: YVO₄-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet wurde. Die Scangeschwindigkeit v und die Pulsfrequenz f wurden schrittweise erhöht, die Ausgangsleistung P_a und der Linienabstand L blieben konstant. So konnten unterschiedliche Fluenzen F_p und Flächenraten FR bei einer gleichbleibenden Überlappung R abgebildet werden. Die Parameterentwicklung wurde zum Teil im Rahmen der Studienarbeit [FV23] durchgeführt. Die Durchmesser D_k der Krater wurden mittels REM für den jeweiligen Parameter gemessen um die Überlappung in Scanrichtung R_x und die Überlappung senkrecht zur Scanrichtung R_y bestimmen zu können. Die Vorgehensweise wird in Kapitel 4.3.1 genauer erläutert. Die Anzahl der Überfahrten n bei einer vollflächigen Laserstrukturierung blieb bei allen Versuchen konstant. Vor der Laserstrukturierung wurden die zinkphosphatierten Stahlbleche gründlich mit Aceton gereinigt.

Tabelle 5 Parametersätze P1, P2 und P3 der Laserstrukturierung

	P_a	f	v	F_p	L	D_k	R_x	R_y	n	FR
	W	kHz	mm/s	J/cm ²	mm	mm	%	%	-	cm ² /s
P1	25	10	733	100	0,08	0,1	27	20	1	0,59
P2	25	20	1466	50	0,08	0,1	27	20	1	1,17
P3	25	30	2200	33	0,08	0,1	27	20	1	1,76

4.2.1 Partielle Laserstrukturierung zur Verbesserung der Zeiteffizienz

Um die Schubspannungsverteilung im Klebstoff gezielt für eine partielle und somit zeiteffizientere Laserstrukturierung zu nutzen, musste diese zunächst nach dem Modell von Volkersen berechnet werden. Analog zu Abbildung 9 wurde für die Berechnung der verwendete Stahl als „Fügeteil 1“ und der CFK als „Fügeteil 2“ deklariert. Der Schubspannungsverlauf bei einer äußeren Last von $F = 5000$ N innerhalb der Klebschicht sowie die erforderliche Klebungskennzahl ρ , das Steifigkeitsverhältnis der Fügeteile ψ , die Überlapplänge $l_{\bar{u}}$ und die Breite b werden in Abbildung 17 gezeigt. Die Werte für $l_{\bar{u}}$ und b sind an die Norm DIN EN 1465 „Klebstoffe – Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebungen“ angelehnt [99]. Der Schubspannungsverlauf zeigt ein deutliches Schubspannungsmaximum von 175,4 MPa auf der CFK-Seite der einschnittig überlappten Klebverbindung. Auf der Stahl-Seite liegt das zweite Maximum mit 101,2 MPa. Im mittleren Bereich der Klebefuge zwischen $x = -2,5$ mm und $x = 2,5$ mm tritt keine Schubspannung auf. Für eine zeiteffizientere Laserstrukturierung wurde die Klebfläche der Stahlsubstrate, welche bei den anschließenden Zugscherversuchen mit CFK verklebt werden sollte gemäß Abbildung 18 passend zu den Schubspannungsmaxima aus Abbildung 17 partiell laserstrukturiert.

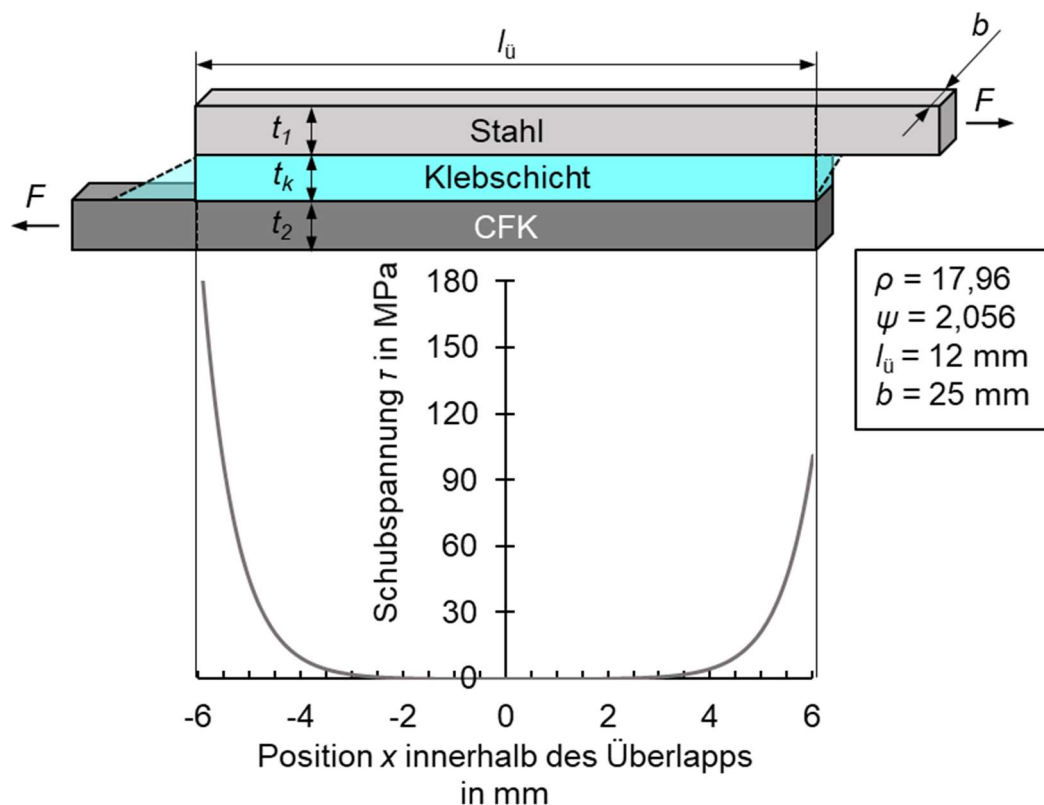


Abbildung 17 Schubspannungsverlauf innerhalb der Klebschicht mit Stahl und CFK als Fügepartner

Bei der Strategie „OU“ wurde der mittlere Bereich der Klebefuge ausgelassen, da in diesem Bereich keine Schubspannungen auftreten. Bei Strategie „O“ ging die Laserstrukturierung von der oberen Kante des Stahlsubstrates aus ($x = -6 \text{ mm}$), dem Bereich in dem das Schubspannungsmaximum auftritt. Die Abstände wurden in 2 mm Schritten von 2 mm bis 8 mm erhöht. Weitere Stahlsubstrate wurden für Vergleichszwecke und Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit vollflächig laserstrukturiert: „V“.

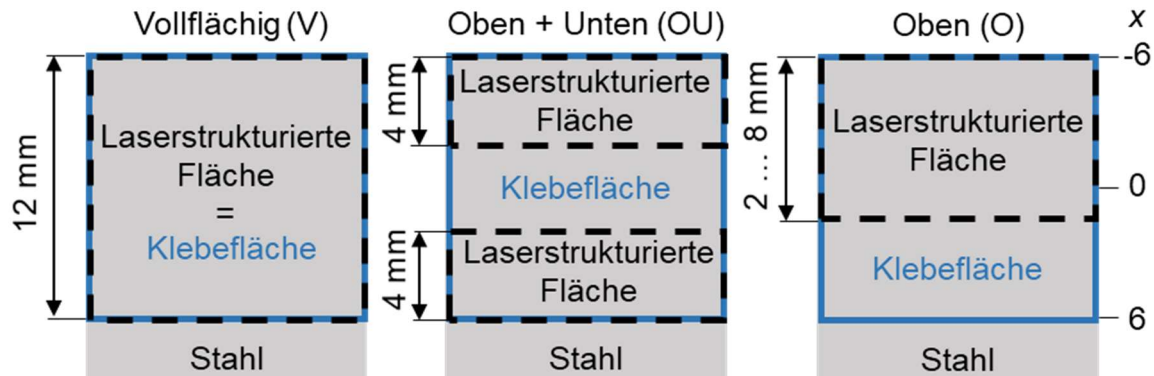


Abbildung 18 Vollflächige und partielle Laserstrukturierung

Für die drei Strategien „V“, „OU“ und „O“ wurde die Dauer der Laserstrukturierung t_L mit Hilfe der in Tabelle 5 angegebenen Flächenrate FR und der laserstrukturierten Fläche A_L berechnet:

$$t_L = \frac{A_L}{FR} = \frac{b \cdot l_{\text{ü}}}{FR} \quad (4.1)$$

4.3 Oberflächenanalyse

4.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Oberfläche des zinkphosphatierten Stahls wurde vor und nach dem Laserstrukturieren mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskope (REM) „Zeiss Ultra Plus“ und „Zeiss Neon 40“ analysiert. Außerdem wurde das REM unterstützend bei der Bruchflächenanalyse eingesetzt. Im Rasterelektronenmikroskop können detaillierte, hochauflösende Bilder von Oberflächenstrukturen bis hin in den nanoskaligen Bereich erzeugt werden [149]. Daher eignete es sich besonders gut, um die hierarchischen Mikro- und Nanostrukturen, welche für das Laserstrukturieren charakteristisch sind, abzubilden. Für die Aufnahmen der Oberflächenmorphologie wurde der SE2-Detektor des „Zeiss Ultra Plus“ bei einer Beschleunigungsspannung von 2 kV verwendet. Dazu wurden auf einem $(20 \times 20) \text{ mm}^2$ großen Stahlblech drei Quadrate mit einer Größe von $(3 \times 3) \text{ mm}^2$ entsprechend der Parametersätze P1, P2 und P3 laserstrukturiert. Die verbleibende, nicht laserstrukturierte Oberfläche wurde genutzt, um den unbehandelten Ausgangszustand (Referenz, R) zu untersuchen. Das Stahlblech wurde mit Kupferleitband auf den Probenhalter des REMs geklebt und vorsichtig mit Druckluftspray abgeblasen, um lose Anhaftungen der Laserstrukturierung und Staubpartikel zu entfernen. Anschließend wurde die Probe in die Vakuumkammer des REMs eingebracht, um mit der Oberflächenanalyse zu beginnen.

Für die Messung des Durchmessers D_k eines einzelnen Laserkraters sind die Parameter P1, P2 und P3 aufgrund der Überlappung R der Krater nicht geeignet. Daher wurde ein weiteres (20 x 20) mm² Blech mit drei laserstrukturierten Bereichen angefertigt. Die Scangeschwindigkeiten v und der Linienabstand L der Parameter wurden verdoppelt, sodass keine Überlappung mehr vorlag und die Laserkrater freigelegt waren. Dadurch, dass die Fluenz unverändert blieb, konnte sichergestellt werden, dass die Durchmesser der Krater denen der unmodifizierten Parametersätze entsprach. Für jeden Parametersatz wurden 10 Durchmesser im REM gemessen und die Ergebnisse gemittelt (Abbildung 19). Die gemittelten Durchmesser der jeweiligen Parameter unterschieden sich lediglich im einstelligen Mikrometerbereich (Tabelle 6). Daher wurden der Durchmesser D_k für alle drei Parametersätze auf 0,1 mm gerundet.

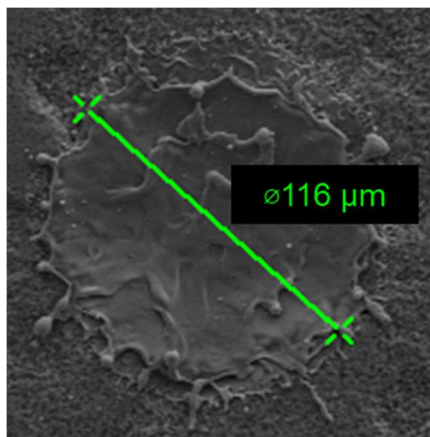


Abbildung 19 Durchmessers eines Laserkraters im REM, P1'

Tabelle 6 Gemittelte Durchmesser der einzelnen Laserkrater nach Parameter

	D_{km}
P1'	116 μm
P2'	112 μm
P3'	110 μm

Für die Bruchflächenanalyse im REM wurden die Bruchflächen von den bereits getesteten Zugscherproben mit dem Nasstrennschleifer CUTO 20 getrennt. Darüber hinaus wurde auf die Bruchflächen mit einem Sputter-Coater „BAL-TEC SCD 500“ der Firma BAL-TEC eine 3 nm dicke Gold-Platin-Schicht aufgetragen, um Aufladungseffekte durch Rückstände des Matrixmaterials des CFKs und des Klebstoffs zu vermeiden. Dieser Vorgang wird als „Sputtern“ bezeichnet.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie können mit Hilfe eines im REM befindlichen EDX-Detektors Elemente auf der Probenoberfläche anhand ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung auf einem Punkt, entlang einer Linie oder innerhalb einer Fläche identifiziert werden [150]. Je nach Beschleunigungsspannung und Dichte der Probe liegt die Eindringtiefe, in der die Röntgenstrahlung entsteht, bei ca. 1 µm [149]. Um den Schichtaufbau des zinkphosphatierten Stahls vor und nach der Laserstrukturierung zu charakterisieren, wurden Punktmessungen in den verschiedenen Bereichen mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV durchgeführt. Von der Oberflächenmorphologie wurden Elementverteilungsbilder bzw. EDX-Mappings von (320 x 237) µm² großen Bereichen erstellt, um Rückschlüsse auf eine eventuell ungleichmäßig verteilte Zinkschichtdicke nach der Laserstrukturierung schließen zu können. Dazu wurde die Beschleunigungsspannung auf 30 kV erhöht, da so mit einer höheren Eindringtiefe stärker abgetragene Bereiche durch die Messung von Eisenatomen identifiziert werden konnten.

Bei der Bruchflächenanalyse wurden EDX-Mappings der Bruchflächen des Stahlsubstrates erstellt, um anhand der gemessenen Elemente Rückschlüsse auf die Versagensart in den optisch unterschiedlichen Bereichen auf der Bruchfläche zu ziehen. Auf den Bruchflächen der CFK-Komponente wurden zusätzliche EDX-Punktmessungen mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt. Bis auf die Punktmessungen auf der CFK-Komponente wurden alle EDX-Analysen im „Zeiss Neon 40“ durchgeführt. Die Vorgehensweise bei der Bruchflächenanalyse wird in Kapitel 4.8 genauer erläutert.

Analyse der Beschichtung mittels fokussiertem Ionenstrahl

Die Zinkphosphatierung der Stahlsubstrate wurde mit Hilfe des im REM „Zeiss Neon 40“ integrierten FIB analysiert. Der Ionenstrahl wurde dazu senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet, wodurch die Normale der Probenoberfläche um 54° zur REM-Säule gekippt wurde (Abbildung 20 a). Mit dem Ionenstrahl kann Material von der Probenfläche abgetragen werden [149]. Dies wurde genutzt, um einen Querschnitt der Zinkphosphatierung vor und nach der Laserstrukturierung zu erhalten (Abbildung 20 b) dargestellt. Die mit Hilfe des im REM integrierten Messtools bestimmten Schichtdicken mussten aufgrund des Winkels zwischen der bildgebenden REM-Säule und der FIB-Säule mit der Gleichung 4.2 von der projizierten Länge in die reale Länge umgerechnet werden:

$$\text{Reale Länge} = \frac{\text{Projizierte Länge}}{\cos(36^\circ)} \quad (4.2)$$

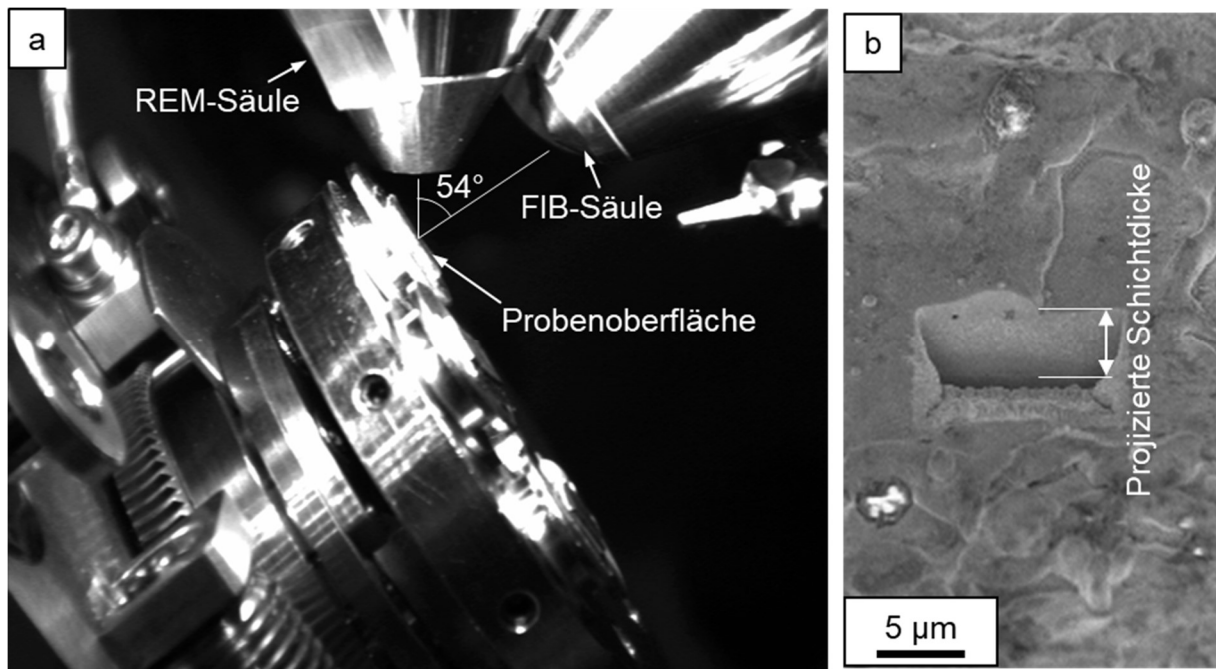


Abbildung 20 Analyse eines Schichtaufbaus mittels FIB, a: Anordnung der Säulen in der Vakuumkammer des REMs, b: REM-Aufnahme einer laserstrukturierten Oberfläche mit freigelegter Beschichtung

Aufgrund des gaußschen Strahlprofils des Ionenstrahls werden die Kanten des FIB-Schnittes abgerundet, wodurch sich die feinen laserinduzierten Nanostrukturen nur schwer untersuchen ließen. Daher wurde auf den laserstrukturierten Proben mit Hilfe eines Rakels eine 5 µm dünne Schicht des Klebstoffes HexBond™ 677 aufgetragen, damit die Nanostrukturen unterhalb der Schnittkante lagen. So konnte zusätzlich die Infiltrierbarkeit der Nanostrukturen durch den verwendeten Klebstoff untersucht werden. Anhand dieser Aufnahmen wurde die Länge der Oberflächenprofile L_0 der verschiedenen Zustände mittels der Software ImageJ bestimmt (Abbildung 21). Die Oberflächenprofile wurden bei einer Vergrößerung von 50.000 vom linken Rand bis zum rechten Rand gemessen. Dies wurde durchgeführt, um die Oberflächengröße der verschiedenen Oberflächenzustände miteinander zu vergleichen, angelehnt an die Methode von Freund et al. [131].

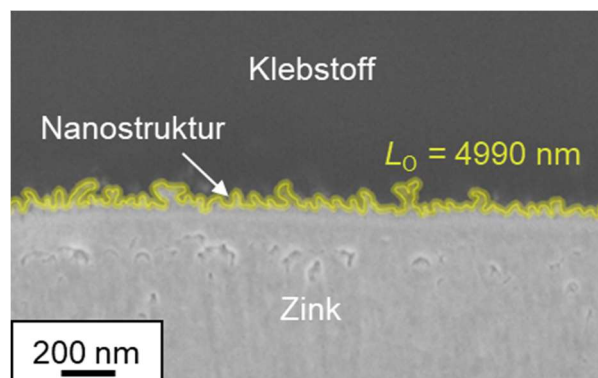


Abbildung 21 Bestimmung der Länge des Oberflächenprofils einer nanostrukturierten Probe mittels ImageJ

4.3.2 Raman-Mikroskopie

Bei der Raman-Mikroskopie wird die Raman-Spektroskopie mit einem bildgebenden Mikroskop kombiniert, wodurch mit Hilfe des Bildes der Probenoberfläche an bestimmten Bereichen gezielt Raman-Spektren aufgenommen werden können, welche einen einzigartigen Fingerabdruck für das gemessene Material darstellen [151, 152]. Die Raman-Spektroskopie basiert auf der unelastischen Streuung von Licht, wenn die Probenoberfläche mit einer monochromatischen Lichtquelle, wie einem Laser, bestrahlt wird. Nach der Interaktion des Laserstrahls mit der Probe nimmt ein kleiner Teil der gestreuten Strahlung eine andere materialspezifische Wellenlänge an, was als Raman-Effekt bezeichnet wird [153]. Diese Strahlung wird detektiert und die Differenz der Wellenzahl des gestreuten Lichts wird in den Raman-Spektren auf der Abszisse aufgetragen. Der Betrag dieser Verschiebung ist unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, was bedeutet, es können Raman-Spektren miteinander verglichen werden, welche mit unterschiedlichen Lichtquellen erzeugt wurden [152]. Mit der Raman-Spektroskopie ist es möglich, sehr dünne Schichten zu charakterisieren, ohne dass Elemente von Bereichen unterhalb der Oberfläche gemessen werden, wie es bei der EDX-Analyse der Fall ist [149, 154]. Aus diesem Grund wurde die Raman-Mikroskopie als Ergänzung zur EDX-Analyse durchgeführt, insbesondere, um die chemische Zusammensetzung der Substratoberfläche des Stahls nach der Laserstrukturierung zu identifizieren und zu vergleichen.

Für die Messungen wurde das konfokale Raman-Mikroskop inVia™ der Firma Renishaw verwendet. Für jeden Oberflächenzustand (R, P1, P2 und P3) wurden 3 Raman-Spektren an verschiedenen Stellen ermittelt. Bei den laserstrukturierten Proben wurden jeweils 3 Spektren aus der Mitte eines Laserkraters gemessen, beim Ausgangszustand wurden die Spektren an zufällig ausgewählten Stellen durchgeführt, da hier keine wiederkehrende Oberflächenmorphologie vorlag. Die Probenoberflächen wurden mit einem Nd: YAG Laser mit einer Wellenlänge von 520 nm und einer Ausgangsleistung von 5 mW bestrahlt. An jedem Messpunkt wurden jeweils 15 Spektren aufgenommen und gemittelt. Anschließend wurden die Spektren mit Hilfe der Software „Origin 2022b“ ausgewertet. Die ausgewerteten Spektren wurden mit Hilfe von verschiedenen Veröffentlichungen und der frei zugänglichen Datenbank „RRUFF“ [155] verglichen und interpretiert.

4.3.3 Kontaktwinkelmessungen

Um den Einfluss der Laserstrukturierung auf die Benetzbarkeit der Stahlsubstrate zu charakterisieren, wurden die Kontaktwinkel und die Oberflächenenergien der verschiedenen Oberflächenzustände mit Hilfe des „Drop Shape Analyzers“ der Firma Krüss bestimmt. Es wurden zwei verschiedene Flüssigkeiten eingesetzt, Diiodmethan und vollentsalztes Wasser (VE-Wasser), die umgebende Gasphase war Luft. Die Flüssigkeitstropfen wurden auf die zu messenden Oberflächen aufgetragen. Anschließend wurden die Kontaktwinkel rechts und links vom Tropfen jeweils über einen Zeitraum von 20 Sekunden im Sekundentakt gemessen und gemittelt. Anschließend wurde die Oberflächenenergie, einschließlich des polaren und dispersiven Anteils, mittels der OWRK-Methode vollautomatisch von der Software des Drop Shape Analyzer berechnet.

Vor den Messungen wurde die unbehandelte Referenzoberfläche mit Aceton gereinigt, da diese mit Öl und anderen Rückständen kontaminiert war. Die Reinigung der laserstrukturierten Oberflächen war nicht notwendig, da die Laserbehandlung selbst einen Reinigungseffekt hat. Bei der Kontaktwinkelmessung laserstrukturierter, metallischer Oberflächen ist zu beachten, dass die Messung unmittelbar nach der Laserstrukturierung durchgeführt wird. Je größer die Wartezeit, desto größer die gemessenen Kontaktwinkel [156]. Dies wird mit der Adsorption organischer Verbindungen aus der umgebenden Atmosphäre auf der Oxidoberfläche begründet [157]. Daher wurden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kontaktwinkelmessungen unmittelbar nach der Laserstrukturierung des Substratmaterials durchgeführt.

4.3.4 Streifenlichtprojektion

Die Streifenlichtprojektion wurde eingesetzt, um dreidimensionale Darstellungen der verschiedenen Oberflächenstrukturen der Stahlsubstrate zu erhalten. Bei der Streifenlichtprojektion wird ein Muster aus Lichtstreifen mithilfe des sogenannten Senderobjektives auf der zu prüfenden Oberfläche erzeugt. Von einem Empfängerobjektiv werden gleichzeitig die Reflexionen des Lichts von der Objektoberfläche erfasst. Durch Unregelmäßigkeiten der Oberfläche werden die Lichtstreifen verzerrt, wodurch ein Abbild der Oberfläche berechnet werden kann [158].

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein 3D-Profilometer des Typs „VR-3100“ der Firma Keyence eingesetzt. Für jeden Oberflächenzustand wurde ein (1 x 1) mm² großer Bereich gemessen. Zusätzlich zu den dreidimensionalen Darstellungen wurde die mittlere arithmetische Höhe S_a nach Gleichung 4.3 bestimmt, um die Oberflächenrauheit zu beurteilen. A ist die gemessene Fläche und z die betragsmäßige Abweichung der Vertiefungen oder Erhebungen von der Mittellinie der Oberfläche [159].

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| \, dx dy \quad (4.3)$$

4.3.5 Rasterkraftmikroskopie

Ergänzend zur Streifenlichtprojektion wurde die Rasterkraftmikroskopie eingesetzt um die feinen Nanostrukturen der laserstrukturierten Oberflächen darzustellen. Mit der Rasterkraftmikroskopie können topografische Informationen in 3D mit einer hohen Auflösung über Längenskalen von über 100 μm bis hin zu wenigen Nanometern dargestellt werden. Die Probenoberfläche wird mit einer sehr feinen Messspitze abgetastet, dargestellt als schwarze Linie in Abbildung 22. Die relative Position der Messspitze zur Probe wird mit einem dreiachsigen piezoelektrischen Element reguliert. Die Verbiegung der Blattfeder (*cantilever*) wird mit Hilfe eines Lasers und eines Photodetektors indirekt gemessen, die Spannungsdifferenz zwischen den oberen und unteren Segmenten des Photodetektors ist ein Maß für die Verbiegung der Feder, wodurch die topografischen Informationen erzeugt werden [160, 161].

Für die topografische Analyse der Substrate wurde ein „Dimension Icon PT“ der Firma Bruker verwendet. Die Kraftkonstante der Messspitze betrug 200 pN und die Messungen wurden im Kontaktmodus für einen Messbereich von (500 x 500) nm durchgeführt. Die Messdaten wurden anschließend mit der Software „Nanoscope Analysis“ von Bruker ausgewertet. Die ausgegebenen topografischen Informationen wurden genutzt, um die Rauheit der nanostrukturierten Oberflächen miteinander zu vergleichen. Dazu ist die mittlere arithmetische Höhe S_a mit Hilfe der Software berechnet worden.

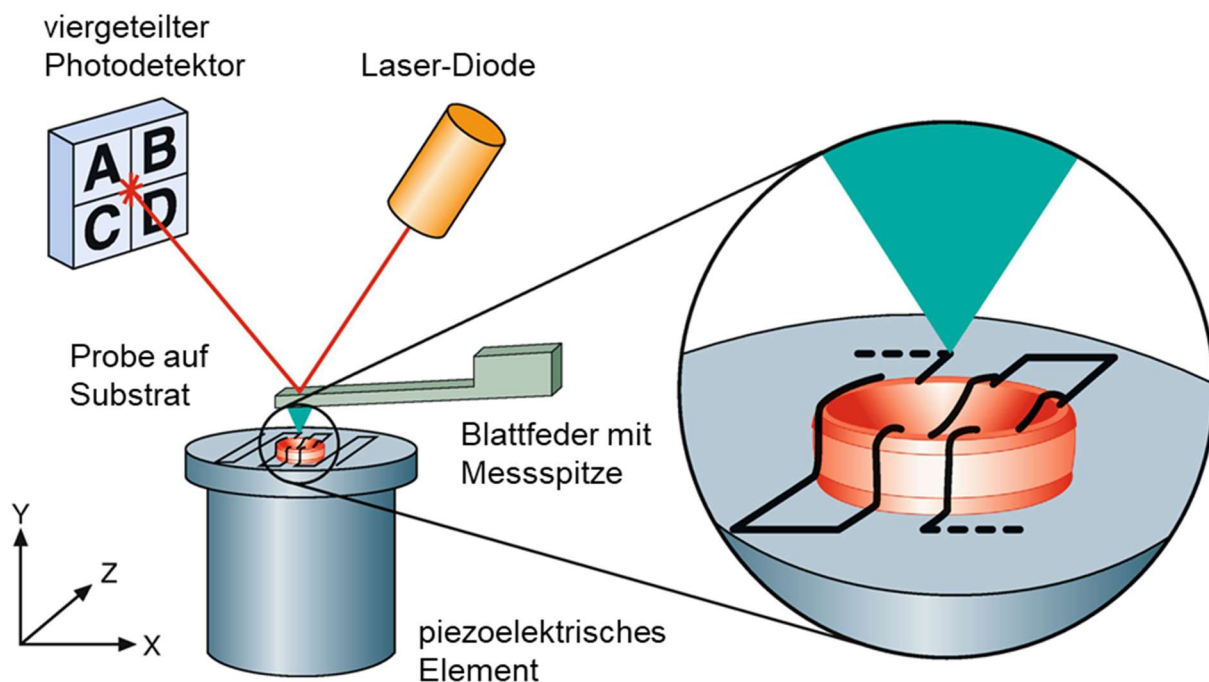


Abbildung 22 Schematische Darstellung des Messprinzips im Rasterkraftmikroskop [161]

4.4 Korrosionseigenschaften der Substrate

Die Korrosionseigenschaften der unbehandelten und laserstrukturierten Substratoberflächen wurden mit Hilfe der quasistationären Voltammetrie (*linear sweep voltametry*, LSV) charakterisiert. Hierbei handelt es sich um eine elektrochemische Messmethode, mit der eine Stromdichte-Potential-Kurve gemessen wird, aus der die Korrosionsstromdichte und das freie Korrosionspotential ermittelt werden können. Die Korrosionsstromdichte i_{corr} ist ein Maß für die Korrosionsgeschwindigkeit, das freie Korrosionspotential E_{corr} gibt an wie „früh“ der Korrosionsangriff am Werkstoff eintritt. Die Verschiebung des Korrosionspotentials in den negativen Bereich zeigt eine höhere Korrosionsanfälligkeit an [162, 163]. Die LSV wird mit einem in ein Elektrolyt getauchten 3-Elektroden-Aufbau durchgeführt, welcher in Abbildung 23 schematisch dargestellt ist. Dieser besteht aus einer Referenzelektrode (RE), einer Gegenelektrode (GE) und der zu messenden Probe als Arbeitselektrode (AE). Die Spannung zwischen der GE und AE wird bei der LSV über den Potentiostaten kontinuierlich bis zu einer festgelegten Spannung erhöht. Gleichzeitig wird der Strom zwischen AE und GE gemessen. Der gemessene Strom wird dann auf die gemessene Probenoberfläche bezogen, woraus sich die Stromdichte ergibt, welche in der Stromdichte-Potential-Kurve logarithmisch über dem zwischen RE und AE vorgegebenen Potential dargestellt wird (Abbildung 24). Hier können schließlich die Korrosionsstromdichte i_{corr} und das freie Korrosionspotential E_{corr} durch das Anlegen von Tangenten basierend auf der Butler-Volmer-Gleichung ermittelt werden [162, 164].

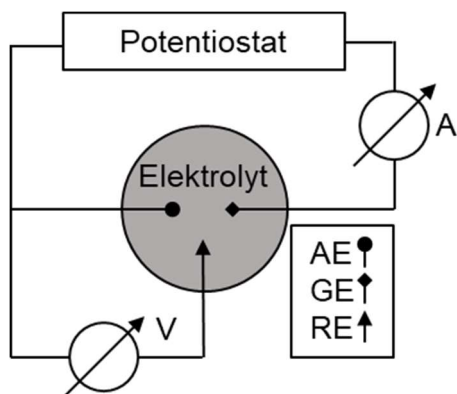


Abbildung 23 Schematische Darstellung eines 3-Elektroden-Aufbaus [165]

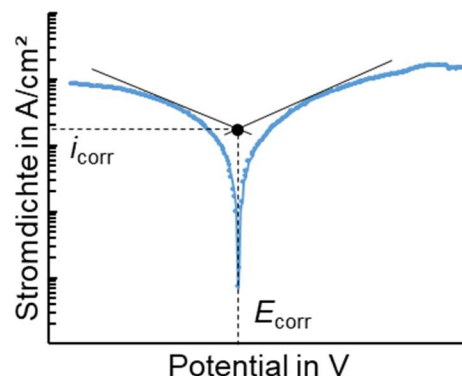


Abbildung 24 Stromdichte-Potential-Kurve mit angelegten Tangenten zu Bestimmung von i_{corr} und E_{corr} [ZV23]

Die Messung der Stromdichte-Potential-Kurven mittels der LSV wurden im Rahmen dieser Arbeit mit dem Potentiostaten „Interface 1000“ der Firma Gamry Instruments durchgeführt. Es wurde ein Golddraht als Gegenelektrode sowie eine Ag//AgCl Referenzelektrode des Typs „REF201 Universal Referenzelektrode“ vom Hersteller Hach Lange GmbH eingesetzt. Die Potentiale wurden gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (SHE) normiert. Die kreisförmige Messfläche an der Arbeitselektrode hatte einen Durchmesser von 10 mm, also eine Fläche von 78,54 mm². Als Elektrolyt wurde ein Boratpuffer mit einem pH-Wert von 8,3 eingesetzt und die anliegende Spannung zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode wurde über die Messdauer kontinuierlich um 1 mV/s erhöht.

4.5 Klebtechnisches Fügen der Hybridverbunde

Die zu prüfenden Hybridverbunde aus laserstrukturiertem Stahl und CFK mussten zunächst klebtechnisch miteinander gefügt werden, um anschließend Zugscherproben anfertigen zu können. Zunächst wurden aus dem Stahl mit einer Tafelschere Blechtafeln mit den in Abbildung 25 a dargestellten Maßen ausgeschnitten. Anschließend wurde die Laserstrukturierung der künftigen Klebfläche nach der in Kapitel 4.2 erläuterten Vorgehensweise durchgeführt. Die Scanrichtung verlief senkrecht zur Walzrichtung des Bleches. Anschließend wurden die CFK-Prepregs mit dem automatisierten FKV-Flachbettplotter „Automask Vario“ der Firma Camtec ausgeschnitten. Die Maße entsprachen denen der Blechtafeln. Die Faserrichtung verlief parallel zur Belastungsrichtung der daraus angefertigten Zugscherproben. Danach wurde der verwendete Filmklebstoff mit einem Teppichmesser auf (150 x 12) mm² zurechtgeschnitten und anschließend zusammen mit den Prepregs auf dem Stahlblech positioniert. Das Glasvlies lag auf der Seite des CFK-Prepregs. Um Anhaftungen des Matrixwerkstoffes und des Klebstoffes auf den Werkzeugoberflächen zu verhindern, wurden beide Seiten des Hybridverbundes mit einer 25 µm dicken Teflonfolie „NOWOFLON ET“ der Firma Nowofol abgedeckt. Die dabei entstandenen Lufteinschlüsse zwischen der Folie und den Prepregs wurden mit einer Fiberglasrolle entfernt (Abbildung 25 b). Der zusammengelegte Hybridverbund wurde in eine beheizte hydraulische Handpresse eingelegt (Abbildung 25 c).

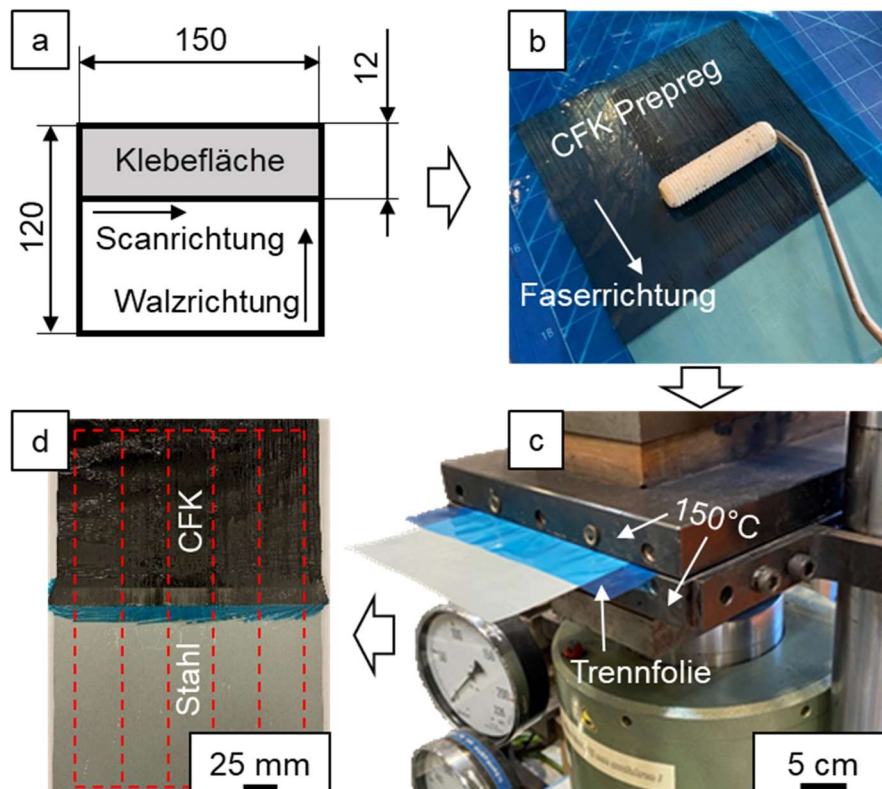


Abbildung 25 Klebtechnisches Fügen der Hybridverbunde zur Anfertigung von Zugscherproben, a: Laserstrukturiertes Stahlblech (Bemaßungen in mm), b: Stahlblech mit aufgelegtem CFK-Prepreg, c: Fügen der Komponenten in beheizter Handpresse, d: Konturen zum Wasserstrahlschneiden der Zugscherproben aus dem Hybridverbund, erweitert nach [21]

Die mit dem Hybridverbund in Kontakt stehenden Werkzeugoberflächen wurden auf 150 °C vorgeheizt. Dabei musste beachtet werden, dass diese eine glatte Oberfläche ohne Klebstoffüberreste von vorherigen Fügeoperationen vorwiesen, da diese sonst Fehlstellen im ausgehärteten Prepregmaterial verursachen können. Danach wurde die notwendige Kraft mit einer hydraulischen Handpumpe aufgebaut, um den vom Klebstoffhersteller empfohlenen Fügedruck von 0,35 MPa auf der Klebfläche einzustellen. Bei einer Klebfläche von (150 x 12) mm² war eine Kraft von 630 N notwendig. Der Hybridverbund wurde bei konstanter Belastung für 10 Minuten in der beheizten Presse gehalten, anschließend herausgenommen und an Umgebungsluft abgekühlt. Danach wurde die Trennfolie entfernt und die Zugscherproben wurden gemäß dem Schema in Abbildung 25 d mittels Wasserstrahlschneiden ausgeschnitten. Die genauen Maße der einzelnen Zugscherproben sind Kapitel 4.7 zu entnehmen. Nach dem Wasserstrahlschneiden bildete sich ein Grat an den Kanten des Stahlblechs, welcher vorsichtig von Hand mit Schleifpapier mit 600er Körnung entfernt wurde.

4.6 Korrosionseigenschaften der Hybridverbunde

Um Erkenntnisse über das Langzeitverhalten von Klebverbindungen zu erhalten, werden diese mit sogenannten Kurzzeittests korrosionsfördernden Umgebungsbedingungen ausgesetzt, da in der Industrie Langzeitversuche unter Originalbedingungen aufgrund von möglichst kurzen Entwicklungs- und Produktionszyklen nicht darstellbar sind [67]. Eine dieser Prüfungen ist die neutrale Salzsprühnebelprüfung (NSS-Prüfung) nach DIN EN ISO 9227, bei der eine 5 %ige Natriumchloridlösung in einer Korrosionskammer mittels Druckluft kontinuierlich zerstäubt und verteilt wird. Die NSS-Prüfung ist unter anderem anwendbar für Metalle, Metallüberzüge oder anodische Oxidschichten. Es ist zu beachten, dass die Prüfergebnisse nicht als direkter Hinweis auf die Korrosionsbeständigkeit, sondern als Qualitätsprüfung des Korrosionsschutzes von gleichartigen Proben verwendet werden sollten. Unterschiedliche Metallsubstrate können nicht verglichen werden [166]. Um die Korrosionseigenschaften der geklebten Hybridverbunde mit laserstrukturierter Stahlkomponente zu prüfen, wurde die NSS-Prüfung in einem Korrosionsprüfschrank „CCT 400-FL B“ der Firma VLM durchgeführt. Dazu wurden die hybriden Zugscherproben mit den verschiedenen Oberflächenzuständen der Stahlkomponente (R, P1, P2, P3) dem Salznebel für 3, 6 und 12 Tage bei einer Umgebungstemperatur von 35 °C ± 2 °C ausgesetzt. Die Proben wurden mit Hilfe einer Kunststoffvorrichtung aufrecht mit einem Winkel von 61° zum Boden der Korrosionskammer aufgestellt, damit die Klebestellen gleichmäßig von allen Seiten mit dem Salznebel umgeben waren. Nach der Korrosionsbelastung wurden die Proben bei 23 °C ± 2 °C und 50 % r. F. ± 5 % r. F. über einen Zeitraum von 7 Tage ausgelagert. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass die vom Klebstoff und Matrixmaterial des CFKs aufgenommene Feuchtigkeit wieder herausdiffundiert, damit diese die Ergebnisse der anschließenden Zugscherversuche nicht beeinflussen kann. Die Ergebnisse der Zugscherversuche und der Vergleich mit den unbelasteten Proben sollte Erkenntnisse über den Einfluss der Laserstrukturierung auf die Korrosionseigenschaften der Hybridverbunde liefern.

4.7 Analyse der Hafteigenschaften gefügter Hybridverbunde

Die Hafteigenschaften der klebtechnisch gefügten Hybridverbunde wurden mittels Zugscherversuchen nach der Norm DIN EN 1465 charakterisiert. In Tabelle 7 sind die geprüften Probenzustände dargestellt, welche sich hinsichtlich der Oberfläche des Stahlsubstrates, der Strategie beim Laserstrukturieren und der Verweildauer im Salznebel unterscheiden. Exemplarisch für die Bezeichnung der Probenzustände sollen die Bezeichnungen P1_V_6 und P3_O8_0 erläutert werden. Bei P1_V_6 steht die erste Position für eine vollflächige (V) Laserstrukturierung mit dem Parameter P1. Die Probe wurde für 6 Tage in der Salzsprühnebelkammer ausgelagert. Bei P3_O8_0 wurde eine partielle Laserstrukturierung mit dem Parameter P3 und der Strategie „O8“ durchgeführt. Die Probe wurde für 0 Tage in der Salzsprühnebelkammer ausgelagert.

Tabelle 7 Probenzustände der geprüften Hybridverbunde

Bezeichnung	Oberfläche				Strategie						Tage im Salznebel			
	R	P1	P2	P3	V	OU	O8	O6	O4	O2	0	3	6	12
R_V_0	x				x						x			
R_V_3	x				x							x		
R_V_6	x				x								x	
R_V_12	x				x									x
P1_V_0		x			x						x			
P1_V_3		x			x							x		
P1_V_6		x			x								x	
P1_V_12		x			x									x
P2_V_0			x		x						x			
P2_V_3			x		x							x		
P2_V_6			x		x								x	
P2_V_12			x		x									x
P3_V_0				x	x						x			
P3_V_3				x	x							x		
P3_V_6				x	x								x	
P3_V_12				x	x									x
P1_OU_0		x				x					x			
P1_O8_0		x					x				x			
P2_OU_0			x			x					x			
P2_O8_0			x				x				x			
P3_OU_0				x		x					x			
P3_O8_0				x			x				x			
P3_O6_0				x				x			x			
P3_O4_0				x					x		x			
P3_O2_0				x						x	x			

Zugscherversuche nach DIN EN 1465

Die Proben wurden zusammen mit den in Abbildung 26 dargestellten Ausgleichsplatten in das elektromechanische Prüfsystem „Criterion C45“ der Firma MTS mit Hilfe der hydraulischen Spannbacken eingespannt. Die 0,5 mm dicken Ausgleichsplatten wurden verwendet, um die die Klebschicht mittig zur Lastrichtung auszurichten. Dabei schlossen die 0,5 mm dicken Ausgleichsplatten mit der oberen Kante der Spannbacken ab. Es wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min in y-Richtung gezogen, bis ein Bruch der Klebezone auftrat. Um die Scherfestigkeit beim Bruch τ_B zu erhalten, wurde anschließend die maximale Scherkraft F_{\max} durch die Breite b und Überlappungslänge $l_{\text{Ü}}$ der Klebezone geteilt, die vor den Versuchen an jeder Probe mit einem Messschieber gemessen wurde.

$$\tau_B = \frac{F_{\max}}{b * l_{\text{Ü}}} \quad (4.4)$$

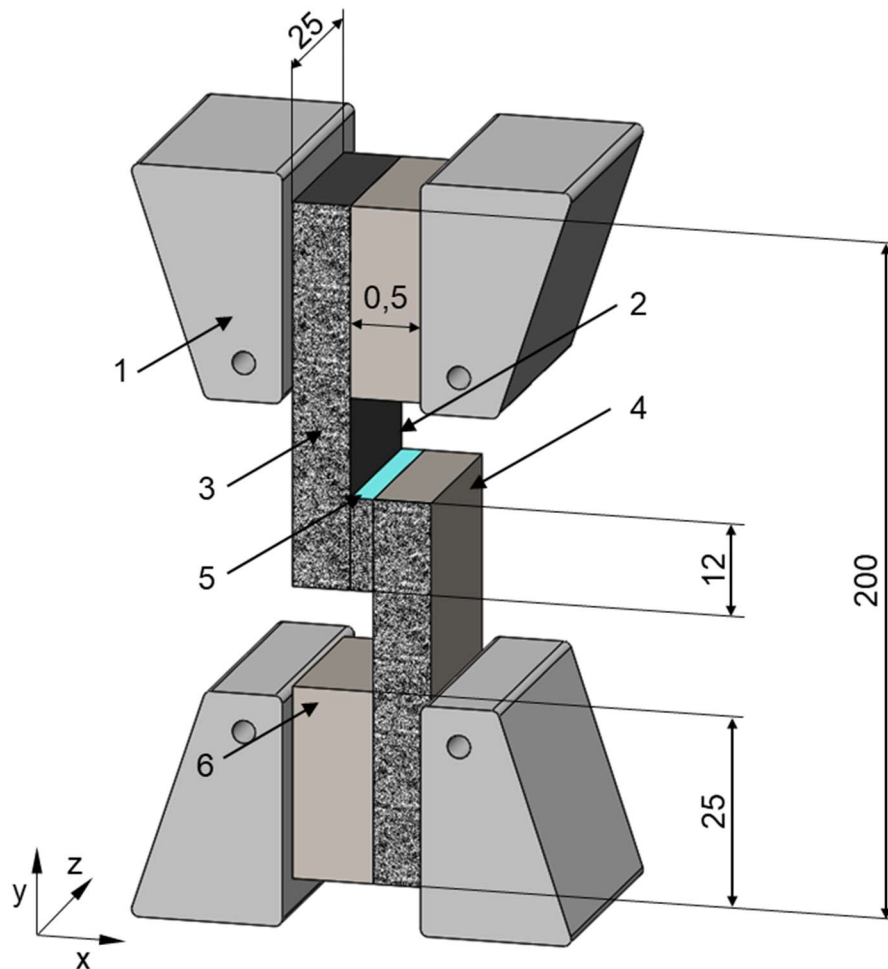


Abbildung 26 Schematische Darstellung des Aufbaus zur Durchführung der Zugscherversuche nach DIN EN 1465, alle Bemaßungen in mm, 1: Spannbacken, 2: CFK, 3: Stochastisches Muster, 4: Stahl, 5: Klebschicht, 6: Ausgleichsplatten

Für jeden Probenzustand aus Tabelle 7 wurden 5 Scherzugversuche mit der „Criterion C45“ durchgeführt. Aus den Ergebnissen der Scherfestigkeit wurden das arithmetische Mittel und die Standardabweichung für den jeweiligen Probenzustand berechnet. Für die Zustände P3_O8_0, P3_V_0 und R_V_0 wurde jeweils das Versagensverhalten durch Bildkorrelationsmessungen mit dem System ARAMIS 4M der Firma GOM analysiert. Von Interesse war, wie sich der Bruch in der Klebefuge während der Zugscherbelastung entwickelt. Dazu mussten die Proben vor dem Scherzugversuch an der Seite mit einem unregelmäßigen Punktmuster versehen werden. Um das Muster aufzubringen wurden die Seiten der Zugscherproben zunächst mit weißer Farbe grundiert und ein stochastisches Punktemuster mit schwarzem Sprühlack aufgetragen. Anschließend wurden während des Zugscherversuchs mit einer Frequenz von 20 Hz hochauflösende Bilder mit einer Digitalkamera aufgenommen, welche mit der Software ARAMIS ausgewertet wurden. So konnte die Hauptformänderung in der Belastungsrichtung berechnet werden.

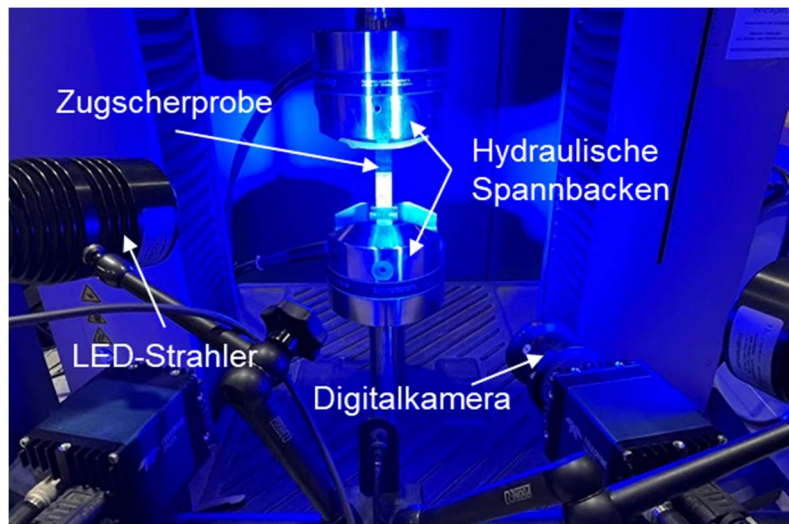


Abbildung 27 Versuchsaufbau des Zugscherversuchs an der „MTS Criterion C45“ mit Kamera für die digitale Bildkorrelation

4.8 Bruchflächenanalyse

Die Bruchflächenanalyse der Zugscherproben wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 10365 und die DVS 3302 durchgeführt [99, 109]. Hierfür wurden sowohl eine Digitalkamera (Canon EOS R6) mit Stativ als auch ein REM eingesetzt. Anhand der auf den Substraten verbliebenen Rückstände, zum Beispiel Klebstoff, und des allgemeinen Erscheinungsbildes, konnte der Versagensmodus für die einzelnen Proben zunächst qualitativ nach den in Tabelle 2 dargestellten Bruchbildern bestimmt werden.

Für Vergleichszwecke dienten Aufnahmen der Oberfläche des laserstrukturierten und unbehandelten Stahlsubstrats sowie des ausgehärteten CFKs. Die Stahlsubstrate der Proben P1_V_3, P2_V_3 und P3_V_3, welche vor den Zugscherversuchen für 3 Tage in der Korrosionskammer ausgelagert waren, wurden mittels EDX-Mappings genauer analysiert. Auf der Oberfläche wurde die Infiltrationsfront des Korrosionsmediums durch Rückstände des im Korrosionsmedium enthaltenen Chlors nachgewiesen. Für die grau und braun verfärbten Bereiche wurde ein Versagen aufgrund von Korrosionsschäden angenommen (COR). Der gesamte Flächenanteil der von Korrosion betroffenen Bereiche auf den Stahlsubstraten wurde mit Hilfe der Software ImageJ prozentual für jede Probe bestimmt (Abbildung 28). Für jeden Probenzustand wurde das arithmetische Mittel berechnet und die Standardabweichung angegeben.

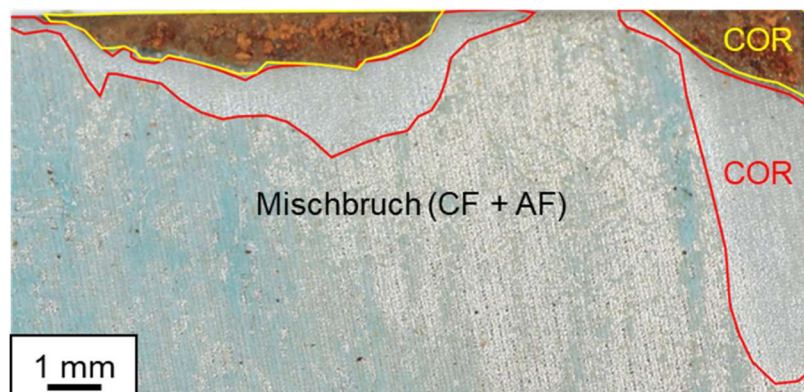


Abbildung 28 Bruchfläche des Stahlsubstrats einer Probe des Zustandes P3_V_3 [ZV23]

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Einfluss der Laserstrukturierung auf die Oberflächenmorphologie, den Beschichtungsaufbau und die Topografie

Oberflächenmorphologie

Die Oberflächenmorphologie der verschiedenen Oberflächenzustände R, P1, P2 und P3 ist in Abbildung 29 zu sehen. Die REM-Aufnahme des unbehandelten Zustandes R zeigt eine raue Oberfläche mit leichten Vertiefungen und Erhebungen. Bei der höheren Vergrößerung in Abbildung 29 a₂ sind viele dicht beieinanderliegende runde Kristalle zu sehen. Diese Oberflächenmorphologie ist charakteristisch für eine Zinkphosphatierung [46] und bestätigt die Angaben zur Beschichtung des verwendeten Stahlsubstrates aus Kapitel 4.1. Nach der Laserstrukturierung mit den Parametern P1, P2 und P3 ändert sich die Oberflächenmorphologie, was in Abbildung 29 b₁, c₁ und d₁ deutlich zu erkennen ist. Die in Kapitel 2.5.1 beschriebenen Krater konnten mit allen drei Laserparametern erzeugt werden und sind jeweils in gelb gekennzeichnet. Sowohl in als auch entgegen der Scanrichtung haben die Krater bei allen drei Laserparametern eine gleichmäßige Überlappung, dies ist besonders gut in Abbildung 29 c₁ zu erkennen. Es sind keine unstrukturierten Zwischenbereiche zu erkennen, was sich nach den Erkenntnissen aus [29] positiv auf die Hafteigenschaften der Oberfläche auswirkt. Zwischen den Oberflächen der Zustände P1, P2 und P3 ist auf den Aufnahmen mit der geringeren Vergrößerung kein eindeutiger Unterschied zu erkennen. Lediglich in Abbildung 29 b₁ hat es den Anschein, als würden die Materialspritzer etwas weiter aus dem Krater herausragen (Markierung 1). Dies kann mit den unterschiedlich hohen Energiedichten der Laserparameter begründet werden, welche bei P1 mit 100 J/cm² am höchsten war. Durch die hohe Energiedichte wird mehr Material aufgeschmolzen, welches durch den Überdruck nach außen befördert wird [28]. Die Energiedichte bei P2 lag bei 50 J/cm² und bei P3 bei 33 J/cm².

Innerhalb der Laserkrater wurde jeweils eine Aufnahme aus dem Randbereich und aus der Mitte mit einer höheren Vergrößerung gemacht, um die laserinduzierte Nanostrukturierung zu verdeutlichen. Bei P1 ist im mittleren Bereich des Kraters (Abbildung 29 b₂) deutlich eine nanoskalige Oberflächenstruktur bzw. Nanostruktur zu erkennen. Im Randbereich des Kraters (Abbildung 29 b₃) liegen die kleinen Nanopartikel weiter auseinander als in der Mitte. Im Vergleich zu P1 ist die Nanostruktur bei P2 weniger intensiv. Zudem ist wieder ein Unterschied zwischen dem Randbereich und der Mitte (Abbildung 29 c₂ und c₃) zu erkennen. Bei Parameter P3 erscheint die Nanostruktur hier deutlich schwächer und zusätzlich ist innerhalb des Kraters ein Abfall der Intensität von der Mitte zum Randbereich feststellbar (Abbildung 29 d₂ und d₃). Die unterschiedlich ausgeprägte Nanostruktur innerhalb der Laserkrater kann dem gaußschen Strahlprofil des Laserstrahls zugeschrieben werden. Die Intensität des Laserstrahls ist in der Mitte deutlich höher als im Randbereich, siehe Kapitel 2.5. Gleichzeitig kann in der Mitte des Laserkraters eine stärker ausgeprägte Nanostruktur festgestellt werden.

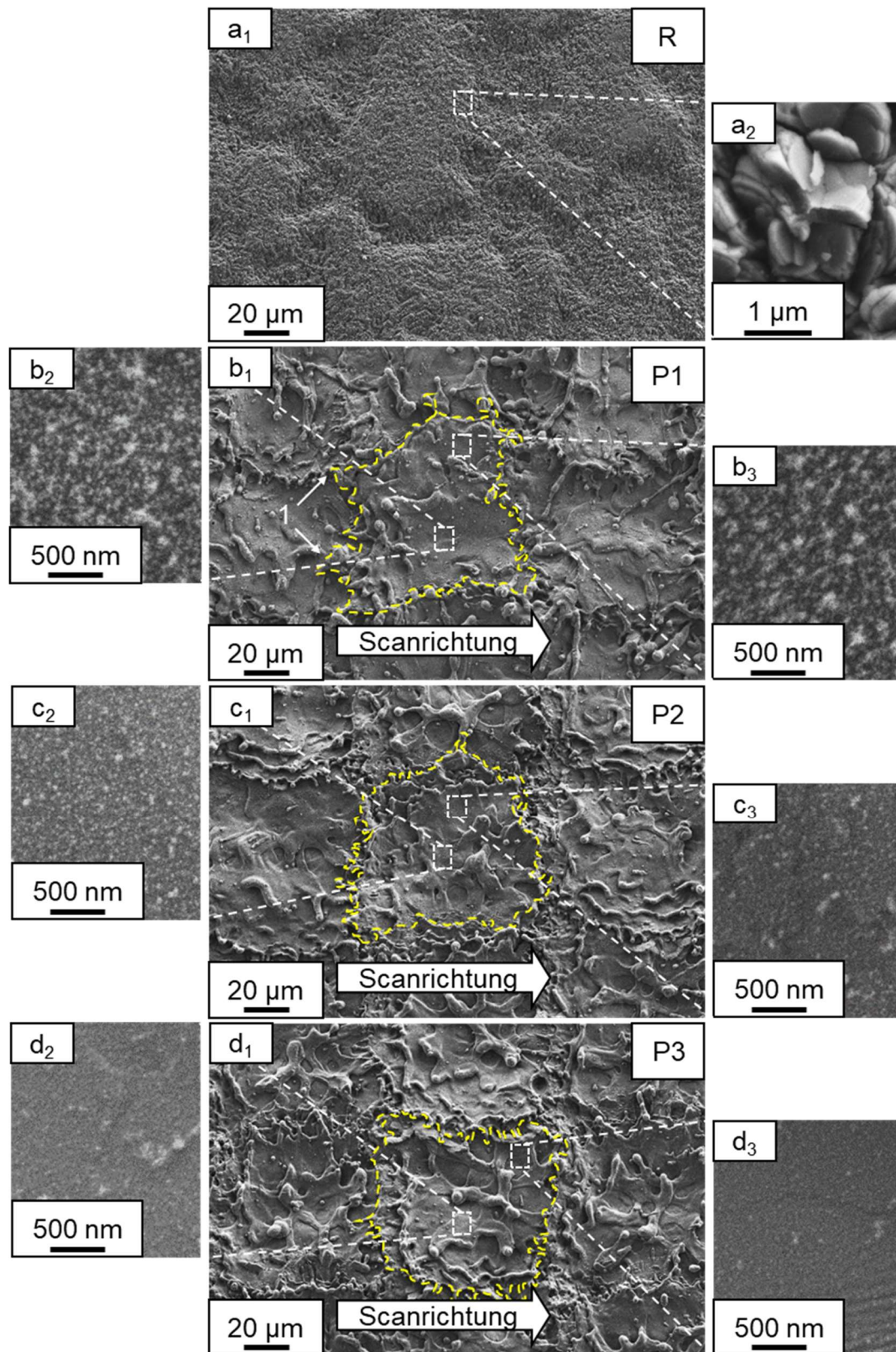


Abbildung 29 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächenmorphologie der Proben R, P1, P2 und P3 sowie Nanostrukturen in den verschiedenen Bereichen der Laserkrater

Eine belastbare Aussage zur Verteilung der Nanostruktur innerhalb eines Kraters aufgrund des Strahlprofils lässt sich anhand der vorliegenden Aufnahmen nicht treffen. Von größerer Bedeutung für diese Arbeit ist die Tatsache, dass für alle drei Parameter die Entstehung einer Nanostruktur festgestellt werden konnte, welche optisch den auf verschiedenen metallischen Substraten nachgewiesenen laserinduzierten Nanostrukturen sehr ähnlich ist [23, 30, 131, 140]. Dies deutet darauf hin, dass sich nicht nur die Morphologie, sondern auch die Haftungs-, Benetzungs- und Korrosionseigenschaften nach der Laserstrukturierung verändert haben könnten. Die in Abbildung 29 ersichtliche, unterschiedlich starke Ausprägung der Nanostruktur von P1, P2 und P3 kann mit der Energiedichte des Laserstrahls begründet werden. Dies wurde bereits in früheren Studien bestätigt. Demnach wird durch eine hohe Energiedichte eine stärker ausgeprägte Nanostrukturierung erzeugt [28, 132].

Beschichtungsaufbau

Bei der Laserstrukturierung wird ein Teil der Energie von der Oberfläche absorbiert, wodurch sich das Material erhitzt, aufschmilzt und teilweise verdampft. Um den Einfluss der Laserstrukturierung auf den Beschichtungsaufbau der Stahlsubstrate zu erfassen, wurden FIB-Schnitte an den Oberflächen im Ausgangszustand R sowie an den laserstrukturierten Oberflächen in der Mitte und im Randbereich der Krater durchgeführt. Die Aufnahmen des Beschichtungsaufbaus sind in Teilen der Masterarbeit [ZV23] entnommen. Die REM-Aufnahmen der FIB-Schnitte des Ausgangszustandes sowie der laserstrukturierten Substrate im Randbereich der Krater sind in Abbildung 30 dargestellt. Die Beschichtungsdicke wurde nach der Vorgehensweise aus Kapitel 4.3.1 gemessen und umgerechnet.

Beim Ausgangszustand R (Abbildung 30 a) ist auf dem Stahlsubstrat eine Beschichtung bestehend aus einer dickeren, hellen Schicht und einer dünneren, dunklen Schicht erkennbar. Bei der hellen Schicht handelt es sich um die elektrolytische Verzinkung, bei der dunklen Schicht um die Phosphatierung. Dies wurde anhand von EDX-Punktmessungen nachgewiesen (Kapitel 5.2). Die Phosphatierung bzw. Zinkphosphatierung ist 0,36 μm bis 0,87 μm dick, zusammen mit der darunterliegenden Zinkschicht ergibt sich eine Schichtdicke von 4,4 μm . Dies entspricht den Literaturwerten aus [38]. Insgesamt zeigt die Beschichtung im Ausgangszustand keine Auffälligkeiten. In Abbildung 30 b ist der Schichtaufbau nach der Laserstrukturierung mit dem Parametersatz P1 zu sehen. Da für P1 und P2 dieselben Proben verwendet wurden, mit denen die Infiltration der Nanostrukturen durch den Klebstoff untersucht wurde, ist in den jeweiligen Abbildungen eine Klebstoffschicht zu sehen.

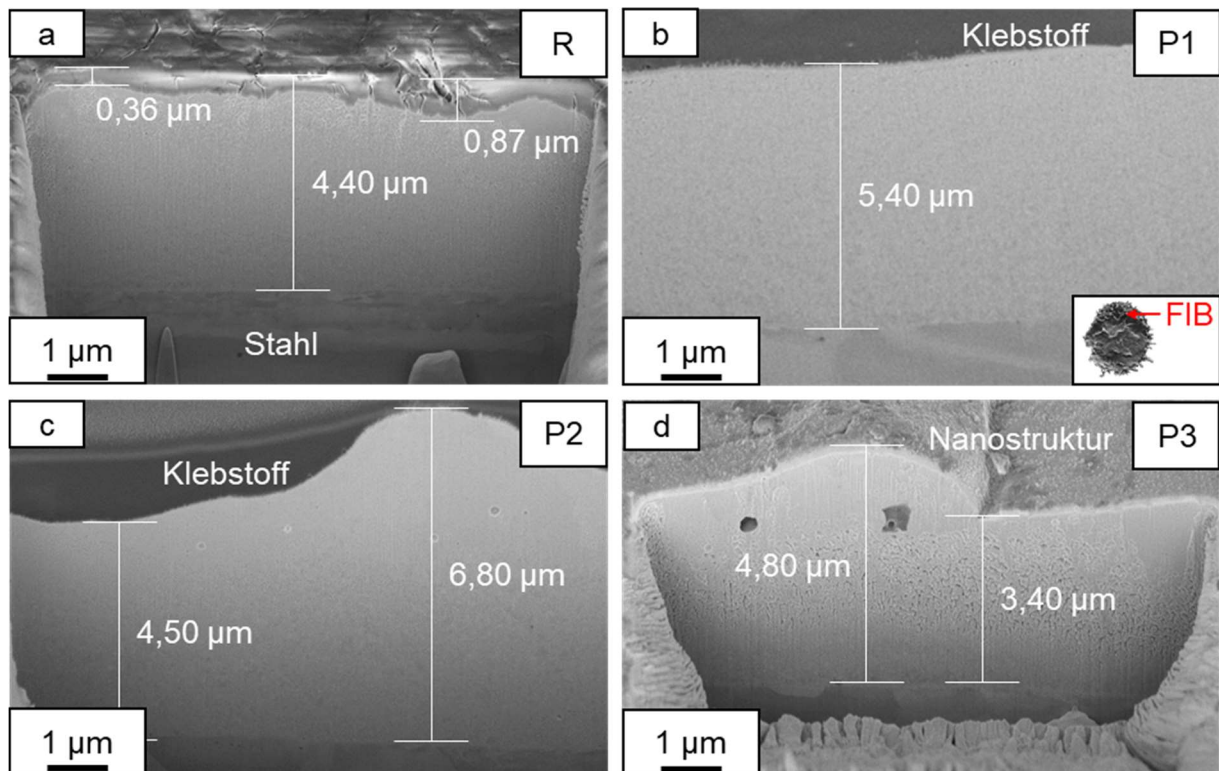


Abbildung 30 FIB-Schnitte in der Oberfläche des Ausgangszustandes R und der laserstrukturierten Substrate P1, P2 und P3 im Randbereich eines Laserkraters

Bei P1 ist eine gleichmäßige, helle Beschichtung mit einer Dicke von 5,4 µm zu sehen. Es handelt sich um die Zinkschicht, welche 1 µm dicker ist als im Ausgangszustand. Die dunkle Phosphatierung ist nicht mehr zu erkennen, selbiges gilt für P2 und P3. Die Beschichtung in Abbildung 30 c zeigt eine ungleichmäßig dicke, wellenförmige Schicht, welche zwischen 4,5 µm und 6,8 µm dick ist. Eine wellenförmige Beschichtung ist ebenfalls in Abbildung 30 d zu erkennen. Hier ist die Schichtdicke insgesamt zwar etwas dünner als bei P1 und P2 (3,4 µm bis 4,8 µm), es ist wieder eine lokale Materialanhäufung sichtbar. Durch die fehlende Klebschicht auf der Oberfläche in Abbildung 30 d lässt sich die laserinduzierte Nanostruktur gut erkennen. Außerdem wird der Grund für die Dickenunterschiede der Beschichtung deutlich; der FIB-Schnitt wurde in einem der prozessbedingten Materialspritzer durchgeführt (Abbildung 29).

In Abbildung 31 werden die FIB-Schnitte gezeigt, welche in der Mitte der Laserkrater durchgeführt wurden. Bei P1 (Abbildung 31 a) ist auf dem Stahlsubstrat nur eine etwa 0,3 µm dicke, helle Schicht zu erkennen, welche auf der Oberfläche sehr deutlich die zuvor erwähnte Nanostruktur aufweist. Eine intakte Zinkschicht wie in Abbildung 30 b ist nicht zu sehen. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 31 b eine helle, ungleichmäßig dicke Zinkschicht (0,32 µm bis 1,14 µm) erkennbar. Zudem ist die Nanostruktur auf der Oberfläche gut zu sehen. Ähnlich verhält es sich für den Parametersatz P3 (Abbildung 31 c).

Die wichtigsten Beobachtungen aus den FIB-Schnitten (Abbildung 30, Abbildung 31) lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Beschichtung ist im Randbereich der Laserkrater, unabhängig vom Laserparameter, dicker als in der Mitte. Der Unterschied ist bei Parametersatz P1 deutlicher zu erkennen als bei P3, was darauf hindeutet, dass

bei P1 aufgrund der höheren Energiedichte in der Mitte des Laserkraters mehr Material verdampft, und gleichzeitig mehr Material nach Außen verdrängt wird. Die im Ausgangszustand R sichtbare Phosphatierschicht ist nach der Laserstrukturierung nicht mehr vorhanden. Die Nanostruktur auf der Oberfläche der laserstrukturierten Substrate ist sowohl im Randbereich als auch in der Mitte der Krater vorhanden, was mit den Beobachtungen aus Abbildung 29 einhergeht. Ob die Zinkschichtdicke tatsächlich mit der Position innerhalb des Laserkraters zusammenhängt, soll in Kapitel 5.2 mit einem EDX-Mapping über einen größeren Bereich bestätigt werden, da die vorliegenden FIB-Schnitte nur einzelne und relativ zur gesamten Oberflächenmorphologie nur sehr kleine Bereiche darstellen.

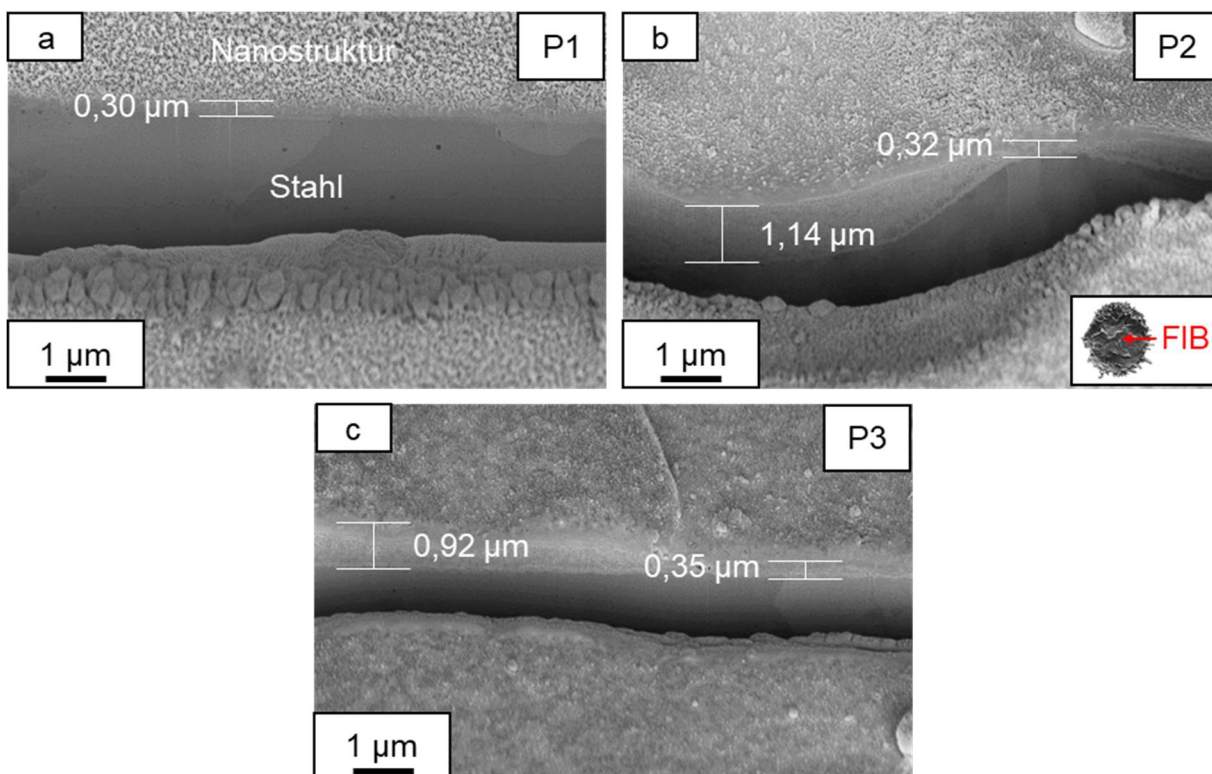


Abbildung 31 FIB-Schnitte in der Oberfläche der laserstrukturierten Substrate P1, P2 und P3 in der Mitte eines Laserkraters

In Abbildung 32 werden weitere Aufnahmen der FIB-Schnitte in den Oberflächen des Ausgangszustandes R sowie der laserstrukturierten Oberflächen gezeigt. Bei diesen Aufnahmen ist die nanoskalige Oberflächenstruktur nach dem Laserstrukturieren und insbesondere dessen Infiltrierbarkeit mit Klebstoff von Interesse. Die relative Position der FIB-Schnitte zu den Laserkratern kann in diesen Abbildungen nicht angegeben werden, da die laserstrukturierte Oberfläche vorher mit Klebstoff benetzt wurde, die genaue Vorgehensweise ist in Kapitel 4.3.1 beschrieben. Aus diesem Grund war im REM vor dem FIB-Schnitt nur eine gleichmäßige Klebschicht zu erkennen. Die Länge der Oberflächenstrukturen L_0 der jeweiligen Zustände ist in Tabelle 8 zusammengefasst.

Im Ausgangszustand R (Abbildung 32 a) ist deutlich die Phosphatierung auf der Zinkschicht sichtbar. Sie weist bei dieser Vergrößerung eine gröbere Oberflächenstruktur im Vergleich zu den laserstrukturierten Oberflächen auf, was mit den Aufnahmen der Oberflächenmorphologie in Abbildung 29 übereinstimmt. Bei P1 (Abbildung 32 b) ist nun sehr deutlich eine laserinduzierte, filigrane Nanostruktur erkennbar. Die Zwischenräume sind vollständig mit Klebstoff befüllt, was bedeutet, dass bei der Aushärtung die Viskosität des Klebstoffes hinreichend klein war, um die Kavitäten zu befüllen. Die Länge des Oberflächenprofils hat sich bei P1 im Gegensatz zu R um 84 % erhöht. Die filigrane Nanostruktur kann auch beim FIB-Schnitt von P2 (Abbildung 32 c) nachgewiesen werden, sie ist deutlich dünner als bei P1. Dennoch scheint es so, als wäre auch hier der Klebstoff in die Zwischenräume geflossen. Die Länge des Oberflächenprofils der Nanostruktur von P2 hat sich im Gegensatz zu R um 32 % erhöht. Bei P3 ist ebenfalls eine Nanostruktur vorhanden, die Dicke hat sich weiter verringert (Abbildung 32 d). Die Länge des Oberflächenprofils entspricht etwa der des Ausgangszustandes R.

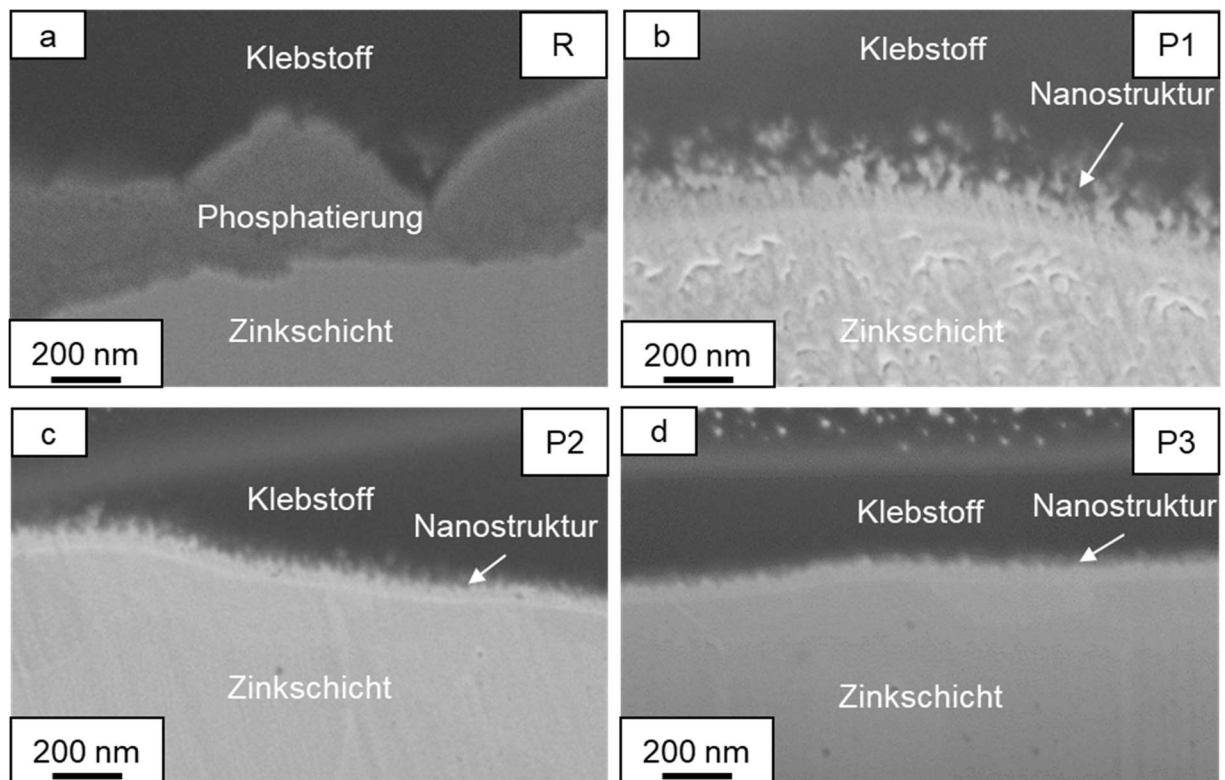


Abbildung 32 FIB-Schnitte in der Oberfläche der laserstrukturierten Substrate P1, P2 und P3, Nahaufnahmen

Tabelle 8 Länge des Oberflächenprofils der Nanostrukturen der in Abbildung 32 dargestellten Oberflächenzustände

	<i>L_o</i> in nm
R	2717
P1	4990
P2	3575
P3	2751

Die Nahaufnahmen der FIB-Schnitte bekräftigen die Vermutung, dass durch die Laserstrukturierung die Phosphatierung von der Oberfläche entfernt wird. Weiter konnte bestätigt werden, dass die Ausprägung der Nanostruktur stark von der Energiedichte des Laserimpulses abhängt. Dies wird besonders deutlich beim Vergleich der Nanostrukturen von P1 und P3 (Abbildung 32 b und d). Außerdem ist die Länge des Oberflächenprofils mit der Ausprägung der Nanostruktur und somit der Energiedichte des Lasers eng verknüpft. Nach Zinn et al. [30] und Kurtovic et al. [23] entstehen durch die vielen Kavitäten in der laserstrukturierten Oberfläche unzählige Verklammerungspunkte für Klebstoff und Substrat. Demnach wäre eine möglichst hohe Energiedichte beim Laserstrukturieren anzustreben. Die erhöhte Länge des Oberflächenprofils bietet mehr Kontaktpunkte für weitere Adhäsionsmechanismen [130]. Wird bei der Betrachtung der neu entstandenen Oberflächenstrukturen die Theorie der WBL einbezogen, könnten sich die Hafteigenschaften nach dem Laserstrukturieren allerdings auch verschlechtern, da die filigranen Nanostrukturen einen geringeren Querschnitt haben als die kompaktere Oberflächenstruktur des Ausgangszustandes [24], siehe Kapitel 2.3.4.

Ergänzend zu den Aufnahmen in Abbildung 32 wird in Abbildung 33 ein FIB-Schnitt mit einer geringeren Vergrößerung der mit dem Parametersatz P2 laserstrukturierten Oberfläche gezeigt. Hier ist sehr gut zu sehen, dass durch die Laserstrukturierung nicht nur mechanische Verklammerungen im nanoskaligen Maßstab entstehen können, sondern auch durch die Bildung von Zwischenräumen verursacht durch Materialspritzer.

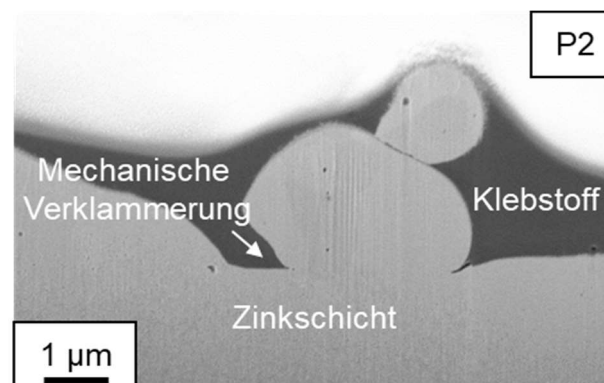


Abbildung 33 Mechanische Verklammerung auf der mit Parametersatz P2 laserstrukturierten Substratoberfläche

Topografie

In Abbildung 34 ist die mittels Streifenlichtprojektion ermittelte Oberflächentopografie der verschiedenen Oberflächenzustände R, P1, P2 und P3 dargestellt. Für jeden Zustand wurde die Topografie für eine $(1 \times 1) \text{ mm}^2$ große Fläche ermittelt, die dazugehörige mittlere arithmetische Höhe S_{as} kann Tabelle 9 entnommen werden.

Bei dem unbehandelten Ausgangszustand R (Abbildung 34 a) ist eine eher flache Oberfläche mit unregelmäßig angeordneten, leichten Erhöhungen und Vertiefungen sichtbar, analog zu den Beobachtungen im REM (Abbildung 29). Der höchste Punkt in z-Richtung liegt bei $10,48 \text{ }\mu\text{m}$, der niedrigste Punkt bei $-11,03 \text{ }\mu\text{m}$. Die mittlere arithmetische Höhe der dargestellten Fläche beträgt $1,57 \text{ }\mu\text{m}$. Durch die Laserstrukturierung mit dem Parametersatz P1 verändert sich die Oberflächentopografie stark. Es entstehen regelmäßig verteilte Erhöhungen und Vertiefungen, der höchste Punkt liegt bei $23,52 \text{ }\mu\text{m}$, der tiefste Punkt bei $-23,23 \text{ }\mu\text{m}$. Die regelmäßig angeordnete Oberflächentopografie deckt sich mit den REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Oberflächen (Abbildung 29). Die mittlere arithmetische Höhe S_{as} hat sich im Vergleich zu R um 162 % erhöht.

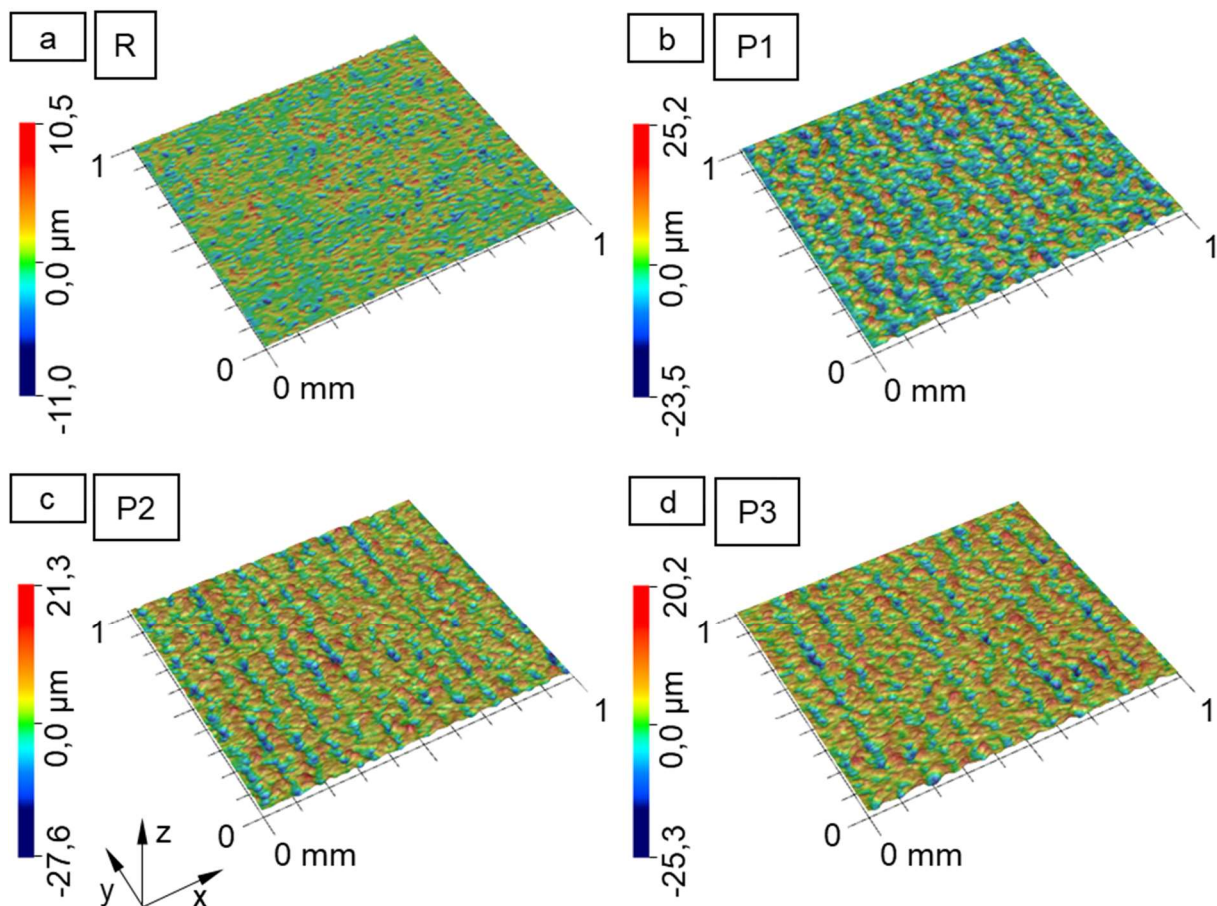


Abbildung 34 Mittels Streifenlichtprojektion ermittelte Topografie der verschiedenen Oberflächenzustände R, P1, P2 und P3

Tabelle 9 Mittels Streifenlichtprojektion gemessene mittlere arithmetische Höhe S_{as} der in Abbildung 34 dargestellten Bereiche

	S_{as} in μm
R	1,57
P1	4,11
P2	4,04
P3	3,93

Nach der Laserstrukturierung mit dem Parametersatz P2 kann eine Topografie vorgefunden werden, welche in x- und y-Richtung gleichmäßig verteilte Erhöhungen und Vertiefungen aufweist (Abbildung 34 c). Diese scheinen wesentlich dichter beieinander zu liegen. Der höchste Punkt in z-Richtung liegt bei 21,33 μm , der tiefste bei 27,59 μm . Die mittlere arithmetische Höhe S_{as} ist mit 4,04 μm im Gegensatz zu R um 157 % gestiegen und im Vergleich zu P1 marginal gesunken. In Abbildung 34 d, welche die Oberflächentopografie nach der Laserstrukturierung mit dem Parametersatz P3 zeigt, kann fast dieselbe Beobachtung gemacht werden. Es sind dicht beieinanderliegende, regelmäßig angeordnete Erhöhungen und Vertiefungen vorzufinden sowie eine Erhöhung von S_{as} um 150 % im Vergleich zum Ausgangszustand R.

In Abbildung 35 ist ein Übergangsbereich zwischen den Oberflächenzuständen P1 und R dargestellt, der bei den partiell strukturierten Stahlsubstraten auftritt. Der Höhenunterschied der Oberflächentopografien aufgrund der Laserstrukturierung wird besonders deutlich.

Die Ergebnisse der Streifenlichtprojektion zeigen generell eine starke Veränderung der Topografie durch die Laserstrukturierung. Es entstehen regelmäßig verteilte Erhöhungen und Vertiefungen und die mittlere arithmetische Höhe S_{as} steigt im Vergleich zum Ausgangszustand signifikant an. Unter den verschiedenen Parametersätzen der Laserstrukturierung ist ein leichter Abfall zu beobachten. Dieser geht mit abnehmender Fluenz von P1 zu P3 einher, wodurch während einer Laserpulsdauer weniger Material von innen nach außen verdrängt wird. Die erhöhte Oberflächenrauheit könnte einen positiven Effekt auf die Haft- und Korrosionseigenschaften bewirken, wie in 2.5.1 bereits erläutert. In anderen Studien, wie zum Beispiel von Delp et al. [105], konnte ebenfalls eine charakteristische, wiederkehrende Oberflächentopografie nach der Laserstrukturierung auf metallischen Substraten beobachtet werden.

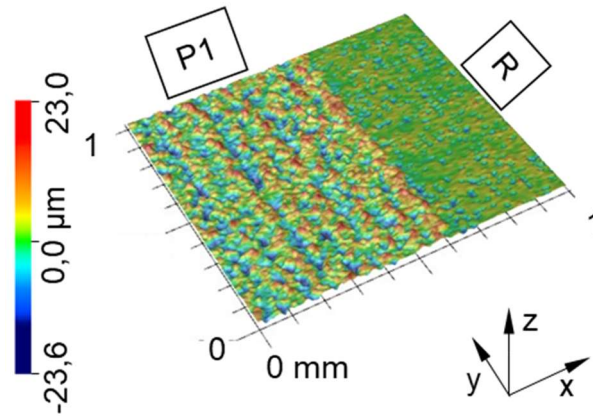


Abbildung 35 Mittels Streifenlichtprojektion ermittelte Topografie des Übergangsbereichs zwischen den Oberflächenzuständen P1 und R

Um die filigranen laserinduzierten Nanostrukturen abzubilden, war die Auflösung der Streifenlichtprojektion nicht ausreichend. Aus diesem Grund wurde ergänzend die Rasterkraftmikroskopie angewendet, deren Ergebnisse in Abbildung 36 zusammengefasst sind. Für jeden Oberflächenzustand bis auf P2 (Abbildung 36 c) wurde ein Bereich von $(500 \times 500) \text{ nm}^2$ gemessen. Für P2 liegt eine kleinere Fläche mit $(500 \times 396) \text{ nm}^2$ vor, da die Messung aufgrund von Hardware-Problemen nicht vollständig durchgeführt konnte. Da der Informationsgehalt der vorliegenden Messung zufriedenstellend war, wurde die Messung nicht wiederholt. Für jede gemessene Fläche (Abbildung 36) wurde die mittlere arithmetische Höhe S_{ar} berechnet, die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Bei der Topografie auf Nanoebene im Ausgangszustand R (Abbildung 34 a) sind starke Höhenunterschiede zu erkennen, was mit den Beobachtungen aus Abbildung 29 a₂ und Abbildung 32 a korreliert. Die Höhenunterschiede lassen sich auf die für Zinkphosphatierungen charakteristische Plattenstruktur zurückführen. Die mittlere arithmetische Höhe S_{ar} beträgt 13,9 nm. Nach der Laserstrukturierung mit dem Parametersatz P1 war mittels Rasterkraftmikroskopie ebenfalls eine Oberflächenstruktur mit starken Höhenunterschieden zu sehen (Abbildung 36 b). Diese liegen dichter beieinander und die mittlere arithmetische Höhe hat sich um 39 % auf 8,53 nm reduziert. Der Oberflächenzustand P2 (Abbildung 36 c) zeigt eine raue Oberfläche mit vielen kleineren Erhöhungen und Vertiefungen. Die mittlere arithmetische Höhe hat sich signifikant reduziert auf 2,61 nm. Selbiges kann bei P3 beobachtet werden, nur dass die mittlere arithmetische Höhe mit 3,13 nm nun etwas höher ist als bei P2.

Insgesamt liefern die Aufnahmen der Nanostruktur mittels Rasterkraftmikroskopie eine Bestätigung der Beobachtungen aus Abbildung 29 und Abbildung 32. Bei den dicht beieinanderliegenden Erhöhungen und Vertiefungen handelt es sich um die laserinduzierte Nanostruktur. Diese weist für alle drei Parametersätze eine geringere Rauheit als im Ausgangszustand vor. Es sei angemerkt, dass bei der Rasterkraftmikroskopie nur äußerst kleine Bereiche betrachtet wurden, welche nicht zwingend repräsentativ für die gesamte Oberflächenstruktur sind.

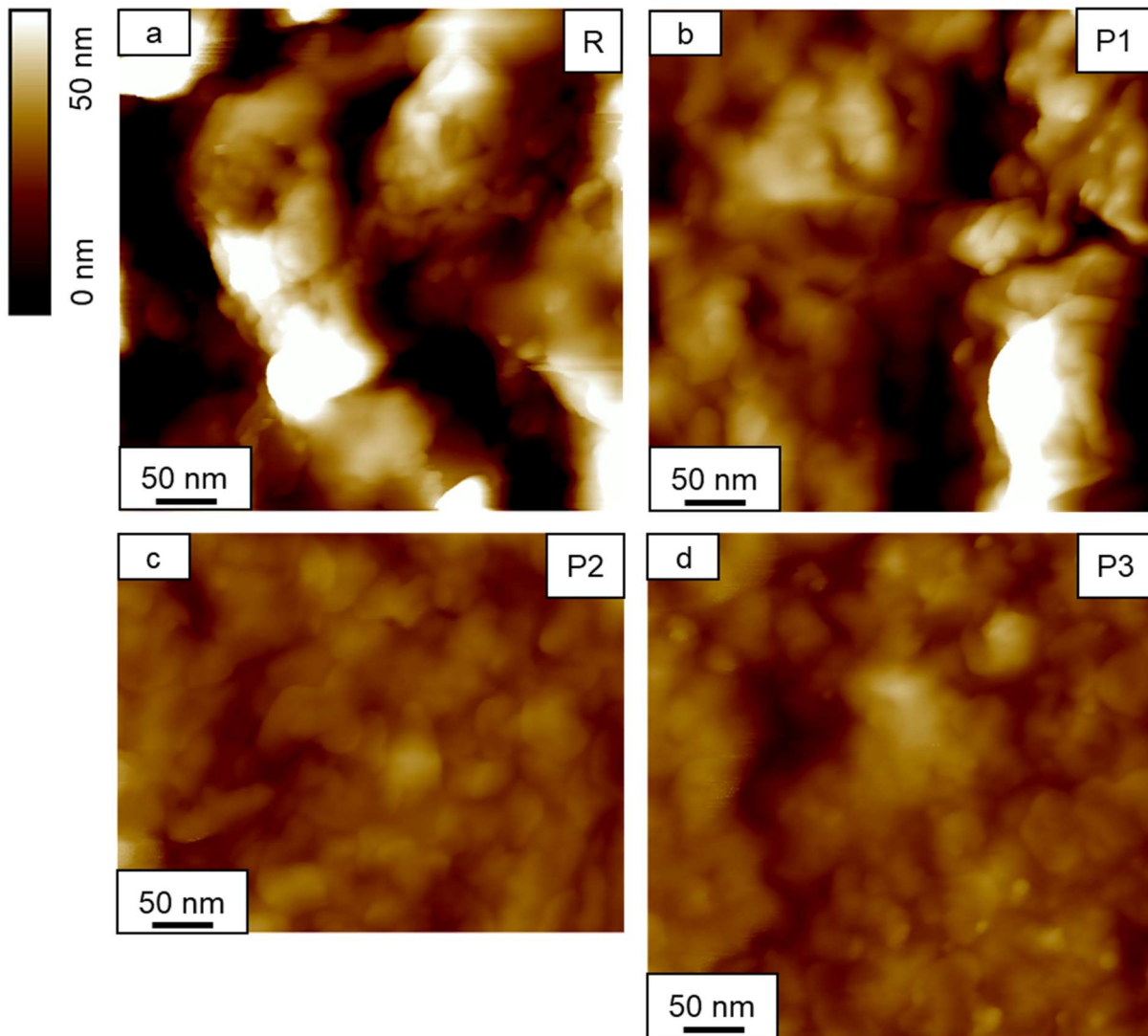


Abbildung 36 Mittels AFM ermittelte Topografie der verschiedenen Oberflächenzustände R, P1, P2 und P3

Tabelle 10 Mittels AFM gemessene mittlere arithmetische Höhe S_{ar} der in Abbildung 36 dargestellten Bereiche

	S_{ar} in nm
R	13,9
P1	8,53
P2	2,61
P3	3,13

5.2 Einfluss der Laserstrukturierung auf die chemische Zusammensetzung

Schichtaufbau

Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Schichten des Ausgangszustandes R und der laserstrukturierten Zustände P1, P2 und P3 wurde mit Hilfe von EDX-Punktmessungen charakterisiert. In Abbildung 37 werden die Messstellen der EDX-Punktmessungen an den Oberflächenzuständen R und P2 gezeigt. P2 ist repräsentativ für den laserstrukturierten Zustand dargestellt. Die Ergebnisse der einzelnen Messpunkte werden in Abbildung 38 als Balkendiagramme und in Tabelle 11 tabellarisch dargestellt, alle Werte sind in Masse-% angegeben.

Im Messpunkt 1 konnte neben einem deutlichen Zink- und Sauerstoffanteil 13,1 % Phosphor gemessen werden, was bestätigt, dass es sich bei dieser dunklen Auflageschicht um die Phosphatierung handelt. Der Sauerstoffanteil von 23,1 % deutet auf die Bildung von Oxiden auf der Oberfläche hin, welche sich bei Kontakt mit der Umgebungsluft gebildet haben könnten. Der hohe Anteil an Zink von 58,1 % in diesem Messpunkt kann der Tatsache zugeschrieben werden, dass durch die Phosphatierung von Zink die Verbindung Hopeit ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) entsteht [48] (Kapitel 2.1). Direkt darunter liegt die eigentliche Zinkschicht, bestätigt durch den dominierenden Zinkanteil von 78 % in Messpunkt 2. Der vorliegende, geringe Eisenanteil von 4,9 % kann mit der Auflösung des Messverfahrens begründet werden, da bei EDX-Punktmessungen auch teilweise Signale um den Punkt herum gemessen werden.

Mit Messpunkt 3 wurde die chemische Zusammensetzung der Oberfläche des mit dem Parametersatz P2 laserstrukturierten Substrates gemessen. Es ist ein hoher Zinkanteil von 74,4 % gemessen worden sowie ein deutlicher Sauerstoffanteil von 14,4 %. Hierbei könnte es sich um das durch die Laserstrukturierung prozessbedingt entstehende Zinkoxid handeln. Eine Aussage zur genauen chemischen Verbindung kann allerdings nicht getroffen werden. Bei einer tiefer im Material liegenden Messstelle (Messpunkt 4) reduziert sich der Anteil des Sauerstoffs deutlich auf 2 %, der Zinkanteil dominiert weiterhin mit 70,8 %. Offensichtlich handelt es sich in diesem Bereich um die nach der Laserstrukturierung verbleibende Zinkschicht. Für Messpunkt 5 wurde fast ausschließlich Eisen gemessen (98,2 %). Es ist daher naheliegend, dass es sich um das Grundmaterial Stahl handelt.

Die EDX-Messungen des Schichtaufbaus der Zustände R und P2 bestätigen die Beobachtung aus 5.1, dass durch die Laserstrukturierung die vorher vorhandene Phosphatierung entfernt wird. Die durch den Laserpuls eingebrachte Energie lässt die Phosphatierung vollständig verdampfen, wodurch eine neue Oberfläche entsteht, welche hauptsächlich aus Zink und Sauerstoff besteht. Dabei könnte es sich um Zinkoxid handeln, da die laserinduzierte Neubildung von Metalloxiden auf der Substratoberfläche in der Literatur beschrieben wurde [28].

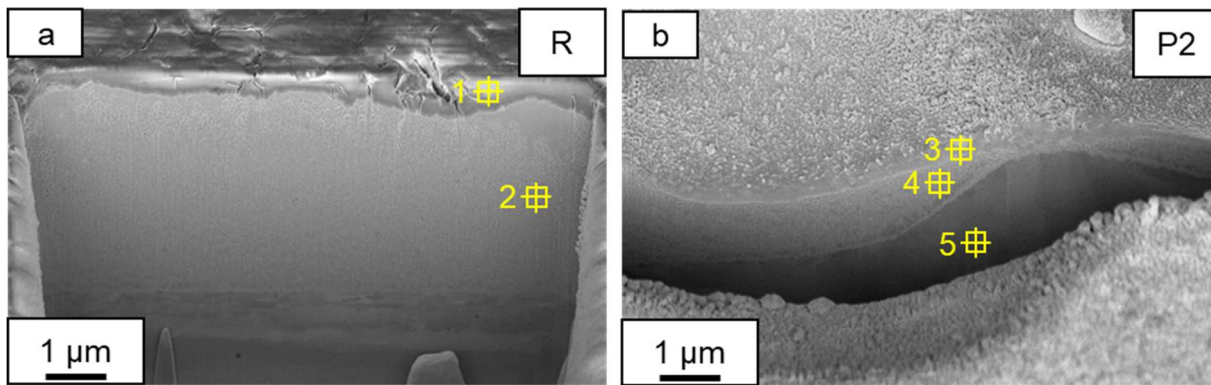


Abbildung 37 EDX-Punktmessungen an den Oberflächen R und P2

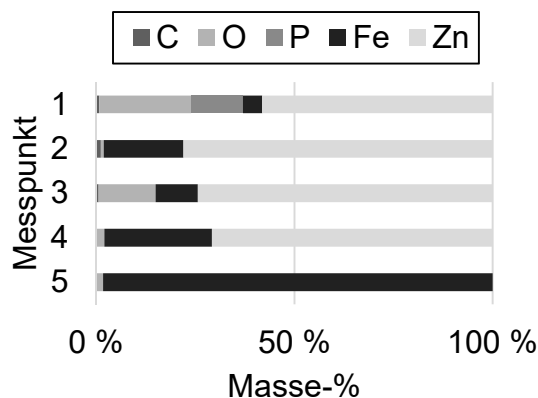


Abbildung 38 Chemische Zusammensetzung der Messpunkte

Tabelle 11 Chemische Zusammensetzung der Messpunkte

	Element in Masse-%				
	C	O	P	Fe	Zn
1	0,8	23,1	13,1	4,9	58,1
2	1,1	0,8	0,0	20,1	78,0
3	0,6	14,4	0,0	10,7	74,4
4	0,1	2,0	0,0	27,1	70,8
5	0,2	1,6	0,0	98,2	0,0

Die erhebliche Veränderung des Schichtaufbaus hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung könnte einen großen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit haben, insbesondere wenn die laserstrukturierten Substrate einer korrosionsfördernden Umgebung ausgesetzt sind. Die durch die Laserstrukturierung verbesserten Hafteigenschaften der Substrate könnten durch eine verminderte Korrosionsbeständigkeit relativiert werden.

Mit den in Abbildung 39 gezeigten EDX-Mappings soll der Nachweis erbracht werden, ob die stellenweise beobachtete reduzierte Zinkschichtdicke über eine größere Fläche regelmäßig auftritt, da eine Verringerung der Zinkschichtdicke die Korrosionsbeständigkeit herabsetzen kann. In der linken Spalte (Abbildung 39 a₁, b₁, c₁) wird die Morphologie der laserstrukturierten Oberflächen P1, P2 und P3 dargestellt. Es ist jeweils einer der Laserkrater gelb markiert und kann so in der mittleren und rechten Spalte wiedergefunden werden. In der mittleren Spalte (Abbildung 39 a₂, b₂, c₂) werden die Ergebnisse des EDX-Mappings für Eisen gezeigt und in der rechten Spalte (Abbildung 39 a₃, b₃, c₃) für Zink. Der türkise Bereich zeigt an, dass Eisen gemessen wurde. Der rote Bereich steht für Zink. Nach der Laserstrukturierung mit der höchsten Fluenz (P1) ist die Verteilung der Elemente über der Fläche deutlich und kontinuierlich in beide Flächenrichtungen (Abbildung 39 a₂ und a₃). In der Mitte der Laserkrater ist primär Eisen vorhanden, am Rand vermehrt Zink. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus Abbildung 30 und Abbildung 31, wo festgestellt wurde, dass

Zink aus der Mitte des Laserkraters nach außen verdrängt wird. Für P2 sowie P3 können ähnliche Beobachtungen gemacht werden, wenn auch nicht ganz so deutlich wie bei P1 (Abbildung 39 b₂, b₃, Abbildung 39 c₂, c₃). In der Mitte der Laserkrater ist ebenfalls mehr Eisen vorhanden als am Rand, was bedeutet, hier muss die Zinkschicht dünner sein. Es wurde bereits festgestellt, dass mit einer geringeren Fluenz tendenziell weniger Material im Laserkrater von innen nach außen verdrängt wird. Dies könnte begründen, warum der Unterschied der Elementverteilung mit abnehmender Fluenz nicht mehr so deutlich ist wie bei P1.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die ungleich verteilte Zinkschichtdicke nicht nur lokal zu beobachten ist, sondern über die gesamte Oberfläche, vor allem in der Mitte der Laserkrater. Lippky et al. [140] stellten bereits mit einer EDX-Flächenmessung fest, dass sich der Zinkanteil auf der Oberfläche nach der Laserstrukturierung eines verzinkten Stahls reduziert. Es wurde keine Abhängigkeit des Zinkanteils zur Position innerhalb der Krater festgestellt, was nun gelungen ist.

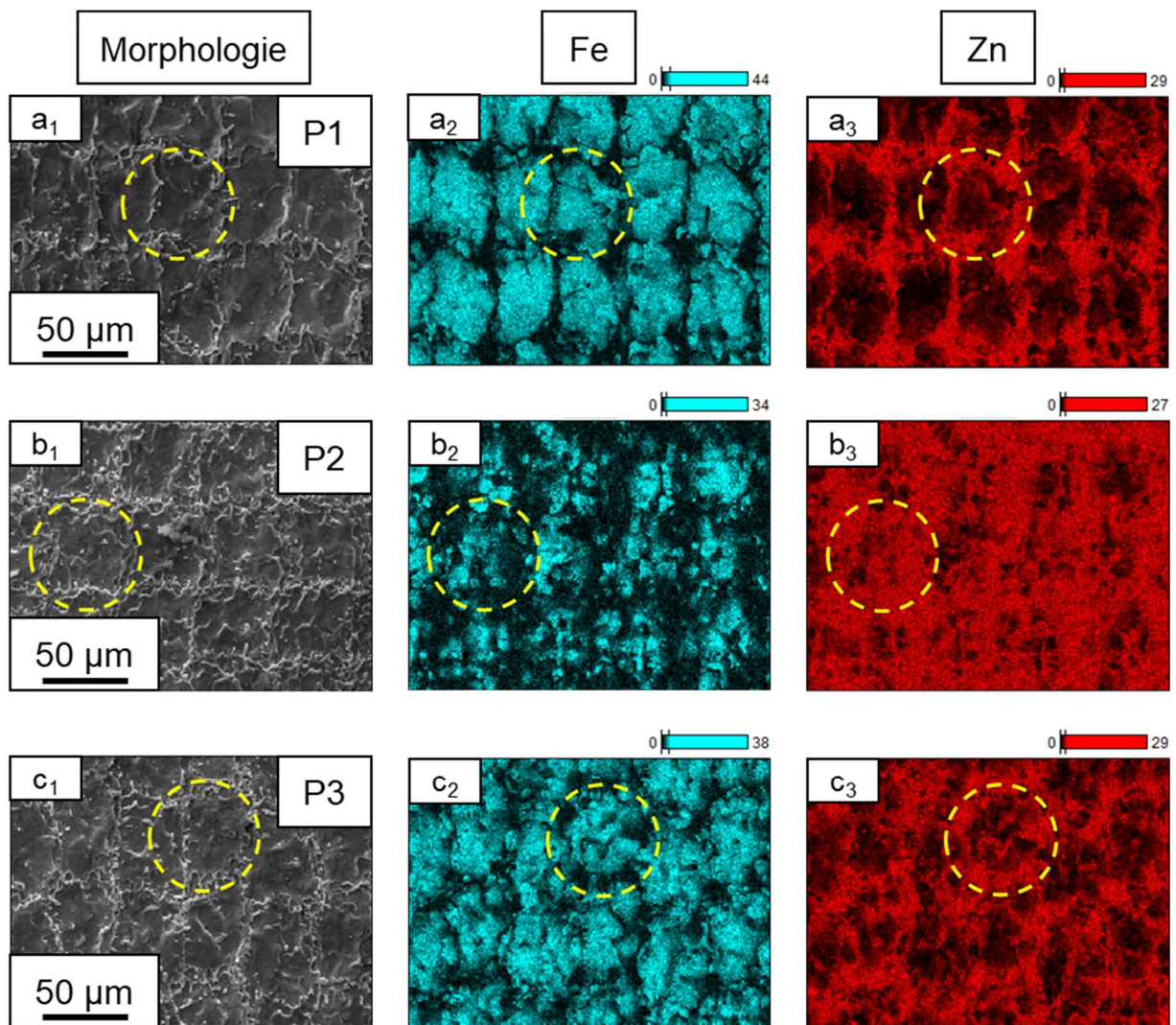


Abbildung 39 EDX-Mappings der laserstrukturierten Oberflächen P1, P2 und P3, erweitert nach [ZV23]

Oberflächenchemie

In Abbildung 40 sind jeweils drei Raman-Spektren der Oberflächen des Ausgangszustandes R und der laserstrukturierten Oberflächen P1, P2 und P3 zu sehen. Die Diagramme zeigen die für verschiedene chemische Verbindungen charakteristische Raman-Verschiebungen in cm^{-1} und deren Intensität, welche einheitslos ist. Für den Ausgangszustand R wurden für alle drei Spektren Peaks verschiedener Intensitäten bei 308 cm^{-1} , 386 cm^{-1} , 594 cm^{-1} , 939 cm^{-1} , 995 cm^{-1} und 1056 cm^{-1} gemessen. Ein Abgleich der Spektren mit Pawlig, Sommer, Kouisni und der Datenbank „RRUFF“ [167–170] bestätigt, dass es sich bei der gemessenen Oberfläche um das wasserhaltige Zinkphosphat Hopeit ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) handelt, welches wie bereits aus der Literatur bekannt durch die Phosphatierung von Zink entsteht [48]. Die Spektren von P1, P2 und P3 zeigen jeweils drei markante Peaks, die sich im Bereich zwischen 369 cm^{-1} und 379 cm^{-1} , 563 cm^{-1} und 572 cm^{-1} sowie bei 1047 cm^{-1} befinden. Die Peaks im Bereich zwischen 369 cm^{-1} und 379 cm^{-1} sowie bei 1047 cm^{-1} weisen auf die Entstehung von Zinkhydroxid ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) durch die Laserstrukturierung hin. Die Peaks im Bereich zwischen 562 cm^{-1} und 571 cm^{-1} bestätigen die Entstehung von Zinkoxid (ZnO) [171–175]. Eine Differenzierung der verschiedenen Laserparameter P1, P2 und P3 nach der Ausprägung von Zinkoxid und Zinkhydroxid ist anhand der vorliegenden Spektren nicht möglich. Es sind teilweise intensive und teilweise weniger intensive Peaks vorhanden, was besonders bei den Spektren von P1 und P3 ersichtlich ist.

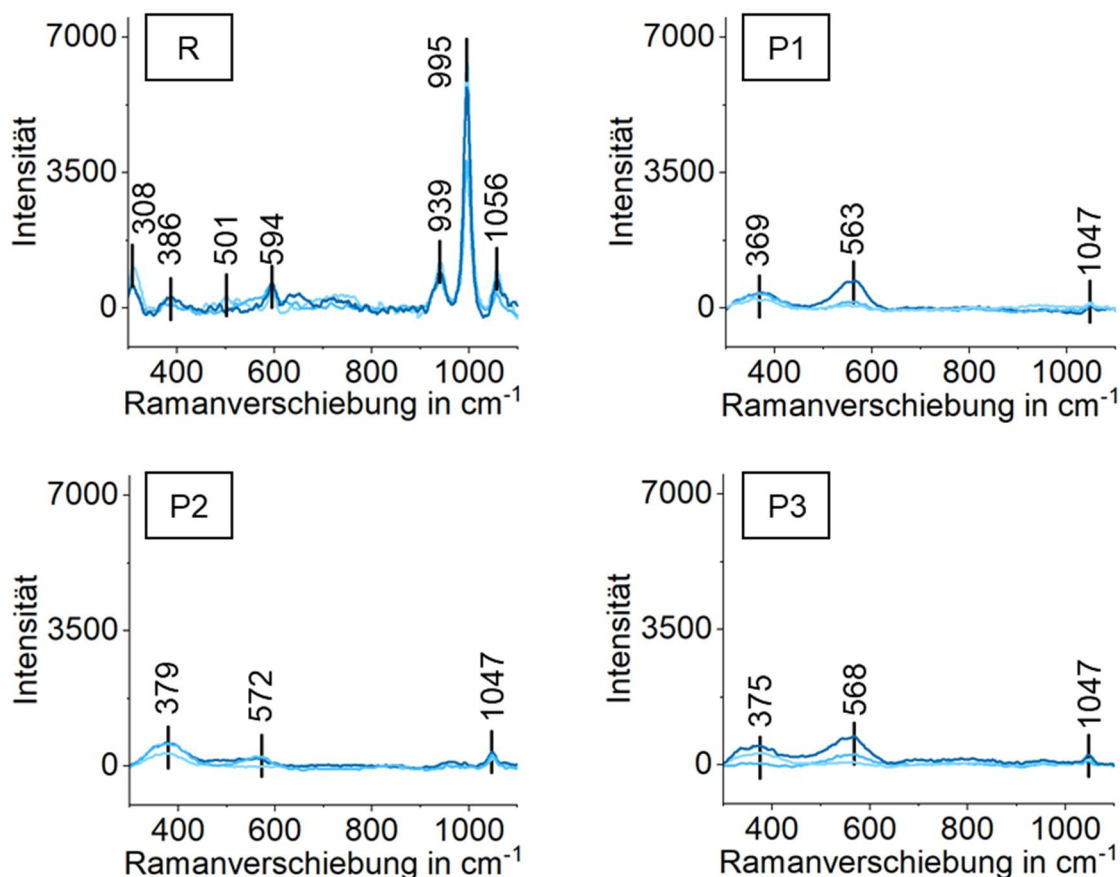


Abbildung 40 Raman-Spektren der Oberflächenzustände R, P1, P2 und P3

5.3 Einfluss der Laserstrukturierung auf die Benetzbarkeit

In Abbildung 41 werden die Messungen der Kontaktwinkel von Wasser und Diiodmethan auf den Oberflächen R und P3 gezeigt. Die gemessenen Kontaktwinkel sowie die berechnete freie Oberflächenenergie mit ihren dispersiven und polaren Anteilen kann in Tabelle 12 abgelesen werden. Für die Oberflächenzustände P1 und P2 konnte die Kontaktwinkelmessung nicht durchgeführt werden, da der zunächst aufgetragene Wassertropfen sofort vollständig auf der laserstrukturierten Oberfläche gespreitet wurde (Abbildung 42). Daraufhin wurde für P1 und P2 jeweils ein Kontaktwinkel von 0° angenommen. Die freie Oberflächenenergie konnte dadurch nicht berechnet werden.

Ein Vergleich der Ergebnisse vom unbehandelten Oberflächenzustand R und dem laserstrukturierten Zustand P3 zeigt, dass mit der Laserstrukturierung eine erhebliche Verbesserung der Benetzbarkeit einherging. Der Kontaktwinkel sowohl von Wasser als auch von Diiodmethan wurde durch die Laserstrukturierung deutlich reduziert, was bereits bei dem Vergleich von Abbildung 41 a und b ersichtlich wird. Der Kontaktwinkel an Diiodmethan reduzierte sich nach der Laserstrukturierung um 76 %, der Kontaktwinkel an Wasser um 60 %.

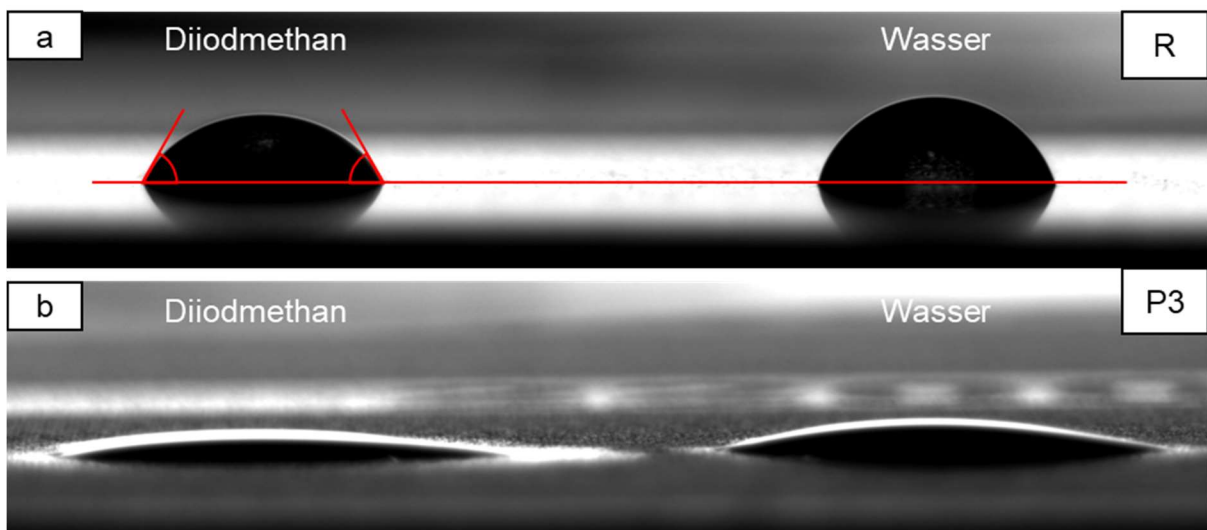
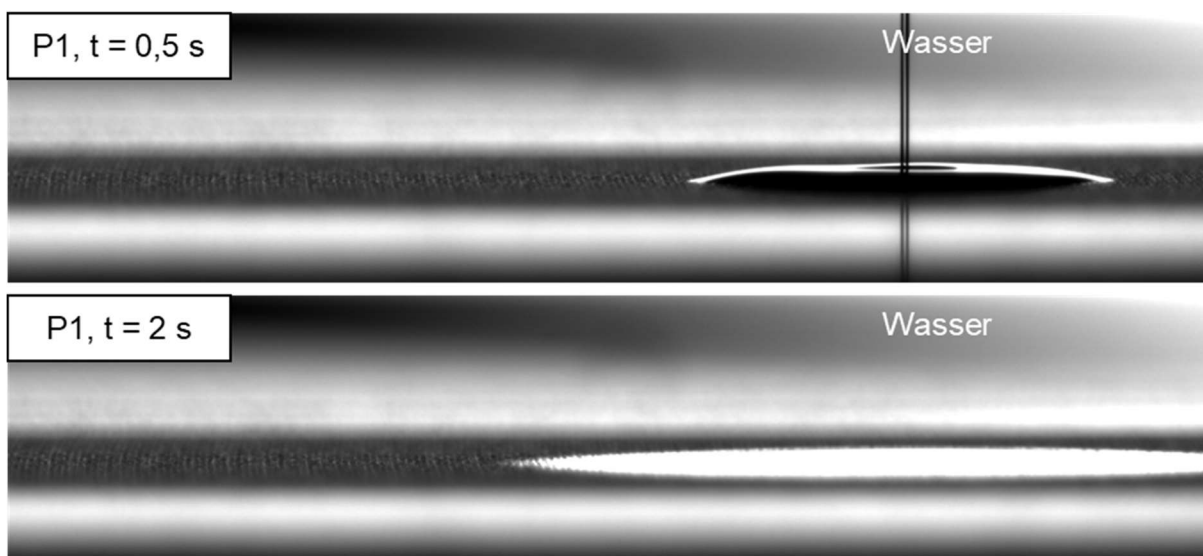


Abbildung 41 Kontaktwinkelmessung an den Oberflächenzuständen R und P3
[ZV23]

Tabelle 12 Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen und daraus resultierende freie Oberflächenenergien mit dispersiven und polaren Anteilen [ZV23]

	R	P1	P2	P3
Kontaktwinkel α an Diiodmethan in $^\circ$	$62,3 \pm 0,2$	-	-	$15,0 \pm 0,2$
Kontaktwinkel α an Wasser in $^\circ$	$89,8 \pm 0,6$	0,0	0,0	$35,7 \pm 0,2$
Freie Oberflächenenergie σ_s in mN/m	$30,2 \pm 0,3$	-	-	$70,8 \pm 0,2$
Dispersiver Anteil σ_D in mN/m	$27,3 \pm 0,1$	-	-	$49,1 \pm 0,1$
Polarer Anteil σ_P in mN/m	$2,9 \pm 0,2$	-	-	$21,7 \pm 0,1$

**Abbildung 42** Spreitung des Wassertropfens beim Oberflächenzustand P1 [ZV23]

Die freie Oberflächenenergie hat sich durch die Laserstrukturierung mit dem Parametersatz P3 um 135 % erhöht. Diese Erhöhung ergibt sich aus dem Anstieg des dispersiven Anteils von 27,3 mN/m auf 49,1 mN/m und dem Anstieg des polaren Anteils von 2,9 mN/m auf 26,7 mN/m. Wie bereits in 2.3.1 erläutert, basieren die polaren und dispersiven Anteile auf unterschiedlichen Wechselwirkungsmechanismen in der Grenzfläche zwischen Oberfläche und aufgetragenen Flüssigkeitstropfen. Die Verbesserung der Benetzungseigenschaften durch die Laserstrukturierung könnte also mehrere Ursachen haben.

Rudawska et al. erklärten in ihrer Studie den Anstieg des dispersiven Anteils einer Stahloberfläche mit einer erhöhten Oberflächenrauheit nach dem Sandstrahlen [91]. Dies deckt sich mit der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messung der Oberflächenrauheit im mikroskopischen Maßstab mittels Streifenlichtprojektion (Tabelle 9). Dadurch könnten mehr Kontaktstellen für die Van-der-Waals-Kräfte, welche für den dispersiven Anteil verantwortlich sind, entstanden sein, wodurch sich

der Anstieg des dispersiven Anteils nach der Laserstrukturierung erklären lässt. Es sollte erwähnt werden, dass für den Vergleich der Oberflächenrauheit lediglich die mittlere arithmetische Höhe S_a verwendet wurde.

In einer weiteren Studie von Rotella et al. wurde der gemessene Kontaktwinkel von laserstrukturierten Stahloberflächen der eingesetzten Fluenz gegenübergestellt. Es zeigte sich, dass sich der Kontaktwinkel mit einer höheren Fluenz verringert [139]. Dies passt zu den vorliegenden Ergebnissen. Bei Laserparameter P3 wurde die geringste Fluenz von 33 J/cm^2 verwendet und ein Kontaktwinkel von $35,7^\circ$ für Wasser gemessen. Mit der Erhöhung der Fluenz auf 50 J/cm^2 bzw. 100 J/cm^2 fiel der Kontaktwinkel für Wasser auf 0° . Wie bereits erwähnt, steht die Größe der Oberfläche im direkten Zusammenhang mit der freien Oberflächenenergie, welche den gemessenen Kontaktwinkel bestimmt. In Tabelle 8 zeigt sich eine Absenkung der Länge des Oberflächenprofils mit der Fluenz, was beweist, dass auch in dieser Arbeit ein direkter Einfluss der Fluenz auf die Benetzungseigenschaften nachgewiesen werden konnte.

Pou et al. begründeten den Anstieg des polaren Anteils der freien Oberflächenenergie nach der Laserstrukturierung einer Stahloberfläche mit der Entstehung von Metalloxiden auf der Oberfläche, welche einen polaren Charakter vorweisen [92]. In Kapitel 5.2 wurde Zinkoxid mittels EDX-Punktmessungen und Raman-Spektroskopie auf der laserstrukturierten Oberfläche nachgewiesen, was den Anstieg des polaren Anteils durch die Laserstrukturierung erklärt.

Die Untersuchungen hinsichtlich der Benetzbarkeit zeigten, dass mit der Laserstrukturierung sehr gute Voraussetzungen für eine Klebverbindung geschaffen werden. Die Benetzbarkeit verbessert sich deutlich, wodurch eine gute Verteilung und Anbindung des Klebstoffes auf der metallischen Oberfläche gewährleistet wird. Auch hinsichtlich der Zeiteffizienz konnten bereits positive Ergebnisse erzielt werden, denn mit dem zeiteffizientesten der drei Parameter P3 ($FR = 1,76 \text{ cm}^2/\text{s}$) wurde bereits eine deutliche Verbesserung der Benetzbarkeit beobachtet, obwohl prozessbedingt die geringste Fluenz eingesetzt wurde.

5.4 Einfluss der Laserstrukturierung auf die Korrosionsbeständigkeit von Hybridverbunden

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Laserstrukturierung auf die Korrosionsbeständigkeit dargestellt und diskutiert. Zunächst soll auf die Korrosionsbeständigkeit der Stahlsubstrate bzw. deren Oberflächen selbst eingegangen werden, welche mit Hilfe der Voltammetrie (Kapitel 4.4) bestimmt wurde. Anschließend wird die Korrosionsbeständigkeit der laserstrukturierten und mit CFK verklebten zinkphosphatierten Stahlsubstrate beleuchtet, indem die Hafteigenschaften des Stahl-CFK-Verbundes nach dem Einfluss einer korrosionsfördernden Umgebung untersucht werden. Die für dieses Kapitel verwendeten Daten sind in Teilen der Masterarbeit [ZV23] entnommen worden.

Korrosionsbeständigkeit der Stahlsubstrate

In der in Abbildung 43 dargestellten Stromdichte-Potential-Kurve können die Korrosionsstromdichte i_{corr} und das freie Korrosionspotential E_{corr} abgelesen werden, die Werte sind in Tabelle 13 aufgetragen. Das freie Korrosionspotential des unbehandelten Zustandes R beträgt -0,67 V, nach der Laserstrukturierung verschiebt sich das freie Korrosionspotential bei allen drei Parametern in die positive Richtung bis auf -0,60 V. Zwischen den verschiedenen Laserparametern ist kein signifikanter Unterschied in Bezug auf das freie Korrosionspotential festzustellen, dennoch zeigt sich ein positiver Einfluss der Laserstrukturierung auf die Korrosionsbeständigkeit der zinkphosphatierten Oberfläche, da eine edlere Oberfläche erzeugt wird [162]. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der stark veränderten Oberflächenchemie (Kapitel 5.2).

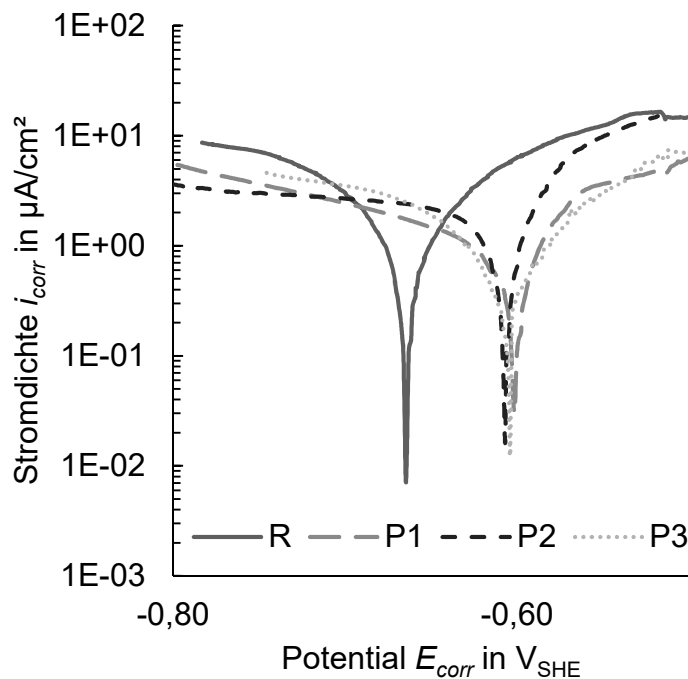


Tabelle 13 Freies Korrosionspotential und Korrosionsstromdichte der Oberflächenzustände R, P1, P2 und P3

	E_{corr} in V	i_{corr} in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
R	-0,67	1,75
P1	-0,60	1,03
P2	-0,61	1,88
P3	-0,60	1,31

Abbildung 43 Stromdichte-Potential-Kurven der Oberflächenzustände R, P1, P2 und P3

Das Zinkphosphat wird durch die Laserbehandlung in Zinkoxid umgewandelt, letztendlich handelt es sich um einen Vergleich der Korrosionsbeständigkeit von Zinkphosphat und Zinkoxid. Ungeachtet dessen liegt eine leichte Verbesserung der Korrosionseigenschaften vor, welche sich positiv auf die Korrosionsbeständigkeit einer hybriden Klebverbindung bestehend aus einem zinkphosphatierten und laserstrukturierten Stahlsubstrat mit CFK auswirken kann.

Die Korrosionsstromdichte sinkt nach der Laserstrukturierung mit der höchsten Fluenz, mit dem Parametersatz P1 von $1,75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf $1,03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Bei einer verringerten Fluenz, in diesem Fall P2, steigt die Korrosionsstromdichte wieder auf $1,88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ an, um anschließend bei einer weiteren Verringerung der Fluenz (P3) auf $1,31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ zu sinken. Ein klares Muster des Verhaltens der Korrosionsstromdichte in Abhängigkeit von der Laserstrukturierung ist nicht erkennbar, und es kann auch keine Korrelation mit der veränderten Oberflächenrauheit, -größe oder -chemie festgestellt werden. Hierbei sollte berücksichtigt werden, dass sich die Korrosionsstromdichte auf die gemessene Oberfläche bezieht, was den Vergleich von Oberflächen mit ähnlichen oder gleichen Oberflächentopografien voraussetzt [105]. In Kapitel 5.1 wurde festgestellt, dass die Laserstrukturierung eine starke Veränderung der gesamten Oberflächenstruktur, einschließlich Topografie und Morphologie, herbeiführt, was der Grund für die nicht eindeutigen Ergebnisse bei der Korrosionsstromdichte sein könnte.

Korrosionsbeständigkeit der geklebten Hybridverbunde aus laserstrukturierten Stahlsubstraten und CFK

Im Balkendiagramm in Abbildung 44 werden die Ergebnisse der Zugscherversuche der geklebten Stahl-CFK-Hybridverbunde mit verschiedenen Oberflächenzuständen an den Stahlsubstraten nach 0, 3, 6 und 12 Tagen Verweildauer im Salzsprühnebel dargestellt. Die Werte werden zudem mit den dazugehörigen Standardabweichungen in Tabelle 14 aufgetragen. Die Zugscherfestigkeit der Proben ohne Vorbehandlung des Stahlsubstrates steigt nach 3 Tagen im Salzsprühnebel zunächst von $14,7 \text{ MPa}$ auf $17,3 \text{ MPa}$ an. Danach sinkt die Zugscherfestigkeit wieder auf $15,8 \text{ MPa}$ und fällt nach 12 Tagen leicht auf 15 MPa ab. Insgesamt zeigt die korrosionsfördernde Atmosphäre des Salzsprühnebels selbst nach 12 Tagen keinen signifikanten Einfluss auf die Zugscherfestigkeit der Proben mit unbehandelter Oberfläche.

Die Zugscherproben mit laserstrukturierten Stahlsubstraten hingegen zeigen ein gegenläufiges Verhalten: Die Zugscherfestigkeit sinkt kontinuierlich über der Zeit ab. Am deutlichsten ist dieses Verhalten bei P3 zu beobachten. Nach 12 Tagen Salzsprühnebel ist nur noch eine restliche Zugscherfestigkeit von $9,2 \text{ MPa}$ vorhanden. In Bezug auf die Laserparameter kann ein unterschiedliches Verhalten beobachtet werden. Die Absenkung der Zugscherfestigkeit ist bei P1 und P2 nicht so stark wie bei P3. Mit dem Oberflächenzustand P1 kann bis nach 6 Tagen immer noch das Festigkeitsniveau des Ausgangszustandes gehalten werden, welcher vom Salzsprühnebel nicht beeinflusst wurde. Erst nach 12 Tagen sinkt die Zugscherfestigkeit von P1 deutlich ab. Die Ergebnisse der Zugscherversuche nach dem korrosionsfördernden Salzsprühnebel sind konträr zu den gemessenen

Korrosionspotentialen, welche zunächst auf eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit nach der Laserstrukturierung hingedeutet haben.

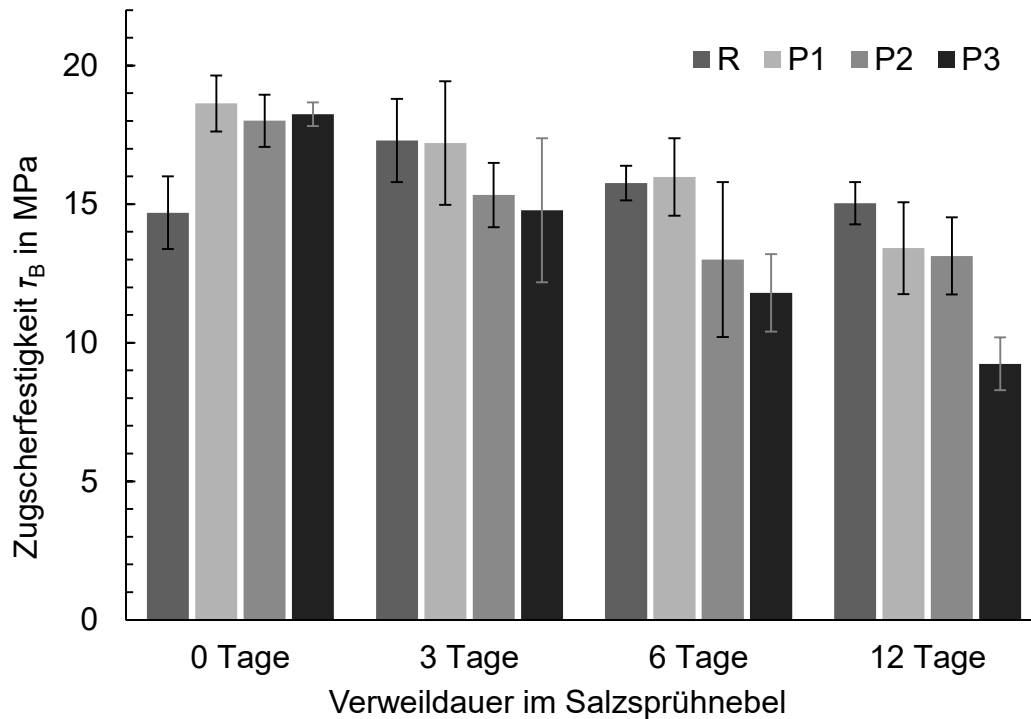


Abbildung 44 Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von der Verweildauer im Salznebel

Tabelle 14 Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von der Verweildauer im Salznebel

	Zugscherfestigkeit τ_B in MPa	Verweildauer im Salzsprühnebel in Tagen
R_V_0	14,7 ± 1,3	0
R_V_3	17,3 ± 1,5	3
R_V_6	15,8 ± 0,6	6
R_V_12	15,0 ± 0,8	12
P1_V_0	18,6 ± 1,0	0
P1_V_3	17,2 ± 2,2	3
P1_V_6	16,0 ± 1,4	6
P1_V_12	13,4 ± 1,7	12
P2_V_0	18,0 ± 0,9	0
P2_V_3	15,3 ± 1,2	3
P2_V_6	13,0 ± 2,8	6
P2_V_12	13,1 ± 1,4	12
P3_V_0	18,2 ± 0,4	0
P3_V_3	14,8 ± 2,6	3
P3_V_6	11,8 ± 1,4	6
P3_V_12	9,2 ± 1,0	12

Für ein besseres Verständnis der Ergebnisse der Zugscherversuche werden die Bruchflächen der geprüften Zugscherproben untersucht. In Abbildung 45 a ist die Bruchfläche der unbehandelten Stahlkomponente von Probe R_V_3 zu sehen. Der Großteil der Fläche zeigt einen mit türkisen Klebstoffresten bedeckten hellgrauen Hintergrund. Zusätzlich ist eine deutliche rotbraune Verfärbung im Randbereich der Bruchfläche zu erkennen, welcher in Abbildung 45 b vergrößert dargestellt und in zwei Bereiche aufgeteilt ist. Die EDX-Mappings zeigen in Bereich 1 deutliche Signale für Phosphor, Kohlenstoff und Zink, wohingegen in Bereich 2 Chlor, Eisen und Sauerstoff dominant sind. Weiterhin ist ein schmaler Übergangsbereich zu erkennen, in dem sowohl Chlor als auch Zink vorhanden ist (Markierungen 3 und 4 in Abbildung 45 d und f). Die gemessenen Zink- und Phosphoranteile in Bereich 1 deuten auf eine noch intakte Zinkphosphatierung hin, der gemessene Kohlenstoff kann auf Klebstoffreste zurückgeführt werden. Der überwiegend in Bereich 2 gemessene Chloranteil kommt aus dem natriumchloridhaltigen Korrosionsmedium aus der Salzsprühnebelkammer und markiert die bis zum Versagen der Probe vorangeschrittene Infiltrationsfront in der Klebefuge.

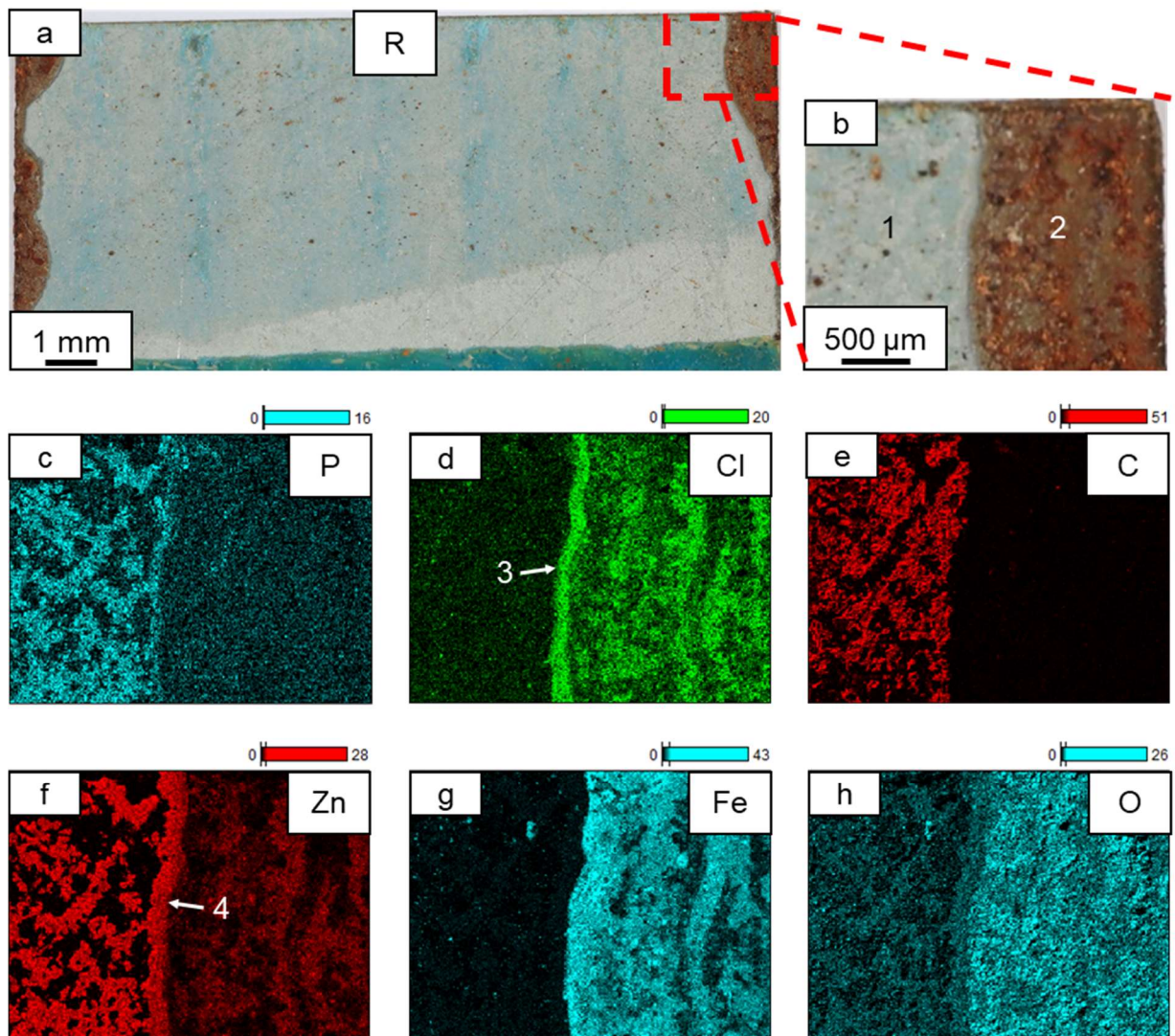


Abbildung 45 a, b: Bruchfläche der Probe R_V_3, c – h: EDX-Mappings im gezeigten Ausschnitt der Bruchfläche

Innerhalb des vom Korrosionsmedium infiltrierten Bereichs wurde die Zinkphosphatierung vollständig aufgelöst und der darunterliegende Stahl angegriffen, wodurch sich die rotbraune Rostschicht gebildet hat. Lediglich im markierten Übergangsbereich sind Reste der Zinkphosphatierung vorzufinden. Bei den verfärbten Bereichen handelt es sich nach der in Kapitel 2.3.4 beschriebenen Definition um Versagen aufgrund von Korrosion.

Auf der Bruchfläche einer laserstrukturierten Probe (Abbildung 46 a und b) sind drei optisch unterschiedlich erscheinende Bereiche zu erkennen. Ähnlich wie beim Ausgangszustand ist in Bereich 1 eine hellgraue Oberfläche mit Klebstoffresten zu sehen. Der Bereich 3 markiert die bereits im Ausgangszustand beobachtete mit Rost befallene Stahloberfläche. Hinzu kommt nun ein hellgrauer Zwischenbereich (Bereich 2), welcher keine oder kaum erkennbare Klebstoffreste aufweist. Dieser optische Eindruck wird vom EDX-Mapping bestätigt. In diesem Bereich sind keine Signale für Kohlenstoff erfasst worden (Abbildung 46 e). Bis zur rot markierten Grenze der Bereiche 1 und 2 konnte Chlor nachgewiesen werden, was das Vordringen des Korrosionsmediums von der Probenkante bis zu dieser Grenze impliziert.

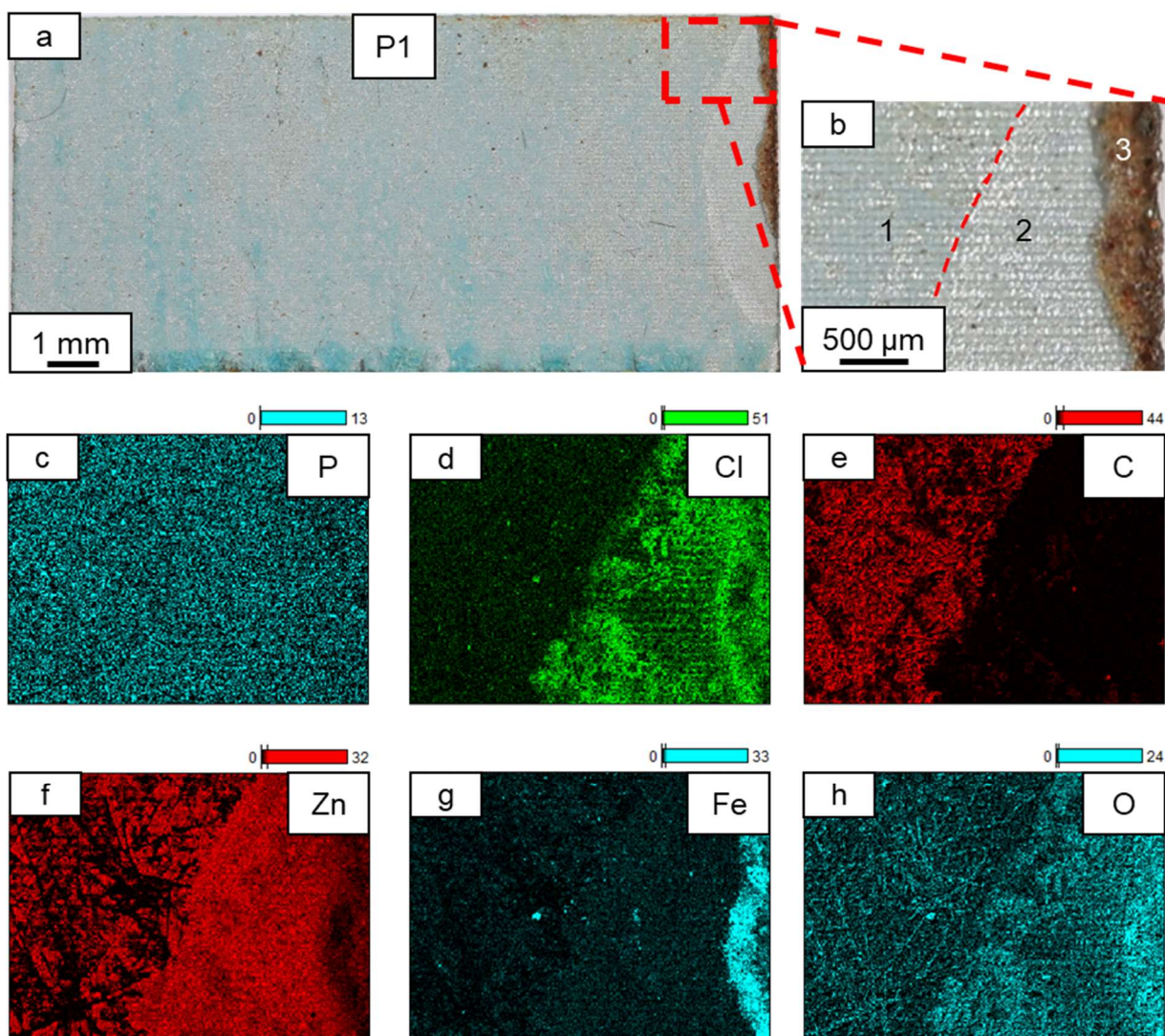


Abbildung 46 a, b: Bruchfläche der Probe P1_V_3, c – h: EDX-Mappings im gezeigten Ausschnitt der Bruchfläche

Bereich 2 zeigt ein deutlicheres Signal für Sauerstoff als Bereich 1, dies ist aber nicht unbedingt auf einen höheren Sauerstoffanteil zurückzuführen, sondern könnte auch daran liegen, dass Bereich 1 mit Klebstoff bedeckt ist, wodurch weniger Sauerstoff gemessen wird. Die Messung von Phosphor in Abbildung 46 c zeigt keine klare Abgrenzung zwischen den verschiedenen Bereichen. Hier ist eher von einer Messungenauigkeit auszugehen, da wie in 5.2 bereits festgestellt wurde, dass nach der Laserstrukturierung keine Phosphatierung mehr vorhanden ist. Aufgrund des fehlenden Klebstoffs in Bereich 1 und 2 und des bis dahin fortgeschrittenen Korrosionsmediums ist davon auszugehen, dass sich der Klebstoff in diesen Bereichen vor dem Zugscherversuch von der Oberfläche gelöst hat, was ein Versagen durch Korrosion (COR) impliziert. Für die Bereiche mit Klebstoffresten wird ein kohäsives Versagen (CF) angenommen, für die Bereiche ohne Hinweise auf Korrosion und ohne Klebstoffreste ein adhäsives Versagen (AF). Der gemittelte prozentuale Anteil der Versagensarten auf den Bruchflächen der Zugscherproben ist in den folgenden Diagrammen und Tabellen dargestellt. In Abbildung 47 werden die Versagensanteile nach 3 Tagen Verweildauer in der Salzsprühnebelkammer dargestellt, die Werte können in Tabelle 15 abgelesen werden.

Der Ausgangszustand R ist der einzige Oberflächenzustand, welcher auch adhäsives Versagen vorweist. Dies ist vorrangig auf die Hafteigenschaften der Oberfläche zurückzuführen, auf die in Kapitel 5.5 näher eingegangen wird. Der Anteil des Versagens durch Korrosion auf den Bruchflächen im Ausgangszustand beläuft sich auf 1,7 % bei einer hohen Streuung der Ergebnisse. Die mit der höchsten Fluenz laserstrukturierte Oberfläche P1 zeigt einen etwas geringeren Versagensanteil durch Korrosion von 6,2 %. Dieser Anteil steigt bei den Parametern mit einer niedrigeren Fluenz zunächst auf 15,8 % (P2) und schließlich auf 17,0 % (P3).

Nach 6 Tagen in der Salzsprühnebelkammer zeigen die Bruchflächen des Ausgangszustandes R ebenfalls einen geringeren Versagensanteil durch Korrosion als die laserstrukturierten Proben (Abbildung 48, Tabelle 16). Diese zeigen ein ähnliches Verhalten wie nach 3 Tagen in der Salzsprühnebelkammer. Die Oberflächen, welche mit der höchsten Fluenz laserstrukturiert wurden (P1), weisen den geringsten Befall von Korrosion auf. Zwischen P2 und P3 ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen, was durch die relativ hohe Streuung der Ergebnisse von P2 erklärt werden kann.

Nach 12 Tagen in der Salzsprühnebelkammer steigt der Anteil von Versagen durch Korrosion beim Ausgangszustand deutlich auf 16,0 % an (Abbildung 49, Tabelle 17). Die laserstrukturierten Oberflächen weisen das bereits bekannte Muster auf. P1 ist stärker von Korrosion befallen als der Ausgangszustand und mit einer sinkenden Fluenz steigt dieser Anteil weiter. Der höchste Wert wurde für P3 bestimmt und beträgt 43,8 %.

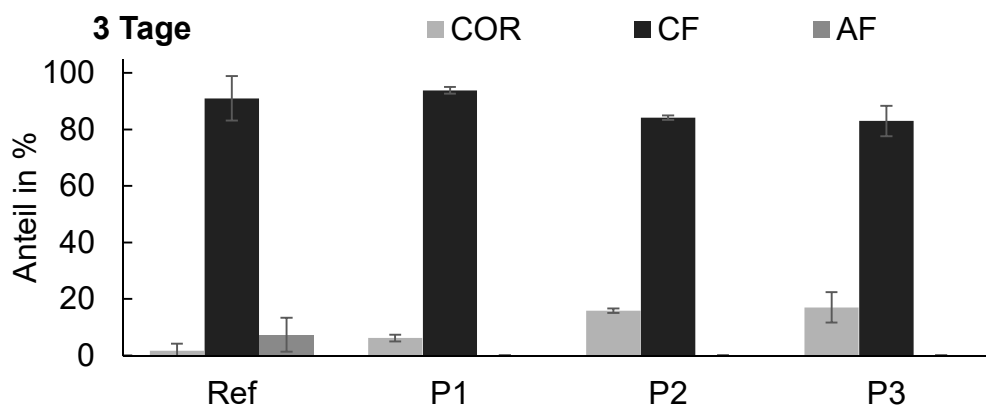


Abbildung 47 Versagensanteile auf den Bruchflächen der Zugscherproben der Oberflächezustände R, P1, P2 und P3 nach 3 Tagen Verweildauer in der Salzsprühnebelkammer

Tabelle 15 Versagensanteile auf den Bruchflächen der Zugscherproben der Oberflächezustände R, P1, P2 und P3 nach 3 Tagen Verweildauer in der Salzsprühnebelkammer

	R	P1	P2	P3
	Anteil in %			
COR	1,7 ± 2,5	6,2 ± 1,2	15,8 ± 0,8	17 ± 5,4
CF	91 ± 7,9	93,8 ± 1,2	84,2 ± 0,8	83 ± 5,4
AF	7,3 ± 6	0	0	0

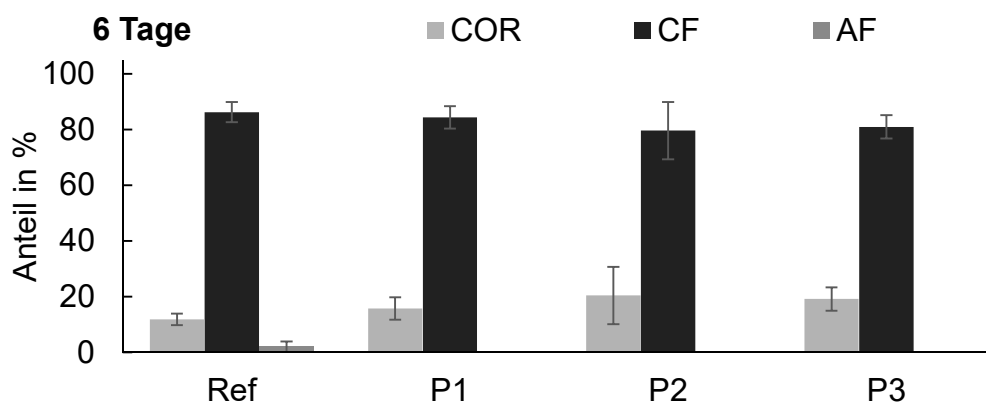


Abbildung 48 Versagensanteile auf den Bruchflächen der Zugscherproben der Oberflächezustände R, P1, P2 und P3 nach 6 Tagen Verweildauer in der Salzsprühnebelkammer

Tabelle 16 Versagensanteile auf den Bruchflächen der Zugscherproben der Oberflächezustände R, P1, P2 und P3 nach 6 Tagen Verweildauer in der Salzsprühnebelkammer

	R	P1	P2	P3
	Anteil in %			
COR	11,8 ± 2,1	15,7 ± 4	20,4 ± 10,3	19,1 ± 4,2
CF	86,2 ± 3,6	84,3 ± 4	79,6 ± 10,3	80,9 ± 4,2
AF	2 ± 1,9	0	0	0

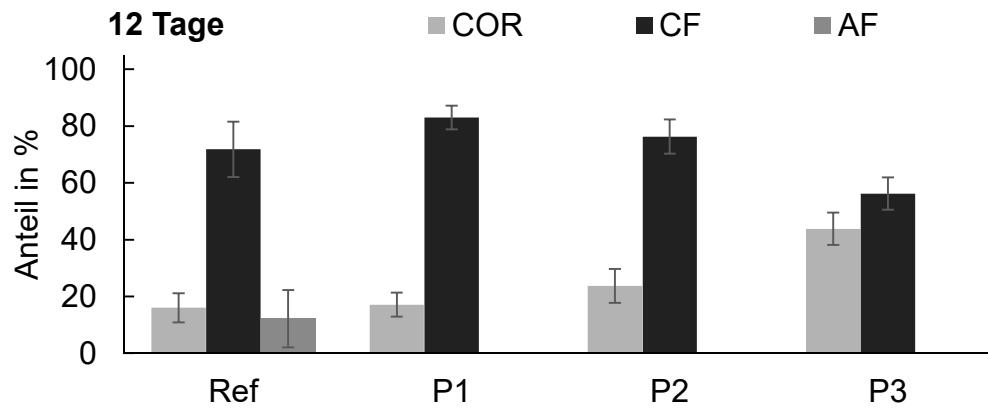


Abbildung 49 Versagensanteile auf den Bruchflächen der Zugscherproben der Oberflächenzustände R, P1, P2 und P3 nach 12 Tagen Verweildauer in der Salzsprühnebelkammer

Tabelle 17 Versagensanteile auf den Bruchflächen der Zugscherproben der Oberflächenzustände R, P1, P2 und P3 nach 12 Tagen Verweildauer in der Salzsprühnebelkammer

	R	P1	P2	P3
	Anteil in %			
COR	16 ± 9,8	17,1 ± 4,2	23,7 ± 6	43,8 ± 5,7
CF	71,8 ± 9,7	82,9 ± 4,2	76,3 ± 6	56,2 ± 5,7
AF	12,2 ± 10,1	0	0	0

Aus der Bruchflächenanalyse der korrodierten Zugscherproben ergibt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Verweildauer im Salzsprühnebel und dem Versagensanteil durch Korrosion auf den Bruchflächen, welcher in Abbildung 50 dargestellt ist. Je länger die hybriden Klebverbindungen aus Stahl und CFK dem korrosionsfördernden Medium ausgesetzt werden, desto höher ist der Versagensanteil durch Korrosion auf den Bruchflächen. Steigt dieser Anteil, verringert sich die Klebfläche, welche Stahl und CFK zusammenhält, wodurch die Zugscherfestigkeit der Klebverbindung sinkt. Der Oberflächenzustand des Stahlsubstrats hat einen erheblichen Einfluss auf die Ausprägung des Korrosionsangriffs und somit die Zugscherfestigkeit. Die hybriden Klebverbindungen mit unbehandeltem, zinkphosphatierten Stahl zeigen die beste Beständigkeit gegenüber Korrosion. Mit der Laserstrukturierung erhöht sich der Versagensanteil durch Korrosion, maßgeblich beeinflusst durch die bei der Laserstrukturierung eingesetzte Fluenz. Je geringer die Fluenz, desto stärker der Korrosionsangriff.

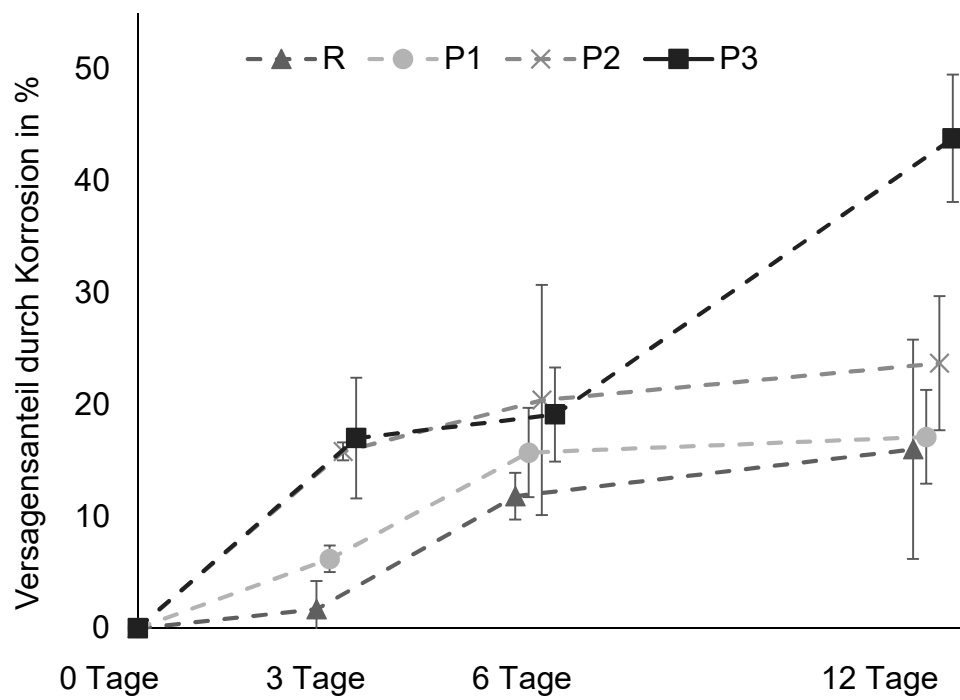


Abbildung 50 Zusammenhang zwischen dem Versagensanteil durch Korrosion und der Verweildauer in der Salzsprühnebelkammer

5.4.1 Diskussion des Einflusses der Laserstrukturierung auf die Korrosionsbeständigkeit von Hybridverbunden

Die Ursachen für die bessere Korrosionsbeständigkeit der geklebten Hybridverbunde mit zinkphosphatierten, nicht laserstrukturierten Stahlsubstraten sollen im Folgenden diskutiert werden. Darüber hinaus werden die Unterschiede zwischen den verschiedenen Laserparametern hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit und deren Hintergründe näher beleuchtet.

Die mittels der quasistationären Voltammetrie ermittelten Stromdichte-Potential-Kurven der verschiedenen Substratoberflächen deuteten zunächst darauf hin, dass sich die Korrosionsbeständigkeit von geklebten Hybridverbunden durch die Laserstrukturierung verbessern könnte. Diese Annahme entstand aus dem niedrigeren gemessenen Korrosionspotential der laserstrukturierten Oberflächen. Die Ergebnisse der Zugscherversuche, nachdem die entsprechenden Proben für 3, 6 und 12 Tage in der Salzsprühnebelkammer waren, zeigten ein umgekehrtes Verhalten. In den Studien von Delp et al. und Wan et al. wurden jeweils ähnliche Beobachtungen gemacht. Die Stromdichte-Potential-Kurven zeigten ein verändertes Korrosionspotential nach der Laserstrukturierung von Aluminium, was bei anschließenden Alterungstests von geklebten Proben keinen Einfluss hatte [105, 138]. Durch die Laserstrukturierung wird die Morphologie, Topografie und chemische Zusammensetzung einer metallischen Oberfläche stark verändert, was bereits in den Kapiteln 5.1 und 5.2 hinreichend belegt wurde. Dies legt nahe, dass neben dem Korrosionspotential weitere Faktoren einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit geklebter Hybridverbunde haben.

In der Analyse des Beschichtungsaufbaus in Kapitel 5.1 wurde festgestellt, dass die vor Korrosion schützende Beschichtung nach der Laserstrukturierung in der Mitte der Laserkrater zu großen Teilen abgetragen wurde. Dass es sich nicht nur um ein lokales Phänomen handelt, wurde anschließend mit Hilfe von EDX-Mappings bestätigt (Kapitel 5.2). Townsend et al. stellten fest, dass dickere Zinkschichten einen längeren Korrosionsschutz bieten [43, 44], was zu der Annahme führt, dass die laserinduzierte Schichtdickenreduzierung in der Mitte der Laserkrater ebenfalls einen negativen Effekt auf die Korrosionsbeständigkeit hat, da dünnere Schichten schneller vom korrosionsfördernden Medium abgetragen werden. Die korrodierte Oberfläche bietet keinen ausreichenden Halt für den Klebstoff, wodurch die Zugscherfestigkeit der laserstrukturierten Proben nach Verbleib in der Salzsprühnebelkammer deutlich reduziert wird.

Gemäß Kapitel 2.3.1 kann die Benetzbarkeit der metallischen Oberfläche einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit haben. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kontaktwinkelmessungen wurde ein Kontaktwinkel von 90° für Wasser auf der unbehandelten Substratoberfläche gemessen, was deutlich höher war als auf den laserstrukturierten Oberflächen. Dies würde darauf hindeuten, dass die schlechtere Benetzbarkeit der unbehandelten Oberflächen ein Grund ist, warum die Zugscherproben mit Stahlsubstraten im Ausgangszustand eine bessere Beständigkeit gegenüber Korrosion aufwiesen. In Studien von Ramachandran et al. und Mokhtari et al. wurde erst ab einem Kontaktwinkel von 150° auf Stahl und Aluminium eine deutliche

Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von metallischen Oberflächen festgestellt [93, 95], was signifikant über dem gemessenen Wert liegt. Aus diesem Grund soll der Einfluss der Benetzbarkeit auf die Korrosionseigenschaften vernachlässigt werden.

Es ist zu erwähnen, dass die Zugscherfestigkeit der mit P1 laserstrukturierten Proben auch nach 6 Tagen in der Salznebelkammer ungefähr auf dem Niveau der unbehandelten Proben verbleibt. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei den mit P2 und P3 laserstrukturierten Proben eine deutliche Absenkung. Dies deutet darauf hin, dass nicht nur die Laserstrukturierung im Allgemeinen, sondern auch die angewendeten Parameter und deren Auswirkungen einen erheblichen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit von Klebverbindungen mit laserstrukturierten, zinkphosphatierten Stählen haben. Die verwendeten Parameter unterscheiden sich in der Fluenz und der Zeiteffizienz, welche gegenläufig sind. Die Oberflächenrauheit der laserstrukturierten Stahlsubstrate ist eng mit der eingesetzten Fluenz verknüpft, mit einer hohen Fluenz wird eine hohe Oberflächenrauheit im mikro- und nanobereich erzielt (Kapitel 5.1). Wan et al. und Freund et al. stellten fest, dass aus der durch die Laserstrukturierung einhergehenden Erhöhung der Oberflächenrauheit bzw. Oberflächengröße eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit von geklebten Zugscherproben resultiert. Begründet wird dies durch die von Erhöhungen und Vertiefungen geprägte Oberflächentopografie, welche die Infiltration des Korrosionsmediums in die Klebefuge verlangsamt [131, 138]. Ein Zusammenhang zwischen Oberflächenrauheit und Korrosion konnte auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet werden, die Zugscherproben mit rauerem Stahlsubstraten (P1) zeigten nach 12 Tagen einen Versagensanteil durch Korrosion von 17 %. Die Zugscherproben mit den weniger rauen Stahlsubstraten (P3) hingegen einen Anteil von 43,8 %.

Die Untersuchungen hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit von geklebten Hybridverbunden konnten die in der Zielsetzung aufgestellte These nicht bestätigen. Es wurde festgestellt, dass die Laserstrukturierung mit der niedrigsten Fluenz in den Hybridverbunden zu einer stärkeren Infiltration des Korrosionsmediums in die Klebefuge führt. Daraus resultierten die niedrigsten Zugscherfestigkeiten nach dem Salzsprühnebel.

Aufgrund dieser Erkenntnisse soll eine praxisorientierte Empfehlung abgegeben werden. Für die Laserstrukturierung eines zinkphosphatierten Stahlbauteils, welches anschließend mit CFK verstärkt werden soll, empfiehlt es sich grundsätzlich, einen Parameter zu wählen, welcher eine hohe Oberflächenrauheit erzielt. So wird die Infiltration des Korrosionsmediums in die Klebefuge verlangsamt. Unter den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Parametersätzen eignet sich P1 am besten, auch wenn dies mit der geringsten Zeiteffizienz einhergeht. Bei Hybridbauteilen, die zwar einer korrosiven Umgebung ausgesetzt sind, aber eher schwächeren mechanischen Belastungen unterliegen, ist eine Laserstrukturierung nicht unbedingt erforderlich. Der Zugewinn durch die verbesserten Hafteigenschaften kann in solchen Fällen die möglicherweise verschlechterten Korrosionseigenschaften nicht kompensieren.

5.5 Einfluss der zeiteffizienten Laserstrukturierung auf die Hafteigenschaften von Hybridverbunden

In diesem Kapitel soll zunächst das Versagensverhalten der geprüften Zugscherproben anhand der optischen Formänderungsanalyse gezeigt werden, bevor auf die Ergebnisse der Zugscherversuche selbst eingegangen wird. Abbildung 51 zeigt die Rissausbreitung innerhalb der Klebschicht seitlich von einer Scherzugprobe mit der Bezeichnung P3_V_0 vom Beginn bis zum Ende eines Scherzugversuchs. Die Stahl- und CFK-Komponenten sind durch die weißen Konturen gekennzeichnet, die Hauptformänderung in Belastungsrichtung anhand der Skala auf der linken Seite. Markierung 1 zeigt überschüssigen Klebstoff, der während des Pressvorgangs aus dem Fügespalt geflossen ist. Bei einer äußeren Kraft von 2,6 kN beginnt das Klebschichtversagen auf der CFK-Seite (Markierung 2). Hier breitet sich der Riss senkrecht zur Belastungsrichtung aus, bis eine Kraft von 4,3 kN erreicht wird. Dann setzt die Delamination der Klebschicht ein, die Stahl und CFK zusammenhält. Die Kraft bleibt annähernd konstant, während der Riss parallel zur äußeren Belastung wächst, bis es zu einem katastrophalen Versagen der Klebverbindung kommt. Während des Risswachstums ist ein weiterer Anstieg der Hauptformänderung auf der Stahlseite zu erkennen (Markierung 3). Deutlich wird, dass die Probe um etwa 2° verkippt, was auf ein zusätzlich auf die Probe wirkendes Drehmoment hinweist. Offensichtlich konnte dies durch den Einsatz der Ausgleichsplatten, wie in Kapitel 4.7 beschrieben, nicht vollständig verhindert werden [21].

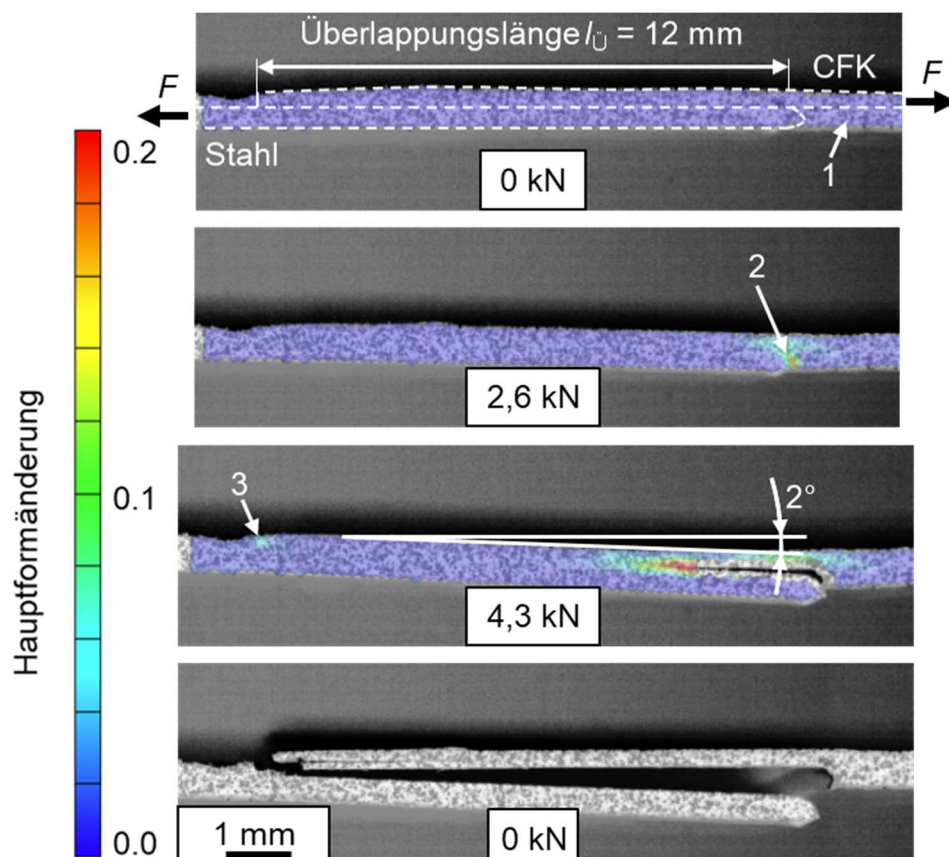


Abbildung 51 Rissfortschritt in der Klebschicht während des Scherzugversuchs bei Probenzustand P3_V_0 [21]

Die Aufnahmen bestätigen, dass die Klebschicht auf der Seite des Fügepartners mit dem geringeren E-Modul einer größeren mechanischen Beanspruchung ausgesetzt ist. Daraus resultiert ein Risswachstum, das von dieser Seite ausgeht. Bei den beiden weiteren Probenzuständen P3_O8_0 und R_V_0, die auf die gleiche Weise geprüft wurden, wurde ein übereinstimmendes Verhalten beobachtet [21].

In Abbildung 52 wird die Zugscherfestigkeit der geklebten Hybridverbunde in Abhängigkeit vom Oberflächenzustand und von der Strategie beim Laserstrukturieren dargestellt. Die genauen Werte sowie die dazugehörige Dauer der Laserstrukturierung können in Tabelle 18 abgelesen werden. Zunächst wird deutlich, dass die vollflächige Laserstrukturierung (V), unabhängig vom verwendeten Parameter, eine signifikante Erhöhung der Zugscherfestigkeit im Vergleich zum Ausgangszustand R bewirkt hat. Mit dem Parametersatz P1 wurde die Zugscherfestigkeit um 26,8 %, mit P2 um 22,6 % und mit P3 um 24 % erhöht. Die Zugscherfestigkeiten liegen nach der Laserstrukturierung für alle drei Parameter auf einem ähnlichen Niveau, daher wäre im Sinne der zeiteffizienten Laserstrukturierung Parameter P3 mit der höchsten Flächenrate eine naheliegende Wahl. Die Dauer der Laserstrukturierung t_L würde mit P3 bei 1,7 s liegen. Mit der Strategie „OU“ kann die Dauer der Laserstrukturierung weiter reduziert werden, bei P3 bis auf 1,1 s. Die Zugscherfestigkeit bleibt im Vergleich zur vollflächigen Strukturierung mit 18,4 MPa nahezu vollständig erhalten [21].

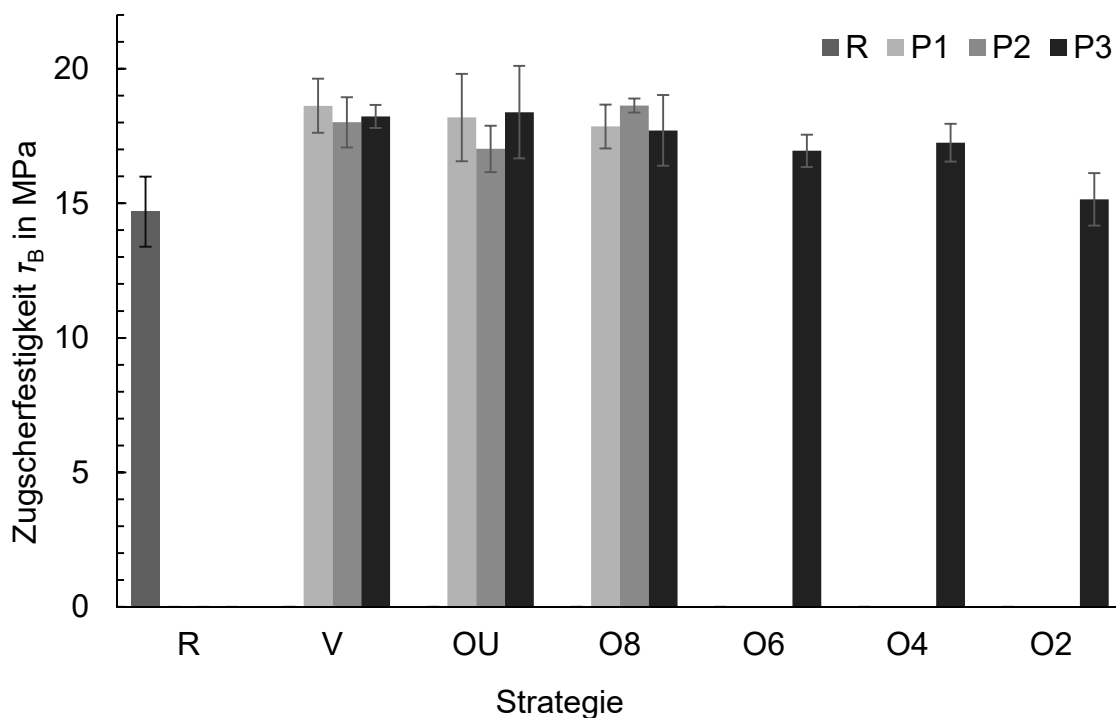


Abbildung 52 Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit vom Oberflächenzustand und der Strategie beim Laserstrukturieren, erweitert nach [21]

Mit der Strategie „O8“ konnte für P1, P2 und P3 ein ähnliches Niveau der Zugscherfestigkeit wie bei den vollflächig strukturierten Proben erreicht werden. Lediglich bei P3 ist mit 17,7 MPa ein leichter Abfall zu erkennen, im Vergleich zum Ausgangszustand liegt aber immer noch eine Erhöhung der Zugscherfestigkeit von 20,5 % vor. In Bezug auf die Zeiteffizienz gibt es zwischen OU und O8 keinen Unterschied. Erst wenn die laserstrukturierte Fläche weiter verringert wird, siehe P3_O6_0, P3_O4_0 und P3_O2_0 in Tabelle 18, wird der Einfluss deutlich. Mit der Strategie „O4“ konnte eine Bearbeitungszeit von 0,4 s bei einer Zugscherfestigkeit von 17,3 MPa erreicht werden, was 17,8 % höher ist als die Zugscherfestigkeit des Ausgangszustandes R. Erst ab einer laserstrukturierten Fläche mit 2 mm Abstand zum Rand (O2) fällt die Zugscherfestigkeit deutlich auf 15,6 MPa ab und damit ungefähr auf das Niveau des Ausgangszustandes [21].

Tabelle 18 Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von Oberflächenzustand und der Strategie beim Laserstrukturieren, erweitert nach [21]

	Zugscherfestigkeit τ_B in MPa	Dauer der Laserstrukturierung t_L in s
R_V_0	14,7 ± 1,3	0
P1_V_0	18,6 ± 1,0	5,1
P1_OU_0	18,2 ± 1,6	3,4
P1_O8_0	17,9 ± 0,8	3,4
P2_V_0	18,0 ± 0,9	2,6
P2_OU_0	17,0 ± 0,9	1,7
P2_O8_0	18,6 ± 0,3	1,7
P3_V_0	18,2 ± 0,4	1,7
P3_OU_0	18,4 ± 1,7	1,1
P3_O8_0	17,7 ± 1,3	1,1
P3_O6_0	17,0 ± 0,6	0,9
P3_O4_0	17,3 ± 0,7	0,6
P3_O2_0	15,6 ± 1,0	0,3

Die Bruchflächen der geprüften Zugscherproben werden im Folgenden analysiert. In Abbildung 53 sind die Bruchflächen der Proben ohne Oberflächenvorbehandlung sowie der Proben mit vollständiger und partieller Laserstrukturierung mit Parametersatz P3 dargestellt. Abbildung 53 a zeigt die zinkphosphatierte Oberfläche ohne Laserstrukturierung, Abbildung 53 b die mit P3 laserstrukturierte Oberfläche und Abbildung 53 c die Oberfläche eines CFK-Substrates. In Abbildung 53 d sind Bruchflächen des Stahlsubstrates und des CFK-Substrates des Probenzustandes R_V_0 abgebildet. Auf der Stahlseite sind deutliche Klebstoffreste zu erkennen, im Bereich 1 erscheinen diese nur sehr dünn, auf dem CFK-Substrat hingegen wesentlich dicker (Bereich 1'). In der unteren Hälfte der Bruchfläche ist auf dem Stahlsubstrat hingegen deutlich der Klebstoff zu erkennen und auf dem CFK-Substrat weniger gut (Bereiche 2 und 2'). Auf dem CFK-Substrat ist zudem sehr gut ein Übergangsbereich

zu erkennen (Markierung 4). Des Weiteren sind beim Versagen der Klebverbindung Reste der Kohlenstofffasern auf dem Stahlsubstrat hängen geblieben (Markierung 3). Insgesamt kann das Bruchbild des Probenzustandes R_V_0 nach Tabelle 2 als spezieller, substratnaher Kohäsionsbruch (SFC) eingeordnet werden. Die Bruchflächen des Probenzustandes P3_V_0 in Abbildung 53 e zeigen insgesamt eine gleichmäßigere Verteilung des Klebstoffes auf beiden Substraten, was auf ein kohäsives Versagen hindeutet. Lediglich auf dem CFK Substrat ist ein leichter Übergangsbereich zu erkennen (Markierung 5) [21].

Das partiell strukturierte Stahlsubstrat in Abbildung 53 f zeigt sowohl kohäsives Versagen (Bereich 6) als auch adhäsives Versagen (Bereich 7). Bemerkenswert ist, dass das adhäsive Versagen ausschließlich im nicht laserstrukturierten Bereich vorkommt. Das gleiche kann beim Probenzustand P3_OU_0 auf dem Stahlsubstrat beobachtet werden, die laserstrukturierten Bereiche oben und unten tragen gut erkennbar Reste des Klebstoffs, was auf kohäsives Versagen schließen lässt. Lediglich der mittlere, nicht laserstrukturierte Streifen zeigt teilweise adhäsives Versagen (Bereich 8). Auf dem CFK-Substrat sind zudem Schädigungen der Kohlenstofffasern zu erkennen (Markierung 9) [21]. Die Detailaufnahme in Abbildung 54 zeigt den Übergangsbereich zwischen einer laserstrukturierten Oberfläche und einer nicht laserstrukturierten Oberfläche. Eine klare Abgrenzung des verbleibenden Klebstoffs ist bei Markierung 10 zu erkennen. Auf der nicht laserstrukturierten Oberfläche ist ein schmaler Streifen (Bereich 11) zu sehen, der keine Klebstoffreste aufweist. Dieses Phänomen wurde wiederholt in den Übergangsbereichen partiell laserstrukturierter Stahlsubstrate beobachtet.

In Abbildung 55 sind die Bruchflächen der Probenzustände P2_V_0 (a), P2_O8_0 (b) und P2_OU_0 (c) zu sehen. Insgesamt ähnelt das Erscheinungsbild der Bruchflächen sehr stark denen in Abbildung 53. Auf der vollflächig strukturierten Oberfläche ist primär kohäsives Versagen zu erkennen, während bei den partiell strukturierten Stahlsubstraten im nicht laserstrukturierten Bereich ein Mischbruch aus adhäsivem (Markierung 12) und kohäsivem Versagen zu sehen ist. Markierung 13 weist auf einen Fremdkörper hin, der den Zusammenhalt der Klebverbindung möglicherweise beeinträchtigt hat. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen Schmutzpartikel, der unabsichtlich vor dem Klebeprozess in die Klebefuge gelangt ist. Die Bruchflächen der Probenzustände P1_V_0, P1_O8_0 und P1_OU_0 in Abbildung 56 bestätigen das bereits beobachtete Bruchverhalten. Zudem ist bei P1_V_0 an der oberen Kante eine braune Verfärbung zu sehen (Markierung 14), die durch die Korrosion des Stahlsubstrates erklärt werden kann. Bei der Probenfertigung wurde vermutlich beim Zurechtschneiden der Bleche die Zinkschicht beschädigt, wodurch der darunterliegende Stahl beim Wasserstrahlschneiden nicht mehr vor Korrosion geschützt werden konnte. Markierung 15 zeigt sehr deutlich einen Bereich, in dem die Klebverbindung adhäsiv versagt ist.

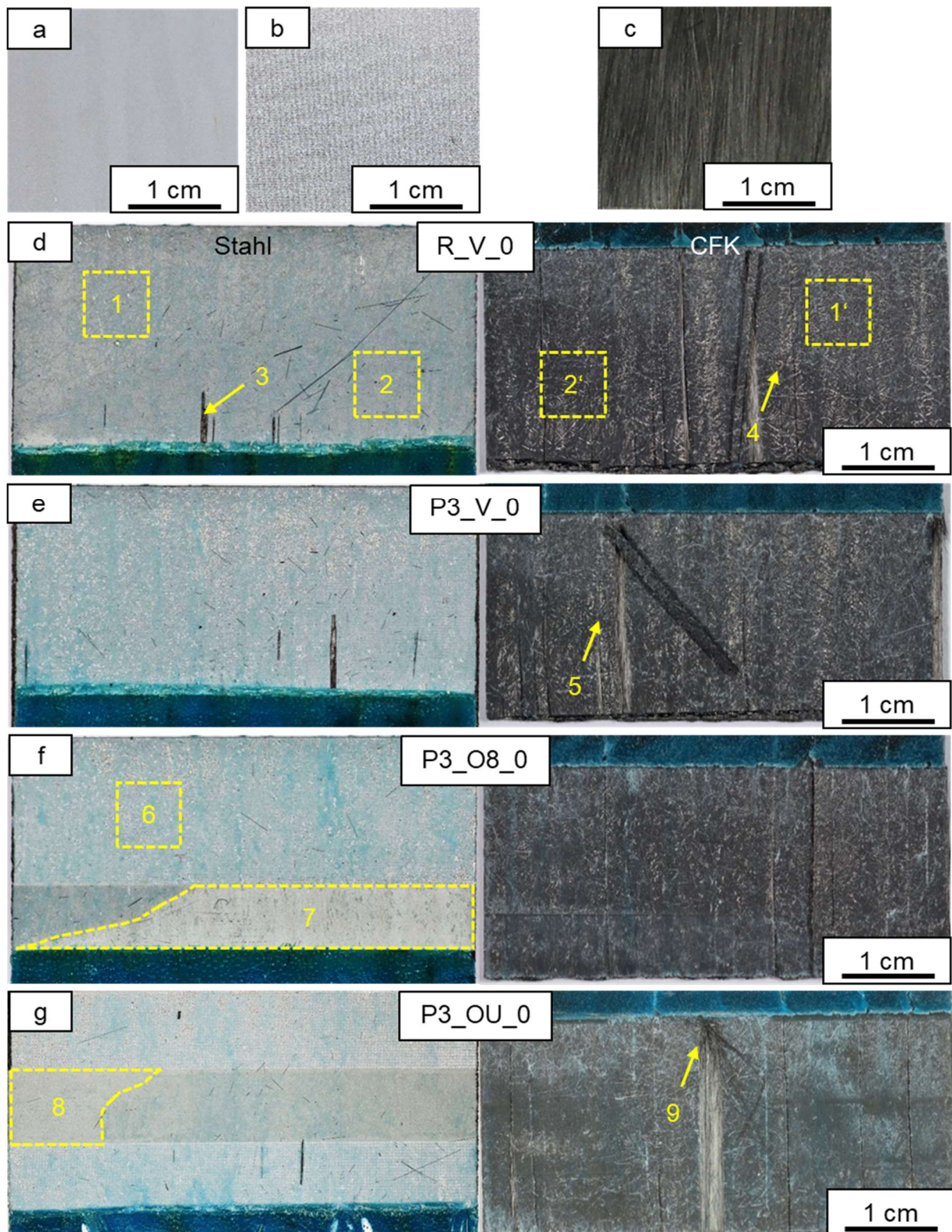


Abbildung 53 Substratoberflächen vor dem klebtechnischen Fügen, a: Stahl im Ausgangszustand, b: Mit P3 laserstrukturierter Stahl, c: CFK und Bruchflächen der Probenzustände R_V_0, P3_V_0, P3_O8_0 und P3_OU_0, erweitert nach [21]

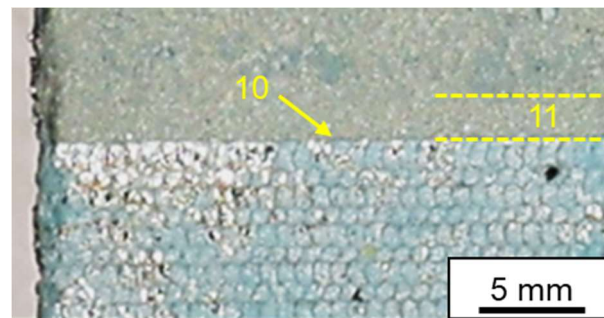


Abbildung 54 Übergangsbereich zwischen laserstrukturiertem und nicht laserstrukturiertem Bereich an der Bruchfläche der Probe P3_OU_0

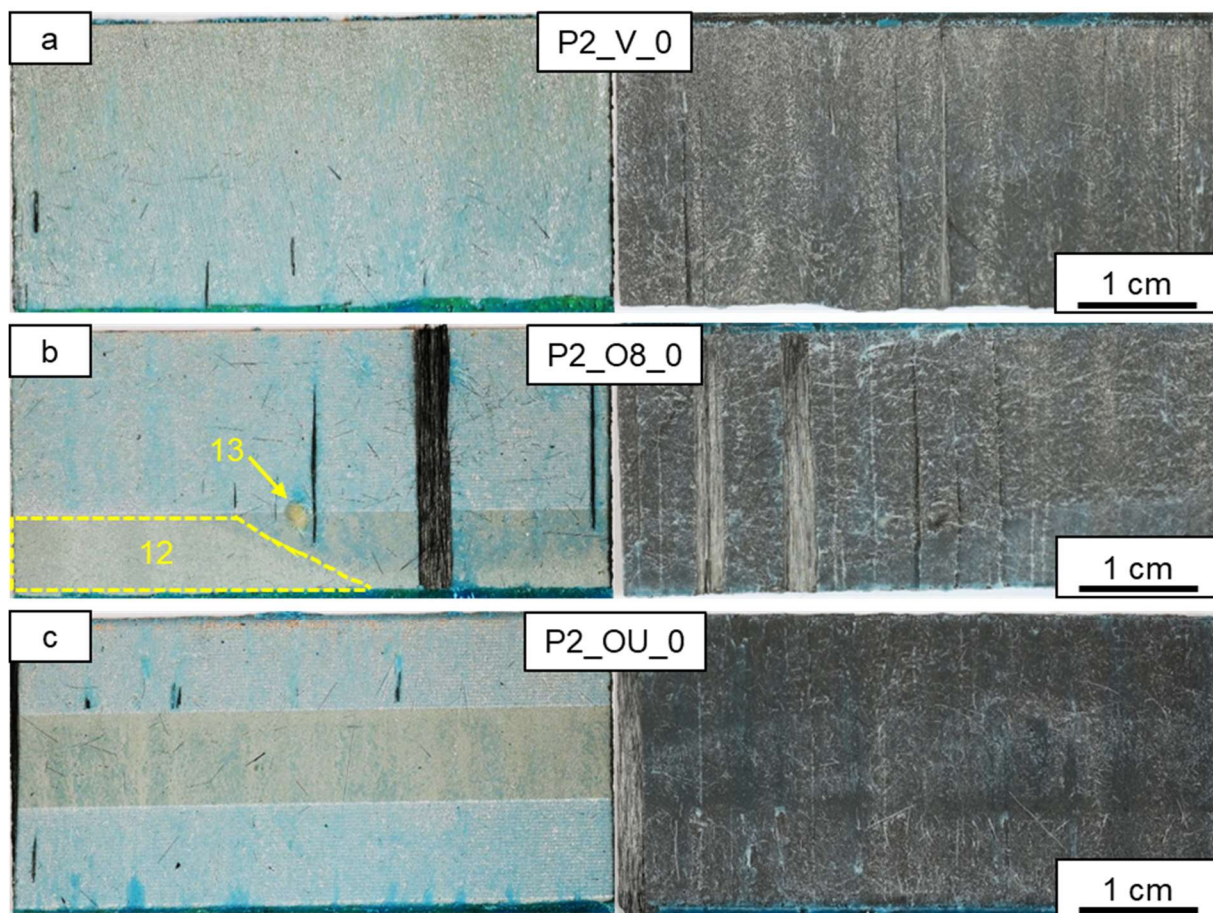


Abbildung 55 Bruchflächen der Proben P2_V_0, P2_O8_0 und P2_OU_0

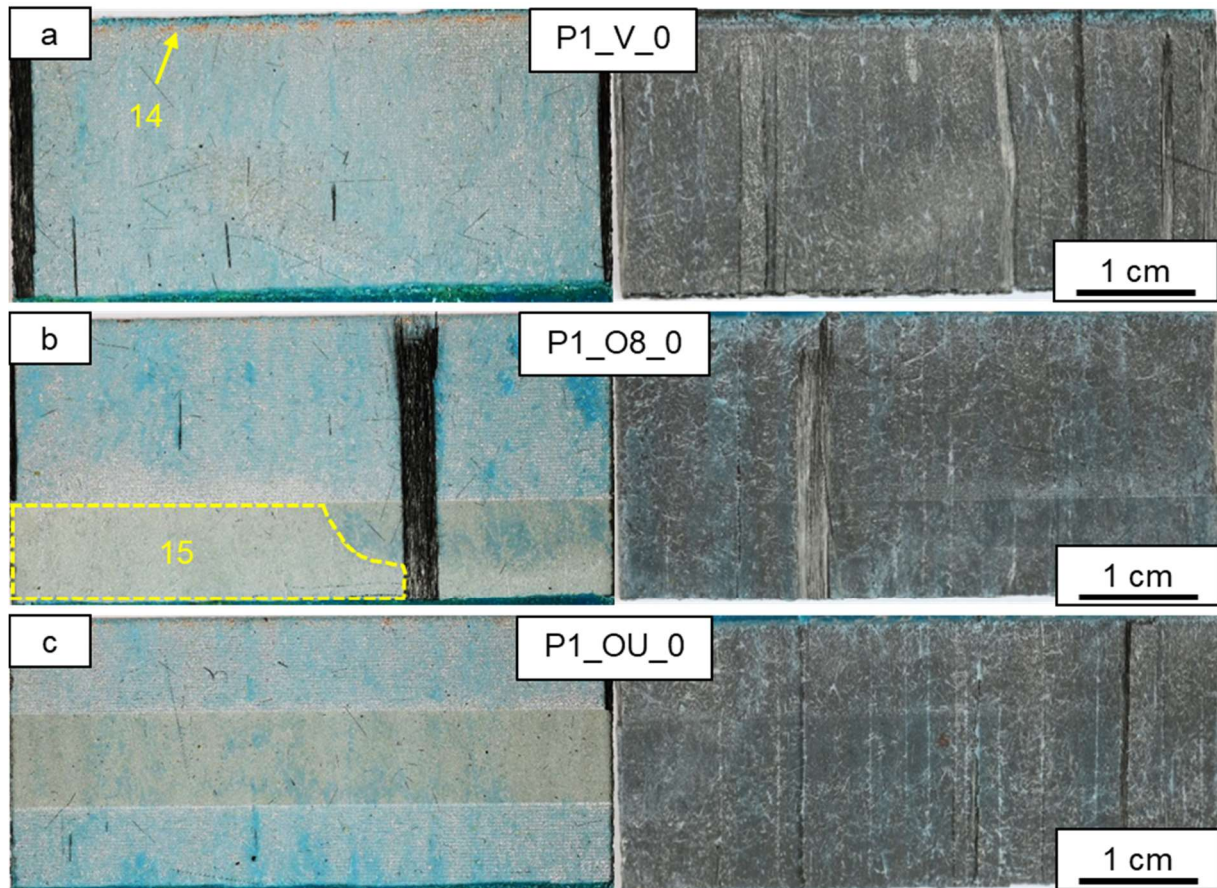


Abbildung 56 Bruchflächen der Probenzustände P1_V_0, P1_O8_0 und P1_OU_0

In Abbildung 57 sind REM-Aufnahmen der Bruchflächen des CFK-Substrats der unbehandelten Probe (a und b) sowie des CFK-Substrats der laserstrukturierten Probe (c) zu sehen. Auf dem CFK-Substrat der unbehandelten Probe sind einzelne hellere, archipelförmige Bereiche zu erkennen, die in Abbildung 57 b vergrößert dargestellt sind. Hier wurden insgesamt 5 EDX-Punktmessungen durchgeführt, die gelb markiert und mit 1-5 nummeriert sind. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Punkte ist in Abbildung 58 dargestellt, die einzelnen Werte können in Tabelle 19 abgelesen werden. Aus der chemischen Zusammensetzung geht deutlich hervor, dass es sich bei den hellen Bereichen um Fragmente der Zinkphosphatierung des Stahls handelt. Beim Versagen der Klebverbindung hat sich demnach ein Teil der Zinkphosphatierung vom Stahlsubstrat gelöst und ist auf dem Klebstoff haften geblieben, sodass ein Delaminierbruch (DF) vorliegt. Auf dem Stahlsubstrat selbst ist allerdings keine Ablösung der Schicht erkennbar, vermutlich, weil der Bruch durch die Beschichtung geht. Solche Fragmente konnten auf den CFK-Substraten der laserstrukturierten Proben nicht nachgewiesen werden, wie in Abbildung 57 c zu sehen ist [21].

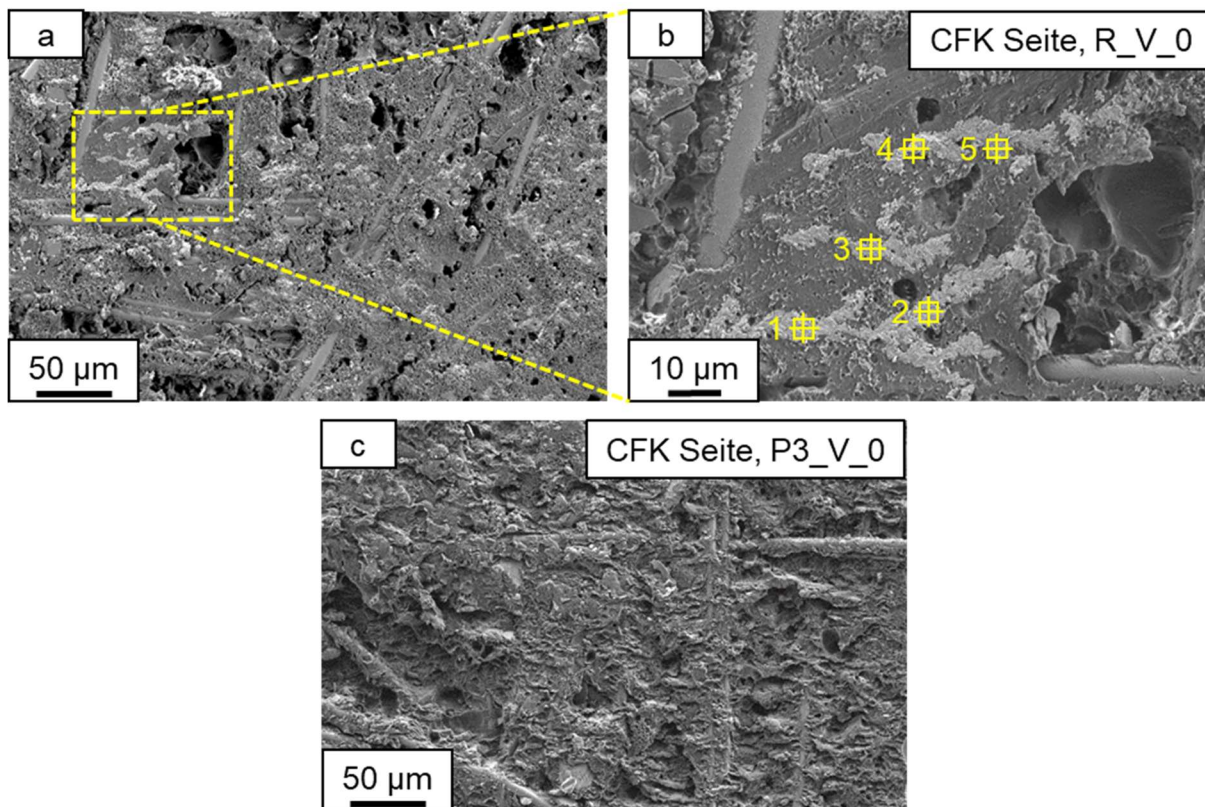


Abbildung 57 REM-Aufnahmen der Bruchflächen des CFK-Substrats der Probenotypen R_V_0 und P3_V_0 [21]

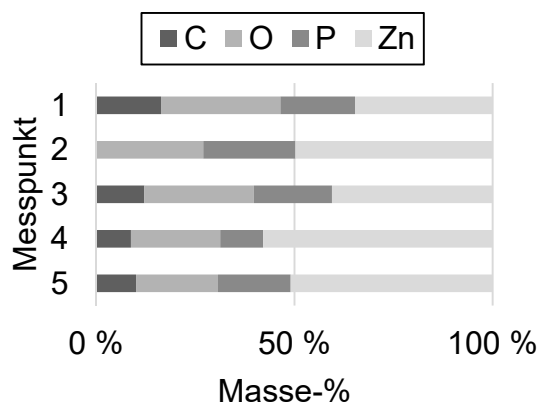


Abbildung 58 Chemische Zusammensetzung der Messpunkte in Abbildung 57 [21]

Tabelle 19 Chemische Zusammensetzung der Messpunkte in Abbildung 57 [21]

Element in Masse-%				
	C	O	P	Zn
1	16,4	30,1	18,8	34,7
2	0,0	27,0	23,2	49,7
3	12,2	27,6	19,7	40,5
4	8,7	22,5	10,8	58,0
5	10,1	20,7	18,4	50,9

5.5.1 Diskussion des Einflusses der zeiteffizienten Laserstrukturierung auf die Hafteigenschaften von Hybridverbunden

Mit den Laserparametern P1, P2 und P3, die verschiedene Fluenzen und Flächenraten aufweisen, lässt sich die Zugscherfestigkeit der mit CFK geklebten zinkphosphatierten Stahlbleche signifikant verbessern. Die Zugscherfestigkeiten der vollflächig laserstrukturierten Proben zeigen untereinander keinen nennenswerten Unterschied, obwohl belegt werden konnte, dass die Fluenz einen erheblichen Einfluss auf die Oberflächenrauheit auf mikroskopischer und nanoskopischer Ebene (Tabelle 9, Tabelle 10), die Oberflächengröße der Nanostrukturierung (Tabelle 8) sowie die Benetzbarkeit (Tabelle 12) hat. Mit der Fluenz erhöht sich die Rauheit und die Benetzbarkeit einer Metalloberfläche, woraus sich die Annahme ergibt, dass sich linear dazu auch die Hafteigenschaften verbessern, was in der Vergangenheit bereits belegt werden konnte (Kapitel 2.5.1).

Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden, sondern nur, dass die Laserstrukturierung die Hafteigenschaften unabhängig von der eingesetzten Fluenz verbessert. Dies impliziert, dass ein weiterer Mechanismus zur Verbesserung der Hafteigenschaften geführt haben muss. Die laserstrukturierten Oberflächen weisen die Besonderheit auf, dass die dünne Phosphatierung nicht mehr vorhanden ist (Abbildung 30). Bei der Bruchflächenanalyse mittels REM wurde zudem festgestellt, dass sich Teile der Zinkphosphatierung beim Versagen der Klebverbindung vom Stahl lösen und auf dem CFK-Substrat hängen bleiben (Abbildung 57). Es liegt also beim unbehandelten Ausgangszustand R neben dem in Abbildung 53 identifizierten substratnahen Kohäsionsbruch (SCF) ein Delaminierbruch (DF) vor. Dies konnte bei den Proben mit laserstrukturiertem Stahlsubstrat nicht nachgewiesen werden, was bedeutet, dass die auf der Zinkschicht liegende Phosphatierung wahrscheinlich eine WBL darstellt, welche durch die Laserstrukturierung entfernt wird. Dadurch lassen sich die verbesserten Hafteigenschaften der laserstrukturierten Stahlsubstrate erklären [21]. Irfan et al. konnten bereits an Aluminiumsubstraten nachweisen, dass durch die Laserstrukturierung vorher bestehende, schwache Grenzschichten entfernt werden, was zu verbesserten Hafteigenschaften führt [24].

Für die variierende Fluenz der Laserparameter und den daraus resultierenden Oberflächeneigenschaften konnte zwar ein Einfluss auf die Korrosionseigenschaften nachgewiesen werden, jedoch nicht auf die Hafteigenschaften. Soll ein zinkphosphatiertes Bauteil mit einer hohen Zeiteffizienz laserstrukturiert werden, kann auf den Parameter mit der geringsten Fluenz und der höchsten Flächenrate (P3) zurückgegriffen werden. Ist das Bauteil aber gleichzeitig für korrosive Umgebungen vorgesehen, muss ein Kompromiss gefunden werden, da für gute Korrosionseigenschaften mit einer hohen Fluenz gearbeitet werden sollte, da diese eine hohe Oberflächenrauheit erzeugt. Eine gute Lösung stellt die partielle Laserstrukturierung dar. Denn so könnte eine kleinere Fläche mit einer niedrigen Flächenrate, aber einer hohen Fluenz vorbehandelt werden.

Die Ergebnisse der Zugscherversuche mit partiell laserstrukturierten Stahlsubstraten zeigen, dass durch eine belastungsangepasste Strategie bei der Laserstrukturierung die Bearbeitungszeit deutlich reduziert werden kann. Die in der Zielsetzung aufgestellte These hinsichtlich der partiellen Laserstrukturierung und deren Übertragbarkeit auf Hybridverbindungen konnte somit bestätigt werden.

Mit Parametersatz P1 konnte die Bearbeitungszeit um 33 % durch die Strategien „O“ und „OU“ reduziert werden (Tabelle 18). Die Zugscherfestigkeit blieb auf dem gleichen Niveau wie bei den vollflächig strukturierten Proben. Mit den Parametern P2 und P3 konnten ähnliche Ergebnisse erzielt werden. Beim Parametersatz P3 wurde die Bearbeitungszeit im Vergleich zur vollflächigen Laserstrukturierung V mit der Strategie „O4“ um 66 % reduziert, die Zugscherfestigkeit sank lediglich um 5 %. Somit konnte im Rahmen dieser Arbeit bewiesen werden, dass sich der Ansatz von Wan et al. mit der partiellen Laserstrukturierung von Substraten aus Aluminiumguss auf zinkphosphatierte Stahlsubstrate übertragen lässt und zum Teil keine oder nur sehr geringe Einbußen hinsichtlich der Zugscherfestigkeit auftreten [141].

Unterschreitet die laserstrukturierte Fläche den Randabstand von 4 mm (P3_O2_0, Tabelle 18) ist kein Effekt der Laserstrukturierung mehr erkennbar. Dies passt nicht zu dem in Kapitel 4.2.1 berechneten Spannungsverlauf (Abbildung 59) wo das Schubspannungsmaximum innerhalb der ersten 2 mm von der Kante des Stahlsubstrates auftritt. Aus diesem Grund wurde zunächst angenommen, dass eine Laserstrukturierung nur innerhalb dieser 2 mm notwendig ist, was durch die durchgeführten Experimente nicht bestätigt werden konnte. Soll eine partielle Laserstrukturierung an realen Bauteilen durchgeführt werden, empfiehlt es sich daher, den Schubspannungsverlauf vorher mit einer präziseren FEM-Simulation zu berechnen und anhand dieser Daten die zu strukturierende Fläche festzulegen.

Durch die Einsparung von 33 % der Bearbeitungszeit ohne Festigkeitsverlust und von 66 % mit einem Festigkeitsverlust von 5 % würde sich die Dauer der beidseitigen Laserstrukturierung des in Kapitel 2.5.2 beschriebenen Stahlblechs aus dem Material 1.0995 (HCT490X) mit den Abmessungen $(64 \times 38) \text{ cm}^2$ von 4.053 s auf 2.716 s bzw. 1.378 s reduzieren.

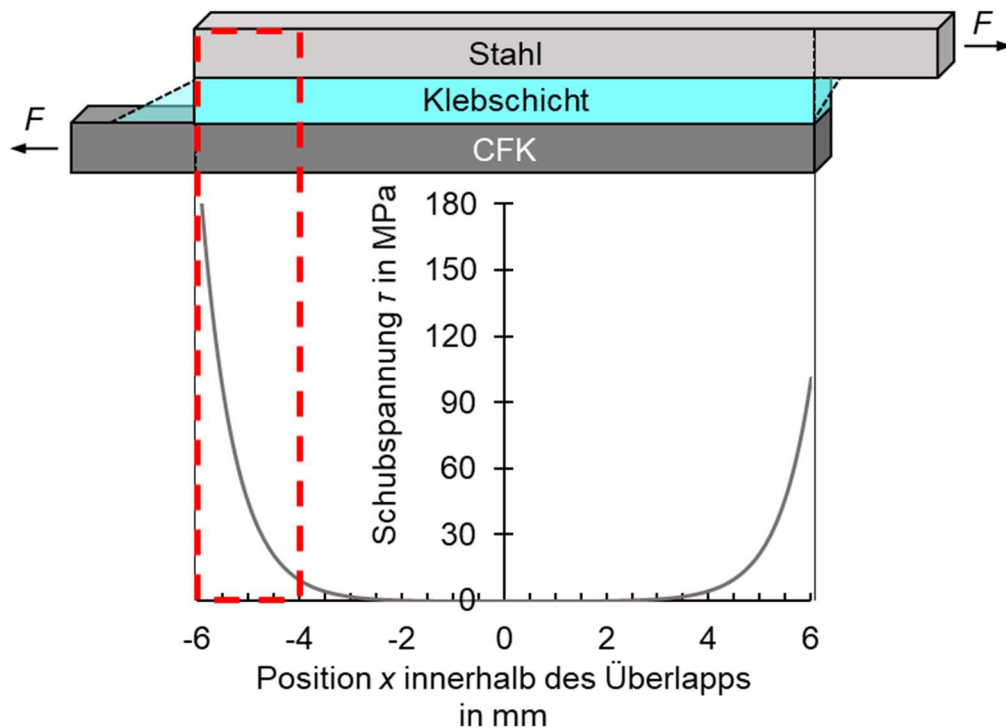


Abbildung 59 Nach Volkersen berechneter Schubspannungsverlauf innerhalb der Klebschicht mit Stahl und CFK als Fügepartner

Die Bruchflächen der partiell strukturierten Stahlsubstrate in Abbildung 53, Abbildung 55 und Abbildung 56 zeigen deutlich, dass auf den laserstrukturierten Oberflächen hauptsächlich CF und auf den unbehandelten Oberflächen SCF, AF und DF auftreten. Zusammen mit der mittels Bildkorrelationsmessung (Abbildung 51) ermittelten Richtung des Risswachstums in der Klebschicht ergibt sich daraus folgende Erkenntnis: Der Riss innerhalb einer Klebschicht, welche ein CFK-Substrat und ein zinkphosphatiertes, partiell laserstrukturiertes Stahlsubstrat zusammenhält, könnte, wie in Abbildung 60 dargestellt, verlaufen. Im laserstrukturierten Bereich wandert der Riss zunächst durch den Klebstoff, wo der Widerstand gegenüber der anliegenden Schubspannung am höchsten ist. Erreicht der Riss den unbehandelten Bereich, wandert er in Richtung der schwächeren Zinkphosphatierung. Beginnt dieser Bereich zu früh, sprich liegt die unbehandelte Oberfläche noch im Bereich der erhöhten Schubspannung, hat die Laserstrukturierung keinen positiven Effekt auf die Zugscherfestigkeit der Klebverbindung.

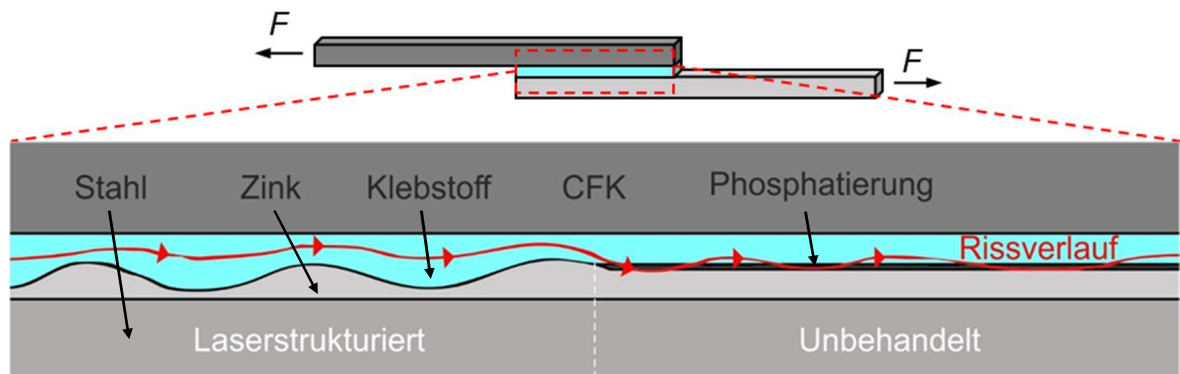


Abbildung 60 Schematischer Bruchverlauf im Übergangsbereich von laserstrukturierter Oberfläche zu unbehandelter Oberfläche

6 Zusammenfassung

Die Senkung der weltweit emittierten CO₂-Emissionen ist das wichtigste gesellschaftliche Ziel unserer Zeit. Zu den Emissionen trägt der Verkehrssektor einen Anteil von 24 % bei, welcher insbesondere durch den Einsatz von Leichtbauwerkstoffen zur Reduzierung des Gesamtgewichts und einer damit einhergehenden erhöhten Energieeffizienz reduziert werden kann. Dafür gibt es verschiedene Ansätze, einer davon ist der Einsatz von Hybridwerkstoffen, welche eine Kombination aus Metallen und faserverstärkten Kunststoffen darstellen. Diese verfügen über herausragende mechanische Eigenschaften bei einem geringen spezifischen Gewicht. Derartige Hybridwerkstoffe werden häufig mit Hilfe klebtechnischer Fügeverfahren hergestellt, da die Klebtechnik in der Lage ist, zuverlässig verschiedenartige Materialien miteinander zu verbinden. Die Qualität einer Klebverbindung ist im erheblichen Maße abhängig von der Oberflächenvorbehandlung der Fügepartner. Eine besonders nachhaltige Methode zur Oberflächenvorbehandlung ist die Laserstrukturierung. Dieses Verfahren kommt ohne umweltschädliche Chemikalien aus und lässt sich zudem ausgezeichnet in industrielle Fertigungsprozesse integrieren.

Bei der Laserstrukturierung werden die Eigenschaften der Oberfläche, wie zum Beispiel die Morphologie und die chemische Zusammensetzung, stark modifiziert. Dies führt zwar zu den gewünschten verbesserten Hafteigenschaften, kann allerdings die Korrosionsbeständigkeit beeinträchtigen. Besonders bei Werkstoffen, welche mit einer vor Korrosion schützenden Schicht beschichtet wurden, stellt dies ein Problem dar. Des Weiteren ist die Laserstrukturierung im Vergleich zu elektrochemischen Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit aufgrund der hohen Prozesszeit deutlich im Nachteil. Im Rahmen dieser Arbeit lag der Fokus der Untersuchungen auf dem Einfluss der Korrosionseigenschaften von Hybridverbunden, welche aus zinkphosphatiertem Stahl und CFK bestanden. Besondere Aufmerksamkeit galt den Auswirkungen des Laserstrahls auf die Zinkphosphatierung. Um die Attraktivität des Laserstrukturierens für Industrieunternehmen zu steigern, damit diese sich vermehrt für ein nachhaltiges Oberflächenvorbehandlungsverfahren entscheiden, sollte zudem ein Beitrag zur Verbesserung der Effizienz des Verfahrens geleistet werden.

Das Ergebnis der Laserstrukturierung ist in hohem Maße abhängig von der Fluenz, oder auch Energiedichte, des Laserstrahls. Der Materialabtrag von der Oberfläche lässt sich gezielt steuern, je höher die Fluenz, desto mehr Material wird abgetragen. Dieses Verhalten sollte genutzt werden, um eine Verbesserung der Hafteigenschaften bei einem gleichzeitig möglichst geringen Materialabtrag der Beschichtung zu erzielen, um so den Korrosionsschutz beizubehalten. Zur Verbesserung der Zeiteffizienz wurde ein Ansatz verfolgt, welcher bereits an gegossenen Aluminiumlegierungen erfolgreich getestet wurde. Bei diesem Ansatz wird der Haftgrund für die Klebung nur partiell in den Bereichen laserstrukturiert, welche einer hohen Schubspannung unterliegen. Durch die partielle Laserstrukturierung kann ein großer Teil der Prozesszeit eingespart werden, da diese direkt von der zu bearbeitenden Fläche abhängig ist. Im Rahmen

dieser Arbeit sollte dieser Ansatz auf Hybridverbunde bestehend aus zinkphosphatiertem Stahl und CFK übertragen werden.

Zur Validierung der in der Zielsetzung aufgestellten Thesen wurde eine experimentelle Studie durchgeführt, welche mit der Laserstrukturierung von zinkphosphatiertem Dualphasenstahl begann. Dabei wurden 3 verschiedene Parametersätze verwendet, welche sich hinsichtlich der Fluenz unterschieden. Anschließend erfolgte eine ausführliche Charakterisierung der Oberfläche sowie eine Analyse der Zinkphosphatierung vor und nach der Laserstrukturierung. Nach der Charakterisierung wurden Hybridverbunde mit und ohne vorherige Laserstrukturierung klebtechnisch gefügt und anschließend in eine Salzsprühnebelkammer eingebracht, um eine hohe Korrosionsbelastung zu simulieren. Nachfolgend wurde die verbleibende Zugscherfestigkeit der Hybridverbunde anhand von Zugscherversuchen ermittelt. Zum besseren Verständnis der Ergebnisse wurden die Bruchflächen quantitativ und qualitativ analysiert. Für die Optimierung der Zeiteffizienz wurden zusätzlich Hybridverbunde mit partiell laserstrukturierten Stahlsubstraten hinsichtlich ihrer Hafteigenschaften geprüft. Diese Versuche wurden von Bildkorrelationsmessungen begleitet, um ein besseres Verständnis über die Rissbildung in der Klebefuge zu erhalten. Für die partielle Laserstrukturierung kamen verschiedene Strategien zum Einsatz.

Die Analyse der Beschichtung ergab, dass durch die Laserstrukturierung die auf der Zinkschicht liegende Phosphatierung vollständig entfernt wird, die Zinkschicht jedoch erhalten bleibt. Diese zeigte allerdings eine stark schwankende Dickenverteilung. Des Weiteren wurde festgestellt, dass sich mit einer hohen Fluenz bei der Laserstrukturierung eine hohe Oberflächenrauheit ergibt, welche sich im Hybridverbund als vorteilhaft gegenüber der Infiltration des Korrosionsmediums erwies. Mit einer geringeren Fluenz und einem niedrigeren Materialabtrag konnte somit keineswegs die Korrosionsbeständigkeit des Ausgangszustandes nach der Laserstrukturierung erhalten werden, wie zuvor angenommen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Empfehlung aufgestellt, an Bauteilen welche einer hohen Korrosionsbelastung unterliegen, eine Laserstrukturierung durchzuführen, welche eine hohe Oberflächenrauheit erzeugt. Für Bauteile welche zwar einer Korrosionsbelastung, aber nur geringen mechanischen Belastungen unterliegen, ist eine Laserstrukturierung nicht unbedingt erforderlich, denn die beste Beständigkeit gegenüber Korrosion zeigten die Hybridverbunde mit Stahlsubstraten ohne Laserstrukturierung.

Die Ergebnisse der Zugscherversuche mit partiell laserstrukturierten Stahlsubstraten bestätigten, dass durch eine belastungsangepasste, partielle Strategie der Laserstrukturierung die Bearbeitungszeit deutlich reduziert werden kann. Dabei wurden keine, oder nur sehr geringe Einbußen hinsichtlich der Zugscherfestigkeit im Vergleich zu vollflächig strukturierten Substraten erzielt. Die in der Zielsetzung aufgestellte These hinsichtlich der partiellen Laserstrukturierung und deren Übertragbarkeit auf Hybridverbindungen konnte somit bestätigt werden. Die Bearbeitungszeit konnte ohne einen Festigkeitsverlust im Vergleich zur vollflächigen Laserstrukturierung um bis zu 33 % reduziert werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Kim, H. C.; Wallington, T. J.: Life-cycle energy and greenhouse gas emission benefits of lightweighting in automobiles: review and harmonization. In: *Environmental science & technology* 47 (2013) 12, S. 6089–97.
- [2] Ritchie, H.; Roser, M.: Cars, planes, trains: where do CO₂ emissions from transport come from? URL: <https://ourworldindata.org/co2-emissions-from-transport>. Abrufdatum 06.12.2023.
- [3] Umweltbundesamt: Europäische Energie- und Klimaziele. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/europaeische-energie-klimaziele#zielvereinbarungen>. Abrufdatum 05.12.2023.
- [4] Peter Kasten: CO₂-Emissionsstandards für PKW. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/366/dokument_e/uba-kurzpapier_flottenzielwerte_pkw_kliv.pdf. Abrufdatum 05.12.2023.
- [5] Patel, M.; Pardhi, B.; Chopara, S.; Pal, M.: Lightweight composite materials for automotive-a review. In: *Carbon* 1 (2018) 2500, S. 151.
- [6] Fan, J.; Njuguna, J.: An introduction to lightweight composite materials and their use in transport structures: *Lightweight Composite Structures in Transport* 2016.
- [7] Lauter, C.; Sarrazin, M.; Tröster, T.: Multimaterialsysteme höchstfest verbunden: Faserverbundkunststoff-Matrixharze als Klebstoffe. In: *adhäsion KLEBEN & DICHTEN* 55 (2011) 3, S. 39–43.
- [8] Weiss, M.; Cloos, K. C.; Helmers, E.: Energy efficiency trade-offs in small to large electric vehicles. In: *Environmental Sciences Europe* 32 (2020) 1, S. 14.
- [9] Henning, F.; Moeller, E.: *Handbuch Leichtbau : Methoden, Werkstoffe, Fertigung*, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage 2020.
- [10] Kavitha, K.; Vijayan, R.; Sathishkumar, T.: Fibre-metal laminates: A review of reinforcement and formability characteristics. In: *Materials Today: Proceedings* 22 (2020), S. 601–05.
- [11] Min, J.; Hu, J.; Sun, C.; Wan, H.; Liao, P.; Teng, H.; Lin, J.: Fabrication processes of metal-fiber reinforced polymer hybrid components: a review. In: *Advanced Composites and Hybrid Materials* 5 (2022) 2, S. 651–78.
- [12] Wierzbicki, Ł.; Ćwiek, J.: The role of lightweight materials in modern transport vehicles. In: *Diagnostyka* (2022), S. 1–6.
- [13] Doerre, M.; Hibbitts, L.; Patrick, G.; Akafuah, N.: Advances in Automotive Conversion Coatings during Pretreatment of the Body Structure: A Review. In: *Coatings* 8 (2018) 11, S. 405.
- [14] Pischinger, S.; Seiffert, U.: *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik* 2016.
- [15] Ahlers, M.: Carbon Core – die neue BMW 7er Karosserie. In: Tecklenburg, G. (Hrsg.): *Karosseriebautage Hamburg 2016*. Wiesbaden 2016.
- [16] Banea, M. D.; Rosioara, M.; Carbas, R.J.C.; da Silva, L.F.M.: Multi-material adhesive joints for automotive industry. In: *Composites Part B: Engineering* 151 (2018) 1, S. 71–77.

- [17] Lambiase, F.; Scipioni, S. I.; Lee, C.-J.; Ko, D.-C.; Liu, F.: A State-of-the-Art Review on Advanced Joining Processes for Metal-Composite and Metal-Polymer Hybrid Structures. In: *Materials* (Basel, Switzerland) 14 (2021) 8.
- [18] Boutar, Y.; Naïmi, S.; Mezlini, S.; Ali, M. B. S.: Effect of surface treatment on the shear strength of aluminium adhesive single-lap joints for automotive applications. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 67 (2016) 4, S. 38–43.
- [19] Lambiase, F.; Liu, F.: Recent advances in metal-polymer joining processes: Joining Processes for Dissimilar and Advanced Materials 2022.
- [20] Yudhanto, A.; Alfano, M.; Lubineau, G.: Surface preparation strategies in secondary bonded thermoset-based composite materials: A review. In: *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 147 (2021) 1, S. 106443.
- [21] Voswinkel, D.; Grydin, O.; Schaper, M.: Application of a new strategy for time-efficient laser treatment of galvanized steel substrates to improve the adhesion properties. In: *Journal of Manufacturing Processes* 94 (2023) 1, S. 10–19.
- [22] Stammen, E.; Dilger, K.; Böhm, S.; Hose, R.: Surface Modification with Laser: Pretreatment of Aluminium Alloys for Adhesive Bonding. In: *Plasma Processes and Polymers* 4 (2007) S1, S39-S43.
- [23] Kurtovic, A.; Brandl, E.; Mertens, T.; Maier, H. J.: Laser induced surface nanostructuring of Ti–6Al–4V for adhesive bonding. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 45 (2013), S. 112–17.
- [24] Irfan, M.; Requena, G.; Haubrich, J.: The effect of weak boundary layers on adhesion properties of laser pretreated aluminum alloy EN-AW 6082 surfaces. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 119 (2022), S. 103271.
- [25] Umweltbundesamt: Chemikalien / REACH.
URL: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/reach-chemikalien-reach>. Abrufdatum 08.12.2023.
- [26] Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie IPT: Große Flächen schneller funktionalisieren. In: *JOT Journal für Oberflächentechnik* 63 (2023) 9, S. 28–29.
- [27] Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie IPT: Laserstrukturieren mit dem Industrieroboter: Große Flächen schneller und kostengünstiger funktionalisieren.
URL: <https://www.ipt.fraunhofer.de/de/presse/Pressemitteilungen/230613-laserstrukturieren-mit-dem-industrieroboter.html>. Abrufdatum 05.12.2023.
- [28] Min, J.; Wan, H.; Carlson, B. E.; Lin, J.; Sun, C.: Application of laser ablation in adhesive bonding of metallic materials: A review. In: *Optics & Laser Technology* 128 (2020), S. 106188.
- [29] Voswinkel, D.; Kloidt, D.; Grydin, O.; Schaper, M.: Time efficient laser modification of steel surfaces for advanced bonding in hybrid materials. In: *Production Engineering* 15 (2021) 2, S. 263–70.
- [30] Zinn, C.; Bobbert, M.; Dammann, C.; Wang, Z.; Tröster, T.; Mahnken, R.; Meschut, G.; Schaper, M.: Shear strength and failure behaviour of laser nanostructured and conventionally pre-treated interfaces in intrinsically manufactured CFRP-steel hybrids. In: *Composites Part B: Engineering* 151 (2018), S. 173–85.

- [31] Pillai, B.; Rao, C. L.; Kulkarni, N.; Pattanaik, D.: Study of automotive side sill/rocker by using carbon fibre reinforced polymer tubes. In: *International Journal of Crashworthiness* 23 (2018) 6, S. 660–79.
- [32] Maniam, K. K.; Paul, S.: Corrosion Performance of Electrodeposited Zinc and Zinc-Alloy Coatings in Marine Environment. In: *Corrosion and Materials Degradation* 2 (2021) 2, S. 163–89.
- [33] Harsimran, S.; Santosh, K.; Rakesh, K.: OVERVIEW OF CORROSION AND ITS CONTROL: A CRITICAL REVIEW. In: *Proceedings on Engineering Sciences* 3 (2021) 1, S. 13–24.
- [34] Pistofidis, N.; Vourlias, G.; Chaliampalias, D.; Chrysafis, K.; Stergioudis, G.; Polychroniadis, E. K.: On the mechanism of formation of zinc pack coatings. In: *Journal of Alloys and Compounds* 407 (2006) 1-2, S. 221–25.
- [35] Yuan, W.; Xia, D.; Wu, S.; Zheng, Y.; Guan, Z.; Rau, J. V.: A review on current research status of the surface modification of Zn-based biodegradable metals. In: *Bioactive materials* 7 (2022), S. 192–216.
- [36] Panossian, Z.; Mariaca, L.; Morcillo, M.; Flores, S.; Rocha, J.; Peña, J. J.; Herrera, F.; Corvo, F.; Sanchez, M.; Rincon, O. T.; Pridybailo, G.; Simancas, J.: Steel cathodic protection afforded by zinc, aluminium and zinc/aluminium alloy coatings in the atmosphere. In: *Surface and Coatings Technology* 190 (2005) 2-3, S. 244–48.
- [37] Shibli, S.M.A.; Meena, B. N.; Remya, R.: A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. In: *Surface and Coatings Technology* 262 (2015) 8, S. 210–15.
- [38] Hofmann, H.; Spindler, J.: Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik: Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik 2014.
- [39] He, J.; Lian, J.; Aretz, A.; Vajragupta, N.; Hangen, U.; Goodwin, F.; Münstermann, S.: Fracture properties of zinc coating layers in a galvanized steel and an electrolytically galvanized steel. In: *Materials Science and Engineering: A* 732 (2018) 2, S. 320–25.
- [40] Baril, E.; L'Espérance, G.: Studies of the morphology of the Al-rich interfacial layer formed during the hot dip galvanizing of steel sheet. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 30 (1999) 13, S. 681–95.
- [41] Winand, R.: *Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys: Modern Electroplating* 2010.
- [42] Basner, G.: Festigkeitsverhalten von Klebverbindungen verzinkter Stahlbleche. In: *Tagungsber. „Strukturelles Kleben“, Laborat. f. Werkstoff-u. Fügetechn., Univ. Ges. Hochsch. Paderborn* (1985), S. 115–39.
- [43] A. Amirudin, D. T.: Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings. In: *Progress in Organic Coatings* (1996) 28, S. 59–76.
- [44] La Roudabush; Townsend, H. E.; McCune, D. C.: Update on the Development of an Improved Cosmetic Corrosion Test by the Automotive and Steel Industries.

- [45] Tomandl, A.; Wolpers, M.; Ogle, K.: The alkaline stability of phosphate coatings II: in situ Raman spectroscopy. In: Corrosion Science 46 (2004) 4, S. 997–1011.
- [46] Kuhm, P.; Mayer, B.: Zinkphosphatierung: Technischer Korrosionsschutz und mehr. In: Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium 43 (1995) 9, S. 956–59.
- [47] Bobzin, K.: Oberflächentechnik für den Maschinenbau, 1. Aufl. 2013.
- [48] Díaz, B.; Freire, L.; Mojó, M.; Nóvoa, X. R.: Optimization of conversion coatings based on zinc phosphate on high strength steels, with enhanced barrier properties. In: Journal of Electroanalytical Chemistry 737 (2015), S. 174–83.
- [49] Birkert, A.; Haage, S.; Straub, M.: Umformtechnische Herstellung komplexer Karosserieteile. Berlin, Heidelberg 2013.
- [50] Li, S.; Feng, X.: Study of structural optimization design on a certain vehicle body-in-white based on static performance and modal analysis. In: Mechanical Systems and Signal Processing 135 (2020) 5, S. 106405.
- [51] Bader, B.; Türck, E.; Vietor, T.: MULTI MATERIAL DESIGN. A CURRENT OVERVIEW OF THE USED POTENTIAL IN AUTOMOTIVE INDUSTRIES. In: Dröder, K.; Vietor, T. (Hrsg.): Technologies for economical and functional lightweight design. Berlin, Heidelberg 2019.
- [52] Lee, M. S.; Kim, S. J.; Seo, H. Y.; Kang, C.-G.: Investigation of Formability and Fiber Orientation in the Square Deep Drawing Process with Steel/CFRP Hybrid Composites. In: International Journal of Precision Engineering and Manufacturing 20 (2019) 11, S. 2019–31.
- [53] Wang, Z.; Käferböck, M.; Zhao, H.; Chen, H.: Erste Rohkarosserie aus Verbundmaterial für ein chinesisches Elektroauto. In: ATZ - Automobiltechnische Zeitschrift 123 (2021) 3, S. 16–23.
- [54] Voswinkel, D.; Striewe, J.; Grydin, O.; Meinderink, D.; Grundmeier, G.; Schaper, M.; Tröster, T.: Co-bonding of carbon fibre-reinforced epoxy and galvanised steel with laser structured interface for automotive applications. In: Advanced Composite Materials 230 (2022) 4260, S. 1–16.
- [55] Schürmann, H.: Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, 2., bearb. u. erw. Aufl. 2007. Berlin, Heidelberg 2007.
- [56] Nestler, D. J.; Wielage, B.; Kroll, L.; Kern, H.: Beitrag zum Thema Verbundwerkstoffe - Werkstoffverbunde: Status quo und Forschungsansätze 2014.
- [57] Flemming, M.; Roth, S.: Faserverbundbauweisen Eigenschaften : mechanische, konstruktive, thermische, elektrische, ökologische, wirtschaftliche Aspekte, 1st ed. 2003 2003.
- [58] Griffith, A. A.; Taylor, G. I.: VI. The phenomena of rupture and flow in solids. In: Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character 221 (1921) 582-593, S. 163–98.
- [59] Vo, D. H.; Do, V. H.; Tran, Q. V.; Nguyen, M. H.; Hoang, T. L.: Reliability Analysis of Steel Bridge Girders Strengthened with CFRP Considering the Debonding of Adhesive Layer. In: Designs 6 (2022) 6, S. 126.

- [60] Wang, Z.; Lauter, C.; Sanitther, B.; Camberg, A.; Troester, T.: Manufacturing and investigation of steel-CFRP hybrid pillar structures for automotive applications by intrinsic resin transfer moulding technology. In: International Journal of Automotive Composites 2 (2016) 3-4, S. 229–43.
- [61] Koch, S. F.; Barfuss, D.; Bobbert, M.; Groß, L.; Grützner, R.; Riemer, M.; Stefaniak, D.; Wang, Z.: Intrinsic Hybrid Composites for Lightweight Structures: New Process Chain Approaches. In: Advanced Materials Research 1140 (2016), S. 239–46.
- [62] Santos, D. d.; Carbas, R.J.C.; Marques, E.A.S.; da Silva, L.F.M.: Reinforcement of CFRP joints with fibre metal laminates and additional adhesive layers. In: Composites Part B: Engineering 165 (2019), S. 386–96.
- [63] Behrens, B.-A.; Hübner, S.; Neumann, A.: Forming Sheets of Metal and Fibre-reinforced Plastics to Hybrid Parts in One Deep Drawing Process. In: Procedia Engineering 81 (2014), S. 1608–13.
- [64] Heggemann, T.; Homberg, W.: Deep drawing of fiber metal laminates for automotive lightweight structures. In: Composite Structures 216 (2019), S. 53–57.
- [65] Blala, H.; Lang, L.; Khan, S.; Li, L.; Sijia, S.; Guelailia, A.; Slimane, S. A.; Alexandrov, S.: Forming challenges of small and complex fiber metal laminate parts in aerospace applications—a review. In: The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 189 (2023) 1, S. 61.
- [66] Heggemann, T.; Homberg, W.; Sapli, H.: Combined Curing and Forming of Fiber Metal Laminates. In: Procedia Manufacturing 47 (2020), S. 36–42.
- [67] Habenicht, G.: Kleben. Berlin, Heidelberg 2009.
- [68] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: Klebstoffe – Benennungen und Definitionen. DIN EN 923 (2016). 10772 Berlin.
- [69] da Silva, Lucas F. M; Öchsner, A.; Adams, R. D.: Handbook of Adhesion Technology, 2nd ed. 2018 2018.
- [70] Rasche, M.: Handbuch Klebtechnik 2012.
- [71] Habenicht, G.: Kleben - erfolgreich und fehlerfrei : Handwerk, Praktiker, Ausbildung, Industrie, 7. Aufl. 2016 2016.
- [72] Dillard, D. A.: Advances in structural adhesive bonding 2010.
- [73] Ebnesajjad, S.; Ebnesajjad, C. F.: Surface treatment of materials for adhesive bonding, Second edition 2014.
- [74] Bruyne, N. A. de; Houwink, R.: Klebtechnik: die Adhäsion in Theorie und Praxis 1957.
- [75] Brockmann: Klebtechnik - Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren, 1. Auflage 2005.
- [76] Derjaguin, B. V.; Smilga, V. P.: Electronic Theory of Adhesion. In: Journal of Applied Physics 38 (1967) 12, S. 4609–16.
- [77] Possart, W.; Röder, A.: Measurement of electrical potential distribution in a polymer near the contact to a metal by means of scanning electron microscopy. In: Physica Status Solidi (a) 84 (1984) 1, S. 319–25.
- [78] Voitskii, S. S.; Vojuckij, S. S.; Kaganoff, S.: Autohesion and Adhesion of High Polymers 1963.

- [79] Baldan, A.: Adhesion phenomena in bonded joints. In: International Journal of Adhesion and Adhesives 38 (2012) 2, S. 95–116.
- [80] Zangwill, A.: Physics at surfaces 1988.
- [81] Brockmann, W.: Über Haftvorgänge beim Kleben. In: Adhäsion 13 (1969), S. 335–42.
- [82] Edward Yu. Bormashenko: Wetting of Real Surfaces. Berlin, Boston 2019.
- [83] Young, T.: III. An essay on the cohesion of fluids. In: Philosophical transactions of the royal society of London (1805) 95, S. 65–87.
- [84] KRÜSS GmbH: Freie Oberflächenenergie. URL: <https://www.kruss-scientific.com/de-DE/know-how/glossar/freie-oberflaechenenergie>. Abrufdatum 05.01.2024.
- [85] Kaelble, D. H.: Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. In: The Journal of Adhesion 2 (1970) 2, S. 66–81.
- [86] KRÜSS GmbH: Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble (OWRK). URL: <https://www.kruss-scientific.com/de-DE/know-how/glossar/methode-nach-owens-wendt-rabel-und-kaelble-owrk>. Abrufdatum 05.01.2024.
- [87] Owens, D. K.; Wendt, R. C.: Estimation of the surface free energy of polymers. In: Journal of applied polymer science 13 (1969) 8, S. 1741–47.
- [88] Rabel, W.: Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. In: Farbe und Lack 77 (1971) 10, S. 997–1005.
- [89] Zou, X.; Liu, L.; Chen, T.; Wu, L.; Chen, K.; Kong, L.; Wang, M.: Laser surface treatment to enhance the adhesive bonding between steel and CFRP: Effect of laser spot overlapping and pulse fluence. In: Optics & Laser Technology 159 (2023) 1, S. 109002.
- [90] Kuznetsov, G. V.; Islamova, A. G.; Orlova, E. G.; Ivashutenko, A. S.; Shanenkov, I. I.; Zykov, I. Y.; Feoktistov, D. V.: Influence of roughness on polar and dispersed components of surface free energy and wettability properties of copper and steel surfaces. In: Surface and Coatings Technology 422 (2021), S. 127518.
- [91] Rudawska, A.; Danczak, I.; Müller, M.; Valasek, P.: The effect of sandblasting on surface properties for adhesion. In: International Journal of Adhesion and Adhesives 70 (2016), S. 176–90.
- [92] Pou, P.; del Val, J.; Riveiro, A.; Comesaña, R.; Arias-González, F.; Lusquiños, F.; Bountinguiza, M.; Quintero, F.; Pou, J.: Laser texturing of stainless steel under different processing atmospheres: From superhydrophilic to superhydrophobic surfaces. In: Applied Surface Science 475 (2019) Suppl 2, S. 896–905.
- [93] Ramachandran, R.; Nosonovsky, M.: Coupling of surface energy with electric potential makes superhydrophobic surfaces corrosion-resistant. In: Physical chemistry chemical physics : PCCP 17 (2015) 38, S. 24988–97.
- [94] Chang, C.-H.; Hsu, M.-H.; Weng, C.-J.; Hung, W.-I.; Chuang, T.-L.; Chang, K.-C.; Peng, C.-W.; Yen, Y.-C.; Yeh, J.-M.: 3D-bioprinting approach to fabricate superhydrophobic epoxy/organophilic clay as an advanced anticorrosive coating

- with the synergistic effect of superhydrophobicity and gas barrier properties. In: *Journal of Materials Chemistry A* 1 (2013) 44, S. 13869–77.
- [95] Mokhtari, S.; Karimzadeh, F.; Abbasi, M. H.; Raeissi, K.: Development of superhydrophobic surface on Al 6061 by anodizing and the evaluation of its corrosion behavior. In: *Surface and Coatings Technology* 324 (2017), S. 99–105.
- [96] Pethrick, R. A.: Design and ageing of adhesives for structural adhesive bonding – A review. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 229 (2015) 5, S. 349–79.
- [97] Adams, R. D.; Wake, W. C.: *Structural Adhesive Joints in Engineering* 1984.
- [98] Budzik, M. K.; Wolfahrt, M.; Reis, P.; Kozłowski, M.; Sena-Cruz, J.; Papadakis, L.; Nasr Saleh, M.; Machalicka, K. V.; Teixeira de Freitas, S.; Vassilopoulos, A. P.: Testing mechanical performance of adhesively bonded composite joints in engineering applications: an overview. In: *The Journal of Adhesion* 98 (2022) 14, S. 2133–209.
- [99] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: *Klebstoffe - Bestimmung der Zugscherfestigkeit von Überlappungsklebung*. DIN EN 1465 (2009). 10772 Berlin.
- [100] Volkersen, O.: Die Nietkraftverteilung in zugbeanspruchten Nietverbindungen mit konstanten Laschenquerschnitten. In: *Luftfahrtforschung* 15 (1938), S. 41–47.
- [101] Tserpes, K.; Barroso-Caro, A.; Carraro, P. A.; Beber, V. C.; Floros, I.; Gamon, W.; Kozłowski, M.; Santandrea, F.; Shahverdi, M.; Skejić, D.; Bedon, C.; Rajčić, V.: A review on failure theories and simulation models for adhesive joints. In: *The Journal of Adhesion* 98 (2022) 12, S. 1855–915.
- [102] M. Goland; E. Reissner: The Stresses in Cemented Joints. In: *J. Appl. Mech* 11 (1944) 1, A17-A27.
- [103] Viana, G.; Costa, M.; Banea, M. D.; da Silva, L. F. M.: Behaviour of environmentally degraded epoxy adhesives as a function of temperature. In: *The Journal of Adhesion* 93 (2017) 1-2, S. 95–112.
- [104] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann: Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation. In: *Electrochimica Acta* (2000) 45, S. 2515–33.
- [105] Delp, A.; Freund, J.; Wu, S.; Scholz, R.; Löbbecke, M.; Haubrich, J.; Tröster, T.; Walther, F.: Influence of laser-generated surface micro-structuring on the intrinsically bonded hybrid system CFRP-EN AW 6082-T6 on its corrosion properties. In: *Composite Structures* 285 (2022) 19, S. 115238.
- [106] Borrie, D.; Al-Saadi, S.; Zhao, X.-L.; Raman, R. K. S.; Bai, Y.: Bonded CFRP/Steel Systems, Remedies of Bond Degradation and Behaviour of CFRP Repaired Steel: An Overview. In: *Polymers* 13 (2021) 9.
- [107] Nguyen, T.-C.; Bai, Y.; Zhao, X.-L.; Al-Mahaidi, R.: Durability of steel CFRP double strap joints exposed to sea water, cyclic temperature and humidity. In: *Composite Structures* 94 (2012) 5, S. 1834–45.
- [108] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: *Klebstoffe - Bezeichnung der wichtigsten Bruchbilder*. DIN EN ISO 10365 (2022). 10772 Berlin.

- [109] DVS - Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren e. V.: DVS - Kleben im Karosseriebau: Bewertung von Bruchbildern (2017). 40010 Düsseldorf.
- [110] Buchbach, S.: Eine klebrige Angelegenheit. In: JOT Journal für Oberflächentechnik 57 (2017) 2, S. 26–29.
- [111] Bikerman, J. J.: Causes of poor adhesion: weak boundary layers. In: Industrial & Engineering Chemistry 59 (1967) 9, S. 40–44.
- [112] Bikerman, J. J.: The Science of Adhesive Joints 2013.
- [113] Li, C.; Ke, L.; He, J.; Chen, Z.; Jiao, Y.: Effects of mechanical properties of adhesive and CFRP on the bond behavior in CFRP-strengthened steel structures. In: Composite Structures 211 (2019), S. 163–74.
- [114] Poorna Chander, K.; Vashista, M.; Sabiruddin, K.; Paul, S.; Bandyopadhyay, P. P.: Effects of grit blasting on surface properties of steel substrates. In: Materials & Design 30 (2009) 8, S. 2895–902.
- [115] Kreling, S.; Blass, D.; Fischer, F.; Dilger, K.: Sauber und prozesssicher. In: adhäsion KLEBEN & DICHTEN 57 (2013) 3, S. 24–29.
- [116] Ghara, T.; Paul, S.; Bandyopadhyay, P. P.: Influence of Grit Blasting on Residual Stress Depth Profile and Dislocation Density in Different Metallic Substrates. In: Metallurgical and Materials Transactions A 52 (2021) 1, S. 65–81.
- [117] Kong, D.; Ren, W.; Qi, L.; Zhang, Y.; Chen, H.: Enhanced bonding strength of AZ31B/carbon-fiber-reinforced plastic laminates by anodization treatment in a saturated Na₂SiO₃ solution. In: Materials Science and Engineering: A 840 (2022), S. 142982.
- [118] Engelkemeier, K.; Mücke, C.; Hoyer, K. P.; Schaper, M.: Anodizing of electrolytically galvanized steel surfaces for improved interface properties in fiber metal laminates. In: Advanced Composites and Hybrid Materials 2 (2019) 1, S. 189–99.
- [119] Barz, A.; Bliedtner, J.; Müller, H.: Lasermaterialbearbeitung : Grundlagen – Verfahren – Anwendungen – Beispiele 2013.
- [120] Eichler, J.; Eichler, H. J.: Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen (2015).
- [121] Hügel, H.; Graf, T.: Laser in der Fertigung: Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren. URL: <https://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9570-7>.
- [122] Dilthey, U.: Schweißtechnische Fertigungsverfahren 1 : Schweiß- und Schneidtechnologien [Elektronische Ressource], 3., bearbeitete Auflage 2006.
- [123] Eichler, J.; Dünkel, L.; Eppich, B.: Die Strahlqualität von Lasern – Wie bestimmt man Beugungsmaßzahl und Strahldurchmesser in der Praxis? In: Laser Technik Journal 1 (2004) 2, S. 63–66.
- [124] Sugioka, K.: Progress in ultrafast laser processing and future prospects. In: Nanophotonics 6 (2017) 2, S. 393–413.
- [125] Ding, Q.; Wang, L.; Hu, L.: 16 - Tribology optimization by laser surface texturing: from bulk materials to surface coatings. In: Lawrence, J.; Waugh, D.G. (Hrsg.): Laser Surface Engineering : Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials 2015.

- [126] Büchter, E.: "Cleaning with Light". In: *Laser Technik Journal* 15 (2018) 2, S. 36–39.
- [127] Pham, D. T.; Dimov, S. S.; Petkov, P. V.: Laser milling of ceramic components. In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 47 (2007) 3-4, S. 618–26.
- [128] Leone, C.; Genna, S.; Tagliaferri, F.; Palumbo, B.; Dix, M.: Experimental investigation on laser milling of aluminium oxide using a 30W Q-switched Yb:YAG fiber laser. In: *Optics & Laser Technology* 76 (2016), S. 127–37.
- [129] Wan, H.; Min, J.; Lin, J.; Carlson, B. E.; Maddela, S.; Sun, C.: Effect of laser spot overlap ratio on surface characteristics and adhesive bonding strength of an Al alloy processed by nanosecond pulsed laser. In: *Journal of Manufacturing Processes* 62 (2021) 5, S. 555–65.
- [130] Feng, Z.; Zhao, H.; Tan, C.; Chen, B.; Song, X.; Feng, J.: Influence of laser process parameters on the characteristic of 30CrMnSiA steel substrate and adhesively bonded joints. In: *Optics & Laser Technology* 123 (2020), S. 105920.
- [131] Freund, J.; Löbbecke, M.; Delp, A.; Walther, F.; Wu, S.; Tröster, T.; Haubrich, J.: Relationship between laser-generated micro- and nanostructures and the long-term stability of bonded epoxy-aluminum joints. In: *The Journal of Adhesion* (2023), S. 1–31.
- [132] Mora, M.; Amaveda, H.; Porta-Velilla, L.; La Fuente, G. F. de; Martínez, E.; Angurel, L. A.: Improved Copper-Epoxy Adhesion by Laser Micro- and Nano-Structuring of Copper Surface for Thermal Applications. In: *Polymers* 13 (2021) 11.
- [133] Cheng, C. W.: Ablation of copper by a scanning Gaussian beam of a femtosecond laser pulse. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 92 (2017) 1-4, S. 151–56.
- [134] Cabalín, L. M.; Laserna, J. J.: Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 5, S. 723–30.
- [135] Drakaki, E.; Karydas, A. G.; Klinkenberg, B.; Kokkoris, M.; Serafetinides, A. A.; Stavrou, E.; Vlastou, R.; Zarkadas, C.: Laser cleaning on Roman coins. In: *Applied Physics A* 79 (2004) 4, S. 1111–15.
- [136] Antonopoulou-Athera, N.; Kalathakis, C.; Chatzitheodoridis, E.; Serafetinides, A. A.: Theoretical and experimental approach on laser cleaning of coins. In: *SN Applied Sciences* 1 (2019) 3, S. 238.
- [137] Wu, Y.; Lin, J.; Carlson, B. E.; Lu, P.; Balogh, M. P.; Irish, N. P.; Mei, Y.: Effect of laser ablation surface treatment on performance of adhesive-bonded aluminum alloys. In: *Surface and Coatings Technology* 304 (2016) 8, S. 340–47.
- [138] Wan, H.; Lin, J.; Min, J.: Effect of laser ablation treatment on corrosion resistance of adhesive-bonded Al alloy joints. In: *Surface and Coatings Technology* 345 (2018) 5, S. 13–21.
- [139] Rotella, G.; Alfano, M.; Schiefer, T.; Jansen, I.: Enhancement of static strength and long term durability of steel/epoxy joints through a fiber laser surface pre-

- treatment. In: International Journal of Adhesion and Adhesives 63 (2015) 2, S. 87–95.
- [140] Lippky, K.; Hartwig, S.; Blass, D.; Dilger, K.: Bonding performance after aging of fusion bonded hybrid joints. In: International Journal of Adhesion and Adhesives 93 (2019) 2, S. 102331.
- [141] Wan, H.; Min, J.; Lin, J.: Experimental and theoretical studies on laser treatment strategies for improving shear bonding strength of structural adhesive joints with cast aluminum. In: Composite Structures 144 (2021) MAY1, S. 114831.
- [142] Voswinkel, D.; Sapli, H.; Kloidt, D.; Heggemann, T.; Homberg, W.; Grydin, O.; Schaper, M.: Improving the Accuracy of Deep Drawn Fiber-Metal Laminate Parts by Preliminary Surface Treatment. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 1190 (2021) 1, S. 12028.
- [143] Kumstel, J.: Steigerung der Flächenrate beim Laserpolieren von Stahlwerkstoffen, Dissertation. Aachen 2021.
- [144] Li, G.; Lei, M.; Liang, C.; Li, K.; Li, B.; Wang, X.; Wang, J.; Wei, Z.: Improving Adhesive Bonding of Al Alloy by Laser-Induced Micro–Nano Structures. In: Applied Sciences 12 (2022) 3, S. 1199.
- [145] Thyssen Krupp Steel Europe AG: Dualphasen-Stähle DP-W und DP-K.
URL: <https://www.thyssenkrupp-steel.com/de/produkte/feinblech-oberflaechenveredelte-produkte/mehrphasenstahl/dualphasenstahl/>.
Abrufdatum 14.12.2023.
- [146] Hexcel Corporation: HexBond™ 677.
URL: https://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/HexBond_677_DataSheet.pdf. Abrufdatum 14.12.2023.
- [147] Suter-Kunststoffe AG: SIGRAPREG® C U230-0/NF-E320/39%.
URL: https://shop.swiss-composite.ch/shop/resources/downloads/t-CF_Pregreg_C_U230_SGL-laminateneigenschaften-e.pdf. Abrufdatum 14.12.2023.
- [148] Keyence: 3-Axis Hybrid Laser Marker specifications.
URL: https://www.keyence.de/products/marker/laser-marker/md-x1000_1500/models/md-x1520c/. Abrufdatum 14.12.2023.
- [149] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C.: Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis 2017.
- [150] Ehrenstein, G. W.: Mikroskopie : Lichtmikroskopie, Polarisierung, Rasterkraftmikroskopie, Fluoreszenzmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie 2019.
- [151] Opilik, L.; Schmid, T.; Zenobi, R.: Modern Raman imaging: vibrational spectroscopy on the micrometer and nanometer scales. In: Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.) 6 (2013), S. 379–98.
- [152] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.: Instrumentelle Analytik : Grundlagen - Geräte - Anwendungen, 6., vollst. überarb. erw. Aufl. 2013.
- [153] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S.: A New Type of Secondary Radiation. In: Nature 121 (1928) 3048, S. 501–02.

- [154] Calderon V, S.; Cavaleiro, A.; Carvalho, S.: Chemical and structural characterization of ZrCNAg coatings: XPS, XRD and Raman spectroscopy. In: Applied Surface Science 346 (2015) 31, S. 240–47.
- [155] RRUFF™ Project: Raman Datenbank. URL: <https://rruff.info>. Abrufdatum 14.12.2023.
- [156] C. Loumena; M. Cherif; M. Taleb Ali; J. Jumel; R. Kling: Laser surface preparation for adhesive improvement of Ti6Al4V 2017.
- [157] Long, J.; Zhong, M.; Zhang, H.; Fan, P.: Superhydrophilicity to superhydrophobicity transition of picosecond laser microstructured aluminum in ambient air. In: Journal of Colloid and Interface Science 441 (2015), S. 1–9.
- [158] Luhmann, T.: Nahbereichsphotogrammetrie : Grundlagen – Methoden – Beispiele, 4., neu bearbeitete und erweiterte Auflage 2018.
- [159] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft – Teil 2: Begriffe, Definitionen und Oberflächen-Kenngrößen thd (ISO/DIS 25178-2:2019) (2020). 10772 Berlin.
- [160] Schönherr, H.; Vancso, G. J.: Scanning force microscopy of polymers 2010.
- [161] Kurreck, J.; Engels, J. W.; Lottspeich, F. (Hrsg.): Bioanalytik. Berlin, Heidelberg 2022.
- [162] Xie, X.; Holze, R.: Experimentelle Methoden in der Korrosionsforschung. In: Bunsen-Magazin 20 (2018), S. 100–17.
- [163] Kurzweil, P.: Angewandte Elektrochemie 2020.
- [164] Henze, G.: Einführung in die Polarographie und Voltammetrie 2003.
- [165] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.: Electrochemical methods : fundamentals and applications, 9. [Dr.] 1980.
- [166] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen. DIN EN ISO 9227 (2017). 10772 Berlin.
- [167] Pawlig, O.; Schellenschläger, V.; Lutz, H. D.; Trettin, R.: Vibrational analysis of iron and zinc phosphate conversion coating constituents. In: Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy 57 (2001) 3, S. 581–90.
- [168] Sommer, A. J.; Leidheiser Jr, H.: Effect of Alkali Metal Hydroxides on the Dissolution Behavior of a Zinc Phosphate Conversion Coating on Steel and Pertinence to Cathodic Delamination. In: Corrosion 43 (1987) 11, S. 661–65.
- [169] Kouisni, L.; Azzi, M.; Zertoubi, M.; Dalard, F.; Maximovitch, S.: Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate films. In: Surface and Coatings Technology 185 (2004) 1, S. 58–67.
- [170] RRUFF™ Project: Hopeit.
URL: <https://rruff.info/hopeit/display=default/R050254>. Abrufdatum 14.12.2023.
- [171] Bernard, M. C.; Hugot-Le Goff, A.; Massinon, D.; Phillips, N.: Underpaint corrosion of zinc-coated steel sheet studied by in situ Raman spectroscopy. In: Corrosion Science 35 (1993) 5-8, S. 1339–49.

- [172] Gromyko, I.; Krunk, M.; Dedova, T.; Katerski, A.; Klauson, D.; Oja Acik, I.: Surface properties of sprayed and electrodeposited ZnO rod layers. In: Applied Surface Science 405 (2017), S. 521–28.
- [173] Colomban, P.; Cherifi, S.; Despert, G.: Raman identification of corrosion products on automotive galvanized steel sheets. In: Journal of Raman Spectroscopy 39 (2008) 7, S. 881–86.
- [174] Friedrich, F.: Struktur und Gitterdynamik von Gruppe-V-Elementen in ZnO, Dissertation 2010.
- [175] RRUFF™ Project: Zincite.
URL: <https://rruff.info/chem=Zn,O/display=default/R060027>. Abrufdatum 14.12.2023.

Studentische Arbeiten

Die nachstehend aufgeführten studentischen Arbeiten wurden im Kontext der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Werkstoffkunde der Universität Paderborn angefertigt. Die Definition der Zielsetzung, die Bearbeitung sowie die Auswertung, Interpretation und Visualisierung von Ergebnissen erfolgten unter meiner wissenschaftlichen Anleitung. Die erzielten Ergebnisse sind zum Teil in die Dissertation eingeflossen.

- [ÖV19] Özbas, B.; (Betreuer: Voswinkel, D.): Hafteigenschaften von zeiteffizient laserstrukturierten Stahlblechen in Hybridsystemen. Universität Paderborn, Lehrstuhl für Werkstoffkunde, unveröffentlichte Studienarbeit, 2020
- [FV21] Flegel, V.; (Betreuer: Voswinkel, D.): Einfluss der Einzelpulsleistung auf die zeiteffiziente Laserstrukturierung von Stahlblechen in Hybridsystemen zur Optimierung der Hafteigenschaften. Universität Paderborn, Lehrstuhl für Werkstoffkunde, unveröffentlichte Bachelorarbeit, 2021
- [KV21] Kloidt, D.; (Betreuer: Voswinkel, D.): Gradierung der Hafteigenschaften von Stahlblechen in Hybridsystemen durch zeiteffiziente Laserstrukturierung. Universität Paderborn, Lehrstuhl für Werkstoffkunde, unveröffentlichte Studienarbeit, 2021
- [PV21] Penner, E.; (Betreuer: Voswinkel, D.): Homogenität der zeiteffizienten Laserstrukturierung von Stahlblechen in Hybridsystemen. Universität Paderborn, Lehrstuhl für Werkstoffkunde, unveröffentlichte Studienarbeit, 2021
- [KV22] Kloidt, D.; (Betreuer: Voswinkel, D.): Oberflächenstrukturierung von Stahlblechen zur Verbesserung der Genauigkeit von tiefgezogenen Faser-Metall-Laminaten. Universität Paderborn, Lehrstuhl für Werkstoffkunde, unveröffentlichte Masterarbeit, 2022
- [ZV23] Zhong, Y.; (Betreuer: Voswinkel, D.): Einfluss der Laserstrukturierung auf die Korrosionseigenschaften eines zinkphosphatierten Stahls im Hybridverbund. Universität Paderborn, Lehrstuhl für Werkstoffkunde, unveröffentlichte Masterarbeit, 2023

8 Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Abkürzungen

Abkürzung	Erläuterung
3D	Dreidimensional
ACFP	<i>adhesion and cohesion failure with peel</i> , Adhäsions- und Kohäsionsbruch mit Schälung
AE	Arbeitselektrode
AF	<i>adhesive failure</i> , Adhäsionsbruch
AFM	<i>atomic force microscope</i> , Rasterkraftmikroskop
Al	Aluminium
BMW	Bayerische Motoren Werke
C	Kohlenstoff
CF	<i>cohesive failure</i> , Kohäsionsbruch
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
C-NCAP	<i>Chinese New Car Assessment Programme</i> , Chinesisches Programm zur Bewertung der Fahrzeugsicherheit
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
COR	<i>debonding due to bondline corrosion</i> , Ablösung aufgrund von Korrosion an der Grenzfläche
CSF	<i>cohesive substrate failure</i> , Bruch eines Fügeteils (kohäsiver Fügeteilbruch)
DF	<i>delamination failure</i> , Bruch durch Delamination (Delaminierbruch)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DVS	Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren
EDS	Elektrische Doppelschicht
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EFRE	Europäischer Fonds für regionale Entwicklung
Fe ₂ Al ₅	Intermetallische Phase aus Eisen und Aluminium
FEM	Finite-Elemente-Methode
Fe	Eisen
FeZn	Spröde intermetallische Eisen-Zink-Phasen
FIB	<i>focused ion beam</i> , Fokussierter Ionenstrahl
FKV	Faser-Kunststoff-Verbund
FML	<i>fibre metal laminate</i> , Faser Metall Laminat
GE	Gegenelektrode
HT	Hochfeste Kohlenstofffasern
KTL	Kathodische Tauchlackierung
Laser	<i>light amplification by stimulated emission of radiation</i> , Licht-Verstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung
LSV	<i>linear sweep voltametry</i> , quasistationäre Voltammetrie
Nd: YAG	neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
Nd: YVO ₄	neodym-dotiertes Yttriumvanadat

NSS	Neutrale Salzsprühnebelprüfung
O	Sauerstoff
Strategie "O"	Strategie zur partiellen Laserstrukturierung, von "Oben"
Strategie "OU"	Strategie zur partiellen Laserstrukturierung, "Oben" und "Unten"
OFS	Oberflächenspannung
OWRK	Methode nach Owens, Wendt, Rabel und Kaelble
P	Phosphor
P1	Parametersatz P1 zur Laserstrukturierung
P2	Parametersatz P2 zur Laserstrukturierung
P3	Parametersatz P3 zur Laserstrukturierung
pH	Potential des Wasserstoffs
PKW	Personenkraftwagen
R	Unbehandelter Ausgangszustand, Referenz "R"
RE	Referenzelektrode
REACH	Registrierung, Validierung und Autorisierung von Chemikalien
REM	Rasterkraftmikroskop
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
SCF	<i>special cohesion failure</i> , substratnaher Kohäsionsbruch
SE2	Sekundärelektronendetektor
SF	<i>substrate failure</i> , Füge teilversagen
SFE	<i>surface free energy</i> , Oberflächenenergie
SHE	Standardwasserstoffelektrode
SWCF	<i>failure with stress whitening of adhesive</i> , Bruch mit Weißbruch des Klebstoffs
TEM	<i>Transversal-Electronic-Magnetic</i> , Transversalelektromagnetische Welle
UD	Unidirektional
Strategie "V"	Vollflächige Laserstrukturierung
VE	Vollentsalztes Wasser
WBL	<i>weak boundary layer</i> , schwache Grenzschicht
WEZ	Wärmeeinflusszone
Zn	Zink
Zn(OH) ₂	Zinkhydroxid
Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	Hopeit
ZnO	Zinkoxid

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Erläuterung
A_L	mm ²	Laserstrukturierte Fläche
b	mm	Breite der Klebefuge
d	mm	Durchmesser des Laserspots im Fokus, Fokusedurchmesser
D	ns	Pulsdauer
D_k	mm	Durchmesser eines Laserkraters
E	GPa	Elastizitätsmodul
E_0	V	Standardpotential
E_{corr}	V	Freies Korrosionspotential
F	N	Äußere Last
f	kHz	Pulsfrequenz
F_{max}	N	Maximale Scherkraft
F_p	J/cm ²	Fluenz des Laserpulses
FR	cm ² /s	Flächenrate des Lasers
G_k	GPa	Schubmodul des Klebstoffes
i_{corr}	A/cm ²	Korrosionsstromdichte
L	mm	Linienabstand
L_k	mm	Abstand der Mittelpunkte zweier Laserkrater
L_O	nm	Länge des Oberflächenprofils
$l_{\text{ü}}$	mm	Überlappungslänge einer Klebschicht
n		Anzahl der Überfahrten des Lasers über die Fläche
P_a	W	Ausgangsleistung des Lasers
R	%	Überlappung der Laserkrater
S_a	µm	Mittlere arithmetische Höhe
S_{ar}	nm	Mittlere arithmetische Höhe, ermittelt mit Rasterkraftmikroskopie
S_{as}	µm	Mittlere arithmetische Höhe, ermittelt mit Streifenlichtprojektion
t	mm	Dicke der Fügepartner
t_k	mm	Dicke des Klebstoffes
t_L	s	Dauer der Laserstrukturierung
v	mm/s	Scangeschwindigkeit
x	mm	Position innerhalb der Überlappungslänge einer Klebschicht
z	µm	Betragsmäßige Abweichung der Vertiefungen oder Erhebungen von der Mittellinie der Oberfläche
α	°	Kontaktwinkel
γ_{KF}	mN/m	Grenzflächenspannung zwischen Klebstoff und Substrat
λ	nm	Wellenlänge
ρ		Klebungs-kennzahl
σ	MPa	Mechanische Spannung

σ_D	mN/m	Dispersiver Anteil der Oberflächenspannung
σ_{FG}	mN/m	Oberflächenspannung des Fügeteils
σ_{KG}	mN/m	Oberflächenspannung des flüssigen Klebstoffes
σ_P	mN/m	Polarer Anteil der Oberflächenspannung
σ_S	mN/m	Oberflächenenergie bzw. Oberflächenspannung
τ	Mpa	Schubspannung
τ_B	MPa	Scherfestigkeit beim Bruch
ψ		Steifigkeitsverhältnis der Fügeteile

Erklärung zur Zitation von Inhalten aus studentischen Arbeiten

In Ergänzung zu meinem Antrag auf Zulassung zur Promotion in der Fakultät für Maschinenbau der Universität Paderborn erkläre ich gemäß §11 der Promotionsordnung und unter Beachtung der Regelung zur Zitation studentischer Arbeiten:

Die von mir vorgelegte Dissertation habe ich selbstständig verfasst, und ich habe keine anderen als die dort angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt. Es sind Inhalte studentischen Ursprungs (studentische Arbeiten) in dieser Dissertation enthalten.

Inhalte studentischen Ursprungs sind in die in dieser Dissertation enthaltenen Veröffentlichungen eingeflossen. Die Studierenden habe ich in den Danksagungen der Veröffentlichungen genannt. Darüber hinaus habe ich die verwendeten Arbeiten entsprechend der Regelung „Zitation aus studentischen Arbeiten in Dissertationen“ als Quellen aufgeführt.

Paderborn, 24.01.2024

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'D. Voswinkel', written in a cursive style.

Dietrich Voswinkel