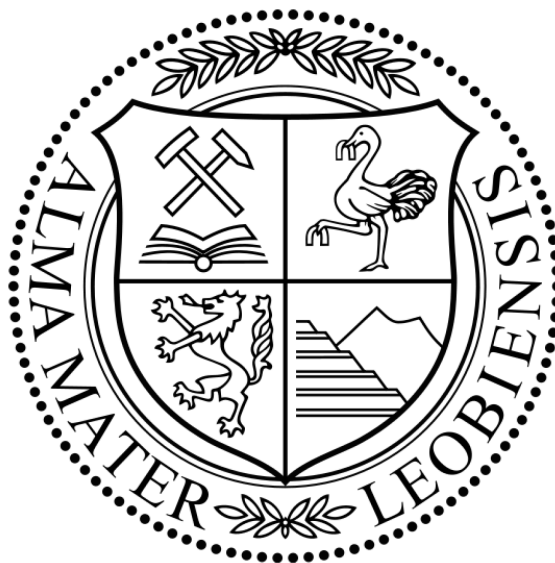


**Untersuchung von Aluminium 6xxx Blechen  
für Außenhautanwendungen im Automobil  
auf die Empfindlichkeit gegenüber Wurmkorrosion  
infolge des Schleifens der Oberfläche**

Investigation on the susceptibility to filiform corrosion  
of aluminum 6xxx sheets used for exterior body applications  
caused by surface grinding



## Kurzfassung

Die zunehmende Notwendigkeit von Leichtbaukonzepten im Automobilbereich bringt einen verstärkten Einsatz von Leichtmetallen mit sich. Im Bereich der Außenhaut setzt man dabei auf aushärtbare Aluminiumlegierungen der 6xxx-Familie. Nach dem Zusammensetzen des sogenannten „body in white“ (BIW) und vor dem Einbrennlackieren ist es oftmals nötig, die Blechoberfläche zu schleifen. Bei Beschädigung des Lackes kann es – insbesondere in angreifenden Atmosphären – zur Unterwanderung der schützenden Schicht kommen.

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse aus elektrochemischen Messungen, Lackunterwanderungstests und transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Untersuchungen an 6xxx-Legierungen – mit unterschiedlichen Kupfer-Gehalten – präsentiert. Diverse Oberflächen- und Wärmebehandlungszustände dieser Legierungen werden hinsichtlich ihres Korrosionspotentials, ihrer Mikrostruktur und ihrer Anfälligkeit gegenüber Wurmkorrosion charakterisiert und miteinander verglichen.

Basierend auf den dargelegten Resultaten wird ein elektrochemischer „Schnelltest“ empfohlen, mit dessen Hilfe höherfeste Aluminium 6xxx-Legierungen hinsichtlich ihrer Anfälligkeit gegenüber Lackunterwanderung im geschliffenen Zustand eingestuft werden können. Ein zeitintensiver Lackunterwanderungstest ist damit obsolet.

## **Abstract**

The growing demand of lightweight construction concepts in the automotive sector has led to an increased usage of light metals. In the area of the exterior body panels, hardenable aluminum alloys of the 6xxx family are used. After joining the so-called „body in white“ (BIW) and before the paint-bake process, it is often necessary to grind the surface of the sheet metal. In case of a damaged coating, progression of corrosion beneath the protective layer may occur, especially in aggressive atmospheres.

In the present work, results from electrochemical measurements, filiform corrosion tests and transmission electron microscopic (TEM) investigations on 6xxx alloys – with different copper contents – are presented. Various surface and heat treatment states of these alloys are characterized and compared with each other regarding their corrosion potential, their microstructure and their susceptibility to filiform corrosion.

Based on the presented results, an electrochemical "rapid test" is recommended, by means of which ground sheets of high-strength aluminum 6xxx alloys can be classified with respect to their susceptibility to filiform corrosion. Thus, a time-intensive filiform corrosion test is obsolete.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

14. März 2017

Anton Trautmann

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit der AMAG rolling GmbH Ranshofen durchgeführt.

Mein erster Dank gilt dem Leiter des Lehrstuhls, o. Univ.-Prof. Dr. Wolfhard Wegscheider, der mir die, für das Erstellen dieser Arbeit erforderliche, hervorragende Infrastruktur zur Verfügung gestellt hat.

Bei meinem Betreuer am Lehrstuhl, ao. Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori, möchte ich mich für die ausgezeichnete Betreuung, den ständigen Ansporn zu noch größeren Leistungen und die zugleich entgegengebrachte Geduld bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gebührt der AMAG rolling GmbH Ranshofen. Der Mastermind des Oberflächenlabors, Dr. Paul Oberhauser, hat mit seiner exzellenten Unterstützung und herausragenden fachlichen Expertise einen bedeutenden Teil dazu beigetragen, dass diese Arbeit entstehen hat können. Dafür sei ihm herzlich gedankt. Auch dem Leiter der Unternehmenstechnologie, Dr. Werner Fragner, möchte ich meinen Dank aussprechen.

Dr. Ahmad Falahati und Dipl.-Ing. Tomasz Wojcik von der MatCalc Engineering GmbH in Wien danke ich für die reibungslose Durchführung und die qualitativ hochwertigen Ergebnisse der TEM-Untersuchungen.

An dieser Stelle sei auch meinen Kollegen sehr herzlich gedankt. Stellvertretend ist hier besonders Hubert Falk zu erwähnen, der mir mitsamt seiner reichlichen Erfahrung stets geduldig mit Rat und Tat zur Seite stand. Auch meinem Bürokollegen, Dipl.-Ing. Karl Jojo Vidic, gilt ein besonderer Dank. Er hatte allzeit ein offenes Ohr für meine Anliegen.

Meiner gesamten Familie danke ich für die entgegengebrachte Unterstützung. Vor allem bei meinen Eltern, Ing. Anton und Johanna Trautmann, möchte ich mich von ganzem Herzen bedanken. Sie haben aus freien Stücken auf vieles verzichtet, um mir das Studium überhaupt erst zu ermöglichen. Auch meine Großeltern – Maria Größ, Anton und Gertrude Trautmann – sollen an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben.

Meiner Partnerin, Lisa-Maria Feldhammer, gilt ein tief empfundener Dank. Sie steht mir seit Anbeginn meines Studiums zur Seite und hat mich auch in schwierigen Zeiten stets bedingungslos und selbstaufopfernd unterstützt.

Ein spezieller Dank gebührt meinen beiden besten Freunden, Christoph Eglauer und Dino Zwittnig, mit denen ich abseits des Studiums stets unvergessliche Momente erleben durfte.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei allen Menschen, die mich auf meinem bisherigen Lebensweg ein Stück weit begleitet haben und hier nicht namentlich genannt sind.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>II</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung .....</b>	<b>III</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>VI</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Mechanische Eigenschaften von 6xxx-Legierungen.....</b>	<b>3</b>
2.1 Wärmebehandlung und Rekristallisation von 6xxx-Legierungen.....	4
2.2 Ausscheidungen in 6xxx-Legierungen .....	8
2.2.1 Kaltaushärtung .....	9
2.2.2 Warmaushärtung.....	11
2.2.3 Einfluss der wichtigsten Legierungselemente .....	13
2.2.4 Ausscheidungsphasen .....	15
2.3 Ausscheidungen und Kaltumformung.....	21
<b>3 6xxx-Legierungen für Außenhautanwendungen im Automobil .....</b>	<b>26</b>
<b>4 Korrosionseigenschaften von 6xxx-Legierungen für Außenhautanwendungen im Automobil .....</b>	<b>29</b>
4.1 Angreifende Atmosphären.....	29
4.2 Passivität .....	31

4.3	Interkristalline Korrosion.....	32
4.4	Lackunterwanderung .....	37
4.5	Schleifen und Korrosion .....	38
<b>5</b>	<b>Experimentelle Untersuchungen .....</b>	<b>43</b>
5.1	Werkstoffe und Zustände.....	43
5.2	Lackunterwanderungstest.....	46
5.2.1	Probenpräparation .....	46
5.2.2	Durchführung .....	47
5.2.3	Auswertung .....	48
5.3	Korrosionspotentialmessungen .....	49
5.3.1	Probenpräparation .....	50
5.3.2	Durchführung .....	51
5.3.3	Auswertung .....	52
5.4	TEM-Untersuchung .....	53
5.4.1	Probenpräparation .....	53
5.4.2	Abbildungsverfahren .....	53
5.4.3	Analytische Verfahren .....	54
<b>6</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>56</b>
6.1	Lackunterwanderungstest.....	56
6.2	Korrosionspotentialmessungen .....	60
6.2.1	Ergebnisse nach modifizierter ASTM G69 .....	60
6.2.2	Ergebnisse nach modifizierter ASTM G69 bei pH3 .....	69
6.2.3	Vergleiche .....	72
6.3	TEM-Untersuchung .....	82
6.3.1	Probe 6005 T4 geschliffen .....	82
6.3.2	Probe 6005 T62 geschliffen .....	84
6.3.3	Probe 6005 nach T6 geschliffen.....	86
6.3.4	Probe 6016 T4 geschliffen .....	88
6.3.5	Probe 6016 T62 geschliffen .....	90
6.3.6	Probe 6016 nach T6 geschliffen.....	92
6.3.7	Probe 6013 T4 geschliffen .....	94
6.3.8	Probe 6013 T62 geschliffen .....	96
6.3.9	Probe 6013 nach T6 geschliffen.....	98



6.3.10	Zusammenfassung.....	100
<b>7</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>102</b>
7.1	Lackunterwanderungstest.....	102
7.2	Korrosionspotentialmessungen .....	104
7.2.1	Messungen nach modifizierter ASTM G69 in Standardlösung .....	104
7.2.2	Messungen nach modifizierter ASTM G69 in pH3-Lösung .....	106
7.2.3	Vergleiche und Schlussfolgerungen.....	107
7.3	TEM-Untersuchung .....	108
7.4	Zusammenhänge und Schlussfolgerungen.....	111
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>114</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>116</b>

# 1 Einleitung

Immer strenger werdende Vorschriften bezüglich des Kraftstoffverbrauches im Automobilbereich und gleichzeitige Zunahme von Elektronik bzw. komfortablen Extras lassen sich meist nur sehr schwer vereinigen. Abhilfe schafft hier die Anwendung von Leichtbaukonzepten, welche unter anderem auf Aluminiumlegierungen setzen. Aluminium besitzt eine relativ niedrige Dichte, gute Verformbarkeit und ist nicht sehr anfällig auf Korrosion. Im recht heiklen Bereich der Außenhaut eines Automobils finden hauptsächlich die aushärtbaren Legierungen der 6xxx-Familie Verwendung, hier im europäischen Raum vor allem EN AW-6016. Diese zeichnet sich unter anderem durch eine hervorragende Umformbarkeit und gute Festigkeit aus. In den USA wird eher AA6111 verwendet [1].

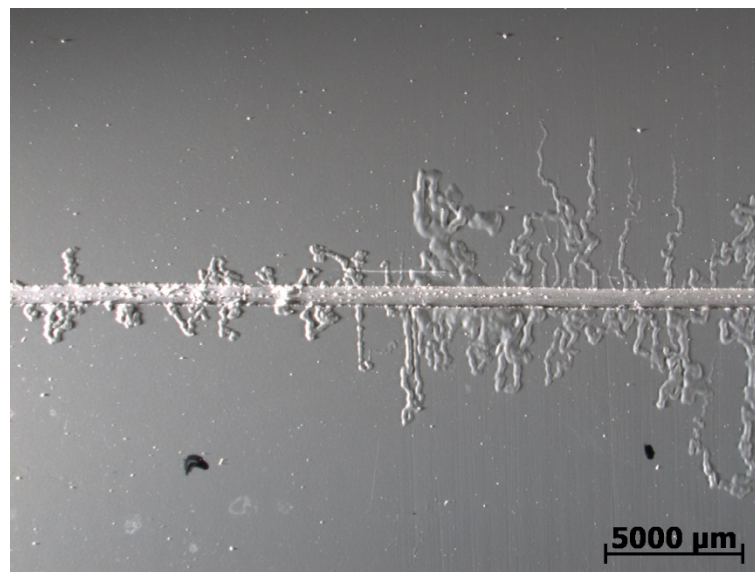
Die Hauptlegierungselemente der 6xxx-Aluminiumlegierungen sind Magnesium und Silizium. Auch ein oftmals nicht zu vernachlässigender Kupfer-Anteil spielt eine Rolle. Dieser kann einerseits vom Recycling, andererseits aber auch vom gewollten Zulegieren zur Festigkeitssteigerung herrühren. Eine höhere Festigkeit bedeutet bei Blechen schließlich geringere Wandstärken, was sich natürlich positiv auf das Gewicht auswirkt.

Ausgeliefert werden 6xxx-Aluminium-Bleche für die Automobilindustrie meist im Temperzustand T4, d.h. diese sind lösungsgeglüht und kaltausgelagert [2]. Dieser Zustand zeigt eine sehr gute Umformbarkeit. Nach dem Umformen des Bleches folgen das Fügen der Einzelteile zum fertigen „body-in-white“ (BIW) und das Einbrennlackieren. Die Kaltverformung und die anschließende Wärmebehandlung im Zuge des Lackierens führen zu einem deutlichen Anstieg der Festigkeit [3].

Nach dem Umformen und Fügen ist es jedoch oftmals nötig, kleine kosmetische „Unschönheiten“ an der Außenhaut abzuschleifen. Bei einem erhöhten Kupfer-Anteil kommt es dadurch zu einem Problem: Wurmkorrosion, auch „filiform corrosion“ (FFC) genannt, unterwandert den Lack und führt zu

Unebenheiten bis hin zum Abplatzen des Überzuges. Seinen Ausgang nimmt dieses Phänomen an Beschädigungen der Lackschicht, die zum Beispiel durch Steinschläge oder Kratzer verursacht werden [4].

Abbildung 1-1 zeigt ein Stück Blech der Legierung 6016.HS, welches auf der rechten Seite geschliffen wurde. Nach dem Lackeinbrennen wurde es angeritzt, mit Salzsäure geimpft und bei erhöhter Temperatur vier Wochen lang hoher Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Die von der Beschädigung des Lackes ausgehende Unterwanderung ist klar erkennbar und im geschliffenen Bereich deutlich ausgeprägter.



**Abbildung 1-1:** Lackunterwanderung an einem halbseitig geschliffenen Aluminium-Blech. Legierung 6016.HS

Grund für die Anfälligkeit auf Wurmkorrosion ist die Kombination aus Schleifen und Einbrennlackieren von 6xxx-Legierungen mit erhöhten Cu-Gehalten. Die starke Verformung der oberflächennahen Schicht durch das Schleifen führt bekanntermaßen zu einem sehr feinkörnigen Gefüge. Die große Dichte an Korngrenzen in dieser verformten Zone – zusammen mit der Wärmebehandlung im Zuge des Lackierens – begünstigt das Ausscheiden einer Cu-reichen, edlen Phase an den Korngrenzen. Es ist dies die sogenannte Q-Phase, welche die Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7\text{Al}_4$  besitzt [4].

Europäische Autobauer, die Aluminium-Außenhautbleche verwenden, prüfen diese im lackierten Zustand mittels Salzsprühtests, ob es eine Anfälligkeit auf Wurmkorrosion gibt. Solche Tests sind meist sehr aufwendig, kostspielig und dauern viele Wochen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden unter anderem elektrochemische Messungen durchgeführt, um 6xxx-Legierungen mit unterschiedlichen Kupfer-Gehalten in relativ kurzer Zeit bezüglich ihrer Anfälligkeit auf Wurmkorrosion charakterisieren zu können.

## 2 Mechanische Eigenschaften von 6xxx-Legierungen

AlMgSi-Legierungen der Reihe 6xxx sind die am häufigsten verwendeten aushärtbaren Aluminium-Knetlegierungen. Durch Aushärtung lassen sich mittlere bis hohe Festigkeiten erzielen. Außerdem sind diese Legierungen für ihre gute Kaltumformbarkeit und Korrosionsbeständigkeit bekannt [2]. Auch eine hohe Bruchzähigkeit und gute Schweißbarkeit zeichnen diese aus [5].

**Tabelle 2-1:** Zugfestigkeiten verschiedener 6xxx-Legierungen [2][6][7]

Legierung	Temperzustand	Zugfestigkeit [MPa]
6014	PX	195
6016	T4	205
6016	PX	210
6061	T4	240
6061	T6	310
6063	T4	170
6066	T4	360
6111	PX	245

T4 lösungsgeglüht und kaltausgelagert

T6 lösungsgeglüht und warmausgelagert

PX pre-aged

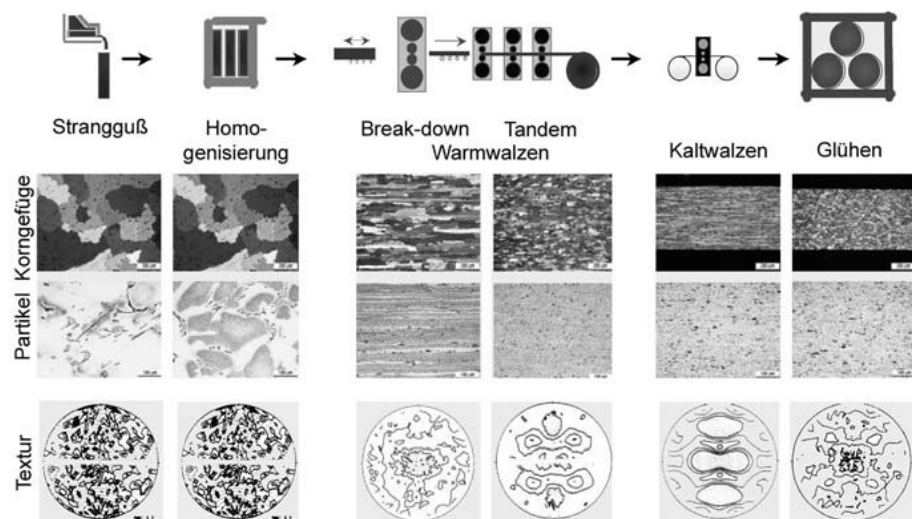
Der Zusammensetzungsbereich der technisch relevanten Legierungen bewegt sich innerhalb folgender Grenzen: 0,30 - 1,5 wt% Mg, 0,20 - 1,6 wt% Si, 0 - 1 wt% Mn und 0 - 0,35 wt% Cr. Die beiden letztgenannten Elemente werden bei AlMgSi-Legierungen mit höherer Festigkeit zugesetzt, weil dadurch die Kerbschlagzähigkeit gesteigert wird. Außerdem beeinflussen sie das Rekristallisations- und Ausscheidungsverhalten [2].

Um eine ungefähre Vorstellung von der Festigkeit von Aluminium-6xxx zu bekommen, führt Tabelle 2-1 Zugfestigkeitswerte für verschiedene Legierungen und Temperzustände an.

Auf den folgenden Seiten werden die Wärmebehandlungen und die dabei auftretenden Mechanismen besprochen, die zur Festigkeitssteigerung beitragen.

## 2.1 Wärmebehandlung und Rekristallisation von 6xxx-Legierungen

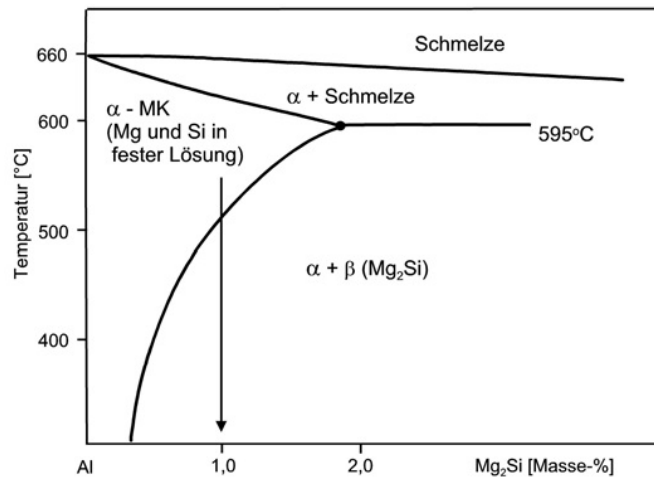
Ausgangsprodukte von Blechen aus AlMgSi-Legierungen für die Automobilindustrie sind gegossene Barren. Abbildung 2-1 zeigt die schematische Prozesskette der Herstellung von Al-Kaltband.



**Abbildung 2-1:** Prozesskette der Al-Kaltbandherstellung und Entwicklung von Gefüge, Partikelanordnung und Textur [5]

Im Zuge der Erstarrung des Barrens kommt es zu Konzentrationsunterschieden der Legierungselemente, da die primär erstarrenden Kristalle und die Restschmelze eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen. Mittels einer Glühbehandlung, der sogenannten Homogenisierung, können diese Gefügeunterschiede ausgeglichen werden [2].

Dazu werden die Barren langsam in das  $\alpha$ -Gebiet aufgeheizt und eine Zeit lang dort gehalten. Abbildung 2-2 zeigt die Lage dieses Bereiches.

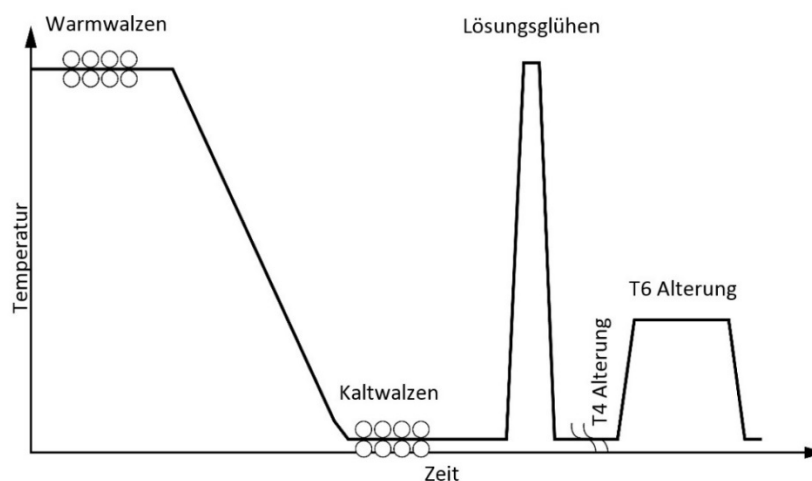


**Abbildung 2-2:** Gleichgewichtsphasendiagramm des quasibinären Systems Al-Mg<sub>2</sub>Si [5]

Bei AlMgSi-Legierungen ist die Homogenisierung mit Erreichen der Homogenisierungstemperatur fast abgeschlossen. Wenn der Barren zusätzlich Cu enthält, ist eine längere Haltezeit nötig, da dieses in Al relativ langsam diffundiert [8].

Anschließend wird wieder langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Legierungselemente sind nun gleichmäßig verteilt.

Abbildung 2-3 zeigt schematisch den weiteren Verlauf der Blechherstellung. Nach dem Aufheizen auf Walztemperatur folgt das Warmwalzen der Barren auf eine Dicke von ein paar Millimetern.



**Abbildung 2-3:** Schematischer Walz- und Wärmebehandlungsablauf für AA6013 T4 inklusive Warmauslagerung [9]

Beim Warmwalzen findet die Umformung bei hohen Temperaturen statt, sodass Ent- und Verfestigungsprozesse gleichzeitig ablaufen. Im Gefüge kann die Bildung von Subkörnern beobachtet werden. Die Bildung bzw. Vergrößerung dieser Subkörner wird von gewissen Legierungselementen behindert [2].

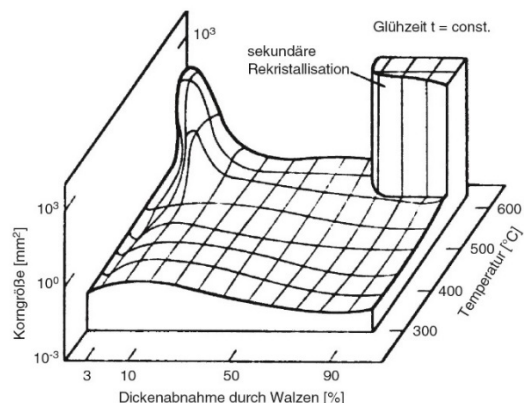
Anschließend folgt das Kaltwalzen. Dabei wird das Blech auf die gewünschte Enddicke fertig gewalzt. Durch die Kaltumformung wird die Versetzungsdichte erhöht, was zu einer Zunahme der Festigkeit führt. [2]

Nach dem Kaltwalzen wird das Blech einer Lösungsglühung unterzogen. Diese soll die Legierungselemente in der Matrix lösen und Leerstellen erzeugen. Außerdem führt das Lösungsglühen dazu, dass im Werkstoff Erholungs- und Rekristallisationsprozesse ablaufen. Die Erholung bedingt eine Abnahme der Versetzungsdichte und somit auch der Festigkeit [2][10].

Die Rekristallisation beseitigt die Verformungsstruktur und bildet das Gefüge neu [10]. Sie wird beeinflusst vom Umformgrad bei der Kaltumformung, von der Glüh Temperatur, der Glühdauer sowie der Zusammensetzung, Art und Größe der Ausscheidungen [2].

Die Kombination von hohen Umformungen beim Kaltwalzen und zu hohen Temperaturen beim Lösungsglühen kann zu Grobkornbildung führen. Abbildung 2-4 zeigt diesen Zusammenhang. Ein hoher Umformgrad beim Kaltwalzen bedingt ein feinkörniges Rekristallisationsgefüge, welches aufgrund günstiger mechanischer Eigenschaften sehr wünschenswert ist [2].

Legierungselemente, wie z.B. Mn, Cr, Ti, V, Zr und Fe, erhöhen die Rekristallisationstemperatur und können der Grobkornbildung entgegenwirken [2].



**Abbildung 2-4:** Rekristallisationsdiagramm von reinem Al [10]

Beim an das Lösungsglühen anschließenden Abschrecken werden der übersättigte Mischkristall und die Leerstellen eingefroren.

Um die Festigkeit von AlMgSi-Knetlegierungen der Reihe 6xxx zu steigern, lassen sich diese kalt- (T4) und/oder warmhärtend (T6). Letzteres bedingt eine deutlich höhere Festigkeitssteigerung, sodass diese Legierungen bevorzugt warmausgelagert werden [2].

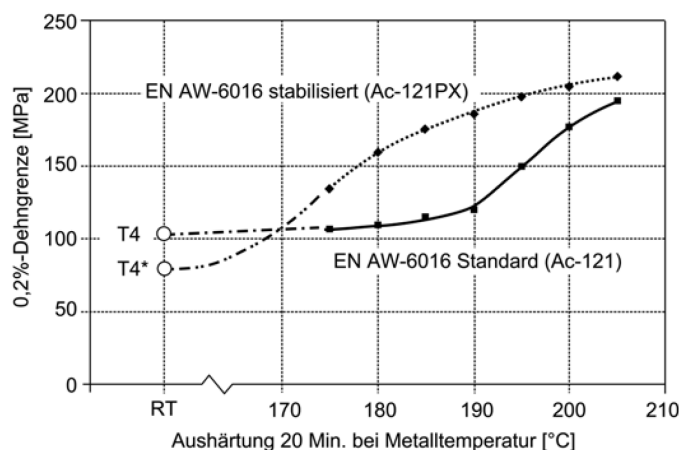
Wenn nach der Kaltauslagerung zusätzlich warmausgelagert wird, kommt es zu einer weiteren, jedoch langsameren, Zunahme von  $R_m$  und  $R_{p0,2}$ . Bei niedriger legierten Werkstoffen wirkt sich eine vorgeschaltete Kaltauslagerung positiv auf die erreichbaren mechanischen Kennwerte aus. Bei höherlegierten AlMgSi-Legierungen – das sind solche mit einem Gehalt an Mg und Si von zusammen mehr als 0,9 % – wird die Festigkeit von ausschließlich warmausgelagerten Proben nicht erreicht. Dabei reicht bereits eine kurze Vorauslagerung bei Raumtemperatur aus, um das Aushärtungsverhalten zu beeinflussen. Bei weiter andauernder Raumtemperatur-Vorauslagerung ist der Einfluss gering [2].

In der Produktion lässt sich eine Raumtemperatur-Auslagerung nicht verhindern, da die Bleche nicht sofort nach dem Abschrecken umgeformt und warmausgehärtet werden.

Mittels einer kurzen Warmauslagerung – sofort nach dem Abschrecken – kann die negative Beeinflussung der Festigkeit durch eine Raumtemperatur-Vorauslagerung von höherlegierten AlMgSi-Legierungen jedoch verhindert werden [2].

Dieser Zustand wird mit T4\* oder PX bezeichnet. Die Stabilisierungsglühung nach dem Abschrecken hat den Vorteil, dass zum einen die Kinetik bei der Warmauslagerung verbessert und zum anderen die Zugfestigkeit nach erfolgter Warmauslagerung deutlich erhöht wird. Da auch die Umformbarkeit positiv beeinflusst wird, ist es mittels dieser speziellen Wärmebehandlung sogar möglich, Teile geringerer Komplexität aus Blechen im T6 Zustand zu formen [9].

Die Verbesserung der Kinetik und Erhöhung der Zugfestigkeit bei Warmhärtung durch eine geeignete Stabilisierungsglühung ist in Abbildung 2-5 sehr anschaulich dargestellt.



**Abbildung 2-5:** Optimierung der Festigkeit aufgrund verbesserter Kinetik bei Warmauslagerung durch eine Stabilisierungsglühung. AlMgSi-Karosserieblechlegierung EN AW-6016 [5]

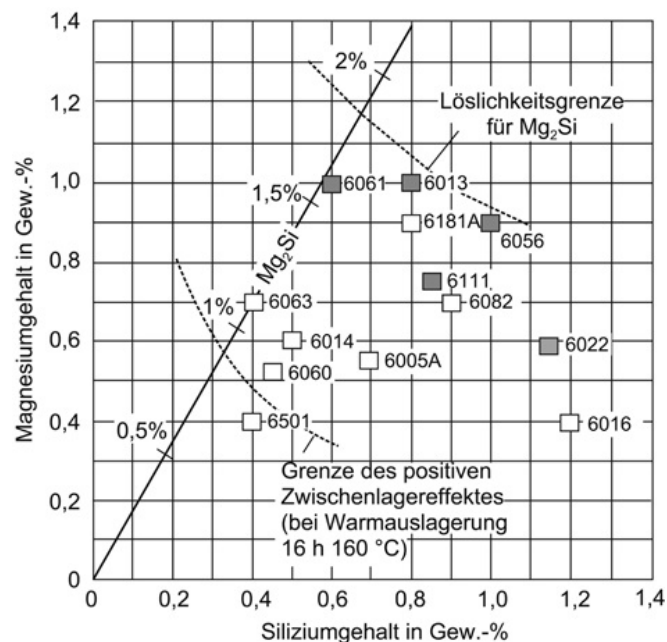


Im folgenden Kapitel wird nun näher auf die bei der Wärmebehandlung von AlMgSi(Cu)-Legierungen auftretenden, festigkeitssteigernden Mechanismen eingegangen.

## 2.2 Ausscheidungen in 6xxx-Legierungen

Die bei der Erstarrung von AlMgSi-Legierungen auftretende Gleichgewichtsphase ist  $Mg_2Si$ . Diese ist auch als  $\beta$ -Phase bekannt. Sie besitzt eine relativ hohe Schmelztemperatur von 1085 °C und eine maximale Löslichkeit von 1,85 wt% bei 595 °C [5]. Zur Vereinfachung können die ternären AlMgSi-Werkstoffe in das in Abbildung 2-2 dargestellte quasibinäre System Al-Mg<sub>2</sub>Si eingeordnet werden.

In Abbildung 2-6 sind die Zusammensetzungen einiger 6xxx-Konstruktionslegierungen dargestellt. Wie dieses Bild zeigt, haben viele der in Europa gängigen AlMgSi-Legierungen einen Si-Überschuss. Wie sich dieser auf das Werkstoffverhalten auswirkt, wird noch erläutert werden.



**Abbildung 2-6:** Mg- und Si-Gehalt verschiedener 6xxx-Legierungen. □=Cu-freie Legierungen, ■=Cu-haltige Legierungen. Der Siliziumüberschuss der jeweiligen Legierung lässt sich aus dem Abstand zur stöchiometrischen  $Mg_2Si$ -Linie ablesen [5]

Die Aushärtbarkeit der 6xxx-Legierungen gründet auf folgenden Tatsachen [5]:

- Relativ einfaches Lösen der Gleichgewichtsphasen  $Mg_2Si$  ( $\beta$ -Phase) bzw.  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$  (Q-Phase),
- Entstehung eines thermodynamisch nicht stabilen, übersättigten Mischkristalls ( $\alpha_{SS}$ ) und

- Bildung von Ausscheidungen bei Auslagerung.

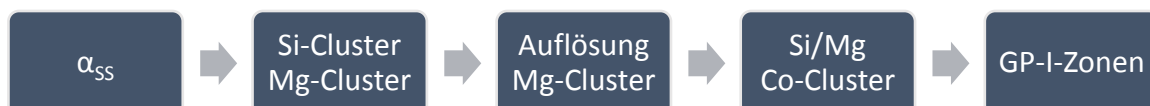
Vor der Kalt- und/oder Warmaushärtung werden die Legierungselemente in der Matrix gelöst. Dies geschieht, wie bereits in Kapitel 2.1 besprochen, durch eine Lösungsglühung. Dabei wird unter anderem die Gleichgewichtsphase  $Mg_2Si$  aufgelöst. Abbildung 2-2 zeigt, dass diese  $\beta$ -Phase bei einem Massenanteil von 1 bis 2 % und einer Temperatur von ca. 500 bis 600 °C im  $\alpha$ -Mischkristall gelöst vorliegt. In AlMgSi-Legierungen, die auch Cu enthalten, wird bei der Glühung zusätzlich zur  $\beta$ -Phase die Q-Phase gelöst.

Die rasche Abkühlung beim Abschrecken nach dem Lösungsglühen und die daraus resultierende, starke Abnahme der Löslichkeit von  $Mg_2Si$  (siehe Abbildung 2-2), führen zum thermodynamisch nicht stabilen, übersättigten Mischkristall  $\alpha_{SS}$ . Bei der anschließenden Auslagerung kommt es im – an Mg, Si und evtl. Cu übersättigten – Mischkristall zu festigkeitssteigernden Ausscheidungen.

Im Weiteren wird nun näher auf die Ausscheidungsmechanismen eingegangen.

### 2.2.1 Kaltaushärtung

Sofort nach dem Abschrecken beginnt der natürliche Prozess der Kaltaushärtung. Diese findet in einem Temperaturbereich zwischen -20 °C und 70 °C bzw. 100 °C statt [5]. Abbildung 2-7 zeigt die aus der Literatur bekannten Schritte der Kaltauslagerung von AlMgSi-Legierungen.

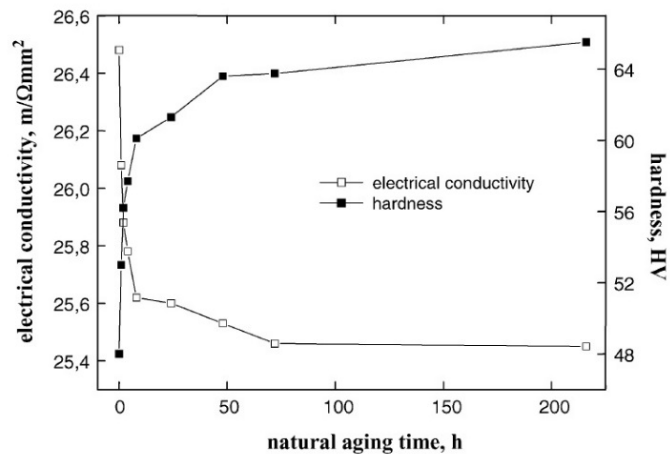


**Abbildung 2-7:** Ausscheidungssequenz bei der Kaltauslagerung von AlMgSi-Legierungen [5][11]

Zuerst kommt es im übersättigten Mischkristall  $\alpha_{SS}$  zur Bildung von Si- und Mg-Clustern. Letztere lösen sich im weiteren Verlauf auf und die Si-Cluster werden mit Mg angereichert. Es entstehen die kugelförmigen Co-Cluster [5]. Diese Si/Mg Co-Cluster sind zwar mittels TEM nicht abbildbar, konnten jedoch bereits mit Atomsondenmessungen nachgewiesen werden [11].

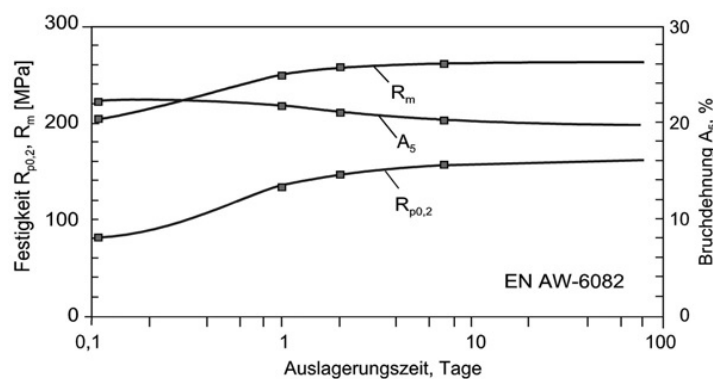
In weiterer Folge ordnen sich Mg- und Si-Atome in Guinier-Preston-I- (GP-I-) Zonen. Aus chemischer Sicht sind die kugelförmigen GP-I-Zonen nicht von den Co-Clustern zu unterscheiden. Eine Unterscheidung ist nur aufgrund ihrer Größe und der Dichte an gelösten Atomen möglich. In der Literatur sind die GP-Zonen deshalb als Cluster, die ausreichende Größe und Dichte an gelösten Atomen besitzen, um im TEM abgebildet werden zu können, definiert. Das Verhältnis der Atome in den Co-Clustern und GP-I-Zonen entspricht meist genau der Legierungszusammensetzung [11].

Wie Abbildung 2-8 zeigt, macht sich die sofort nach dem Abschrecken beginnende Clusterbildung auch in der Änderung des elektrischen Widerstandes bemerkbar. Außerdem steigt durch sie auch die Härte an. Ferner zeigt dieses Diagramm, dass schon nach relativ kurzer Zeit keine nennenswerten Änderungen mehr stattfinden und demnach – in Bezug auf die Clusterbildung – bei fortschreitender Zeit nicht mehr viel passiert.



**Abbildung 2-8:** Änderung des elektrischen Widerstandes und der Härte im Verlauf der Kaltauslagerung einer lösungsgeglühten TRC-6016-Legierung [6]

Wie TEM-Untersuchungen an AlMgSi-Legierungen gezeigt haben, sind selbst nach 70-tägiger Auslagerung bei Raumtemperatur noch keine Ausscheidungen sichtbar [11]. Die Temperatur bei der Kaltaushärtung ist zu niedrig, um die Nukleierung von  $\beta''$ -Ausscheidungen zu ermöglichen [12]. Es kommt daher durch die Kaltauslagerung zu einer – im Vergleich zum Warmaushärten – relativ geringen Festigkeitssteigerung. Abbildung 2-9 zeigt den Verlauf der mechanischen Kennwerte der Legierung EN AW-6082 in Abhängigkeit der Kalt-Auslagerungszeit. Dieses Diagramm korreliert sehr gut mit Abbildung 2-8.



**Abbildung 2-9:** Kaltauslagerung von Pressprofilen aus EN AW-6082: Verlauf der mechanischen Kennwerte über der Auslagerungszeit [5]

## 2.2.2 Warmaushärtung

Da die bei der Kaltauslagerung von AlMgSi-Legierungen erreichbaren Festigkeiten für viele Anwendungen nicht ausreichend hoch sind, wird so gut wie immer eine weitere Wärmebehandlung durchgeführt. Wenn diese Legierungen in einem Temperaturbereich zwischen 120 und 250 °C ausgelagert werden, spricht man von Warmaushärtung. Je höher dabei die Aushärtungstemperatur ist, desto niedriger ist die Aushärtbarkeit [5].

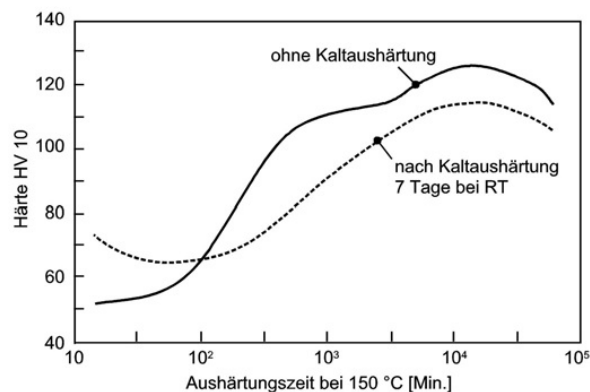
Abbildung 2-10 gibt die bei der Warmaushärtung vorliegende Ausscheidungssequenz an.



**Abbildung 2-10:** Ausscheidungssequenz bei der Warmauslagerung von AlMgSi-Legierungen [5][9][11][12]

Dabei ist zu beachten, dass es auch hier beim Übergang vom übersättigten Mischkristall  $\alpha_{SS}$  auf die GP-I-Zonen zu Clusterbildungen kommt [12]. Dieser Mechanismus wurde bereits in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Im weiteren Verlauf der Warmauslagerung formen sich  $\beta''$ -Ausscheidungen aus den GP-I-Zonen. Dabei müssen sich die GP-I-Zonen zuerst auflösen [9]. Die  $\beta''$ -Ausscheidungen werden in der Literatur teilweise auch GP-II-Zonen genannt [13]. Es folgt die Bildung der stäbchenförmigen  $\beta'$ -Phase. Die Ausscheidungssequenz endet mit dem Auftreten der  $\beta$ -Phase, welche auch als die Gleichgewichtsphase  $Mg_2Si$  bekannt ist [5].

Die Steigerung der Festigkeit bzw. Härte bei der Warmauslagerung ist stark davon abhängig, ob und wie lange der Werkstoff zuvor kaltausgelagert wurde [5]. Der Einfluss einer Zwischenauslagerung bei Raumtemperatur auf den Härteverlauf einer AlMgSi-Legierung bei Warmaushärtung ist in Abbildung 2-11 zu sehen.

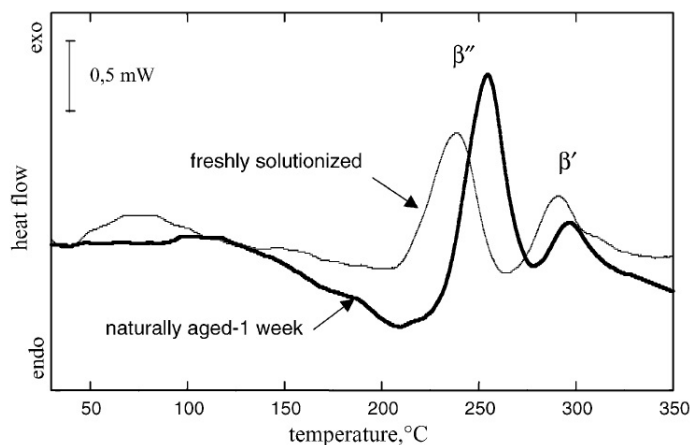


**Abbildung 2-11:** Einfluss der Kaltauslagerung auf den Härteverlauf einer warmausgehärteten Legierung EN AW-6082 [5]

Ohne Kaltaushärtung steigt die Härte plötzlich stark an und geht dann in ein Plateau über. Es folgt ein erneuter Anstieg. Mit vorangegangener Kaltaushärtung steigt die Härte langsam und konstant an. Es tritt kein Plateau auf. Bei der Kaltauslagerung werden viele Cluster gebildet, was zu einer Härtesteigerung führt. Zu Beginn der Warmauslagerung fällt die Härte jedoch ab, da sich die Cluster teilweise wieder auflösen [12].

Bei der Raumtemperatur-Alterung kommt es außerdem zu einer Verringerung der Anzahl an eingefrorenen Leerstellen und in der Matrix gelösten Elementen. Durch die geringe anfängliche Leerstellenkonzentration wird die Diffusion von Mg und Si bei der Warmaushärtung deutlich verlangsamt. Aus diesem Grund ist auch die Bildung von GP-I-Zonen und in weiterer Folge  $\beta''$ -Ausscheidungen erschwert [12].

Die DSC-Kurven in Abbildung 2-12 verdeutlichen dies, denn der exotherme Peak der  $\beta''$ -Bildung tritt in der bei Raumtemperatur vorgealterten Probe erst ab einer höheren Temperatur auf, als es bei der direkt nach dem Lösungsglühen aufgeheizten Probe der Fall ist [6].



**Abbildung 2-12:** DSC-Kurven von TRC 6016, einmal ohne und einmal mit Raumtemperatur-Alterung [6]

Eine Kalt- vor der Warmauslagerung verlangsamt bzw. verschlechtert also die Ausscheidungskinetik. Außerdem werden mit einer vorangegangenen Raumtemperatur-Auslagerung nach derselben Warmauslagerungsdauer weniger und größere Ausscheidungen gefunden. Die beim Abschrecken nach dem Homogenisieren eingefrorenen Leerstellen begünstigen demnach am Beginn einer direkt anschließenden Warmauslagerung die Bildung vieler GP-I-Ausscheidungen [12]. Mittels einer geeigneten Stabilisierungsglühung kann jedoch, wie bereits erläutert, die Kinetik der Warm- nach einer Kaltaushärtung verbessert werden [5]

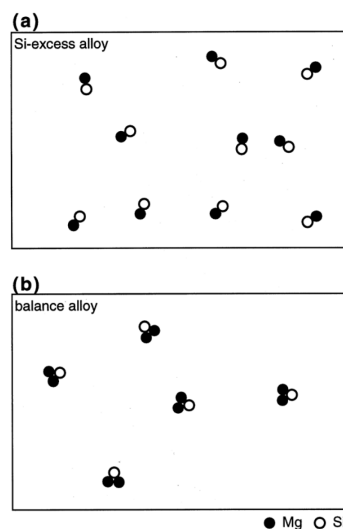
### 2.2.3 Einfluss der wichtigsten Legierungselemente

#### Si-Einfluss

Ein Si-Überschuss hat so gut wie keine Auswirkungen auf die Löslichkeit von  $Mg_2Si$ . Er wirkt sich jedoch positiv auf die mechanischen Eigenschaften aus, indem er die erreichbaren Festigkeiten deutlich hinaufsetzt. Ferner beeinflusst ein Überschuss an Si die Warmaushärtungskinetik positiv, was sich in einer Verkürzung der Aushärtungszeiten niederschlägt. Nachteilig ist dabei aber die höhere Empfindlichkeit gegenüber den Abschreckbedingungen [5].

Das überschüssige Si neigt zur Bildung von Si-Ausscheidungen an den Korngrenzen. Diese wirken sich negativ auf die Duktilität aus. Durch Zusatz von Dispersionsbildnern oder mittels geeigneter Barrenhomogenisierung lässt sich dies verhindern [5].

Bei einer ausbalancierten Legierung beträgt das Atomverhältnis von Mg:Si in den GP-Zonen 2:1, welches dem der Gleichgewichtsphase  $Mg_2Si$  entspricht. In einer Legierung mit Si-Überschuss beträgt dieses hingegen rund 1:1, da jedem Si-Atom nur ein Mg-Atom zur Verfügung steht [11]. In Abbildung 2-13 ist dies schematisch dargestellt.



**Abbildung 2-13:** Schematischer Aufbau der Cluster bzw. GP-Zonen in (a) einer Legierung mit Si-Überschuss und (b) einer ausbalancierten AlMgSi-Legierung [11]

Daraus lässt sich schließen, dass die Anzahl der GP-Zonen nicht von der Anzahl der verfügbaren Mg-Atome abhängt, sondern von jener der verfügbaren Si-Atome. Ein Si-Überschuss sollte folglich eine höhere Dichte an Ausscheidungen bewirken [11].

Untersuchungen haben gezeigt, dass ein Überschuss an Si tatsächlich zu einer deutlich höheren Dichte an  $\beta''$ -Ausscheidungen führt.  $\beta''$  ist bekanntlich die wichtigste Phase zur Festigkeitssteigerung von AlMgSi-Legierungen [14]

### Mg-Einfluss

Im Gegensatz zum Si-Überschuss verringert ein Mg-Überschuss die Löslichkeit von Si bzw.  $Mg_2Si$  stark. Außerdem bewirkt ein Mg-Überschuss eine deutlich geringere Festigkeitssteigerung als ein prozentual gleich großer Mg-Überschuss oder eine gleich große Erhöhung des  $Mg_2Si$ -Gehaltes [5].

### Cu-Einfluss

Die Zugabe von Cu bewirkt eine deutliche Verbesserung der Festigkeitseigenschaften im Zuge der Warmauslagerung. Verantwortlich dafür sind die dichtere Dispersion der kohärenten  $\beta''$ -Ausscheidungen und die teilkohärente  $Q'$ -Phase [5][15].

Die Zugabe von Cu zu AlMgSi-Legierungen führt zur Bildung deutlich feinerer Ausscheidungen in der Matrix, was wiederum eine Festigkeitssteigerung bewirkt [16]. Aufgrund der niedrigen Diffusionsrate des Cu in Al, ist meist eine relativ lange Homogenisierungsdauer der Gussbarren nötig [8].

Die Ausscheidungssequenz der AlMgSiCu-Legierungen ist abhängig vom Cu-Gehalt und sehr komplex. Grund für die Komplexität sind die vielen Zwischenphasen, die von Cu-Gehalt und Mg/Si-Verhältnis abhängen [4][16].

Dadurch finden sich in der Literatur verschiedene Vorschläge für die Ausscheidungssequenz einer AlMgSiCu-Legierung. Im Folgenden werden ein paar dieser Varianten beschrieben.

Abbildung 2-14 zeigt die Ausscheidungssequenz einer ausbalancierten AlMgSiCu-Legierung.



**Abbildung 2-14:** Ausscheidungssequenz einer ausbalancierten AlMgSiCu-Legierung [4]

Im übersättigten Mischkristall ( $\alpha_{ss}$ ) formieren sich bei Auslagerung zuerst Cluster. Cu hat dabei keinen Einfluss auf deren Zusammensetzung. Anschließend kommt es zur Bildung von Zonen. Im Festigkeitsmaximum der Auslagerung dominiert die nadelförmige  $\beta''$ -Phase. Diese koexistiert mit QP, QC und  $Q'$ , den metastabilen Vorgängern der Q-Phase [4].

In Abbildung 2-15 und Abbildung 2-16 sind die Ausscheidungssequenzen der Legierung AA6022 mit Si-Überschuss und unterschiedlichem Cu-Gehalt dargestellt. Dabei fällt auf, dass bei erhöhtem Cu-Gehalt die  $\beta'$ - bzw.  $\beta$ -Phase nicht mehr vorkommt.

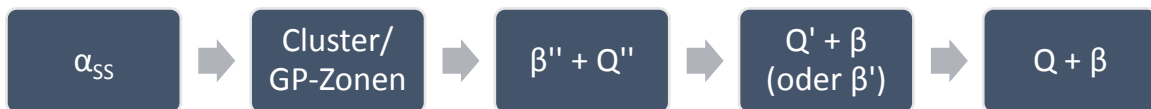


**Abbildung 2-15:** Ausscheidungssequenz für AA6022 mit Si-Überschuss und wenig Cu [4]



**Abbildung 2-16:** Ausscheidungssequenz für AA6022 mit Si-Überschuss und viel (0,9 wt%) Cu [4]

Die Ausscheidungssequenz der Legierung AA6111 ist in Abbildung 2-17 ersichtlich.



**Abbildung 2-17:** Ausscheidungssequenz für AA6111 (0,8 wt% Mg | 0,6 wt% Si | 0,7 wt% Cu) [17]

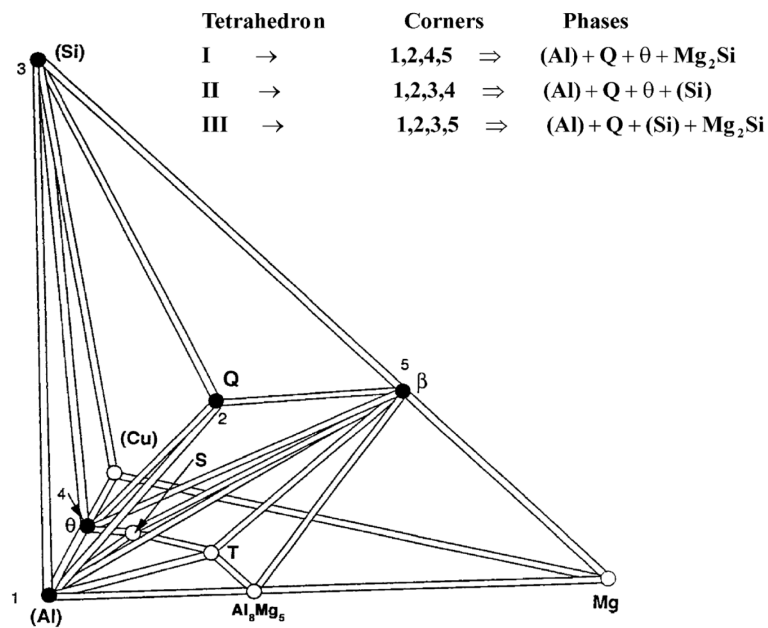
In Untersuchungen der Legierung AA6111 konnte kein  $\beta'$  gefunden werden. Die Ausscheidung von  $\beta'$  in einer solchen Legierung ist jedoch nicht ausgeschlossen.  $Q''$  bezeichnet die Vorgänger-Phase von  $Q'$  [17].

Wie schon für die Cluster der Fall, hat Cu auch keinen nennenswerten Einfluss auf die Zusammensetzung der GP-Zonen. Es bewirkt aber eine höhere Dichte dieser Ausscheidungen. Dadurch wird auch die Kinetik der  $\beta''$ -Ausscheidung verbessert. Außerdem beeinflusst Cu die Stufe der Ausscheidungssequenz, in der  $\beta'$  und  $Q'$  auftreten, sehr stark [9][18].

## 2.2.4 Ausscheidungsphasen

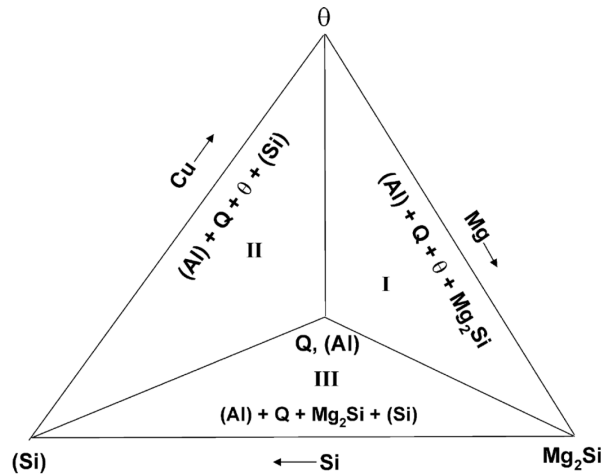
In AlMgSiCu-Legierungen können sehr viele unterschiedliche Ausscheidungsphasen gefunden werden. Anhand von Abbildung 2-18 kann man erahnen, wie komplex das Thema der Ausscheidungen bei diesen Legierungen ist. Die Dreiecke stellen dabei die auftretenden ternären, die parallelen Linien die binären Systeme dar.





**Abbildung 2-18:** Liniendiagramm der Gleichgewichtsphasenfelder, die im System Al-Mg-Si-Cu bei Raumtemperatur stabil sind [19]

Abbildung 2-19 zeigt eine vereinfachte, nicht maßstäbliche Projektion der drei wesentlichen Tetraeder aus Abbildung 2-18.



**Abbildung 2-19:** Schematische Projektion der 3 wesentlichen Tetraeder aus Abbildung 2-18. Die Ecken Q und (Al) wurden dabei in den selben Punkt der Blattebene projiziert [19]

Legierungen mit einem Mg/Si-Verhältnis größer als 1 liegen in Tetraeder I. Dort koexistieren die stabilen Phasen (Al), Q,  $\theta$  und  $\beta$ . (Al) bezeichnet dabei das Primär-Aluminium.

In Tetraeder II liegen die AlMgSiCu-Legierungen mit einem Mg/Si-Verhältnis kleiner als 1. In diesem Tetraeder kommen die Phasen (Al), Q,  $\theta$  und (Si) vor. Wenn der Cu-Gehalt niedrig ist (normalerweise weniger als 0,2 - 0,5 %) liegt die Legierung in Tetraeder III. Dort koexistieren die stabilen Phasen (Al), Q, (Si) und  $\beta$  [19].

In welchem Tetraeder die gängigsten AlMgSiCu-Legierungen angesiedelt sind, lässt sich aus Tabelle 2-2 ablesen.

**Tabelle 2-2:** Zuordnung verschiedener gängiger AlMgSiCu-Legierungen zu den 3 Tetraedern [19]

Tetraeder		
I	II	III
2017	2014	6061 <sup>a</sup>
2036	2008	6009 <sup>a</sup>
6061	6009	6016
6013	6111	6022

<sup>a</sup> wenn Cu am unteren Ende des Zusammensetzungsbereiches

Im Folgenden werden nun die wichtigsten, in den vorangegangenen Zeilen erwähnten, Ausscheidungsphasen beschrieben.

### Cluster

In den AlMgSi-Legierungen treten 3 Arten von Clustern auf: Si-Cluster, Mg-Cluster und Si/Mg Co-Cluster [20]. Die Cluster stellen potentielle Keimstellen für die pre-β''-Phase dar [12].

### GP-I-Zonen

Bei den GP-I-Zonen handelt es sich um die ersten Ausscheidungen, die sich in einer AlMgSi-Legierung bilden. Diese sind voll kohärent zur Matrix. Aufgrund der Kohärenz steigern sie die Härte bei weitem nicht so stark wie die β''-Phase. Die GP-I-Zonen werden in der Literatur auch gerne als pre-β''-Phasen bezeichnet. Die bei der Warmaushärtung auftretenden, nadelförmigen GP-I-Zonen sind parallel zu den <100> Richtungen der Al-Matrix orientiert [12].

Mit sinkendem Al-Anteil in den Ausscheidungen sinkt auch der Grad der Kohärenz mit der Matrix. Die Struktur der GP-I-Zonen ist der Al-Matrix ähnlicher als der β''-Phase. Sie haben auch einen geringeren Mg-Anteil als deren Folgephase β''. Grund für letzteres ist die Tatsache, dass die Mg-Plätze der GP-I-Zonen stärker von Al-Atomen besetzt werden als die Si-Plätze [21].

In den GP-I-Zonen sind noch Al-Atome zu finden, welche im Laufe der Auslagerung durch Mg und Si ersetzt werden. Dadurch dürfte die Umwandlung in die  $\beta''$ -Phase ausgelöst werden. Bei Kaltauslagerung sind die GP-I-Zonen eher kugelförmig, bei Warmauslagerung nadelförmig [5].

### **$\beta''$ -Phase**

Aufgrund der Kohärenz werden die  $\beta''$ -Ausscheidungen in der Literatur auch als GP-II-Zonen bezeichnet. Die  $\beta''$ -Phase ist die effektivste und damit wichtigste Phase zur Festigkeitssteigerung von AlMgSi-Legierungen [5][12].

Während die GP-I-Zonen voll kohärent zur Matrix sind, besitzen die  $\beta''$ -Ausscheidungen nur Teilkohärenz [22]. Wegen der niedrigeren Kohärenz als bei den GP-I-Zonen kommt es zu größeren Störungen der Matrix. Die  $\beta''$ -Ausscheidungen bilden sich bei der Warmauslagerung erst ab einer bestimmten Temperatur aus den GP-I-Zonen. Für die AlMgSi-Legierung 6082 beträgt diese Temperatur 125 °C [12].

Die Zusammensetzung der  $\beta''$ -Phase entspricht annähernd dem Mg/Si-Verhältnis der Legierungszusammensetzung. So ist die Zusammensetzung der Phase bei der Legierung 6082  $\text{Mg}_5\text{Si}_6$ , was approximativ dem Mg/Si-Verhältnis von 1 entspricht [5][12].

So wie die GP-I-Zonen sind auch die  $\beta''$ -Ausscheidungen nadelförmig und parallel zu den  $\langle 100 \rangle$  Richtungen der Matrix orientiert [12]. Bei AlMgSiCu-Legierungen werden auch Cu-Atome in die  $\beta''$ -Ausscheidungen eingebaut. Außerdem wird die Ausscheidungsstruktur verfeinert, was den Schluss nahelegt, dass  $\beta''$  die Vorgängerphase der  $Q'$ -Ausscheidungen sein könnte [9].

### **$\beta'$ -Phase**

Nach dem Härtemaximum findet der Übergang von  $\beta''$  auf  $\beta'$  statt. Die teilkohärente  $\beta'$ -Phase kann sich sowohl durch heterogene Keimbildung an Versetzungen als auch kontinuierlich durch gänzliche oder teilweise Auflösung von  $\beta''$ -Ausscheidungen aus ebendiesen bilden [5].

Die  $\beta'$ -Phase weist eine geordnete Struktur auf und entspricht der Zusammensetzung  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Bei fortlaufendem Wachstum wandelt sie sich – durch diffusionslose Transformation – in die Gleichgewichtsphase  $\beta$  um. Während die  $\beta''$ -Phase nadelförmig ist, nehmen die  $\beta'$ -Ausscheidungen eine Stäbchenform an [5].

### **β-Phase**

Bei der β-Phase handelt es sich um die Gleichgewichtsphase der AlMgSi-Legierungen. Sie ist plattenförmig und besitzt die Zusammensetzung Mg<sub>2</sub>Si [5].

Die Mg<sub>2</sub>Si-Platten liegen in den {100} Ebenen der Al-Matrix. Die β-Ausscheidungen tragen so gut wie nichts zur Festigkeit der AlMgSi-Legierungen bei [20].

### **Q-Phase**

Die Q-Phase ist die Gleichgewichtsphase eines Großteils der Cu-haltigen AlMgSi-Legierungen. Sie hat eine hexagonale Kristallstruktur und wächst lattenförmig entlang der <100> Richtungen der Al-Matrix [4]. Die Q-Phase besitzt keine Kohärenz zur Matrix [17].

Die genaue Zusammensetzung der Q-Phase ist unbekannt. In der Literatur wird Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>, Al<sub>4</sub>CuMg<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, Al<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Si<sub>7</sub> oder auch Al<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>9</sub>Si<sub>7</sub> angegeben [19]. Es ist nicht gesichert, ob die Unterschiede in den beschriebenen Zusammensetzungen von einem breiten Existenzbereich der Phase oder von Unterschieden in den Analysemethoden herrühren [23].

Bei Bildung während der Erstarrung einer AlMgSiCu-Schmelze nimmt die Q-Phase eine komplexe, honigwabenartige Morphologie an. Wenn sie sich während einer Warmauslagerung bei erhöhter Temperatur an den Korngrenzen ausscheidet, bildet sie runde oder ovale Partikel [19].

### **Metastabile Versionen der Q-Phase**

Bei Ausscheidung der Q-Phase bilden sich zuvor metastabile Versionen dieser Phase. Die QP-Phase tritt nach dem „peak aging“, die QC-Phase nach Überalterung und die Q'-Phase im stark überalterten Zustand auf. Alle Phasen weisen eine hexagonale Gitterstruktur auf [4][19][24].

Als Grund für die Strukturänderungen während der Warmauslagerung wird das fortlaufende Wachstum der Ausscheidungen vermutet. Die kritische Umwandlungstemperatur wäre damit eine Funktion der Partikelgröße [24].

QP- und QC-Phase besitzen so wie auch die Q-Phase eine Stabform. Auch chemische Zusammensetzung und Struktur sind beinahe gleich. Der Übergang von QP auf QC läuft ohne Substituierung von Atomen ab, es kommt lediglich zu kleinen Verschiebungen der Mg- und Si-Atome. Die QC-Ausscheidungen besitzen eine der β'-Phase sehr stark ähnelnde Struktur [24].

$Q'$ -Ausscheidungen sind lattenförmig und entlang der  $\langle 100 \rangle$  Richtungen der Al-Matrix orientiert [19]. Sie besitzen die gleiche Kristallstruktur und Morphologie wie die Q-Phase [4]. Der Übergang von  $Q'$  auf Q entspricht einem Übergang von teil- auf inkohärent [17].

### **$\theta$ -, $\theta'$ - und $\theta''$ -Phase**

Die  $\theta$ -Phase mit ihren metastabilen Vorgängern  $\theta'$  und  $\theta''$  ist eigentlich die im binären Legierungssystem Al-Cu vorherrschende Ausscheidung. Da die tetragonale Struktur der  $\theta$ -Ausscheidungen stark verschieden zur kfz-Struktur der Al-Matrix ist, weist sie keine Kohärenz zu dieser auf.  $\theta''$ - und  $\theta'$ -Phase, die beide ein plattenförmiges Erscheinungsbild besitzen, haben jeweils an mindestens einer Grenzfläche Kohärenz zum Grundgitter des Al-Mischkristalls [5].

$\theta''$ -Ausscheidungen sind aus zwei Lagen Cu-Atomen, die von drei Lagen Al-Atomen getrennt werden, aufgebaut.  $\theta'$ - und  $\theta$ -Phase besitzen hingegen die Zusammensetzung  $Al_2Cu$  [8].

Mit steigendem Cu-Gehalt wird die  $\theta$ -Phase zunehmend stabilisiert und auch die Anzahl der  $\theta$ -Ausscheidungen nimmt zu [19].

Cu segregiert meist um  $Q''$ - bzw.  $Q'$ -Ausscheidungen. In AlCuMgSi-Legierungen nukleieren  $\theta'$ -Vorstufen deshalb gerne an  $Q''$ -Ausscheidungen. Der metastabile Vorgänger der Q-Phase katalysiert also die Ausscheidung der  $\theta'$ -Phase [25].

### **$\alpha$ (AlFeMnSi)**

Da viele kommerzielle AlMgSi(Cu)-Legierungen Mn und Fe enthalten, kann in diesen auch die  $\alpha$  (AlFeMnSi)-Phase gefunden werden. Bei dieser Phase handelt es sich genau genommen nicht um Ausscheidungen, sondern um Dispersoide.  $\alpha$ -Teilchen sind deutlich größer als die zuvor beschriebenen Ausscheidungen und nehmen eine rundliche oder ellipsoide Form ein. Die  $\alpha$ -Phase gilt als stabile Phase des quaternären Systems Al-Fe-Mn-Si. Da die  $\alpha$ -Dispersoide das Kornwachstum limitieren, wird die Rissbruchzähigkeit durch sie verbessert [15].

## 2.3 Ausscheidungen und Kaltumformung

In diesem Kapitel soll es nicht um die Kaltumformung im Zuge der Blechherstellung oder Formgebung gehen. Es sollen vielmehr die Aspekte der Kaltverformung infolge des Schleifens der Oberfläche von AlMgSi(Cu)-Karosserieblechen beleuchtet werden.

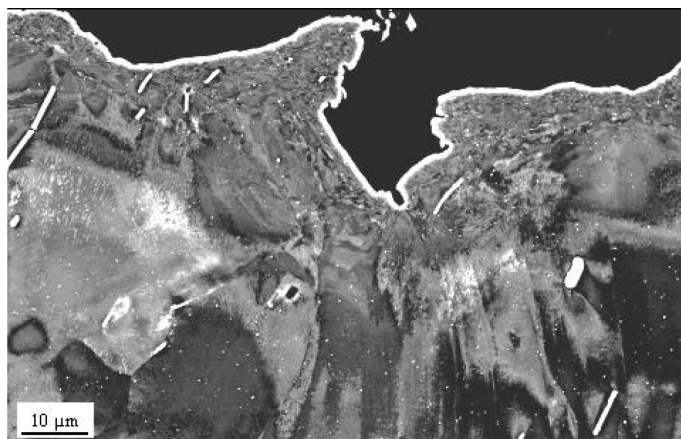
Bleche aus AlMgSi(Cu)-Legierungen (AA6xxx), die für die Außenhaut von Automobilen verwendet werden, müssen vor Verarbeitung meist abgebeizt werden. Bei diesem Schritt wird die durch das Walzen erzeugte, oberflächennahe, verformte Schicht entfernt [26].

Wie bereits eingangs erläutert, ist es nach dem Zusammensetzen des „body-in-white“ (BIW) oftmals notwendig, die Blechoberfläche zur Fehlerbeseitigung abzuschleifen.

Dies wird vor dem finalen Reinigen, Vorbehandeln und Lackieren durchgeführt. Durch die hohen Scherverformungen infolge des Schleifens wird eine sehr feinkörnige, oberflächennahe Schicht erzeugt. Diese kann mehrere  $\mu\text{m}$  dick sein. Aufgrund der relativ hohen Dicke der Schicht wird diese beim Reinigen und Vorbehandeln des BIW nicht entfernt [26][27][28].

Die in der Literatur auch als „altered surface layer“ (ASL) bekannte, oberflächennahe Schicht kann jedoch auch nur rund 300 nm dick sein. Ausschlaggebend für die Dicke der Schicht ist die Größe der Schleifkörner und die Härte der Legierung. Bei einer niedrigeren Härte und somit größeren Plastizität ist eine dickere ASL beobachtbar [29].

In Abbildung 2-20 sind die durch das Schleifen verursachte Oberflächenrauigkeit und die darunterliegende, feinkörnige Schicht gut erkennbar.



**Abbildung 2-20:** Oberflächennahe, verformte Schicht. AA6016 geschliffen mit SiC-Papier, Körnung 200 [26]

Die oberflächennahe, feinkörnige Schicht wird in der Literatur oft als „Beilby layer“ bezeichnet. Solche Beilby-Schichten entstehen aufgrund der Scherdehnungen beim Walzen, spanenden Bearbeiten und Schleifen [4][26][29].

Zusätzlich zur plastischen Scherverformung wirkt sich auch die lokale Wärmeeinbringung beim Schleifen von Al-Legierungen auf deren Mikrostruktur aus. Dabei kann die Temperatur infolge des periodischen Reibungskontaktes mit Schleifpartikeln lokal um ca. 100 - 150 °C erhöht werden [29][30].

Die starke plastische Verformung verursacht eine hohe Dichte an Gitterdefekten, wie z.B. einen Leerstellenüberschuss, Versetzungen und Subkorn- bzw. Korngrenzen. Diese Korngrenzen besitzen eine hohe Energie und sind nicht im Gleichgewicht [29].

Die Bildung der nanokristallinen Subkörner hängt mit der verformungsinduzierten, dynamischen Rekristallisation zusammen. Dabei entstehen durch die Umformung zuerst versetzungsreiche Bereiche. Anschließend wandeln die Versetzungswände in langgezogene Subkorngrenzen um. Die langgezogenen Subkörner werden schließlich zu Subkörnern mit niedrigem Seitenverhältnis. Ferner kann sich die Mikrostruktur noch durch Erholung infolge einer Temperaturerhöhung verändern [29].

Die meisten Korngrenzen in der Schicht sind Versetzungswände oder Kleinwinkelkorngrenzen und keine Großwinkelkorngrenzen. Je näher an der Oberfläche, desto mehr haben sich die Versetzungswände durch Versetzungsreaktionen wie Akkumulation und Auslöschung zu Subkorngrenzen entwickelt [29][30].

Es gibt aber auch Untersuchungen, die einen hohen Anteil an Großwinkelkorngrenzen in der nanokristallinen Schicht finden [4]. Dies liegt möglicherweise an den unterschiedlichen Legierungen.

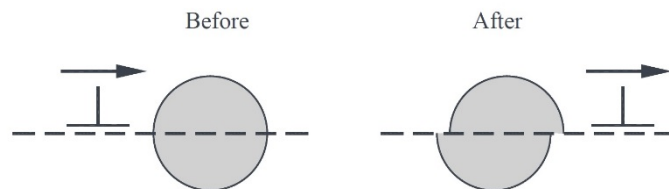
Die Schicht wird stets durch einen Bereich hoher Versetzungsdichte von der Matrix getrennt. In TEM-Bildern erscheint dieser als dunkles Band [29][30]. Die Korngröße in der Schicht wird meist mit rund 50 nm und darüber angegeben [4][29].

Der hohe Umformgrad beim Schleifen der Oberfläche führt also zum „ultra fine grain“ (UFG) [4]. Sehr ähnliche Phänomene treten bei der sogenannten „severe plastic deformation“ (SPD) auf [29]. Ein gängiges, für SPD verwendetes Verfahren ist z.B. „equal channel angular pressing“ (ECAP). Bei der Legierung 6013 verbessert ECAP die Festigkeitseigenschaften deutlich. Grund dafür sind nicht nur Kornfeinung und Versetzungsverfestigung, sondern auch die Ausscheidungshärtung im Zuge der dynamischen Ausscheidung während des ECAP. Korngröße und Versetzungsdichte werden dabei sehr stark durch die Prozesstemperatur beeinflusst [31].

Die nanokristalline, oberflächennahe Schicht ist stabil bei 180 °C, d.h. auch bei längerer Wärmebehandlung ändert sich die Korngröße nicht. Ein Grund dafür könnte ein hoher Anteil an Großwinkelkorn Grenzen sein [4].

Das Schleifen von Al-Legierungen führt nicht nur zur Kornfeinung, es kommt in der oberflächennahen Schicht auch zu einer Neuverteilung der Legierungselemente. Ausscheidungen und Cluster werden von den bei der Verformung durch das Material laufenden Versetzungen geschnitten. Dadurch werden sie thermodynamisch instabil und lösen sich (zumindest teilweise) auf. Ein Temperaturanstieg in Folge des Schleifens kann die kritische Keimgröße erhöhen. Auch dadurch können sich Ausscheidungen auflösen [29].

Abbildung 2-21 zeigt schematisch das Schneiden eines Ausscheidungsteilchens durch eine Versetzung.



**Abbildung 2-21:** Eine Versetzung schneidet eine Ausscheidung (schematisch) [34]

Die großen Scherverformungen beim Schleifen verursachen dementsprechend viele Versetzungen, die sich durch den Kristall bewegen. Man kann sich vorstellen, wie weit der in der Abbildung obere Teil transportiert wird, wenn mehrere Versetzungen hintereinander das Teilchen schneiden.

Bei AlCu-Legierungen kommt es beim ECAP zur Zerteilung von  $\theta'$ -Ausscheidungen. Die verbleibenden, kleinen Stücke lösen sich auf und es entsteht ein übersättigter Mischkristall [32].

AlCuMg-Legierungen zeigen ein ähnliches Verhalten. Dort werden durch zyklische, lokale SPD an einer Risspitze die Cu/Mg Co-Cluster wiederholt von Versetzungen geschnitten und dadurch aufgelöst [33].

Auch bei 7xxx-Legierungen tritt dieser Effekt auf. Die extreme Scherung beim Schleifen zerstört die  $\eta$ -Ausscheidungen in der oberflächennahen Schicht. Die Legierungselemente reichern sich an den rekristallisierten Korngrenzen an [35]. In [30] zeichnet sich ein ähnliches Bild ab: Der Großteil der  $\eta'$ -Ausscheidungen wird mehrfach von Versetzungen geschnitten und löst sich auf. Da die Schubspannung mit steigender Tiefe abnimmt, findet man jedoch immer mehr  $\eta'$ -Ausscheidungen, je tiefer man die Untersuchung ansetzt.



Die SPD in Folge des Schleifens erzeugt Leerstellen. Diese verformungsinduzierten Leerstellen sind nicht im Gleichgewicht. Dadurch wird die Diffusion von gelösten Atomen merklich erleichtert [4][30]. Neben den Leerstellen trägt auch eine Erwärmung zur gesteigerten Diffusion bei [29].

Ferner wird durch die SPD die Versetzungsdichte erhöht, was den Diffusionskoeffizienten deutlich nach oben treibt [36]. Auch das Vorhandensein von Ungleichgewichts-Subkorn Grenzen hat diesen Effekt [4][29].

Die bei der SPD durch das Material laufenden Versetzungen zerteilen nicht nur Cluster und Ausscheidungen, sie transportieren die dabei gelösten Atome auch zu den Subkorn Grenzen. Dieses Phänomen ist in der Literatur als „sweeping effect“ bekannt [29].

Die gesteigerte Diffusion, die kurzen Diffusionswege und der sweeping-Effekt in der nanokristallinen Schicht führen bei der AlMgSiCu-Legierung AA6111 dazu, dass sich keine Verarmungszone ausbildet. Stattdessen ist das gesamte Korn an Legierungselementen verarmt [4].

Die verformungsinduzierte Mikrostruktur der oberflächennahen Schicht von aushärtbaren Al-Legierungen ist insofern instabil, als dass die Alterung schneller erfolgt, als es beim unverformten Material der Fall ist. Sie kann bereits bei Raumtemperatur stattfinden [29]. Die Ausscheidungskinetik ist in der stark verformten, oberflächennahen Schicht also merklich schneller als im darunterliegenden „bulk“ [26].

Außerdem können in der Schicht metastabile Zwischenzustände übergangen werden, sodass sich direkt die Gleichgewichtsphasen ausscheiden [29]. Grund für letzteres ist der Umstand, dass an Defekten, wie z.B. Versetzungen, die direkte Ausscheidung der stabilen Phase gefördert wird [37].

Wenn die Al-Legierung 6013 mittels ECAP verformt wird, ist die Ausscheidungskinetik signifikant beschleunigt im Vergleich zum unverformten Material. Bildung und Auflösung von Ausscheidungen finden bei deutlich niedrigeren Temperaturen statt. Als Ursachen dafür werden das feine Korn und die hohe Versetzungsdichte angesehen [31].

Gelöste Atome der Legierungselemente segregieren sehr gerne an Versetzungen und Subkorn Grenzen [29]. Letztgenannte befinden sich im Ungleichgewicht und haben deshalb einen Energieüberschuss. Dadurch wirken sie als Senken für die gelösten Atome [36]. Strukturelle Unterschiede der Korn Grenzen führen dabei zu einer unterschiedlich stark ausgeprägten Segregation der gelösten Fremdatome [38].

Die segregierten Atome können Versetzungen pinnen bzw. behindern. Dies könnte auch die Kornfeinung beim Schleifen beeinflussen [29]. Bei Verformung von AA6060 mittels „high pressure torsion“ (HPT) kommt es zu einer hohen Dichte an  $\beta''$ - und  $\beta'$ -Ausscheidungen. Diese pinnen die Korn Grenzen und sind dadurch mitverantwortlich für das hohe Maß an Kornfeinung [39]. Auch in der

nanokristallinen Schicht der AA6111-Legierung verhindern Ausscheidungen eine Vergrößerung. Sie bremsen die Bewegung der Korngrenzen. Dieser Prozess ist als „zener drag“ bekannt [4].

Der sweeping-Effekt kann zu einer Cu-Anreicherung an den Subkorngrenzen führen. Dadurch wird die Ausscheidung Cu-reicher Phasen gefördert [29]. Die in der nanokristallinen Schicht hohe Dichte an Korngrenzen bietet energetisch günstige Keimstellen, sodass die Ausscheidungskinetik der Q-Phase bzw. ihrer metastabilen Vorgänger beschleunigt wird [4].

In den nanokristallinen Körnern selbst treten keine Ausscheidungen auf. Die gelösten Legierungselemente, wie z.B. Cu, diffundieren rasch an die Korngrenzen. Durch die fehlende Sättigung im Korn existiert keine treibende Kraft zur Ausscheidung [4][32].

In diversen Untersuchungen unterschiedlicher Al-Legierungen, die einer SPD unterzogen worden waren, wurden im stark verformten Material stets andere Ausscheidungen gefunden als in der unverformten Matrix.

So finden z.B. Liu et al. [4] in der nanokristallinen Schicht keine  $\beta''$ -Ausscheidungen, obwohl diese im untersuchten, frühen Stadium der Ausscheidung üblich sind. Grund dafür ist die energetische Bevorzugung der Q-Phasenausscheidung durch gesteigerte Diffusion in der Schicht.

In der ASL einer bei 120 °C ausgelagerten AlZnMgCu-Legierung findet man die  $\theta$ -Phase, obwohl diese sich erst über 170 °C bilden dürfte [29]. Mit steigender Schleifkorngröße bzw. damit einhergehender Oberflächenrauheit nimmt die Zahl der aufgelösten  $\eta'$ -Ausscheidungen zu. Gleichzeitig steigt die Anzahl der an den Subkorngrenzen segregierten Fremdatome, was wiederum zu mehr  $\theta$ -Ausscheidungen führt [30].

Bei Al-Legierungen der 5xxx-Familie finden sich an den Korngrenzen in der ASL keine  $\beta$ -Ausscheidungen, obwohl diese zu erwarten wären [35][40].

In der ASL von 6xxx-Legierungen mit erhöhtem Cu-Gehalt, wie z.B. AA6111, findet man als Ausscheidungsphase an den Korngrenzen die Q-Phase. Bei einem niedrigeren Cu-Gehalt, wie z.B. bei AA6016, ist die  $\beta$ -Phase an den Korngrenzen vertreten [26].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ausscheidungsreaktionen in der verformten, oberflächennahen Schicht sowohl von der Legierungszusammensetzung der Matrix als auch von der Wärmebehandlung vor und nach der Verformung abhängen [26].

### **3 6xxx-Legierungen für Außenhautanwendungen im Automobil**

Der Automobilsektor gilt als der Absatzmarkt mit dem größten Entwicklungspotential für Aluminiumwerkstoffe, was sowohl für Werkstoffbedarf als auch für -technologien gilt [5].

Je nachdem an welcher Stelle im Automobil sie eingesetzt werden, müssen Al-Legierungen unterschiedliche Anforderungen erfüllen. Außenbleche müssen eine möglichst hohe Festigkeit aufweisen, damit die Beulsteifigkeit gegeben ist. Außerdem sollen sie mit engen Radien falzbar und nach der Umformung fließfigurenfrei sein [5].

Obwohl sich die naturharten AlMg-Legierungen (5xxx) durch ihre hervorragende Umformbarkeit auszeichnen, werden sie nicht für Außenhautteile verwendet. Für diesen Anwendungszweck greift man auf die aushärtbaren AlMgSi-Legierungen (6xxx) zurück, da diese bei der Umformung keine Fließfiguren bilden [3][5].

Die früher vor allem im nicht-deutschsprachigen Raum verwendeten AlCuMg-Legierungen (2xxx) haben heute im Vergleich zu den AlMgSi- und AlMg-Legierungen keine Bedeutung mehr für den Karosserieblechbau. Künftig könnten aber die in Japan entwickelten AlMg(Cu)-Legierungen (5xxx) auch im europäischen Karosseriebau an Bedeutung gewinnen [5].

Die in Europa seit über 30 Jahren standardmäßig verwendete AlMgSi-Legierung ist EN AW-6016. Für Außenhautanwendungen mit strengeren Anforderungen wurden spezielle AlMgSi-Legierungen entwickelt. Hierzu zählt z.B. die Legierung EN AW-6111, die eine sehr hohe Festigkeit bietet [3].

Generell findet in den USA hauptsächlich die Legierung AA6111 Anwendung, während man in Europa eher auf EN AW-6016 zurückgreift, welche einen niedrigeren Cu-Gehalt und auch geringere Festigkeiten aufweist [27]. Weniger Cu bedeutet bei diesen Legierungen aber meist auch weniger Probleme in Bezug auf Korrosion.

In Tabelle 3-1 findet sich eine Übersicht der gängigen AlMgSiCu-Legierungen samt Zugehörigkeit zu den bereits in Kapitel 2.2.4 erläuterten Vierphasen-Gleichgewichtsfeldern (Tetraeder). Ferner sind der Zusammensetzungs- sowie der jeweilige Anwendungsbereich angegeben. Für Außenhautanwendungen im Automobil kommen demnach folgende 6xxx-Legierungen in Frage: 6009, 6111, 6016 und 6022. In [5] werden zusätzlich auch noch 6014, 6501 und 6106 genannt.

**Tabelle 3-1:** Gängige AlMgSiCu-Legierungen: Zugehörigkeit zu den Vierphasen-Gleichgewichtsfeldern (Tetraeder), Zusammensetzungs- und Anwendungsbereich [19]

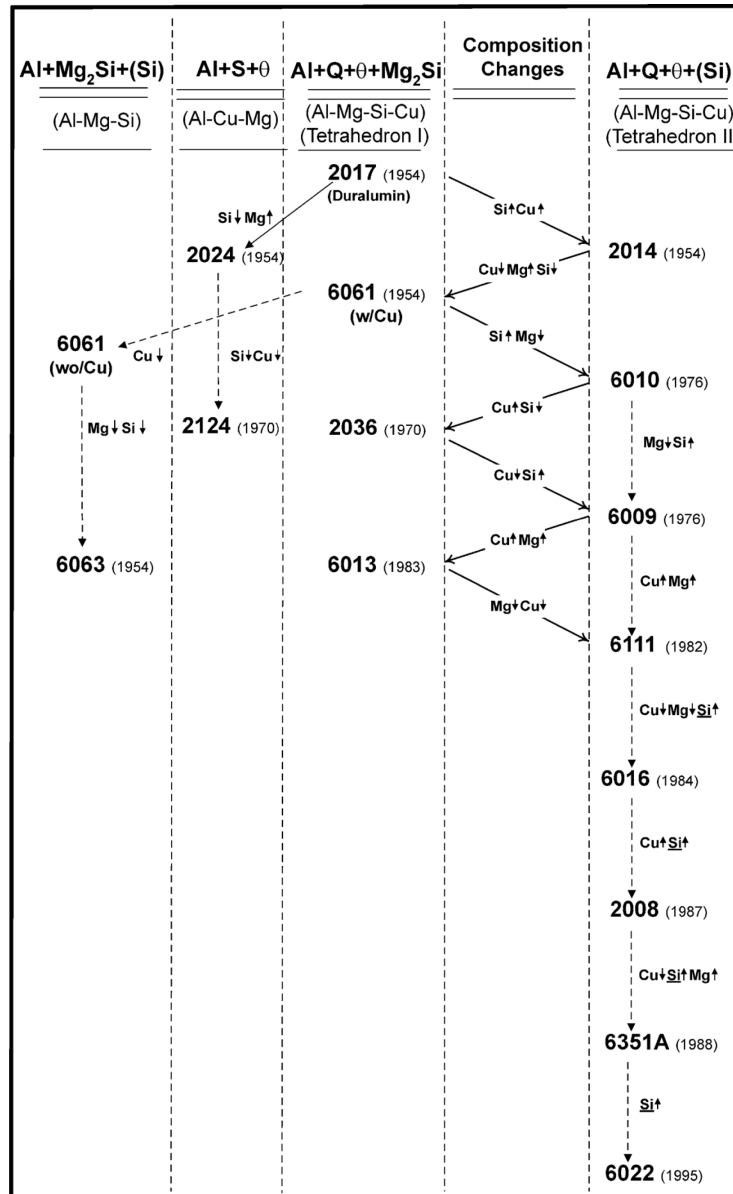
Tetraeder <sup>a</sup>			Zusammensetzung [wt%]			Anwendung
I	II	III	Mg	Si	Cu	
2017			0,40-0,8	0,2-0,8	3,50-4,5	Allgemein
2036			0,30-0,6	0,5 <sup>c</sup>	2,20-3,0	Auto außen
6061		6061 <sup>b</sup>	0,80-1,2	0,4-0,8	0,15-0,4	Allgemein, Auto Extrusion
6013			0,80-1,2	0,6-1,0	0,60-1,1	Allgemein, Luftfahrt
	2014		0,20-0,8	0,5-1,2	3,90-5,0	Allgemein, Luftfahrt
	2008		0,25-0,5	0,5-0,8	0,70-1,1	Auto außen
	6009	6009 <sup>b</sup>	0,40-0,8	0,6-1,0	0,15-0,6	Auto außen, Auto innen
	6111		0,50-1,0	0,7-1,1	0,50-0,9	Auto außen
		6016	0,25-0,6	0,9-1,3	0,20 <sup>c</sup>	Auto außen, Auto innen
		6022	0,45-0,7	0,8-1,5	0,01-0,11	Auto außen

<sup>a</sup> siehe Kapitel 2.2.4

<sup>b</sup> wenn Cu am unteren Ende des Zusammensetzungsbereiches

<sup>c</sup> Maximum. Kein unteres Limit

Wie eng 2xxx- und 6xxx-Legierungen miteinander verwandt sein können, zeigt Abbildung 3-1. In dieser Illustration ist der Übergang von einer Legierung in eine andere – bei Änderung der Legierungselemente Mg, Si und Cu – gut abgebildet.



**Abbildung 3-1:** Kommerzielle AlMgSiCu-Legierungen, deren Einteilung in verschiedene Phasenfelder und Zusammensetzungsänderungen. Nummer in Klammer: Jahr der Registrierung bei der „Aluminium Association“ (AA) [19]

## 4 Korrosionseigenschaften von 6xxx-Legierungen für Außenhautanwendungen im Automobil

Aluminiumlegierungen der 6xxx-Familie gelten generell als relativ korrosionsresistent [27]. Die Anfälligkeit auf Korrosion wird großteils vom Cu-Gehalt bestimmt [41].

Unter bestimmten Voraussetzungen kann es jedoch bei jedem Werkstoff zu Korrosion kommen.

### 4.1 Angreifende Atmosphären

Bereits im Jahr 1923 wurde die atmosphärische Korrosion von Metallen theoretisch erklärt. Dabei wurde das Konzept eines Feuchtigkeits-Schwellwertes, unter dem keine Korrosion auftritt, aufgestellt. Der Schwellwert hängt von diversen Faktoren, wie z.B. der Art bzw. Konzentration von Schadstoffen in der Atmosphäre und dem Zustand der Metalloberfläche, ab [42][43].

Legierungen auf Al-Basis gelten im Allgemeinen als hoch beständig gegen atmosphärische Korrosion im Freien. Lediglich Legierungen mit erhöhtem Cu-Gehalt (> 1 %) sind weniger beständig [44].

Atmosphärische Korrosion wird verursacht durch Regenwasser bzw. kondensierende Feuchtigkeit, Sauerstoff aus der Luft und die in der Atmosphäre enthaltenen Schadstoffe [42].

Häufige Schadstoffe sind Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) und Stickoxide (NO<sub>x</sub>). Abhängig von der am Ort vorhandenen Industrie und der Effizienz ihrer Filteranlagen sind außerdem folgende Verunreinigungen der Luft möglich [5]:

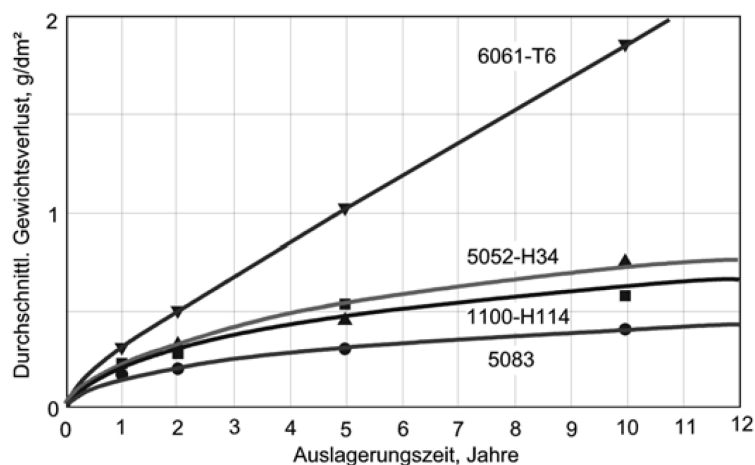
- Ammoniak (NH<sub>3</sub>),
- Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S),
- Chlor (Cl<sub>2</sub>) und
- organische Lösungsmittel.

Die Korrosionsrate von Aluminium ist in städtischen bzw. Industrie-Gebieten deutlich gesteigert, da dort die Konzentration an Sulfat-Ionen (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) erhöht ist [45]. Regelmäßiger Regen wirkt sich positiv aus, da die aggressiven Verbindungen abgewaschen werden. Feuchtigkeit bzw. Kondensation fördert hingegen die Korrosion, wenn gleichzeitig Sulfate vorhanden sind. Dabei kann bei manchen Legierungen ein relativ voluminöses, loses Korrosionsprodukt entstehen [46].

Auch in Meeresnähe wird bei Aluminium eine merklich höhere Korrosionsrate beobachtet. Grund dafür ist die dort vorherrschende, hohe Konzentration an Chlorid-Ionen (Cl<sup>-</sup>) [45]. Der über die Ozeane hinweg blasende Wind trägt diese bis zu mehrere hundert Kilometer weit mit. Die korrosiven Auswirkungen sind vor allem in Küstenregionen beobachtbar [42].

In unseren Breiten ist Streusalz die Quelle für das Chlorid, dem die Werkstoffe eines Automobils ausgesetzt sind. Dieses kann neben NaCl auch geringe Anteile an CaCl<sub>2</sub> und MgCl<sub>2</sub> enthalten [47].

Die Korrosionsbeständigkeit von Al-Legierungen in Chlorid-haltigen Medien ist von der Zusammensetzung abhängig. Wie in Abbildung 4-1 deutlich wird, wirkt sich der Cu-Gehalt (0,25 %) der Legierung 6061-T6 in einem Chlorid-haltigen Medium negativ auf das Korrosionsverhalten aus [5].



**Abbildung 4-1:** Korrosionsverhalten verschiedener Al-Legierungen in natürlichem Meerwasser [5]

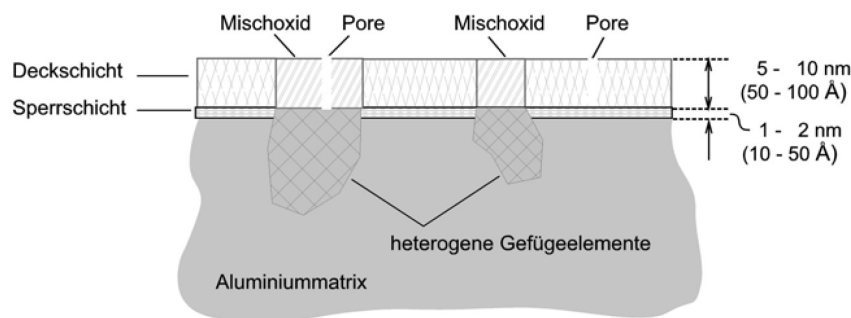
Wenn 6xxx-Legierungen in der Außenhaut eines Automobils eingesetzt werden, sind diese durch einen mehrschichtigen Lack-Film vor aggressiven Umgebungsbedingungen geschützt. Durch Steinschläge

oder dergleichen kann der Lack jedoch beschädigt werden und das Metall kommt mit der angreifenden Atmosphäre in Kontakt [26].

## 4.2 Passivität

Bereits im Jahr 1926 war man sich sicher, dass eine frisch gereinigte Aluminium-Oberfläche sofort von einer Oxidschicht belegt wird, die eine weitere Oxidation erschwert [48].

Der natürliche Oxidfilm, der sich bei Raumtemperatur auf Aluminium in Wasser bzw. an Luft bildet, ist meist wenige nm dick. Die Schicht besteht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ist amorph. Dickere Oxidschichten sind bei höheren Temperaturen die Regel. Sie bestehen dann innen aus einer dünnen, amorphen Barrierschicht und außen aus einer dickeren, kristallinen Schicht [49]. Der Aufbau der Passivschicht ist in Abbildung 4-2 schematisch dargestellt.



**Abbildung 4-2:** Schematischer Aufbau der Passivschicht von Aluminium [5]

Die amorphe Sperrschicht gilt als nahezu porenfrei, die Deckschicht weist eine Porosität auf. Feuchtigkeit und erhöhte Temperatur fördern das Wachstum der Deckschicht. Die Wachstumsrate nimmt mit der Zeit ab. Bei Erhöhung der Temperatur ändert sich die Struktur der Deckschicht von amorph zu kristallin. Die kristalline Schicht wird als „Böhmschicht“ benannt. Sie zeichnet sich durch eine gute chemische, elektrische und mechanische Resistenz aus und lässt sich gezielt mittels kochendem Wasser oder Wasserdampf herstellen [5].

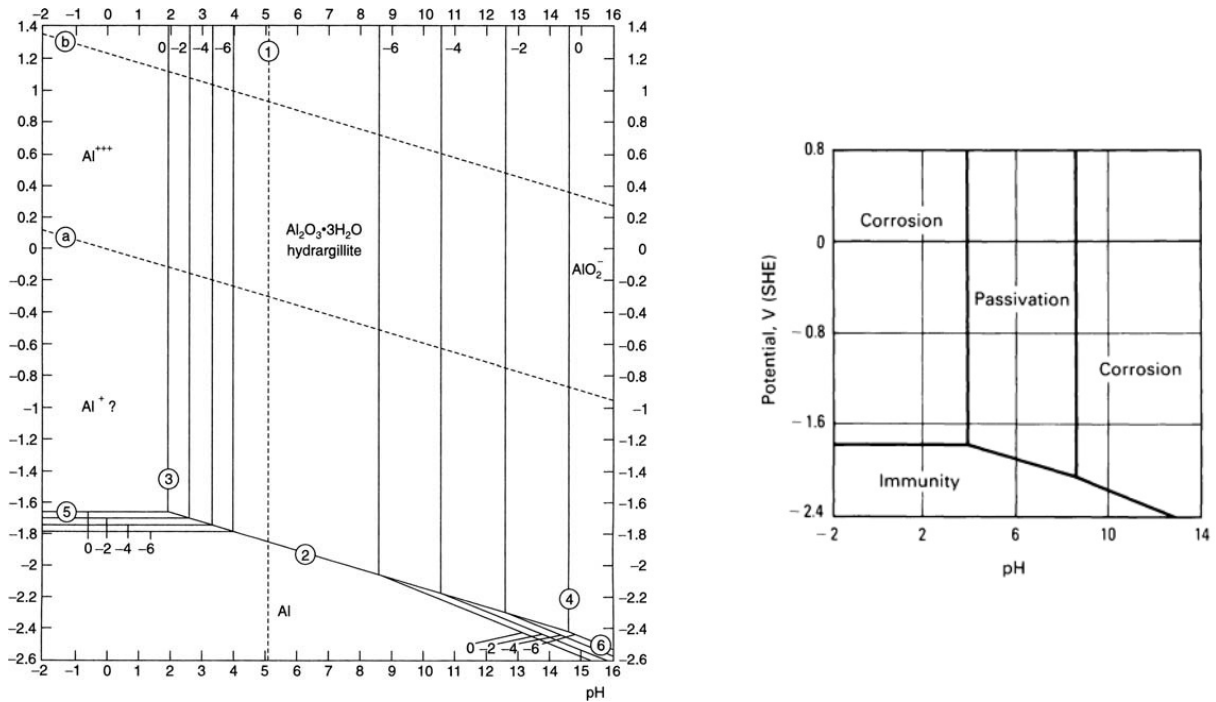
Oxide von Legierungselementen und Gefügebestandteilen, wie z.B. Ausscheidungsphasen, werden in die Passivschicht mit eingebaut. Diese Mischoxide können das mechanische, chemische und elektrochemische Verhalten ändern und sind in Abbildung 4-2 schematisch dargestellt [5].

Im Pourbaix-Diagramm, welches in Abbildung 4-3 dargestellt ist, lässt sich der Passiv-Bereich von Aluminium ablesen. Da sich Al-Oxide sowohl in saurer als auch basischer Lösung auflösen, weist Aluminium nur im pH-Bereich von 4 bis 9 eine stabile Passivität auf [49]. Ausnahmen bilden



Salpetersäure (pH 1) und konzentriertes Ammoniakwasser (pH 13). In diesen Lösungen ist die Passivschicht auch stabil [50].

Bei Vorhandensein von Chlorid-Ionen kann die Passivität lokal zusammenbrechen, da diese den Abbau bzw. die Beschädigung von Aluminiumoxid forcieren [49][50].



**Abbildung 4-3:** Pourbaix-Diagramm (Potential über pH) für das System Al/H<sub>2</sub>O bei 25 °C [44][51]

Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ist dielektrisch. Dieser Umstand lässt sich für eine Anodisierung ausnützen. Dabei wird Aluminium mittels Hochvolt-Spannung anodisch polarisiert und es bildet sich eine dicke Passivschicht aus. Abhängig von den Bedingungen beim Anodisieren, wie z.B. der verwendeten Lösung, variieren Dicke und Aufbau der Schicht [49]. Neben der elektrischen ist auch die Ionen-Leitfähigkeit der Passivschicht sehr gering [5].

In der Literatur geht man davon aus, dass die auf Aluminium vorhandene Oxidschicht Fehler aufweist. Diese spielen eine wichtige Rolle, da sie das Fließen von anodischem oder kathodischem Strom ermöglichen [49]. An diesen Stellen tritt demnach örtliche Korrosion auf [50].

### 4.3 Interkristalline Korrosion

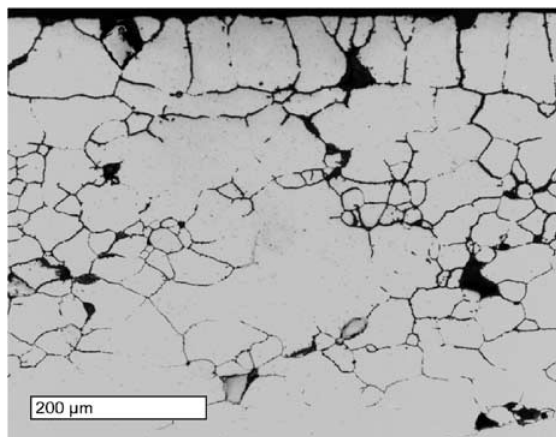
Interkristalline Korrosion (IK) ist ein lokaler, in schmalen Bereichen in oder an den Korngrenzen einer Legierung auftretender Angriff [52].

In der Literatur [53] werden vier Prozesse genannt, die korngrenzennahe Bereiche eines metallischen Werkstoffes so verändern können, dass dort die Metallauflösung schneller erfolgt als in der Matrix:

- Durch Bildung von Korngrenzen-Ausscheidungen verarmt die Korngrenzen-Umgebung an Legierungselementen, die für die Korrosionsbeständigkeit von Bedeutung sind,
- Bildung von Korngrenzen-Ausscheidungen, die mit der Matrix ein galvanisches Element bilden,
- selektiver, chemischer Angriff von Korngrenzen-Ausscheidungen und
- Anreicherung von Spurenelementen, die eine anodische Metallauflösung stimulieren, im Korngrenzen-Bereich.

Es hängt also von der Legierungszusammensetzung und den Herstellbedingungen bzw. der Wärmebehandlung ab, ob ein Werkstoff zu interkristalliner Korrosion neigt [5].

Das für die interkristalline Korrosion typische Erscheinungsbild ist in Abbildung 4-4 dargestellt.



**Abbildung 4-4:** Interkristalline Korrosion an einer AlMgSiCu-Legierung [54]

Svenningsen et al. haben verschiedene AlMgSi(Cu)-Modelllegierungen auf ihre IK-Anfälligkeit – abhängig von der Wärmebehandlung und dem Cu-Gehalt – getestet. Sie kommen zu folgenden Schlüssen [54][55][56][57]:

- Erhöhter Cu-Gehalt ist der Hauptgrund für das Auftreten von IK,
- bei Legierungen mit erhöhtem Cu-Gehalt kommt es zusätzlich noch auf die Wärmebehandlung (WBH) an, ob IK auftritt,
- IK tritt aufgrund mikrogalvanischer Kopplung zwischen Cu-angereicherter Korngrenze (edel) und angrenzender Cu-verarmter Zone (unedel) auf,

- Cu-Anreicherung an den Korngrenzen tritt als Q-Phase bzw. kontinuierlicher, nm-dünner Cu-Film auf und ihr Entstehen hängt von der WBH ab,
- IK-Beständigkeit sowie Festigkeit von 6xxx-Legierungen mit niedrigem Cu-Gehalt können mithilfe von vernünftigem „thermomechanical processing“ (TMP) verbessert werden und
- die beste Möglichkeit, um IK zu verhindern, ist den Cu-Gehalt sehr niedrig zu halten oder bei Vorhandensein von Cu die geeignete Thermomechanische Behandlung zu wählen.

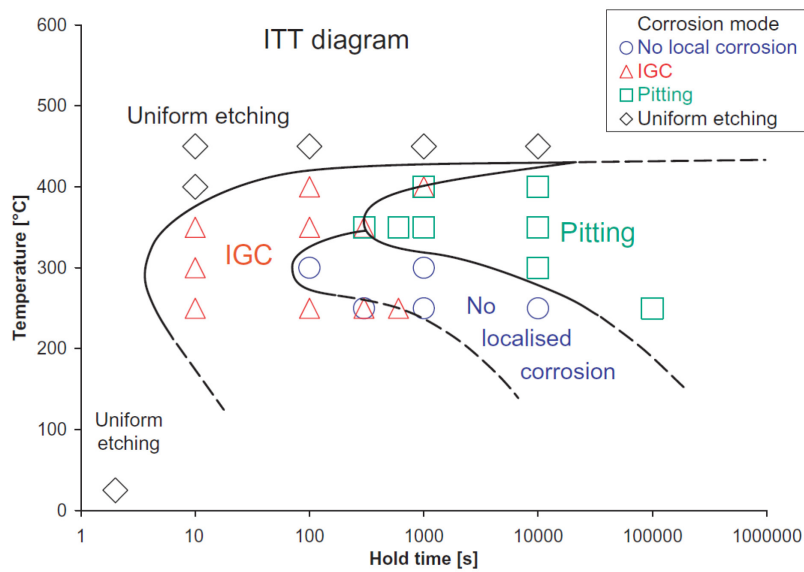
Die an die Korngrenze anschließende Zone ist nicht nur an Cu, sondern auch an Si verarmt [58][59]. Beide Elemente weisen ein höheres (edleres) Potential auf als Al. In Tabelle 4-1 ist die elektrochemische Spannungsreihe für die Reaktionen der 4 Hauptbestandteile von AlMgSiCu-Legierungen angeführt.

**Tabelle 4-1:** Elektrochemische Spannungsreihe für Al, Mg, Si und Cu. 25 °C, 1 atm [60]

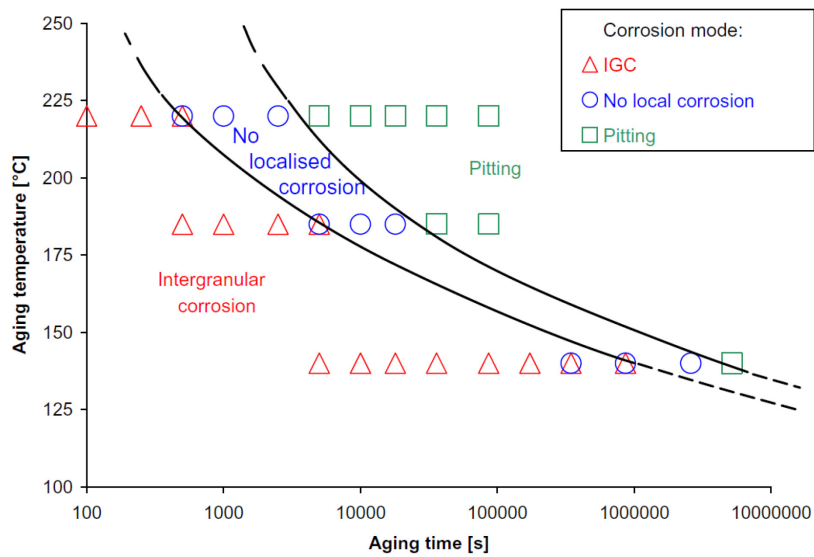
Reaktion	E <sup>0</sup> [V]
$\text{SiO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Si} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,857
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0,521
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0,3419
$\text{SiO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Si} + \text{H}_2\text{O}$	-0,8
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}$	-1,676
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,372
$\text{Mg}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,70

Abbildung 4-5 zeigt die Abhängigkeit der auftretenden Korrosionsart von den Abkühlbedingungen nach dem Lösungsglühen einer AlMgSiCu-Legierung. Es ist deutlich zu sehen, dass es einen Bereich gibt, in dem keine örtliche Korrosion auftritt.

Auch in Abbildung 4-6 gibt es ein korrosionsresistentes Gebiet. Dieses wird bei einer standardmäßigen „paint bake“-Behandlung (20 min bei 185 °C) jedoch nicht erreicht. Um in diesen Bereich vorzudringen ist ein Auslagern bis zum „peak aged“-Zustand nötig. Bei dieser WBH wird der kontinuierliche Cu-reiche Film an den Korngrenzen unterbrochen und er vergrößert. Außerdem bilden sich Ausscheidungen innerhalb der Körner, was eine Reduktion der Potentialdifferenz zur Korngrenze bedeutet [55][57].

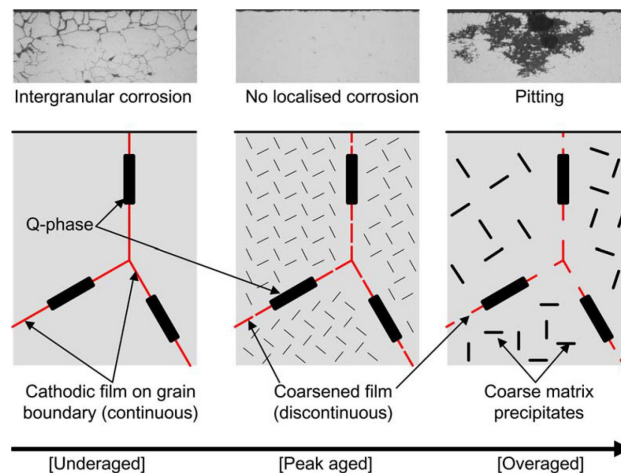


**Abbildung 4-5:** Isothermes ZTU-Schaubild – Einfluss der Abkühlbedingungen nach dem Lösungsglühen auf die Art der Korrosion. AlMgSiCu-Modelllegierung mit 0,6 wt% Mg | 0,6 wt% Si | 0,1 wt% Cu. Korrosionsprüfung nach BS ISO 11846:1995, method B [55]



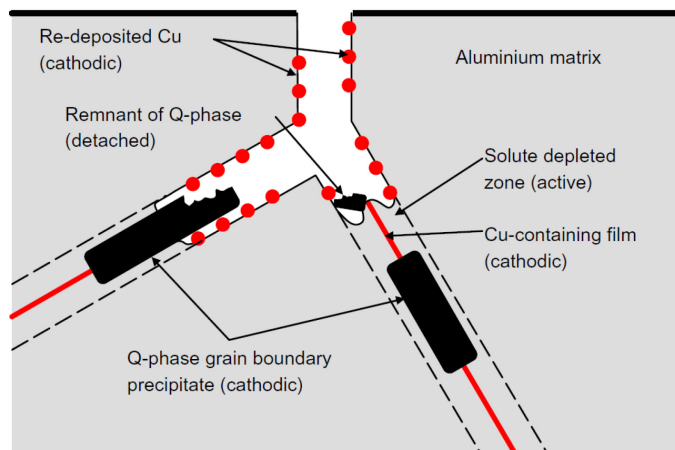
**Abbildung 4-6:** Einfluss der Auslagerungs-Bedingungen auf die Art der Korrosion. Extrudierte AlMgSiCu-Modelllegierung mit 0,6 wt% Mg | 0,6 wt% Si | 0,1 wt% Cu. Korrosionsprüfung nach BS ISO 11846:1995, method B [57]

Eine Darstellung der Mikrostruktur und der in Abbildung 4-6 vorkommenden Korrosionsarten ist in Abbildung 4-7 zu finden.



**Abbildung 4-7:** Einfluss der Alterung auf Mikrostruktur und Korrosionsart [57]

Der Mechanismus der IK von AlMgSiCu-Legierungen ist in Abbildung 4-8 schematisch dargestellt. Die an Cu und Si verarmte, Korngrenzen-nahe Zone löst sich auf und das im Film enthaltene, edle Cu scheidet sich an den verbleibenden Flächen der Matrix wieder ab. Ein sehr ähnliches Phänomen tritt auch beim alkalischen Beizen dieser Legierungen auf [27].



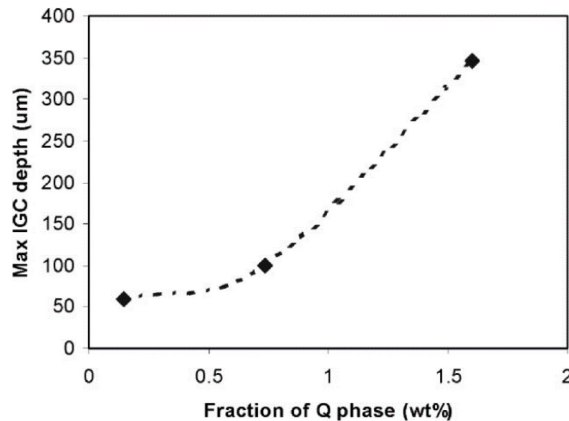
**Abbildung 4-8:** Schematischer Mechanismus der interkristallinen Korrosion bei AlMgSiCu-Legierungen [57]

Neben Cu kann auch Si die Anfälligkeit auf IK beeinflussen. Früher glaubte man, dass die sich an den Korngrenzen bildenden  $Mg_2Si$ -Ausscheidungen und Ansammlungen von Si-Atomen die IK fördern [61]. Obwohl sich Si kathodisch verhält [44], führt der Si-Überschuss jedoch nur zu einem geringen, in der Praxis vernachlässigbaren Anstieg der IK-Anfälligkeit von Cu-freien AlMgSi-Legierungen. Außerdem ist bei diesen Legierungen keine starke Abhängigkeit der IK von der WBH gegeben. Auslagerung verursacht lediglich einen leichten Anstieg der IK [62].

In der Al-Legierung 6360 verhält  $Mg_2Si$  sich in saurer und neutraler Lösung anodisch (unedel) in Bezug auf die Matrix. In neutralen Chlorid-Lösungen beträgt das „open circuit potential“ (OCP) dieser Phase

rund  $-1,2 V_{SCE}$ . Das elektrochemische Verhalten von  $Mg_2Si$  wird von Mg dominiert. Wenn die  $\beta$ -Phase als Anode fungiert, löst sie sich inkongruent auf [41][63].

Wie stark das Ausmaß der IK bei 6xxx-Legierungen vom Cu-Gehalt und damit vom Anteil der Q-Phase abhängt, ist anhand von Abbildung 4-9 erkennbar.



**Abbildung 4-9:** Maximale IK-Angriffstiefe abhängig vom Anteil der Q-Phase. AA6xxx mit Si/Mg = 2 [64]

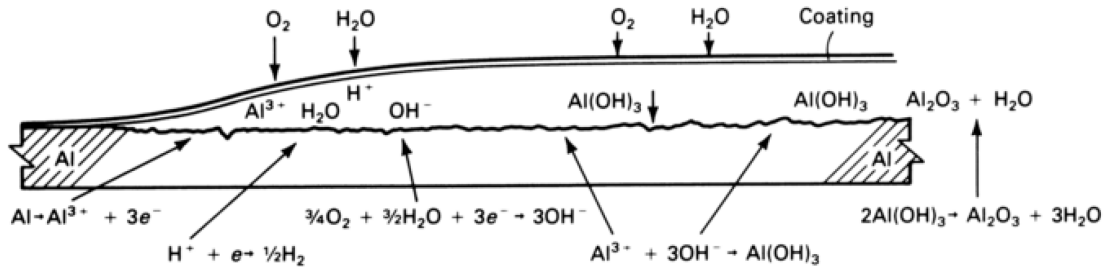
#### 4.4 Lackunterwanderung

Die Lackunterwanderung ist auch unter den Namen Wurmkorrosion oder Filiformkorrosion bekannt. Sie ist ein Sonderfall der Spaltkorrosion. Wurmkorrosion äußert sich durch das Auftreten von ungeordneten, fadenförmigen Filamenten auf der Al-Oberfläche unterhalb einer Lackschicht. Die Fäden gehen stets von einer Stelle aus, an der die Beschichtung beschädigt ist [44]. Die Unterwanderung folgt tendenziell eher der Walzrichtung [65].

Für die Entstehung bzw. das Voranschreiten der Korrosion müssen schlechte Lack-Haftung, feuchtes, aggressives Klima und Sauerstoff-Gradient zusammenspielen. Aluminium ist bei einer relativen Luftfeuchte von 75 - 95 % und einer Temperatur zwischen 20 und 40 °C anfällig auf Wurmkorrosion. Sie tritt vor allem in Gegenden mit hoher Salzbelastung oder in stark verschmutzten Industriegebieten auf [44].

Abbildung 4-10 zeigt schematisch den Ablauf der Wurmkorrosion bei Aluminium. Der schlecht belüftete Kopf des Wurmes ist sauerstoffarm und sauer (Anode), der gut belüftete Schwanz ist sauerstoffreich und basisch (Kathode). Aufgrund der unterschiedlichen Belüftung (Belüftungselement) kommt es deshalb zu einer Potentialdifferenz, welche die treibende Kraft hinter der Korrosion darstellt. Der Unterschied im Potential beträgt rund 0,1 - 0,2 V. Hohe Salzkonzentrationen im

Kopf-Elektrolyten senken die Sauerstofflöslichkeit und können deshalb zu weiterer Ansäuerung führen [66].



**Abbildung 4-10:** Längsschnitt der Wurmkorrosions-Zelle bei Aluminium inkl. der ablaufenden chemischen Reaktionen [66]

Im voranschreitenden Kopf befindet sich der saure Elektrolyt-Tropfen, im Schwanz finden Aluminium-Transport und Reaktion mit  $\text{OH}^-$  statt. Dieser ist mit porösen, teilweise hydratisierten Korrosionsprodukten gefüllt [44]. Im Schwanz können auch Cu-haltige und somit edle intermetallische Partikel vorhanden sein. Das Cu fördert die kathodische  $\text{O}_2$ -Reduktion und kann so die Korrosion beschleunigen [27].

Wie bereits erwähnt, findet Wurmkorrosion von Aluminium nur in einem bestimmten Luftfeuchtigkeitsbereich statt. Unter der kritischen Luftfeuchtigkeit kann sich keine aktive Korrosionszelle ausbilden. Über der kritischen Feuchtigkeit sind die Korrosionsprodukte im Schwanz voll hydratisiert, wodurch der Sauerstofftransport verhindert wird [26].

Wie es auch bei der IK der Fall ist, hängt das Auftreten bzw. das Ausmaß der Korrosion von der Legierungszusammensetzung und der angewendeten WBH ab [67]. Zusammen mit einer Verformung beeinflussen diese Parameter die Mikrostruktur der Legierung. Im kommenden Kapitel wird näher auf den Einfluss der Verformung auf die Korrosion von AlMgSi(Cu)-Legierungen eingegangen.

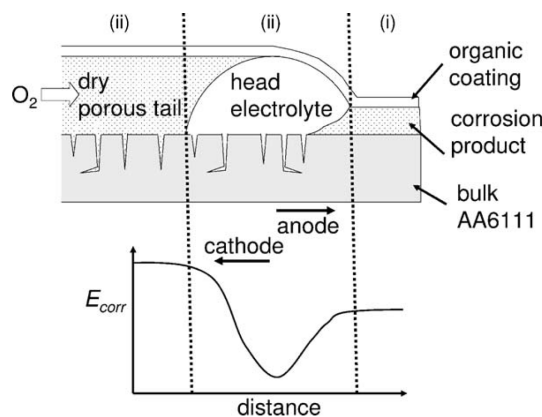
## 4.5 Schleifen und Korrosion

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, erzeugt das – zur Fehlerbeseitigung oftmals nötige – Schleifen der Oberfläche von AlMgSi(Cu)-Legierungen eine feinkörnige Schicht. Da diese bekanntermaßen eine zur Matrix unterschiedliche Mikrostruktur aufweist, ist sie auch für die Korrosion sehr relevant. Im Speziellen soll es in diesem Kapitel um den Einfluss des Schleifens auf die Wurmkorrosion gehen, da dieser Mechanismus in der Praxis am häufigsten zu Problemen führt.

Bei AlMgSi(Cu)-Legierungen treten zwei Arten der „filiform corrosion“ (FFC) auf [26][27][28]:

- Successive-pitting FFC und
- surface-active FFC.

Wenn keine „near surface deformed layer“ (NSDL) vorliegt oder sich diese bereits aufgelöst hat, dominiert die successive-pitting FFC. Dabei kommt es zu einer langsamen, wiederholten Lochkorrosion. Durch voluminöse Korrosionsprodukte wird der Lack abgehoben. In Abbildung 4-11 ist der Mechanismus schematisch dargestellt. Dieser Typ der Wurmkorrosion hängt stark vom Vorhandensein von Cu-haltigen Ausscheidungen in der Matrix ab und wurde bereits in Kapitel 4.4 näher erläutert [26][27][28].



**Abbildung 4-11:** Successive-pitting FFC – mittels SKP gemessenes Potential und korrespondierende Region der Korrosionszelle (schematisch) [27]

Der auf dem ersten Blick offensichtlichste Einfluss des Schleifens ist, dass die Filamente der Wurmkorrosion nach der Bearbeitung eher der Schleifrichtung anstatt der Walzrichtung folgen [65].

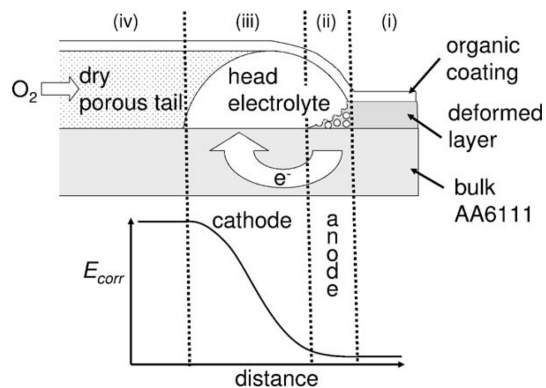
Die Anfälligkeit auf Wurm- bzw. kosmetische Korrosion von Al-Legierungen wird stark von den elektrochemischen Eigenschaften der oberflächennahen Schicht beeinflusst [4][29].

Die durch das Schleifen veränderte Oberflächenschicht ist elektrochemisch aktiver als die darunterliegende Matrix. Die Schicht verliert dadurch oftmals ihre Passivität und wird bei niedrigeren Potentialen angegriffen als die Matrix. Der Angriff erfolgt anodisch. Mit abnehmender Oberflächenrauigkeit wird die Schicht weniger aktiv [27][29][30].

Wie Untersuchungen mittels „scanning kelvin probe-“ (SKP-) Potentiometrie gezeigt haben, beträgt der Potentialunterschied zwischen NSDL und Matrix bei AA6111 mindestens rund -0,2 V [27]. Bei AA6016 wurde bei gleicher WBH (2 h, 180 °C) der gleiche Wert gefunden. Durch Temperaturerhöhung bei der WBH auf 350 °C stieg die Potentialdifferenz auf -0,5 V [28].



Liegt eine geschliffene Oberfläche vor, tritt bevorzugt die surface-active FFC auf. Der Mechanismus dieses Typs der Wurmkorrosion ist in Abbildung 4-12 dargestellt.



**Abbildung 4-12:** Surface-active FFC – mittels SKP gemessenes Potential und korrespondierende Region der Korrosionszelle (schematisch) [27]

In Bereich (ii) kommt der aggressive Kopf-Elektrolyt mit der NSDL in Kontakt und löst diese anodisch auf. Da die verformte Schicht in Bereich (iii) bereits aufgelöst ist, berührt der Tropfen hier die blanke Matrix. Aufgrund der Unterschiede in der Belüftung findet in dieser Region die kathodische  $O_2$ -Reduktion statt. Bereich (iv) beinhaltet das trockene, poröse Korrosionsprodukt [27].

Bei der surface-active FFC geht der Angriff nur so tief, wie die Schicht dick ist. Die Ausbreitung der Würmer verläuft dabei deutlich schneller als bei der successive-pitting FFC. Oberflächenaktive Wurmkorrosion tritt unabhängig von einer WBH – also auch im Zustand T4 – auf. Eine nach dem Schleifen durchgeführte WBH bewirkt jedoch eine merkliche Steigerung der Korrosionsrate. Diese besitzt ihr Maximum bei einer WBH-Temperatur von  $180\text{ °C}$  [26][27][28]. Die Kinetik der NSDL-Auflösung hängt von der Schichtdicke und dem angelegten Potential ab [68].

Untersuchungen an feinkristallinem Aluminium hoher Reinheit in neutraler NaCl-Lösung haben gezeigt, dass die Korngröße keinen negativen Einfluss auf die Korrosion hat: mit sinkender Korngröße verringert sich auch die Korrosionsrate. Feinkörnige Strukturen haben mehr reaktive Oberfläche für die Bildung der Passivschicht [69]. Auch die Haftung der Schicht wird aufgrund der hohen Dichte an Korngrenzen verbessert [70].

Ob sich eine feinkörnige Mikrostruktur schlussendlich positiv oder negativ auf die Korrosion auswirkt, hängt von der Kombination der Parameter Zusammensetzung, Behandlung und Umweltbedingungen ab [70].

Verglichen mit dem Einfluss der veränderten Ausscheidungskinetik, sind die Auswirkungen des feinen Kornes auf die elektrochemischen bzw. Korrosionseigenschaften von AlMgSiCu-Legierungen aber gering [26].

REM-Untersuchungen [28] haben gezeigt, dass der Korrosionsmechanismus in der verformten Schicht – so wie auch bei der successive-pitting FFC – interkristallin ist. Korngrenzen-Ausscheidungen der Q-Phase wirken als Kathode, die angrenzenden, an Legierungselementen verarmten Zonen bzw. ganzen Körner, werden aufgrund der mikrogalvanischen Kopplung anodisch aufgelöst. Partikel der Q-Phase bleiben hinter der Korrosionsfront erhalten [4][27][28].

Es ist wahrscheinlich, dass sich die Q-Phase aufgrund ihres Mg-Gehaltes zuerst anodisch in Bezug auf die Matrix verhält. Cu-haltige, intermetallische Phasen neigen in Cl<sup>-</sup>-haltigen Medien zum „dealloying“. Die Q-Phase verliert Mg und Al. Aufgrund der damit einhergehenden, voranschreitenden Cu-Anreicherung in den Ausscheidungen findet schließlich der Wechsel zum kathodischen Verhalten statt [27][71].

Cu fördert also die kathodische O<sub>2</sub>-Reduktion. Es kommt aber auch, wenn keine Cu-haltigen Ausscheidungen in der NSDL nachweisbar sind, zur surface-active FFC. Dies kann drei Gründe haben [27]:

- Cu wird durch „dealloying“ der NSDL verfügbar.
- Cu-reiche Phasen der darunterliegenden Matrix werden freigelegt.
- Mit Auflösung der NSDL werden auch Cu<sup>2+</sup>-Kationen gelöst. Das edle Cu scheidet sich auf der „bulk“-Oberfläche wieder ab.

Das für die surface-active FFC notwendige Cu muss also nicht zwingend als Bestandteil von Korngrenzen-Ausscheidungen (z.B. Q-Phase) in der NSDL vorliegen.

Bei Legierungen mit geringem Cu-Gehalt (AA6016 mit 0,06 % Cu) kann es auch zu Wurmkorrosion kommen. Sowohl bei der successive-pitting als auch bei der surface-active FFC ist der Modus des Angriffs interkristallin. Da kaum Cu vorhanden ist, kann eine kathodische Aktivierung der Korrosion ausgeschlossen werden. Die NSDL ist anodisch aktiviert in Bezug auf den darunterliegenden „bulk“. Mit steigender WBH-Temperatur steigt auch das Ausmaß der anodischen Aktivierung. Diese ist bei der „paint bake“-Temperatur (180 °C) besonders ausgeprägt. Der genaue Mechanismus der Sensibilisierung dieser Legierungen auf IK ist unklar. Es ist aber wahrscheinlich, dass sich die anodisch aktive β“-Phase an den Korngrenzen in der NSDL ausscheidet. Da diese eine weitaus höhere Dichte an Korngrenzen aufweist als der „bulk“, kommt es zu einem Potentialunterschied. Nach anodischer Auflösung der β“-Partikel bleiben in der NSDL viele Risse bzw. Spalten zurück. Dadurch wird der Angriff der Korngrenzen gefördert. Auch ohne WBH – also im Zustand T4 – kommt es zur Aktivierung der Oberfläche. Eine mögliche Erklärung ist das Auflösen der metastabilen β“-Ausscheidungen infolge des Schleifens und der anschließende Transport von Mg und Si zu den Korngrenzen [28].

Bei manchen Legierungen und unter bestimmten Voraussetzungen kann sich das Vorhandensein einer ASL sogar positiv auf die Korrosionseigenschaften auswirken [35]. So kann z.B. eine auf IK sensibilisierte Probe der Legierung AA5083 gegen ebendiese geschützt werden, wenn eine geschliffene Schicht vorhanden ist [40].





Bei den meisten gängigen Korrosionstests wird die Metalloberfläche vor der Untersuchung geschliffen, um Reproduzierbarkeit und Standardisierung zu gewährleisten. Man sollte sich darüber stets bewusst sein, dass diese Vorgehensweise die Ergebnisse massiv beeinflussen kann.

## 5 Experimentelle Untersuchungen

### 5.1 Werkstoffe und Zustände

In den durchgeführten Untersuchungen wurden im Gesamten vier unterschiedliche Aluminium 6xxx-Legierungen betrachtet. Die Zusammensetzungen dieser sind in Tabelle 5-1 angeführt. Außerdem wird in der Tabelle zur besseren Übersichtlichkeit eine farbliche Kennung für die vier Legierungen eingeführt.

**Tabelle 5-1:** Kurzbezeichnungen und Zusammensetzungen der untersuchten Legierungen

Legierung	Kurzbez. 1	Kurzbez. 2	Zusammensetzung [wt%]						Farbl. Kennung
			Mg	Si	Cu	Fe	Mn	Si/Mg	
6005.1	6005	Cu↓	0,50	0,80	0,05	0,17	0,18	1,6	
6016.HS	6016	Cu↑	0,64	1,11	0,16	0,17	0,08	1,7	
6013.1	6013	Cu↑↑	0,99	0,81	0,77	0,24	0,33	0,8	
6082.9	6082	-	0,59	0,78	0,03	0,11	0,41	1,3	

Zusätzlich zu den Zusammensetzungen sind auch die Wärmebehandlungs-Zustände von Relevanz. Diese sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. Dabei ist zu beachten, dass die Legierungen 6005 und 6016 im Zustand T4-FH („fast hardening“) ausgeliefert werden. Zur Vereinfachung werden ab hier jedoch alle

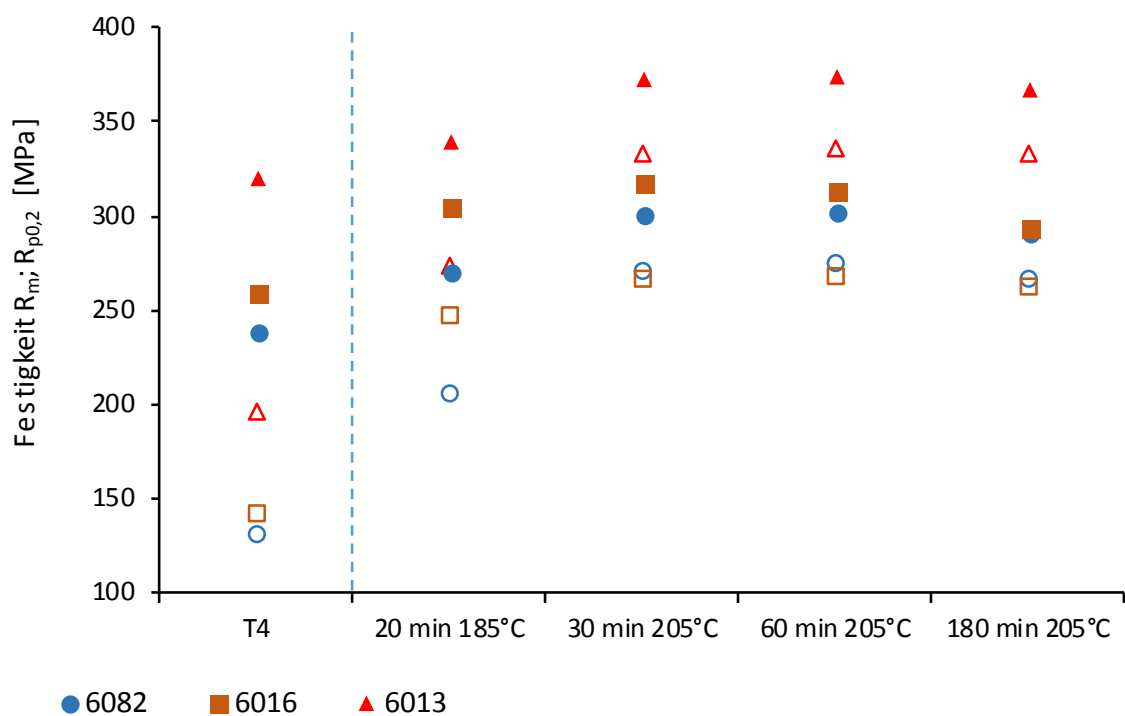
Legierungen, wenn diese im Auslieferungszustand sind und nicht gesondert wärmebehandelt wurden, mit T4 bezeichnet.

**Tabelle 5-2:** Untersuchte Auslagerungszustände und korrespondierende Parameter

Zustand	Auslagerung	Temperatur	Dauer	Erklärung
T4	Raumtemperatur	-	-	Auslieferungszustand (Kaltausgelagert)
T62	Paint bake	185 °C	20 min	Simulation Lackeinbrennen
T6	Peak aging	205 °C	30 min	Auslagerung für maximale Festigkeit

Die Wärmebehandlungen wurden im Oberflächen-Labor der AMAG rolling GmbH am Standort Ranshofen durchgeführt. Es wurde ein Wärmeschrank vom Typ „Binder FD 115 E2“ mit bekannter Eichkurve verwendet. Die Proben wurden an Luft abgekühlt.

In Abbildung 5-1 sind Festigkeitswerte für die Legierungen 6082, 6016 und 6013 angeführt. Dieses Diagramm wurde freundlicherweise von Dr. Paul Oberhauser von der AMAG rolling GmbH zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 5-1:** Festigkeitswerte der Legierungen 6082, 6016 und 6013. Hohle Symbole: 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$ . Volle Symbole: Zugfestigkeit  $R_m$

Die hohlen Symbole bezeichnen dabei die 0,2 %-Dehngrenze  $R_{p0,2}$  und die vollen die Zugfestigkeit  $R_m$ . Es fällt auf, dass die Legierung 6082, obwohl sie so gut wie kein Cu beinhaltet, im Zustand T6 ähnlich gute bzw. teilweise sogar bessere Festigkeitswerte aufweist als die Legierung 6016. Die Legierung 6005 ist nicht im Diagramm aufgeführt. Es sei jedoch gesagt, dass sie von den vier Legierungen die mit den niedrigsten Festigkeitskennwerten ist.

In den Untersuchungen wurden die Proben mit unterschiedlichen Oberflächenzuständen geprüft. Diese werden im Folgenden erläutert.

### **Gebeizt**

Die Legierungen 6005, 6016 und 6082 wiesen im Auslieferungszustand eine passivierte Oberfläche auf. Die durch das Walzen veränderte Oberflächenschicht wurde in der Produktion vor dem Passivieren abgebeizt. Die Legierung 6013 hingegen wurde mit der Walzoberfläche und ohne Passivierung ausgeliefert. Sie war lediglich durch eine Kunststoffolie geschützt, welche abgezogen wurde.

Zur besseren Vergleichbarkeit und um bei den Untersuchungen Werte für die Matrix zu bekommen, wurden die Proben abgebeizt. Der Ablauf war dabei wie folgt:

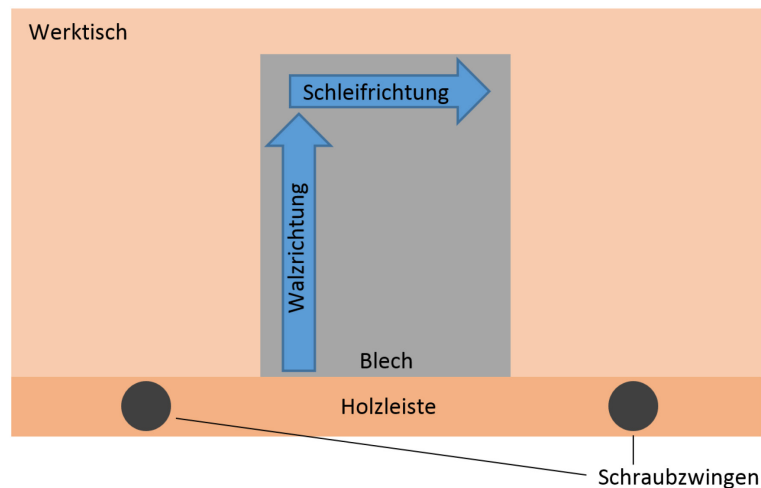
- Ultraschallreinigung/Entfettung in Aceton,
- 1 min in 60 °C heißer Natronlauge (NaOH 50 g/l) (Beizen),
- Abspülen mit H<sub>2</sub>O deionisiert,
- 30 s in 32,5 %iger Salpetersäurelösung bei RT (Entfernung des dunklen Beizfilmes) und
- erneutes Abspülen mit H<sub>2</sub>O deionisiert.

### **Geschliffen**

Um eine NSDL zu erzeugen, wurden die Bleche gegen die Walzrichtung geschliffen. In der Automobilindustrie verwendet man meist Schleifmaschinen mit rotierendem Teller. Damit wird händisch, trocken geschliffen. Für die geplanten Versuche musste ein Kompromiss zwischen Praxisnähe, Einheitlichkeit, Reproduzierbarkeit und geringer Erwärmung gefunden werden.

Deshalb wurde ein Bandschleifer vom Typ „BOSCH PBS 75 AE“ verwendet. Das ungefähr DIN A4 große Blech wurde stets mit einer Holzleiste und zwei Schraubzwingen am Werkstisch fixiert. Die Anordnung ist in Abbildung 5-2 schematisch dargestellt.

Geschliffen wurde beidseitig, trocken und auf der niedrigsten Geschwindigkeitsstufe mit Korund-Papier, Körnung P80. Mit der groben Körnung sollte eine möglichst dicke NSDL erzeugt werden. Das Korund-Papier wurde deshalb gewählt, da losgelöste und in das Material gedrückte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel sich nicht so stark auf die elektrochemischen Eigenschaften auswirken dürften wie z.B. SiC.



**Abbildung 5-2:** Anordnung und Fixierung des Bleches beim Schleifen (schematisch)

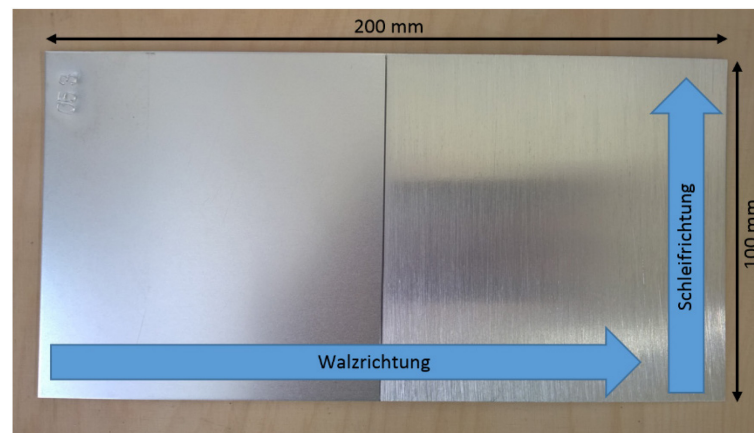
Um eine zu starke Erwärmung des Bleches zu verhindern, wurde der Schleifvorgang ständig unterbrochen und das Material mittels Druckluft gekühlt. Es wurde dabei zu keiner Zeit so heiß, dass man es mit dem Handrücken nicht mehr für längere Zeit berühren konnte.

## 5.2 Lackunterwanderungstest

In diesem Test wurden die Legierungen 6005, 6016, 6013 und 6082 auf ihre Anfälligkeit gegenüber Wurmkorrosion im geschliffenen Zustand untersucht.

### 5.2.1 Probenpräparation

Aus den ca. DIN A4 großen Blechen im Lieferzustand wurden mittels Schlagschere pro Legierung drei Streifen von 200 x 100 mm geschnitten. Um vergleichbare Ausgangsoberflächen zu erzielen, wurden diese, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, gebeizt. Die Hälfte der Fläche wurde einseitig, wie ebenfalls bereits erläutert, geschliffen. Abbildung 5-3 zeigt eine Probe nach dem Schleifen.



**Abbildung 5-3:** Probe für den Lackunterwanderungstest nach dem Schleifen

Anschließend wurde die jeweils dritte Probe jeder Legierung für 30 min bei 205 °C warmausgelagert (T6). Alle zwölf Blechstreifen wurden bei einem auf Fahrzeuglacke und -beschichtungen spezialisierten Unternehmen vorbehandelt. Dabei kam eine Standard-Vorbehandlung für Al-reiche BIW zur Anwendung: Phosphatierung (nicht schichtbildend) und nachfolgende Passivierung. Anschließend wurden die Proben mit kathodischem Tauchlack (KTL) beschichtet. Dieser wurde schließlich eingebrannt. Die genauen Parameter des Einbrennens sind unbekannt, es kann aber davon ausgegangen werden, dass eine standardmäßige „paint bake“-Behandlung (185 °C, 20 min) angewendet wurde.

Jede Probe wurde an drei Positionen händisch angeritzt, um eine definierte Lackvorschädigung zu erhalten. Dabei wurde eine Vorrichtung der AMAG verwendet, die das Einbringen eines rund 0,5 mm breiten, V-förmigen Ritzes ermöglicht. Auf die Anordnung der Ritze wird in Kapitel 5.2.3 näher eingegangen.

### 5.2.2 Durchführung

Der Test auf das Verhalten bezüglich Filiformkorrosion nach EN ISO 4623-2 [72] wurde von Dr. Paul Oberhauser und seinen Mitarbeitern in Ranshofen durchgeführt. Die Blechstreifen wurden eine Stunde lang über HCl-Dampf angeimpft, mit deionisiertem Wasser gespült und anschließend mit der angeritzten Fläche nach oben in die Klimakammer gegeben. Diese war auf 40 °C und 82 % relative Luftfeuchtigkeit eingestellt. Die Proben waren für 6 ½ Wochen in der Testkammer, da diese aufgrund eines technischen Gebrechens für 2 ½ Wochen stillgestanden ist. Die effektive Testdauer betrug also – wie in der Norm vorgesehen – vier Wochen. Abbildung 5-4 zeigt die geöffnete Klimakammer nach Testende. Die Blechstreifen liegen auf dem Gitter im unteren Bereich der Kammer.

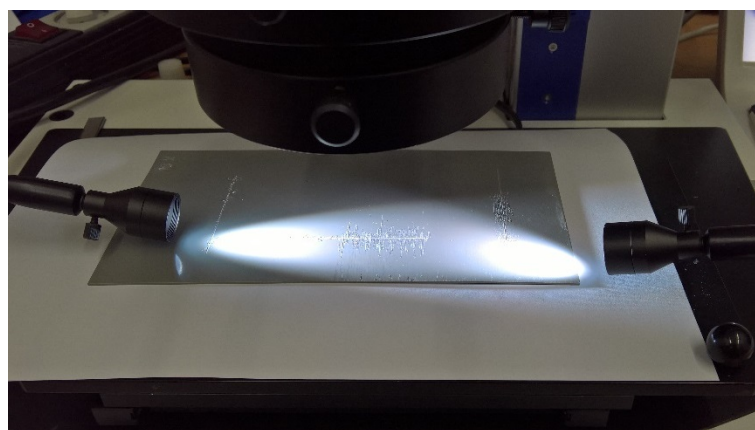




**Abbildung 5-4:** Geöffnete Klimakammer mit eingelegten FFC-Proben nach Versuchsende

### 5.2.3 Auswertung

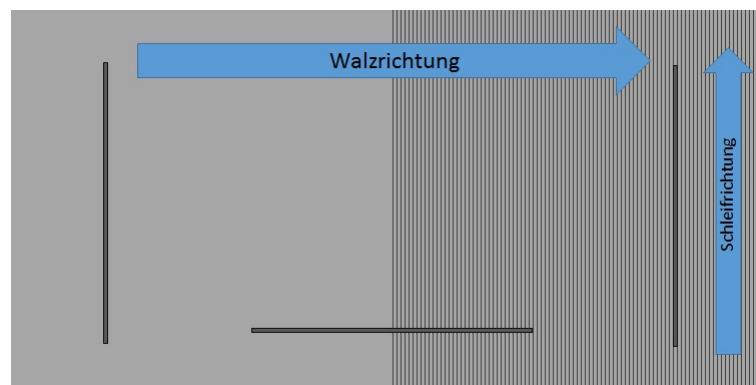
Nach der Entnahme aus der Klimakammer wurden die Blechstreifen keiner weiteren Behandlung oder Reinigung unterzogen. Die Auswertung der Lackunterwanderungsproben erfolgte mittels Stereomikroskop (STEMI) bei fünffacher Vergrößerung. Verwendet wurde ein „ZEISS Discovery V20“ mit einer „AxioCam MRC5“ und „AxioVison“-Software. Um die Filamente mit optimalem Kontrast abzubilden, wurden die Proben von links und rechts tief beleuchtet, wie in Abbildung 5-5 dargestellt. Verwendet wurde eine Lichtquelle mit einer Farbtemperatur von 3200 K.



**Abbildung 5-5:** Beleuchtung einer Lackunterwanderungsprobe unter dem STEMI

In jedem der vier Probenbereiche wurde eine Aufnahme erstellt. Abbildung 5-6 zeigt die vier Bereiche. Von links nach rechts:

- Ungeschliffen | Ritz quer zur WR
- Ungeschliffen | Ritz längs der WR
- Geschliffen | Ritz längs der WR
- Geschliffen | Ritz quer zur WR



**Abbildung 5-6:** Anordnung der Ritze auf der Lackunterwanderungsprobe

Mittels der „AxioVison“-Software wurde in jedem der vier Probenbereiche die maximale und durchschnittliche Länge der Filamente vermessen und tabellarisch erfasst.

### 5.3 Korrosionspotentialmessungen

Aufgrund der anzunehmenden geringen Dicke und hohen Aktivität der verformten Schicht, wurde auf länger andauernde elektrochemische Messungen verzichtet. McMurray et al. [27] konnten z.B. bei der Cu-reichen Legierung AA6111 keine aussagekräftige Polarisationsmessung durchführen, da sich die NSDL zu schnell auflöste.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb auf Korrosionspotentialmessungen zurückgegriffen. Diese wurden angelehnt an die Norm ASTM G69-97 [73] durchgeführt.

Untersucht wurden die Legierungen 6005, 6016 und 6013 in allen Oberflächen- und WBH-Zuständen, die in Kapitel 5.1 beschrieben werden.

### 5.3.1 Probenpräparation

#### T4

Ein Teil der Bleche wurde, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, geschliffen und mittels Schlagschere in 40 x 20 mm große Streifen getrennt. Auch die ungeschliffenen Bleche wurden geschnitten. Die Proben wurden bei Raumtemperatur ausgelagert. Ungeschliffene Blechstreifen wurden gebeizt.

#### T62

Präparation wie T4, anschließend jedoch „paint bake“-Auslagerung wie bereits erläutert. Die ungeschliffenen Proben wurden wiederum gebeizt.

#### T6

Bei diesem Zustand wurde ein Teil der Bleche vor, ein Teil nach der Auslagerung geschliffen. Auch hier wurden die Bleche in 40 x 20 mm große Streifen geschnitten. Die ungeschliffenen Blechstreifen wurden gebeizt.

Die Proben wurden also nicht alle, wie in der Norm ASTM G69 [73] vorgesehen, vor der Untersuchung geschliffen.

Vor den Potentialmessungen wurden die Blechstreifen mittels Ultraschall in Aceton gereinigt. Um eine definierte Probenfläche zu gewährleisten, wurden die Proben mittels handelsüblichem Nagellack lackiert, sodass auf jeder Seite eine Fläche von 2 cm<sup>2</sup> frei blieb. Auch die Schnittkanten wurden mit Lack abgedeckt, da diese bevorzugt angegriffen werden. Abbildung 5-7 zeigt eine gebeizte und lackierte Probe für die Potentialmessungen. Sie besitzt auf der Unterseite das gleiche Aussehen.

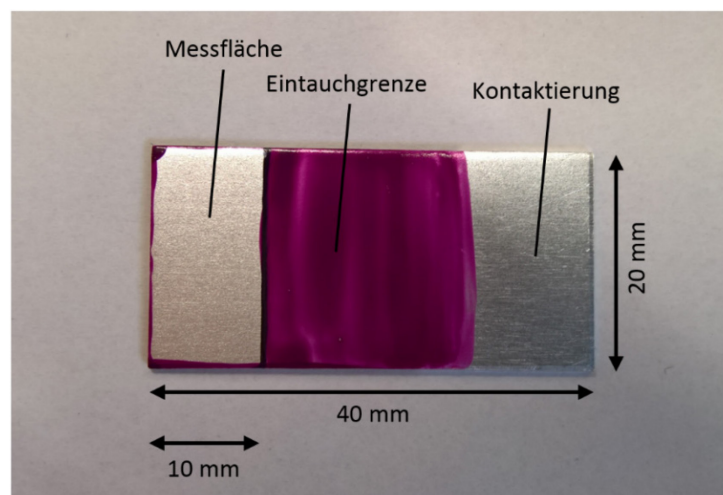


Abbildung 5-7: Gebeizte Probe für die Korrosionspotentialmessung

### 5.3.2 Durchführung

#### Lösungen

Die Messungen wurden jeweils in 500 ml Lösung durchgeführt. Dabei wurde die in der Norm angeführte, 1-molare NaCl-Lösung verwendet: 58,5 g/l NaCl und 10 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %ig.

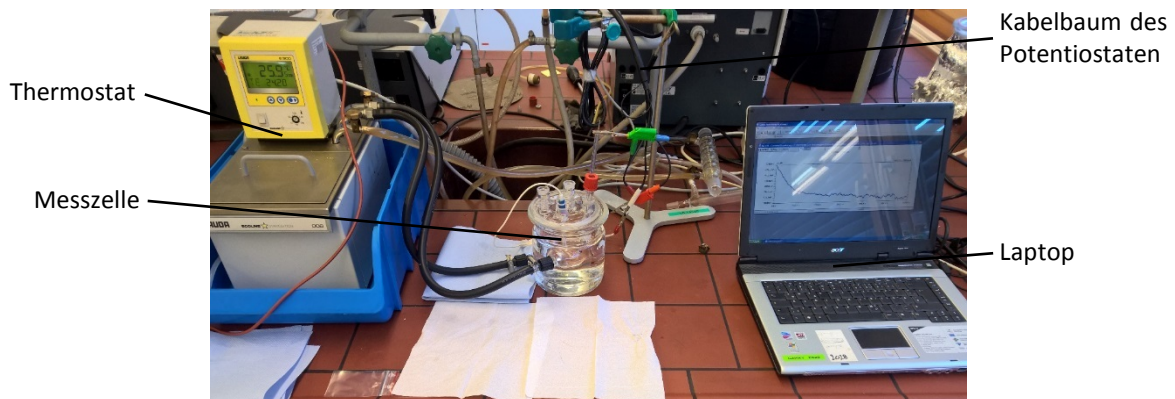
Das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird benötigt, damit ausreichend Sauerstoff in der Lösung ist und keine Abhängigkeit von den Rührbedingungen besteht, wie sie etwa in [74] beschrieben wird.

Da sich H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> schnell abbaut, wurde es stets direkt vor Beginn der Messungen hinzugefügt.

Die Potentiale der Zustände T4 und T62 „geschliffen“ wurden zusätzlich zur Standardlösung auch in einer Acetatpuffer-Lösung mit einem pH-Wert von 3 gemessen. Dazu wurden der NaCl-Lösung 10 ml/l konzentrierte Essigsäure und anschließend so viel NaOH beigemischt, bis sich ein – mittels pH-Meter gemessener – pH-Wert von 3 einstellte. Schließlich wurde noch, wie bereits gehabt, das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hinzugefügt.

#### Aufbau

Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 5-8 dargestellt.



**Abbildung 5-8:** Versuchsaufbau der Korrosionspotentialmessungen

Der Thermostat dient der Temperierung der Prüflösung. In der Mitte des Bildes befindet sich die Messzelle aus Glas. Nicht im Bild ist der Potentiostat, der zur laufenden Messung des Potentials dient. Lediglich dessen Kabelbaum ragt von oben ins Bild. Der Potentiostat vom Typ „Gamry Reference 600“ ist per USB-Kabel mit dem Laptop verbunden. Auf diesem läuft die Software „Gamry Instruments Framework“, welche eine kontinuierliche Aufzeichnung der Werte ermöglicht. Abbildung 5-9 zeigt eine Detailaufnahme der Messzelle.



**Abbildung 5-9:** Messzelle für die Korrosionspotentialmessungen

Als Bezugs elektrode dient eine gesättigte Kalomelelektrode („saturated calomel electrode“, SCE). Diese taucht in die Lösung ein und ist mit dem Potentiostaten verbunden. Die Probe wird mittels Glasklammer gehalten und in die Lösung eingetaucht. Der Probenhalter besitzt einen Platinkontakt und ist ebenfalls mit dem Potentiostaten verbunden. Der Kontakt befindet sich außerhalb der Lösung. Die Glaszelle besitzt einen Deckel, der Kalomelelektrode und Probenhalter in Position hält.

### Durchführung der Messungen

Bei sämtlichen Messungen hatte die Prüflösung eine Temperatur von  $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sofort nach dem Eintauchen der Probe in die Lösung wurde die Potentialmessung gestartet. Jede Probe wurde 15 min lang gemessen, wobei pro Sekunde ein Wert für das Potential aufgezeichnet wurde. Diese Vorgangsweise weicht von der Norm ab, da dort eine Messdauer von einer Stunde und eine Aufzeichnung alle fünf Minuten vorgeschrieben sind. Aufgrund der abgekürzten Messdauer konnte für bis zu drei Messungen dieselbe Lösung (500 ml) verwendet werden. Für jede Kombination aus Lösung (pH) | Legierung | Zustand wurden mindestens drei gültige Messungen durchgeführt.

### 5.3.3 Auswertung

Die aufgezeichneten Daten für das Korrosionspotential wurden exportiert und in „Microsoft Excel“ eingelesen. Ferner wurden Diagramme erstellt, welche den Verlauf des Potentials über der Zeit darstellen.

## 5.4 TEM-Untersuchung

Um ein genaueres Verständnis vom Einfluss des Schleifens auf die Mikrostruktur zu bekommen, wurden die Legierungen 6005, 6016 und 6013 mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Die Untersuchungen wurden bei MatCalc Engineering in Auftrag gegeben und der Bericht dazu von Dipl.-Ing. Tomasz Wojcik verfasst. Verwendet wurde das „FEI Tecnai F20“ am USTEM der TU Wien. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben.

Es wurden folgende Zustände der drei Legierungen betrachtet:

- T4 geschliffen,
- T62 geschliffen und
- T6 nachher geschliffen.

### 5.4.1 Probenpräparation

Die Präparation der Proben wurde zuerst analog zu jener für die Potentialmessungen durchgeführt, lediglich das Lackieren wurde weggelassen. Auf die Oberfläche wurde eine Pt-Schutzschicht mit einer Dicke von ca. 1  $\mu\text{m}$  aufgedampft. Die TEM-Proben wurden anschließend mithilfe einer „focused ion beam“-Anlage (FIB) vom Typ „FEI Quanta 200 3D DBFIB“ normal zur Oberfläche und auch normal zu den Schleifrippen herausgeschnitten.

Es kamen Ga-Ionen zum Einsatz. Pro Lamelle dauerte das Schneiden ungefähr drei bis vier Stunden. Die fertigen FIB-Lamellen hatten Größen von einigen  $\mu\text{m}^2$  und Dicken von ca. 100 nm. Sie wurden auf einem Mo-Probenhalter befestigt.

### 5.4.2 Abbildungsverfahren

#### Hellfeld (BF)

Diese Aufnahmen wurden im TEM-Modus in einer zufälligen Kristallorientierung gemacht. Sie bieten eine Übersicht über größere Probenbereiche. Der Kontrast setzt sich im Großen und Ganzen aus zwei Beiträgen zusammen: Absorptions- und Beugungskontrast. Ersterer kommt folgendermaßen zustande: Je dicker bzw. schwerer die Probenstelle ist, desto dunkler ist der Kontrast. Der Beugungskontrast hängt von der Kristallorientierung zum Elektronenstrahl ab. Damit können Körner und Subkörner gut sichtbar gemacht werden.

Störend können Dickenkonturen (treten periodisch mit zunehmender Dicke auf), Biegekonturen (können durch gebogene Probenstellen entstehen) und diverse Kontrastfluktuationen (entstehen durch lokale Inhomogenitäten der Matrix, wie z.B. Kristalldefekte) sein.

### **Scanning-TEM-Modus (STEM)**

In diesem Modus wurde die Probe mit einer Elektronensonde abgerastert und von jedem Punkt ein Signal aufgenommen. Es wurde ein „high angle annular dark field“-Detektor (HAADF) verwendet. Dessen großer Vorteil ist sein Z-Kontrast. Das heißt, starke Streuzentren (schwere Atomkerne) erzeugen hellere Bildbereiche.

Bei dickeren Probenstellen verhält es sich gleich. Es ist manchmal schwierig zu beurteilen, ob es sich bei einem hellen Fleck um eine Ausscheidung oder ein Korn handelt. Mittels der in Kapitel 5.4.3 beschriebenen analytischen Verfahren kann jedoch eine Unterscheidung vorgenommen werden.

### **High resolution-TEM (HRTEM)**

Aufgrund der hohen Versetzungsdichten in der bearbeiteten Schicht – die ein Erkennen von Strukturen nahezu unmöglich machen – wurde auf dieses Abbildungsverfahren verzichtet. Außerdem wurden in den – mit den beiden erstgenannten Verfahren durchgeführten – Aufnahmen keine Strukturen entdeckt, die HRTEM notwendig gemacht hätten.

## **5.4.3 Analytische Verfahren**

### **Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)**

Im STEM-Modus ist es möglich, den Rasterbereich beliebig einzugrenzen und für diesen Bereich anschließend ein EDX-Spektrum aufzunehmen. Die emittierte, charakteristische Röntgenstrahlung erlaubt eine Zuordnung der im untersuchten Bereich vorhandenen Elemente. Kontamination der Oberfläche kann zu schwachen C- und O-Signalen führen. Aufgrund der Probenpräparation mittels FIB kann auch Ga in den Spektren auftauchen. Außerdem können auch Mo-Signale vorkommen, da der Probenhalter aus diesem Material gefertigt ist.

Die Peak-Intensität hängt neben dem Element-Anteil von weiteren Faktoren ab. Dazu gehören auch Beschleunigungsspannung, Atomgewicht und Detektor-spezifische Parameter.

Um von den Peak-Intensitäten auf die Zusammensetzung schließen zu können, ist die Anwendung der Cliff-Lorimer-Beziehung nötig [75][76]:

$$\frac{I_1}{I_2} = k \frac{C_1}{C_2} \quad (5-1)$$

$I_1, I_2$  bezeichnen dabei die gemessenen Intensitäten und  $C_1, C_2$  sind die Massenanteile der zwei in Frage kommenden Elemente.  $k$  ist der Cliff-Lorimer-Faktor [76].

Bei den für diese Arbeit durchgeführten TEM-Untersuchungen erfolgte die EDX-Quantifizierung auf Basis theoretisch bestimmter Cliff-Lorimer-Faktoren. Aufgrund des kleinen Probenvolumens konnten pro Probe nur wenige EDX-Spektren gemessen werden.

### **Elektronenbeugung (SAED)**

Um die Kristallstrukturen und Orientierungen einzelner Phasen zu ermitteln, wurde von der „selected area electron diffraction“ (SAED) Gebrauch gemacht.



## 6 Ergebnisse

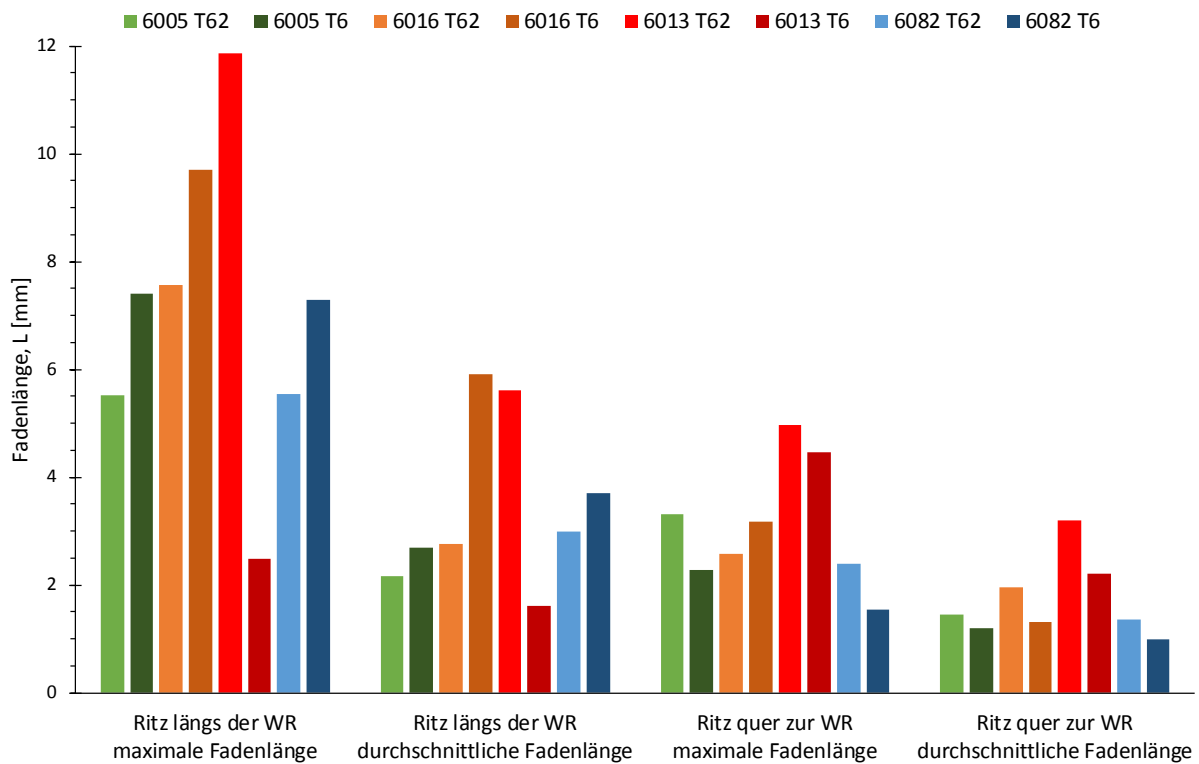
### 6.1 Lackunterwanderungstest

Bereits vor Erstellen dieser Arbeit wurden jeweils drei Proben der Legierungen 6005 und 6016 im Labor eines großen deutschen Automobilherstellers auf ihre Anfälligkeit gegenüber Lackunterwanderung im geschliffenen und lackierten Zustand untersucht. Dabei wurde der zwölf Wochen dauernde Ingolstädter Korrosions- und Alterungstest (INKA) angewendet. Bei den Proben der Legierung 6005 wurden dabei maximale Unterwanderungen von 4 mm, 5 mm und 5 mm senkrecht zum Ritz festgestellt. Bei den Proben der Legierung 6016 waren es 5 mm, 12 mm und 15 mm. Der interne Grenzwert des Herstellers liegt bei 10 mm. In den ungeschliffenen Bereichen beider Legierungen war annähernd keine Unterwanderung zu beobachten.

Die ausgemessenen Fadenlängen der – für diese Arbeit untersuchten – Lackunterwanderungsproben sind in Tabelle 6-1 auf Seite 58 angeführt. Dabei wird grundsätzlich nach zwei Probenbereichen unterschieden: „Ungeschliffen“ und „Geschliffen“. Ferner wird nach der Anordnung der Ritze unterteilt. Diese wurde bereits in Kapitel 5.2.3 erläutert.

Für jede Kombination aus Probe, Probenbereich und Ritzanordnung wird eine ausgemessene Filamentlänge in mm angegeben. Da die Proben Nr. 1 und 2 jeder Legierung im Zustand T62 sind, werden für diese Mittelwerte (MW) angeführt. Für den Zustand T6 (Probe Nr. 3) gibt es keinen Mittelwert, da es sich um eine Einzelmessung handelt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Einzelwerte dieser Proben aber in die Mittelwert-Spalte eingetragen. Die farbigen Balken dienen dem schnellen Vergleich der Werte.

































































In Abbildung 6-1 sind die Mittelwerte der maximalen und durchschnittlichen Fadenlängen der geschliffenen Probenhälfte dargestellt. Hier wird wieder nach Ritzanordnung unterschieden. Da es, wie bereits erläutert, für den Zustand T6 keine Mittelwerte gibt, wurden erneut die Einzelwerte für die Erstellung des Diagramms verwendet.



**Abbildung 6-1:** Mittelwerte der ausgemessenen Fadenlängen im geschliffenen Bereich der Lackunterwanderungsproben. Für den Zustand T6 wurden anstatt der Mittelwerte Einzelwerte herangezogen, da je Legierung nur eine Probe in diesem Zustand geprüft wurde

Abbildung 6-2 bietet eine Übersicht mit stereomikroskopischen Aufnahmen aller Lackunterwanderungsproben. Es wurde jeder der vier Probenbereiche mit fünffacher Vergrößerung dokumentiert. Es fällt sofort auf, wie unterschiedlich die Auswirkungen der Wurmkorrosion bei den verschiedenen Legierungen, Zuständen und Probenbereichen ausfallen.

**Tabelle 6-1:** Ausgemessene Fadenlängen der Lackunterwanderungsproben. MW = Mittelwert. Für den Zustand T6 existiert kein Mittelwert, da je Legierung nur eine Probe in diesem Zustand geprüft wurde

Legierung	Probe	Zustand	Ungeschliffen								Geschliffen															
			Ritz quer zur WR				Ritz längs der WR				Ritz längs der WR				Ritz quer zur WR											
			Maximale Fadenlänge [mm]		Durchschnittliche Fadenlänge [mm]		Maximale Fadenlänge [mm]		Durchschnittliche Fadenlänge [mm]		Maximale Fadenlänge [mm]		Durchschnittliche Fadenlänge [mm]		Maximale Fadenlänge [mm]		Durchschnittliche Fadenlänge [mm]									
	MW		MW		MW		MW		MW		MW		MW		MW											
6005	1	T62	2,51		2,1	1,2		0,9	2,03		1,7	0,8		0,6	6,22		5,5	2,2		2,2	3,19		3,3	1,5		1,5
			1,61			0,6			1,43			0,4			4,82			2,1			3,45			1,4		
	3	T6	3,30		3,3	1,3		1,3	2,94		2,9	1,1		1,1	7,41		7,4	2,7		2,7	2,27		2,3	1,2		1,2
6016	1	T62	1,78		2,2	0,7		0,9	2,66		2,3	1,1		1,0	7,20		7,6	2,0		2,8	2,55		2,6	2,1		2,0
			2,61			1,1			2,03			0,9			7,95			3,5			2,59			1,8		
	3	T6	3,38		3,4	1,3		1,3	1,86		1,9	1,3		1,3	9,70		9,7	5,9		5,9	3,17		3,2	1,3		1,3
6013	1	T62	3,06		2,8	1,8		1,9	2,30		2,5	1,3		1,4	6,38		11,9	2,8		5,6	4,73		5,0	3,0		3,2
			2,51			1,9			2,72			1,5			17,35			8,4			5,22			3,4		
	3	T6	2,36		2,4	2,1		2,1	1,08		1,1	0,6		0,6	2,49		2,5	1,6		1,6	4,47		4,5	2,2		2,2
6082	1	T62	2,10		2,0	1,4		1,3	0,99		1,3	0,5		0,5	6,46		5,5	3,2		3,0	1,67		2,4	0,9		1,4
			1,80			1,2			1,53			0,5			4,62			2,8			3,13			1,8		
	3	T6	1,86		1,9	1,1		1,1	0,82		0,8	0,4		0,4	7,28		7,3	3,7		3,7	1,54		1,5	1,0		1,0

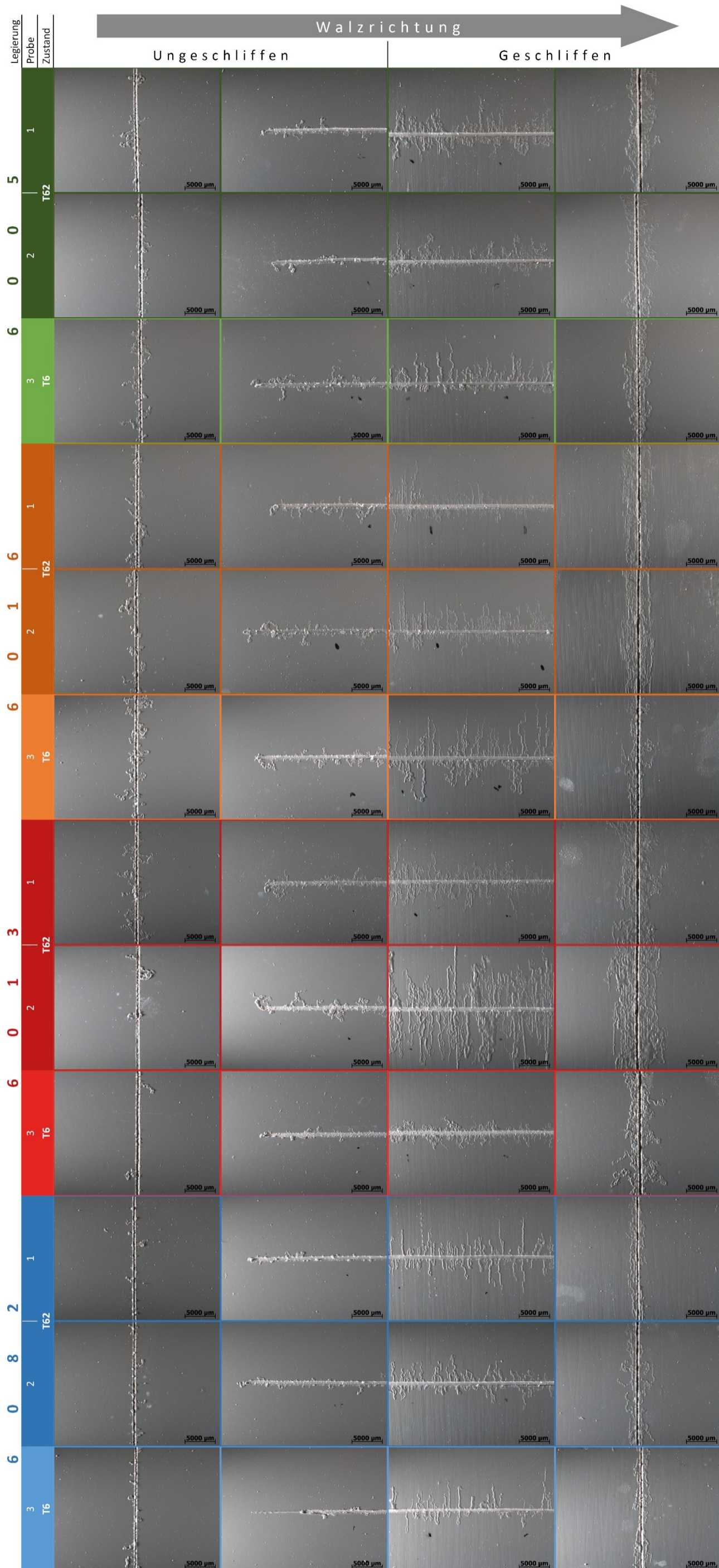


Abbildung 6-2: Stereomikroskopische Aufnahmen der vier untersuchten Bereiche aller FFC-Proben (Vergrößerung 5x)

## 6.2 Korrosionspotentialmessungen

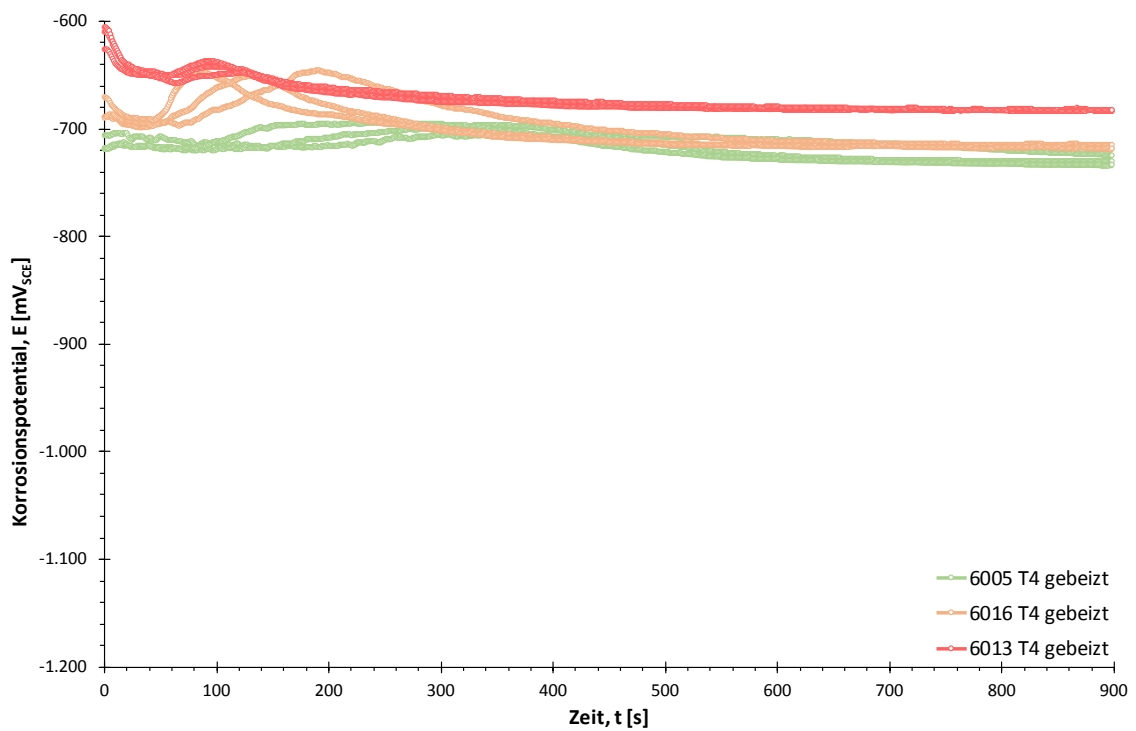
In den folgenden Diagrammen wurde zur besseren Vergleichbarkeit überall dieselbe Skalierung der Ordinatenachse gewählt.

### 6.2.1 Ergebnisse nach modifizierter ASTM G69

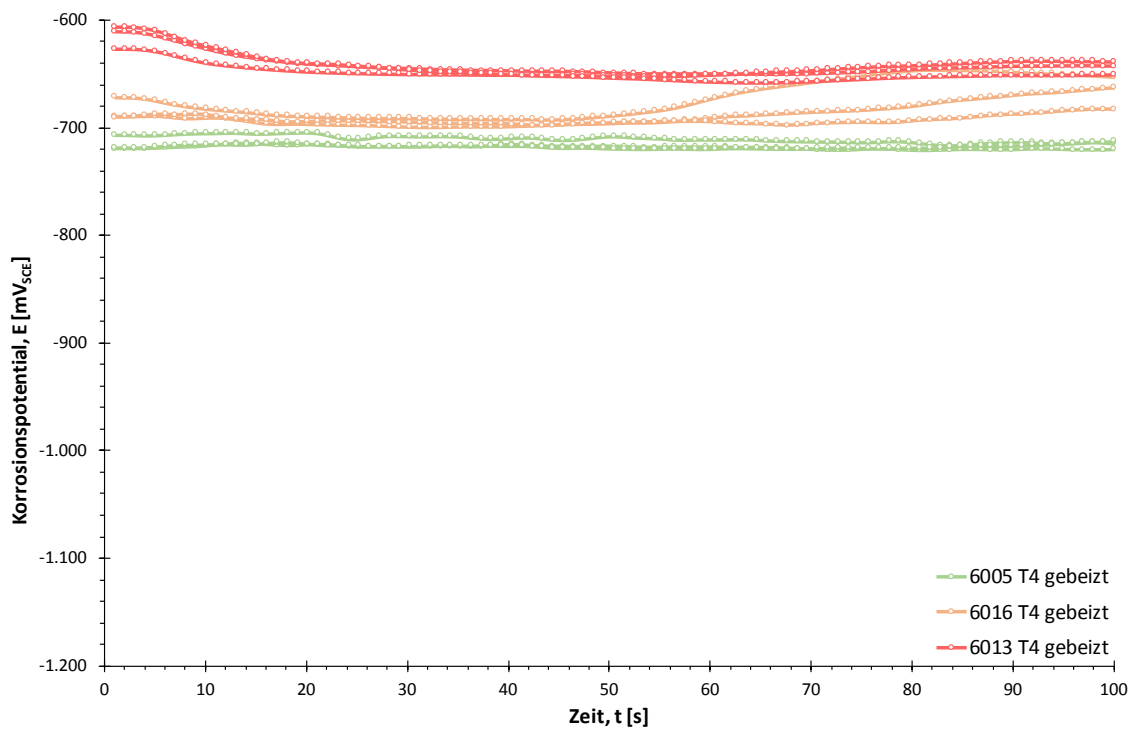
Auf den folgenden Seiten werden die Ergebnisse der Potentialmessungen nach modifizierter ASTM G69 [73] in Standardlösung abgebildet. Die Kurven zeigen dabei die Resultate der Legierungen 6005, 6016 und 6013 in folgenden Zuständen:

- T4 gebeizt Seite 61
- T4 geschliffen Seite 62
- T62 gebeizt Seite 63
- T62 geschliffen Seite 64
- T6 gebeizt Seite 65
- T6 vorher geschliffen Seite 66
- T6 nachher geschliffen Seite 67

Die jeweils obere Abbildung zeigt die gesamte Versuchsdauer (900 s = 15 min), die untere die ersten 100 s im Detail.



**Abbildung 6-3:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T4 gebeizt



**Abbildung 6-4:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T4 gebeizt. Ausschnitt (erste 100 s) aus Abbildung 6-3

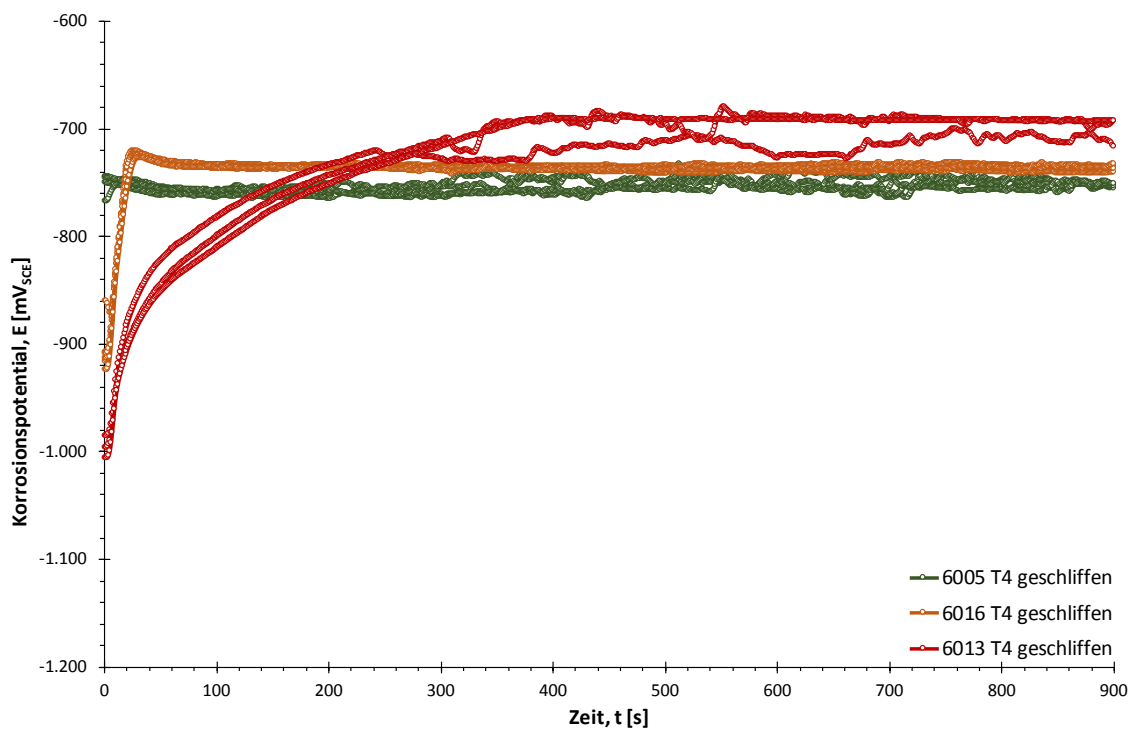


Abbildung 6-5: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T4 geschliffen

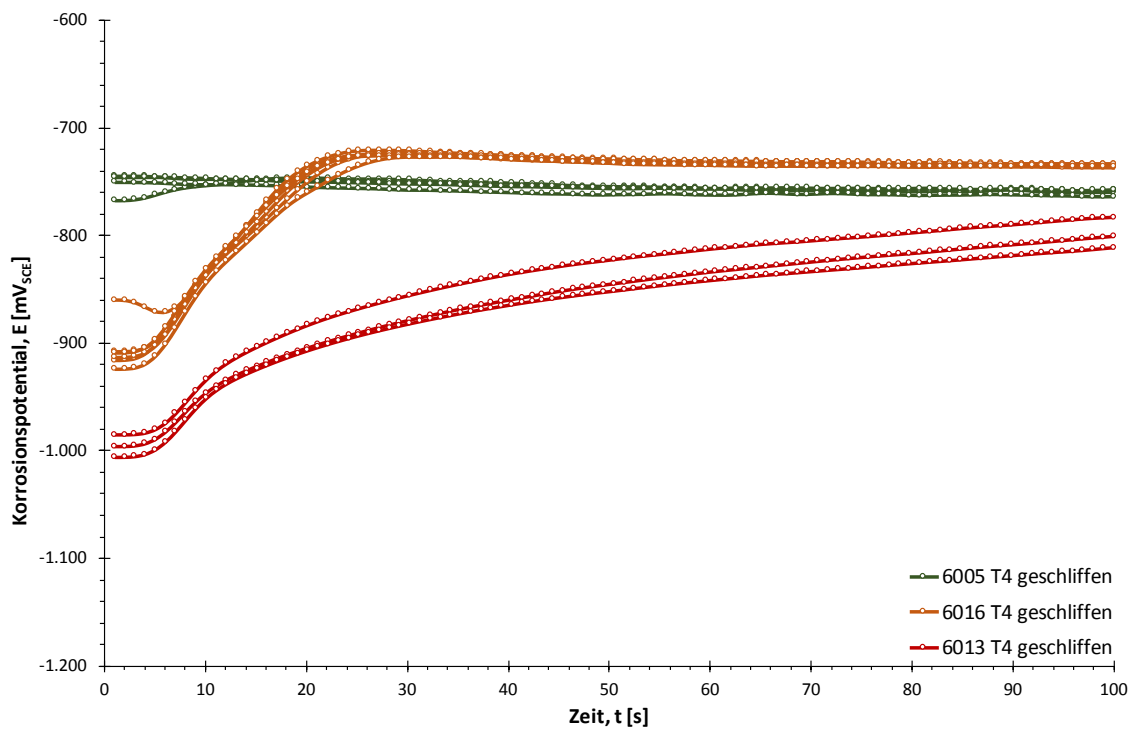


Abbildung 6-6: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T4 geschliffen. Ausschnitt (erste 100 s) aus Abbildung 6-5

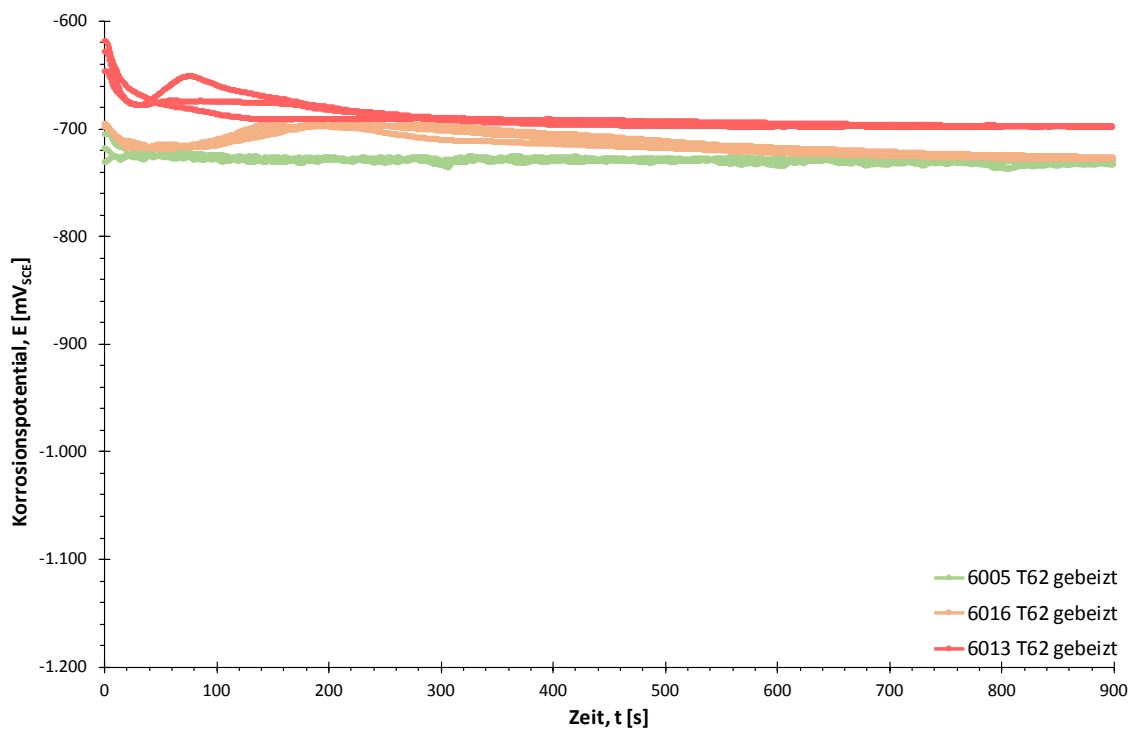


Abbildung 6-7: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T62 beizt

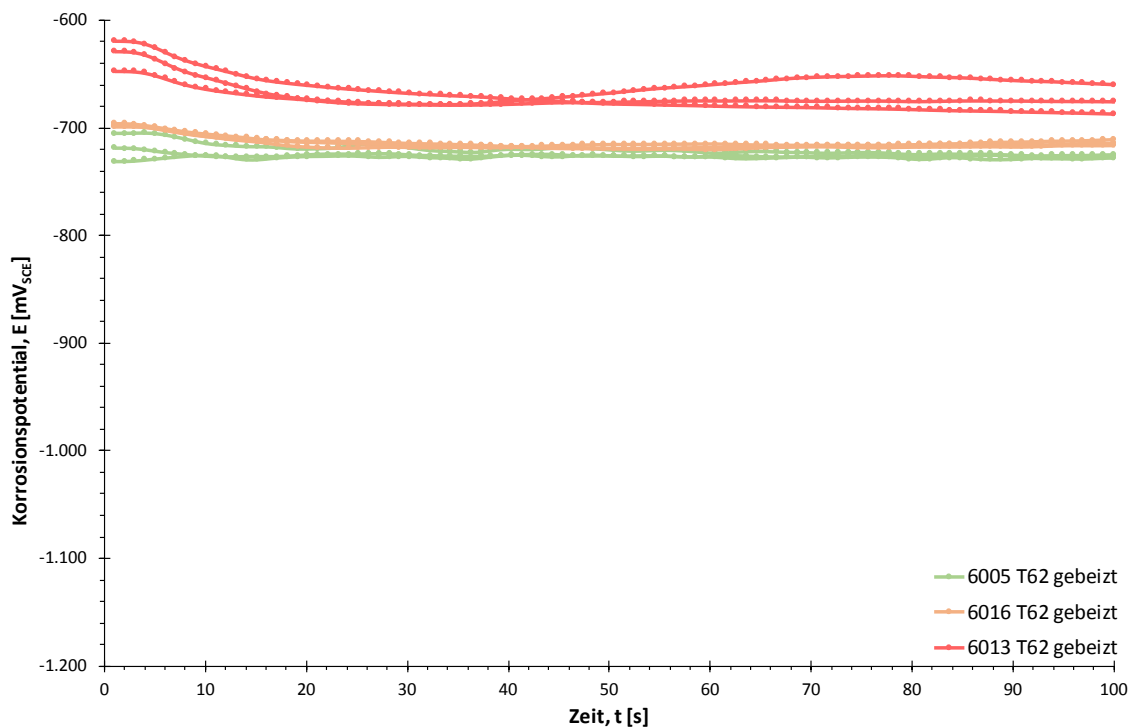


Abbildung 6-8: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T62 beizt. Ausschnitt (erste 100 s) aus Abbildung 6-7



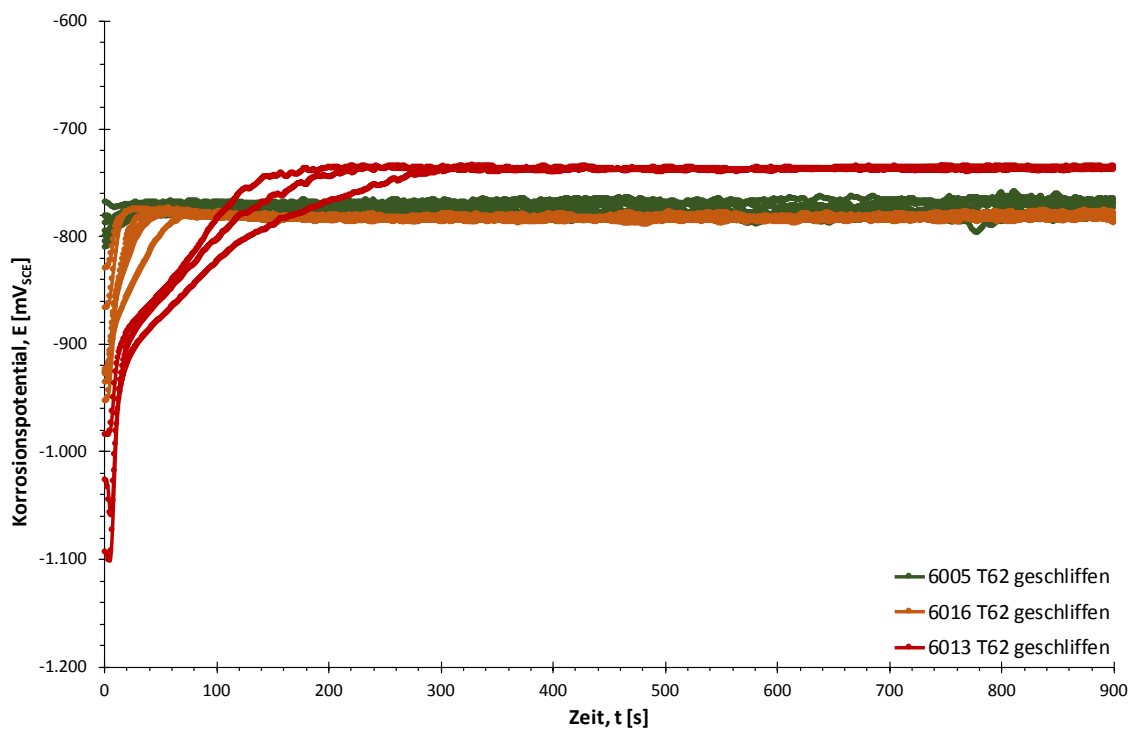


Abbildung 6-9: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T62 geschliffen

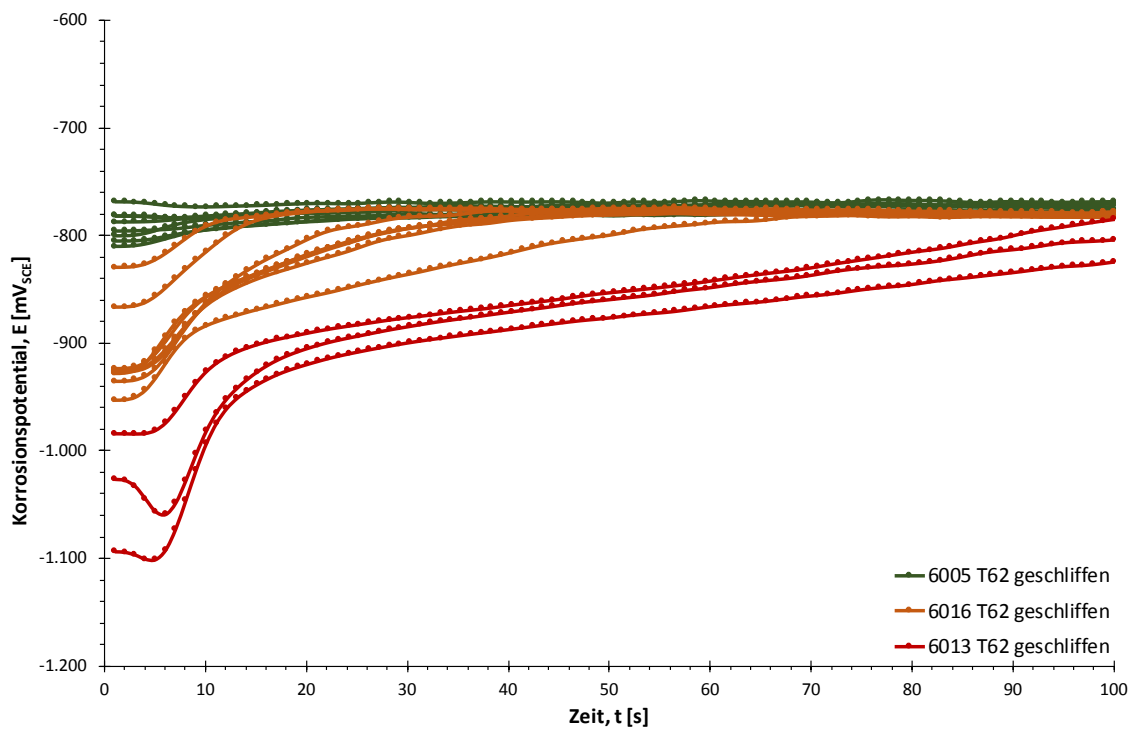


Abbildung 6-10: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T62 geschliffen. Ausschnitt (erste 100 s) aus Abbildung 6-9

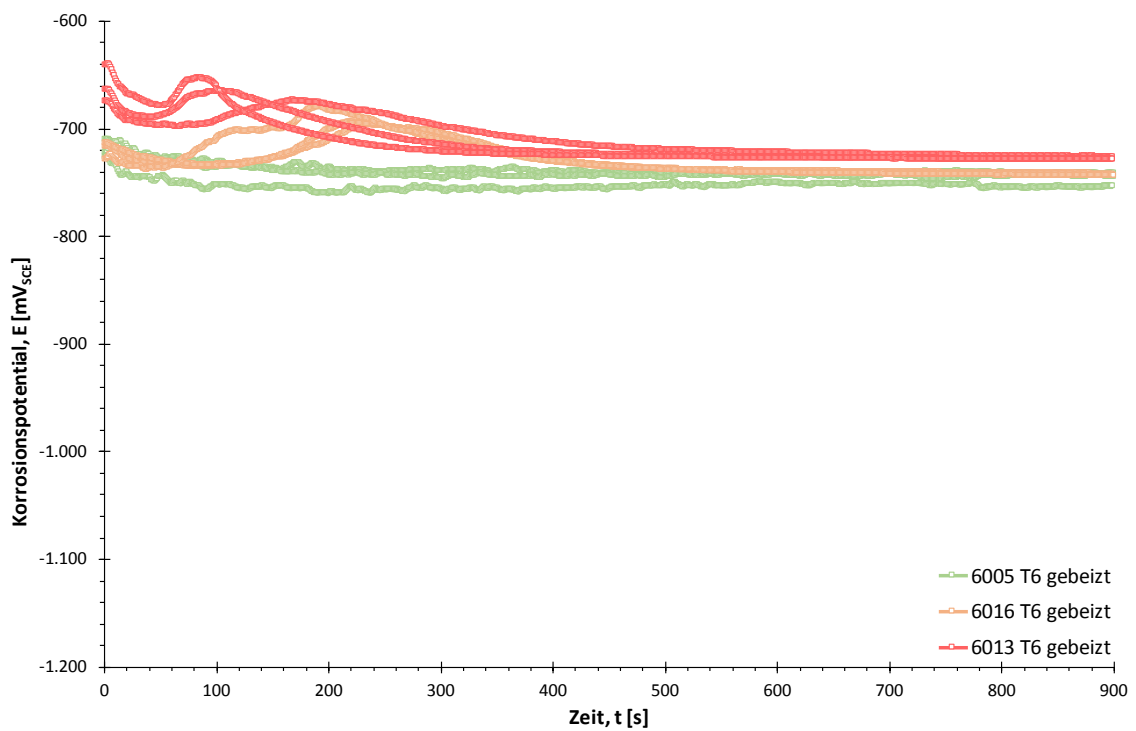


Abbildung 6-11: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T6 gebeizt

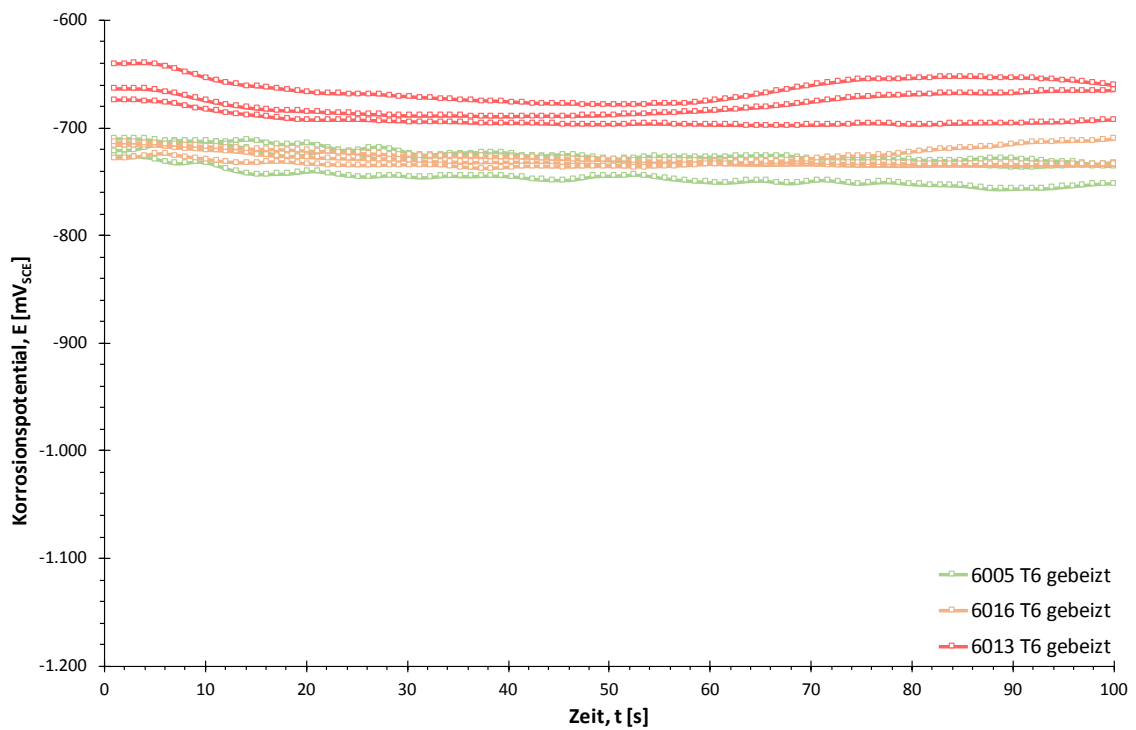


Abbildung 6-12: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T6 gebeizt. Ausschnitt (erste 100 s) aus Abbildung 6-11

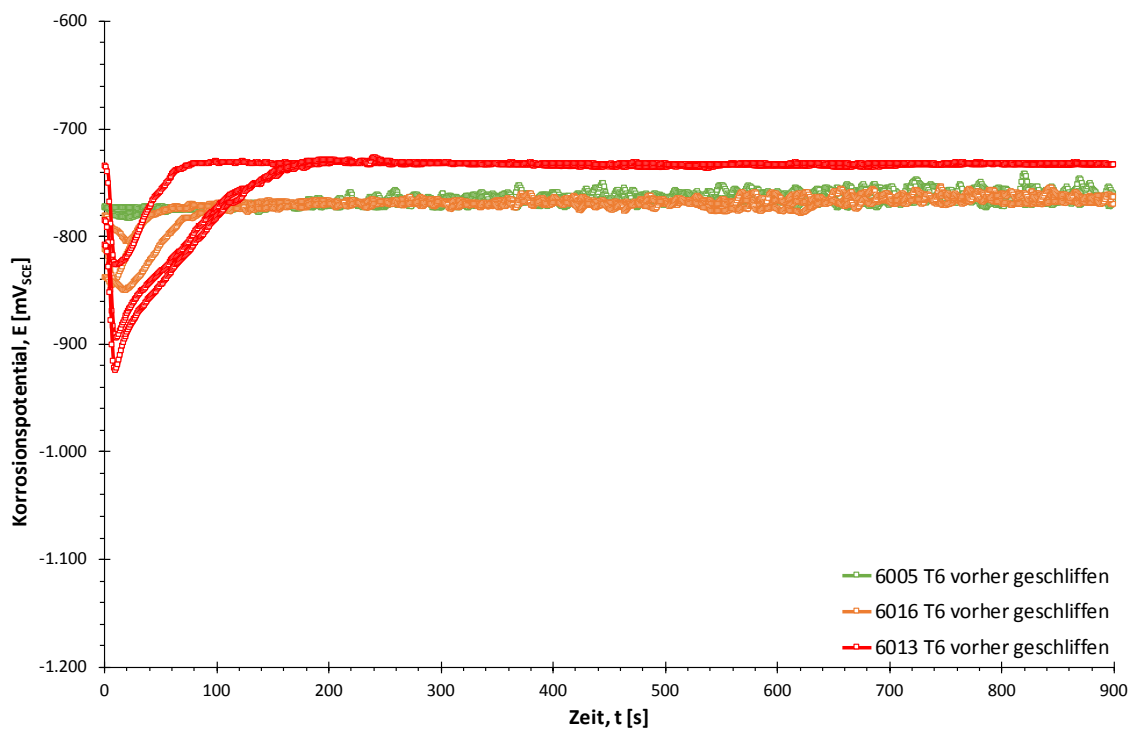


Abbildung 6-13: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle vor T6 geschliffen

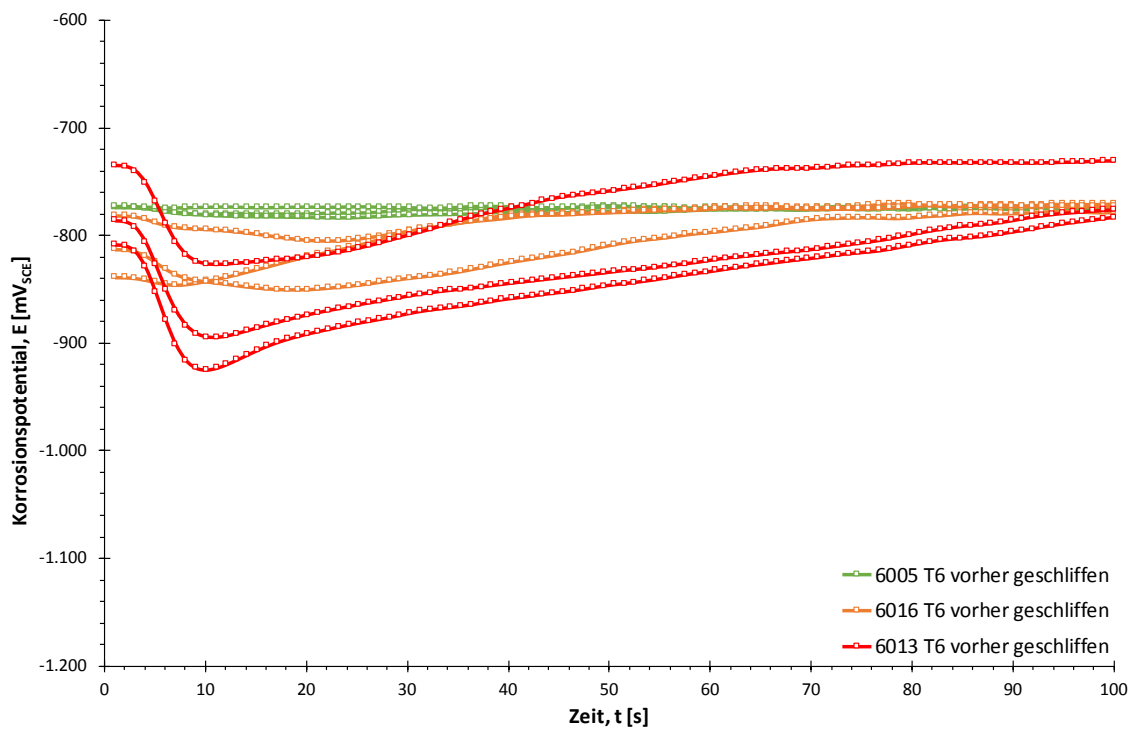
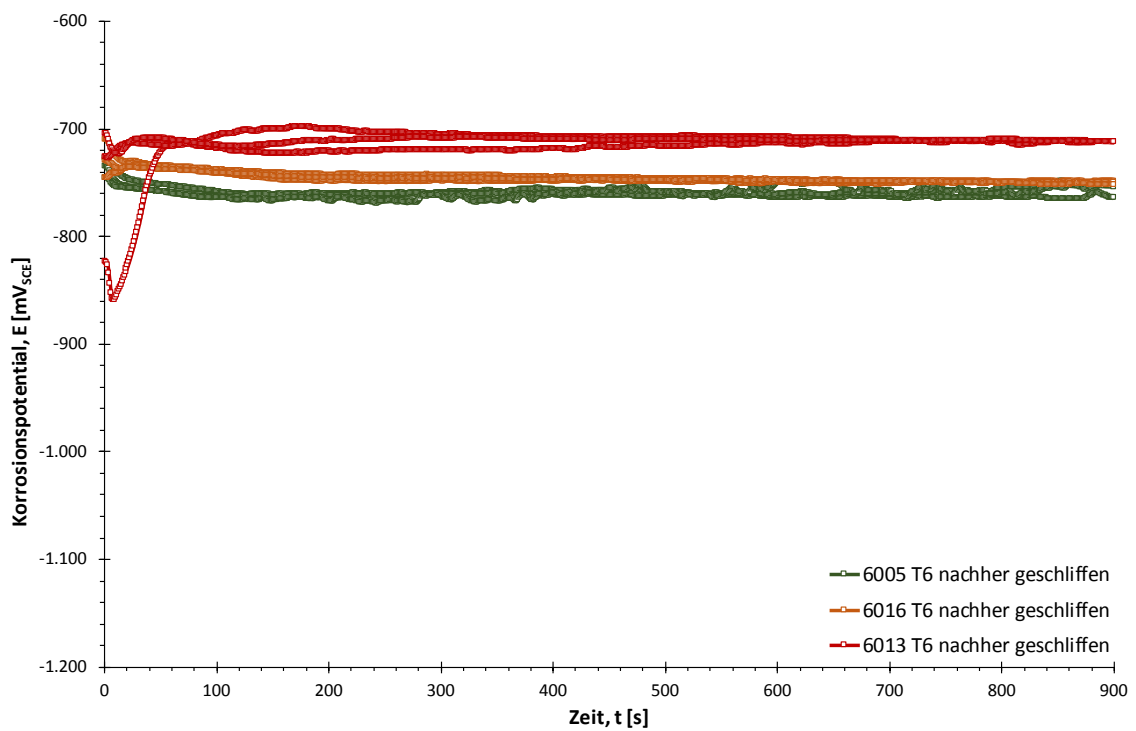
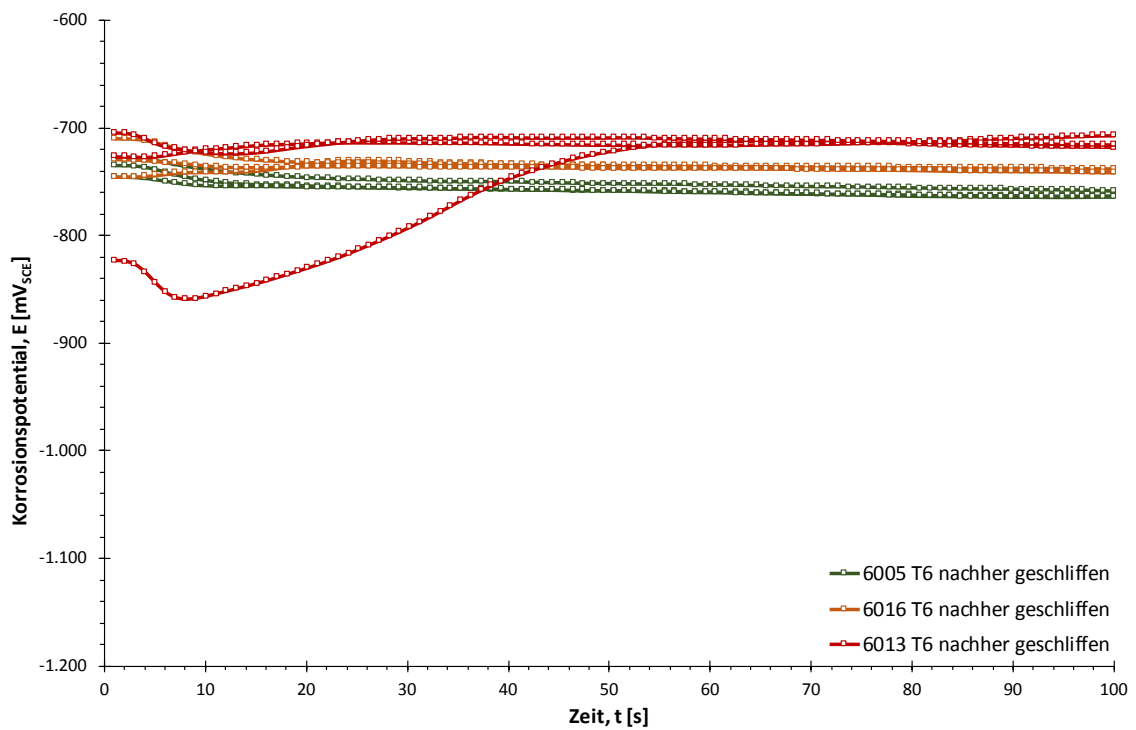


Abbildung 6-14: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle vor T6 geschliffen. Ausschnitt (erste 100 s) aus Abbildung 6-13



**Abbildung 6-15:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle nach T6 geschliffen



**Abbildung 6-16:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6005, 6016, 6013 | alle nach T6 geschliffen. Ausschnitt (erste 100 s) aus Abbildung 6-15

In Abbildung 6-3 ist der Verlauf des Korrosionspotentials der Legierungen 6005, 6016 und 6013 im Zustand „T4 gebeizt“ dargestellt. Die Messungen wurden nach modifizierter ASTM G69 in Standardlösung durchgeführt. Abbildung 6-4 zeigt die jeweils ersten 100 s der Messungen. Das Korrosionspotential aller Proben ist über die gesamte Versuchsdauer annähernd konstant. Die beiden Cu-reicheren Legierungen 6016 und 6013 weisen zu Beginn ein etwas höheres Potential auf und zeigen außerdem im ersten Drittel der Versuchsdauer einen leichten Potential-Peak. Je Cu-haltiger die Legierung wird, desto höher (edler) liegen die Potentiale. Sonst sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Potentialverläufen der einzelnen Legierungen feststellbar.

Abbildung 6-5 und Abbildung 6-6 zeigen die Potentialverläufe der Proben im Zustand „T4 geschliffen“. Die Kurven der einzelnen Legierungen liegen jeweils sehr eng beieinander. Die Legierung 6005 weist über die Prüfdauer keine erwähnenswerte Änderung des Korrosionspotentials auf. Das Potential der Legierung 6016 beginnt im Vergleich tiefer und steigt innerhalb von ca. 25 s auf den Höchstwert an. Dieser bleibt die restliche Versuchsdauer über annähernd konstant. Das Korrosionspotential der Legierung 6013 startet bei noch tieferen Werten. Außerdem steigt es deutlich langsamer auf den Höchstwert an. In der zweiten Hälfte der Prüfdauer liegen die Potentialkurven wieder umso höher (edler), je mehr Cu die Legierung enthält.

In Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8 finden sich die Korrosionspotentialkurven der drei Legierungen im Zustand „T62 gebeizt“. Die Kurven sind fast ident zu jenen des Zustands „T4 gebeizt“ (Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4). Auch hier sind keine großen Unterschiede zwischen den Potentialverläufen der untersuchten Legierungen auszumachen. Ein höherer Cu-Gehalt bedeutet wieder ein höheres und somit edleres Korrosionspotential.

Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10 stellen die Potentialverläufe des Zustands „T62 geschliffen“ dar. Die Kurven ähneln in der Form jenen des Zustands „T4 geschliffen“ (Abbildung 6-5 und Abbildung 6-6). Im ersten Drittel der Versuchsdauer ist in den Verläufen der einzelnen Legierungen eine Streuung auszumachen. Verglichen zum Zustand „T4 geschliffen“ sind die Potentialkurven im Schnitt um rund 50 mV nach unten (unedler) verschoben. In der zweiten Hälfte der Prüfdauer liegt das Potential der Legierung 6016 etwas tiefer als jenes der Legierung 6005.

In Abbildung 6-11 und Abbildung 6-12 ist der Verlauf des Korrosionspotentials der Legierungen 6005, 6016 und 6013 im Zustand „T6 gebeizt“ dargestellt. Die Kurven sind fast ident zu jenen des Zustands „T4 gebeizt“ (Abbildung 6-3 und Abbildung 6-4) und „T62 gebeizt“ (Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8). Erneut sind keine großen Unterschiede zwischen den Potentialkurven der untersuchten Legierungen auszumachen.

Abbildung 6-13 und Abbildung 6-14 zeigen die Potentialverläufe der Proben im Zustand „vor T6 geschliffen“. Das Korrosionspotential der Legierung 6005 bleibt über die gesamte Dauer der Messung konstant. Die Potentialkurven der Legierungen 6016 und 6013 zeigen im Zustand „T6 vorher geschliffen“ einen zu den Zuständen „T4 geschliffen“ (Abbildung 6-5 und Abbildung 6-6) und „T62 geschliffen“ (Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10) ähnlichen Verlauf. Das Verhalten wirkt jedoch abgeschwächt: Das Potential beginnt bei deutlich höheren Werten und nimmt auch nie so tiefe (unedle) Werte an, wie es bei T4 und T62 „geschliffen“ der Fall ist. Auffallend ist außerdem, dass das Minimum nicht zu Beginn der Messung, sondern erst nach wenigen Sekunden auftritt. Nach Durchlaufen des Minimums ist aber der gewohnte Potentialanstieg zu beobachten.

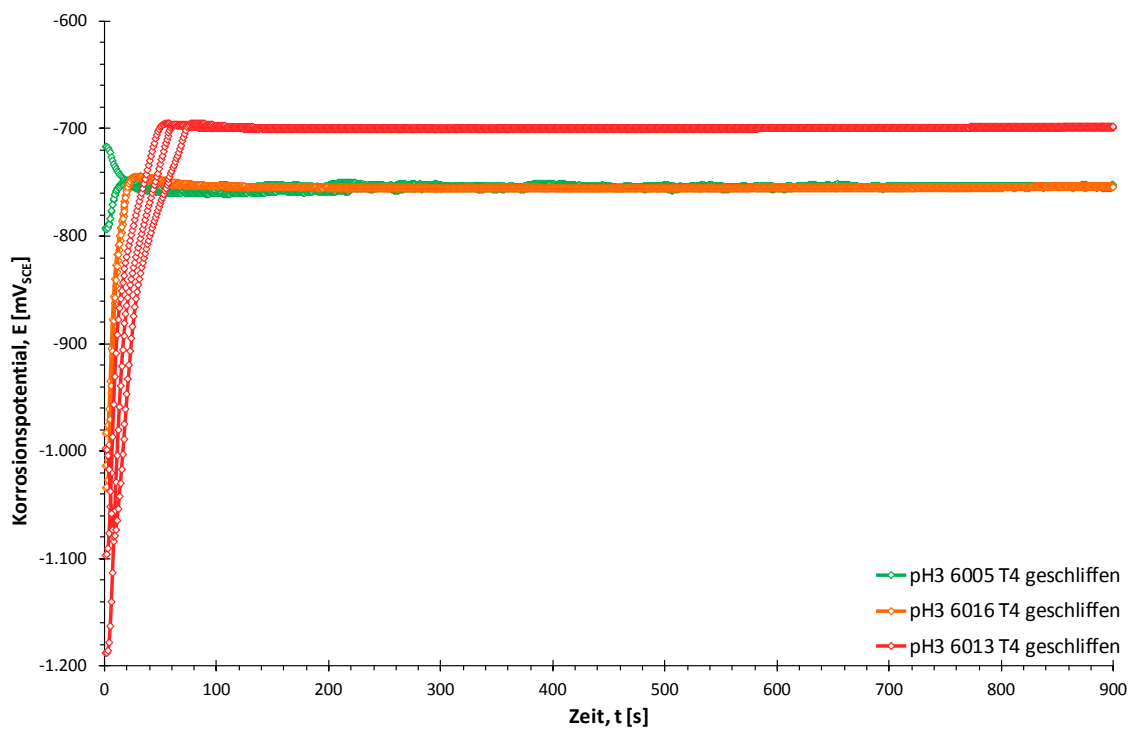
In Abbildung 6-15 und Abbildung 6-16 finden sich die Korrosionspotentialkurven der drei Legierungen im Zustand „nach T6 geschliffen“. Die Verläufe ähneln eher denen der Zustände T4 und T62 „gebeizt“ (Abbildung 6-3, Abbildung 6-4, Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8) als jenen der Zustände T4 und T62 „geschliffen“ (Abbildung 6-5, Abbildung 6-6, Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10). Das Korrosionspotential aller Proben ist über die gesamte Versuchsdauer annähernd konstant. Lediglich eine Probe der Legierung 6013 weicht etwas ab und der Potentialverlauf ähnelt jenem einer Probe im Zustand T4 oder T62 „geschliffen“. Generell gilt wieder der – bereits bei anderen Zuständen beobachtete – Zusammenhang: Je Cu-haltiger die Legierung ist, desto höher (edler) liegt das Korrosionspotential.

### 6.2.2 Ergebnisse nach modifizierter ASTM G69 bei pH3

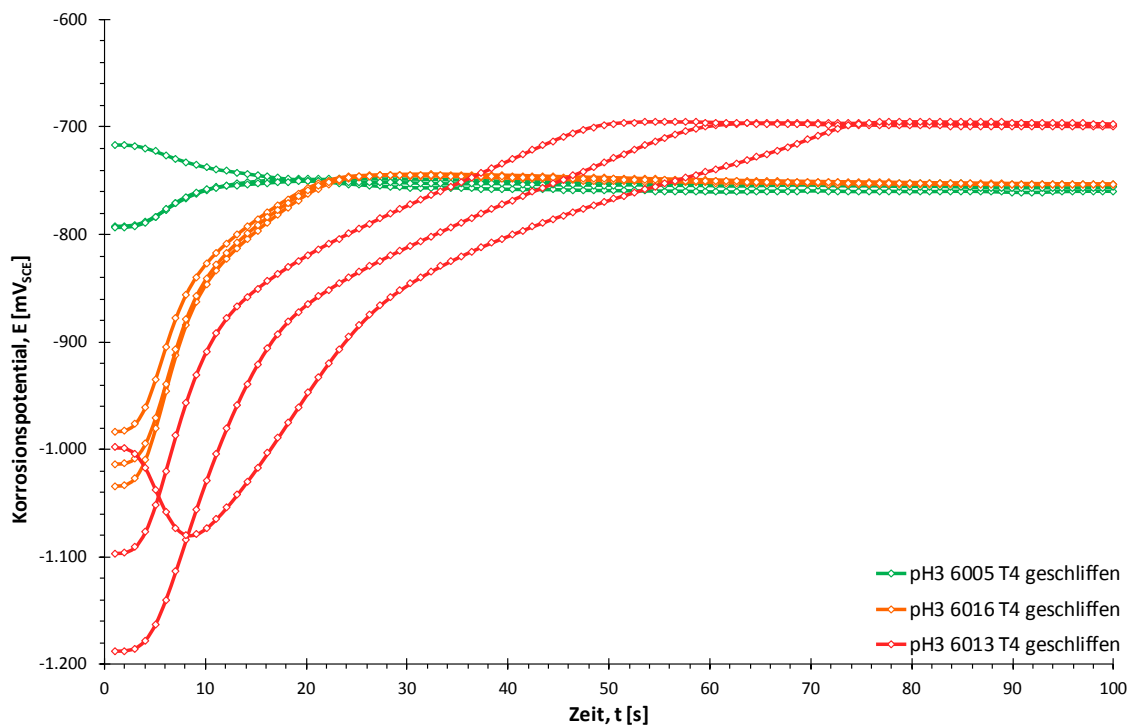
Auf den folgenden Seiten werden die Ergebnisse der Potentialmessungen nach modifizierter ASTM G69 [73] in pH3-Lösung abgebildet. Die Kurven zeigen dabei die Resultate der Legierungen 6005, 6016 und 6013 in folgenden Zuständen:

- T4 geschliffen Seite 70
- T62 geschliffen Seite 71

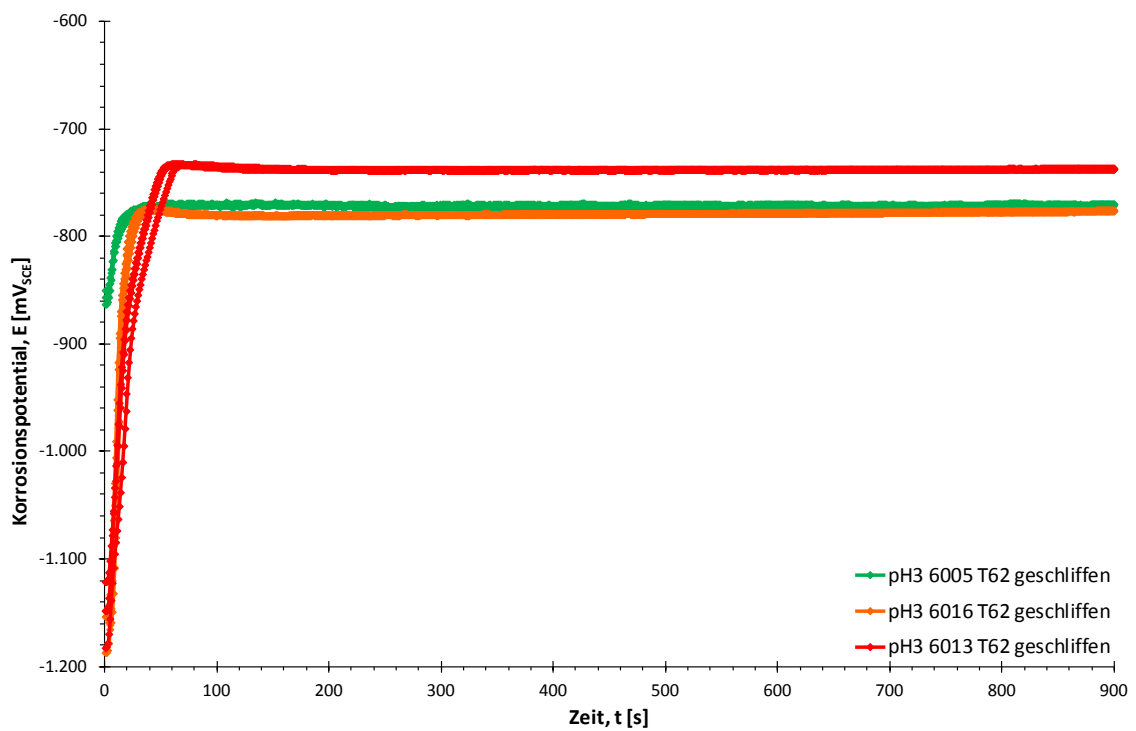
Die jeweils obere Abbildung zeigt wieder die gesamte Versuchsdauer (900 s = 15 min), die untere die ersten 100 s im Detail.



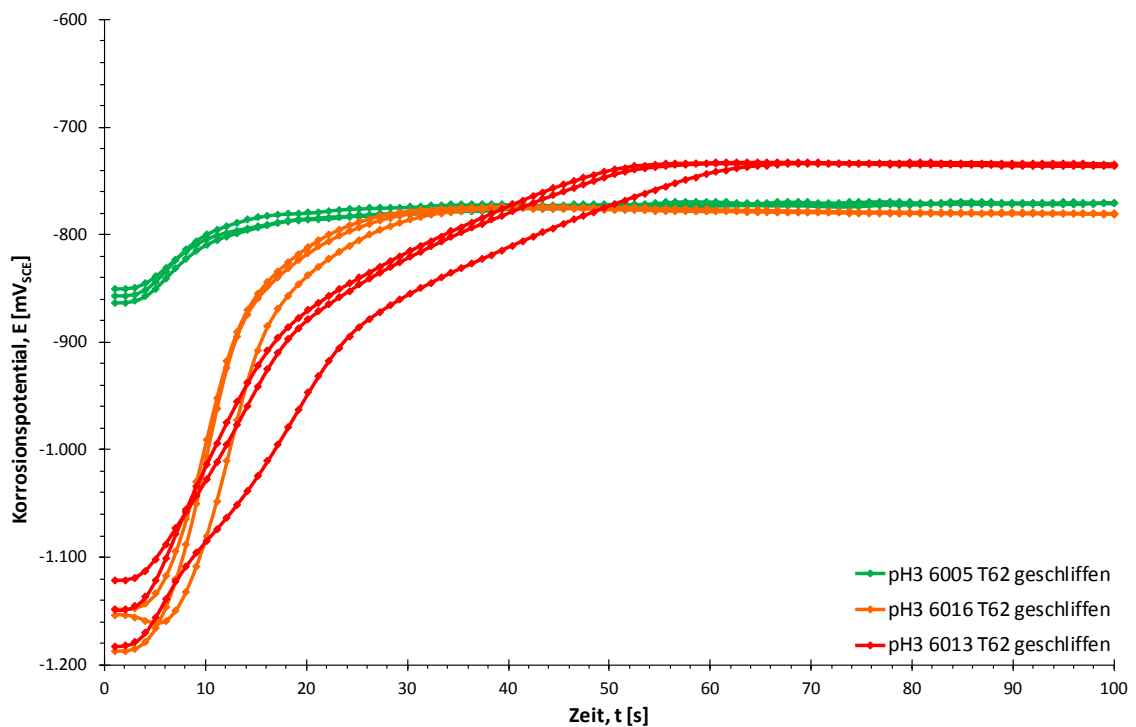
**Abbildung 6-17:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (pH3-Lösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T4 geschliffen



**Abbildung 6-18:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (pH3-Lösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T4 geschliffen. Ausschnitt (erste 100 s) aus Abbildung 6-17



**Abbildung 6-19:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (pH3-Lösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T62 geschliffen



**Abbildung 6-20:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (pH3-Lösung) | 6005, 6016, 6013 | alle T62 geschliffen. Ausschnitt (erste 100 s) aus Abbildung 6-19



In Abbildung 6-17 finden sich die Korrosionspotentialverläufe der Legierungen 6005, 6016 und 6013 im Zustand „T4 geschliffen“. Die Messungen wurden nach modifizierter ASTM G69 in einer Prüflösung mit einem pH-Wert von 3 durchgeführt. Abbildung 6-18 zeigt die jeweils ersten 100 s der Messungen. Die Potentialkurven der Legierung 6005 verlaufen über die gesamte Versuchsdauer annähernd konstant. Lediglich zu Messbeginn sind die Potentialverläufe leicht „aufgespalten“. Der Potentialverlauf der Legierung 6016 startet bei dem niedrigen (unedlen) Wert von rund -1000 mV. Innerhalb von ca. 25 s erfolgt der Anstieg auf ein höheres (edleres) Potential. Ab diesem Zeitpunkt decken sich die Potentialkurven der Legierungen 6005 und 6016 annähernd. Auch das Korrosionspotential der Legierung 6013 startet bei sehr tiefen (unedlen) Werten und steigt in den ersten rund 60 s der Messung an. Das maximale Potential dieser Legierung liegt etwas über jenem, welches bei den Legierungen 6005 und 6016 gemessen wurde. Ähnliche Potentialverläufe treten auch bei den Zuständen „T4 geschliffen“, „T62 geschliffen“ und „T6 vorher geschliffen“ in Standardlösung auf (siehe Kapitel 6.2.1).

Abbildung 6-19 und Abbildung 6-20 zeigen die Korrosionspotentialkurven der drei Legierungen im Zustand „T62 geschliffen“. Die Verläufe ähneln jenen des Zustands „T4 geschliffen“ in derselben Lösung (Abbildung 6-17 und Abbildung 6-18). Dieses Mal zeigt auch die Legierung 6005 einen leichten Potentialanstieg in den ersten paar Sekunden der Messung. Bei den Legierungen 6016 und 6013 ist aber ein wesentlich stärker ausgeprägter Anstieg zu sehen. Der Potentialverlauf der Legierung 6016 startet gleich tief (unedel) wie jener der Legierung 6013. Der Anstieg erfolgt aber doppelt so schnell.

### 6.2.3 Vergleiche

Auf den folgenden Seiten werden Vergleiche zwischen den in den Kapiteln 6.2.1 und 6.2.2 angeführten Ergebnissen abgebildet.

#### Gebeizt vs. geschliffen (Standardlösung)

- 6016 T62 Seite 74
- 6016 T6 Seite 74
- 6013 T62 Seite 75
- 6013 T6 Seite 75

**T62 vs. T6 (Standardlösung)**

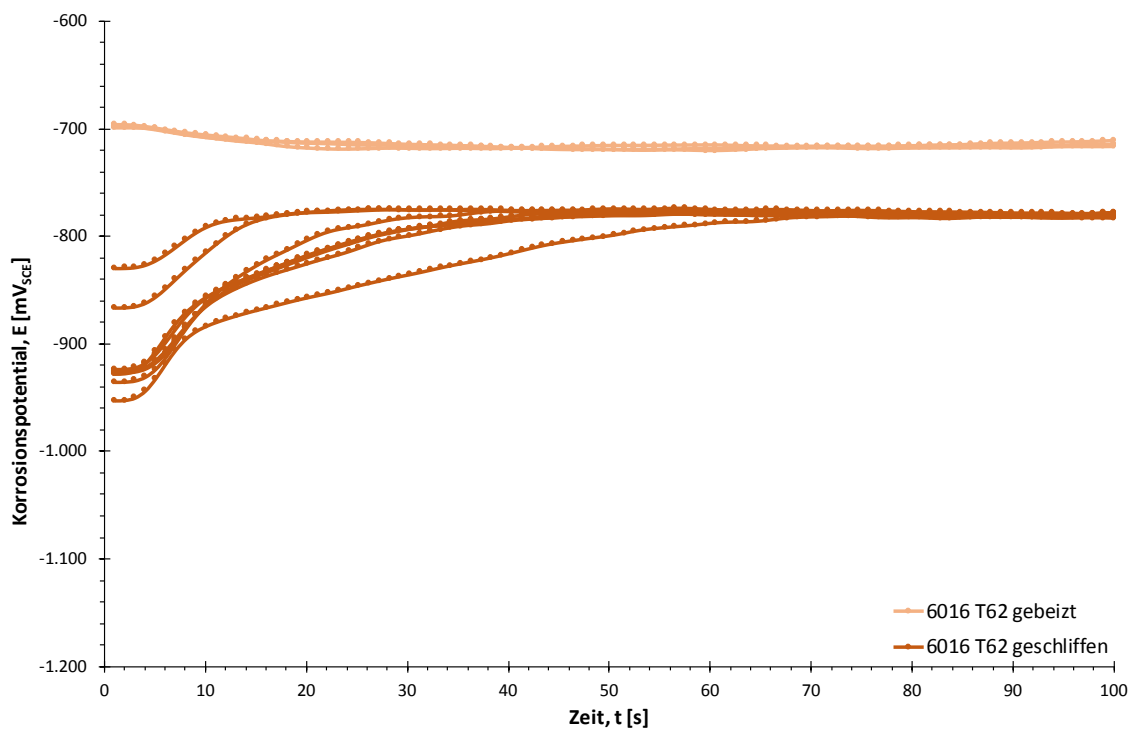
- 6016 geschliffen Seite 76
- 6013 geschliffen Seite 76

**Standardlösung vs. pH3-Lösung**

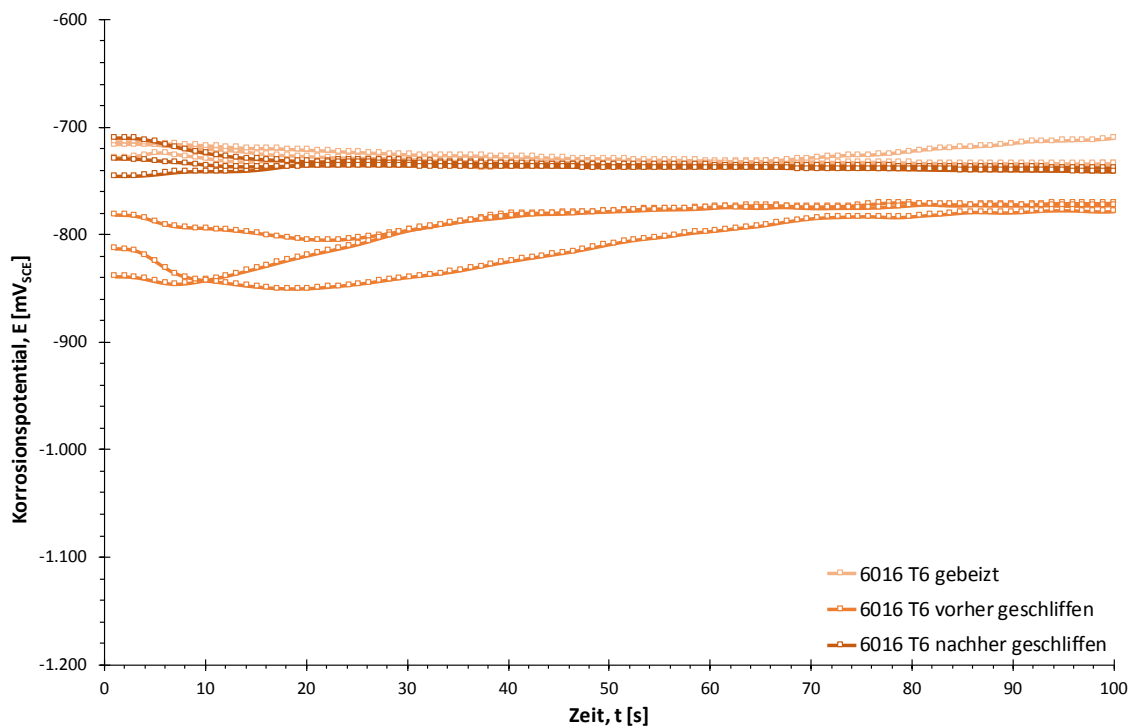
- 6016 T4 geschliffen Seite 77
- 6016 T62 geschliffen Seite 77
- 6013 T4 geschliffen Seite 78
- 6013 T62 geschliffen Seite 78

Es werden jeweils nur die ersten 100 s der Versuchsdauer dargestellt, da in diesem Zeitraum die größten Potentialänderungen stattgefunden haben.

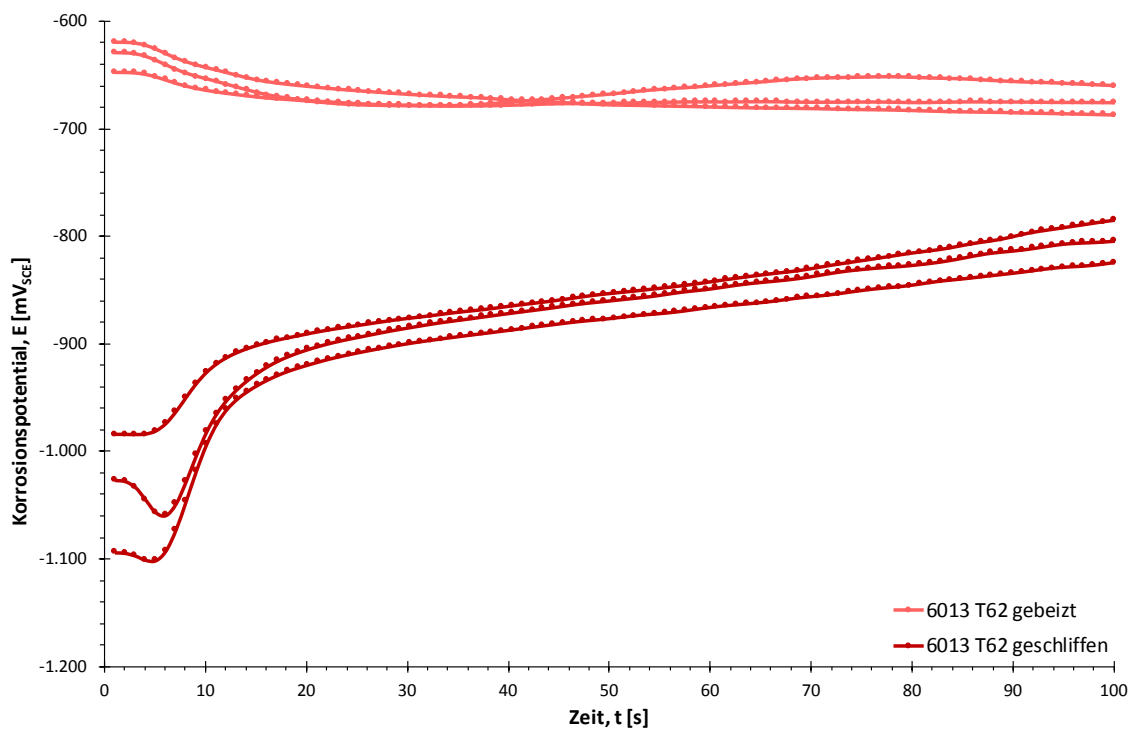
Auf den Seiten 80 und 81 findet sich schließlich eine Übersicht über die durchschnittlichen Potentialänderungen aller Legierungen und ihrer Zustände in den beiden verwendeten Prüflösungen. Die Änderungen wurden aus den jeweiligen Potentialkurven abgelesen und für jede Kombination aus Lösung, Legierung und Zustand gemittelt. In Tabelle 6-2 wurden Balken eingefügt, um die Werte auf einem Blick vergleichen zu können. Man sieht sofort, dass sich die Potentialänderungen über einen großen Wertebereich spannen. In Abbildung 6-31 wurden die Werte in Form von Balken aufgetragen. Diese sind auf der Abszisse nach Zustand gruppiert und in den bereits mehrfach verwendeten, den Legierungen zugeordneten Farben gehalten.



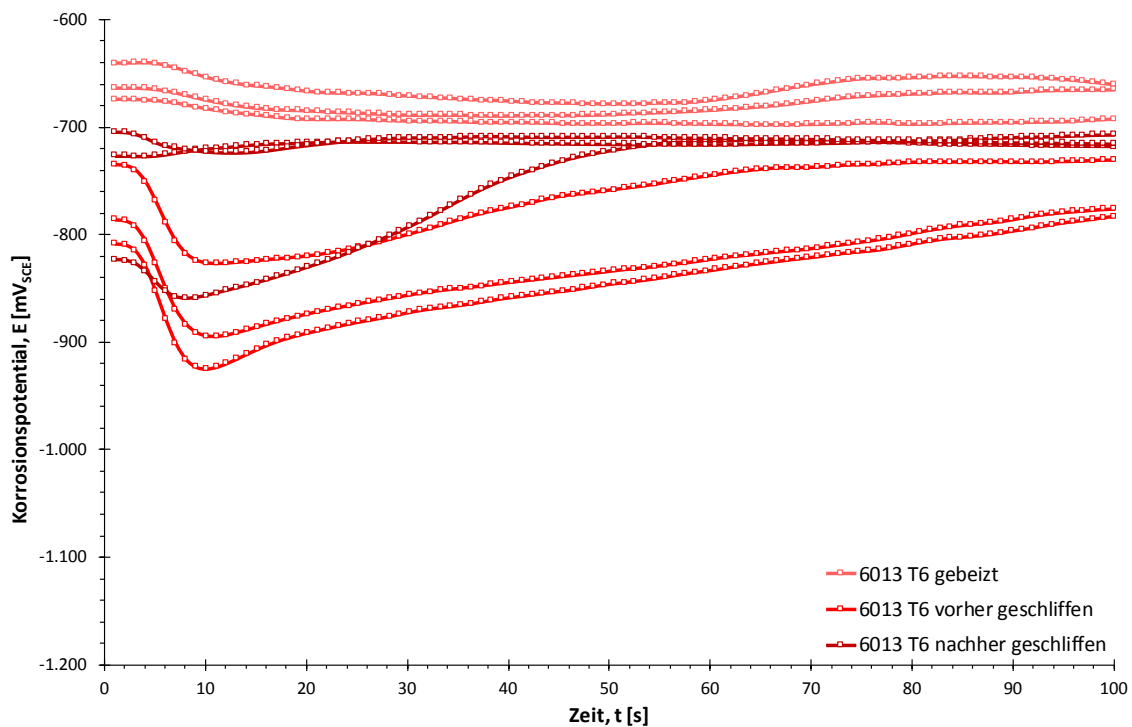
**Abbildung 6-21:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6016 T62 | gebeizt vs. geschliffen



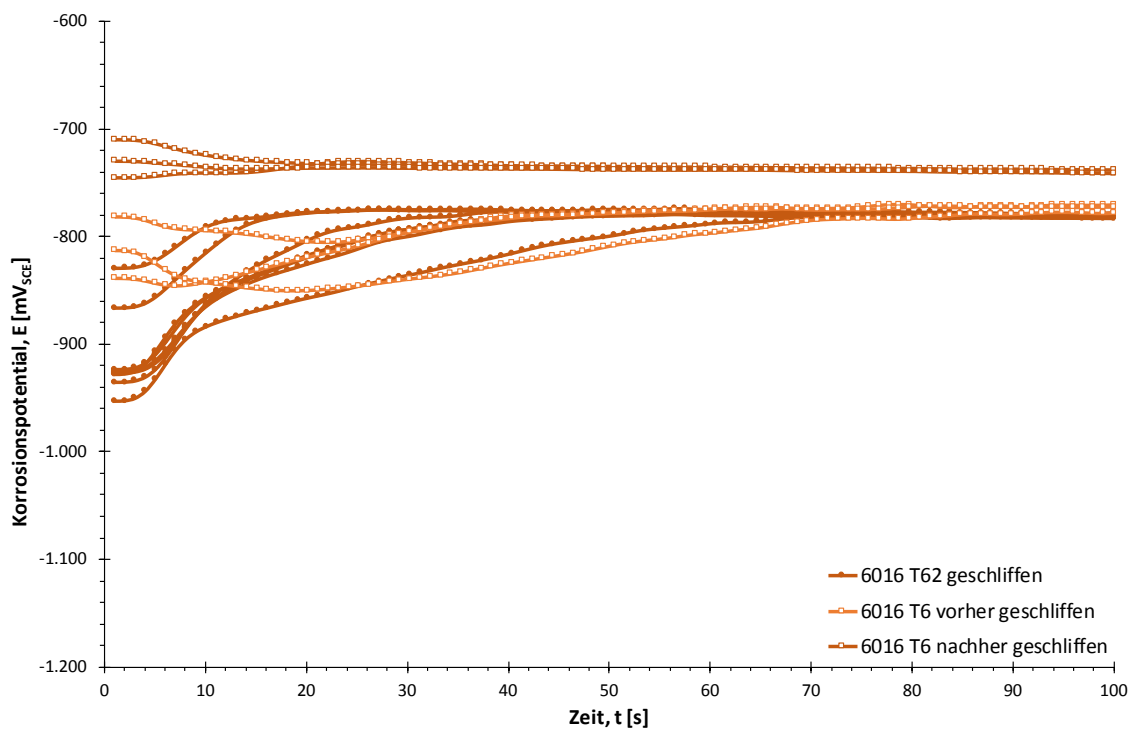
**Abbildung 6-22:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6016 T6 | gebeizt vs. vorher geschliffen vs. nachher geschliffen



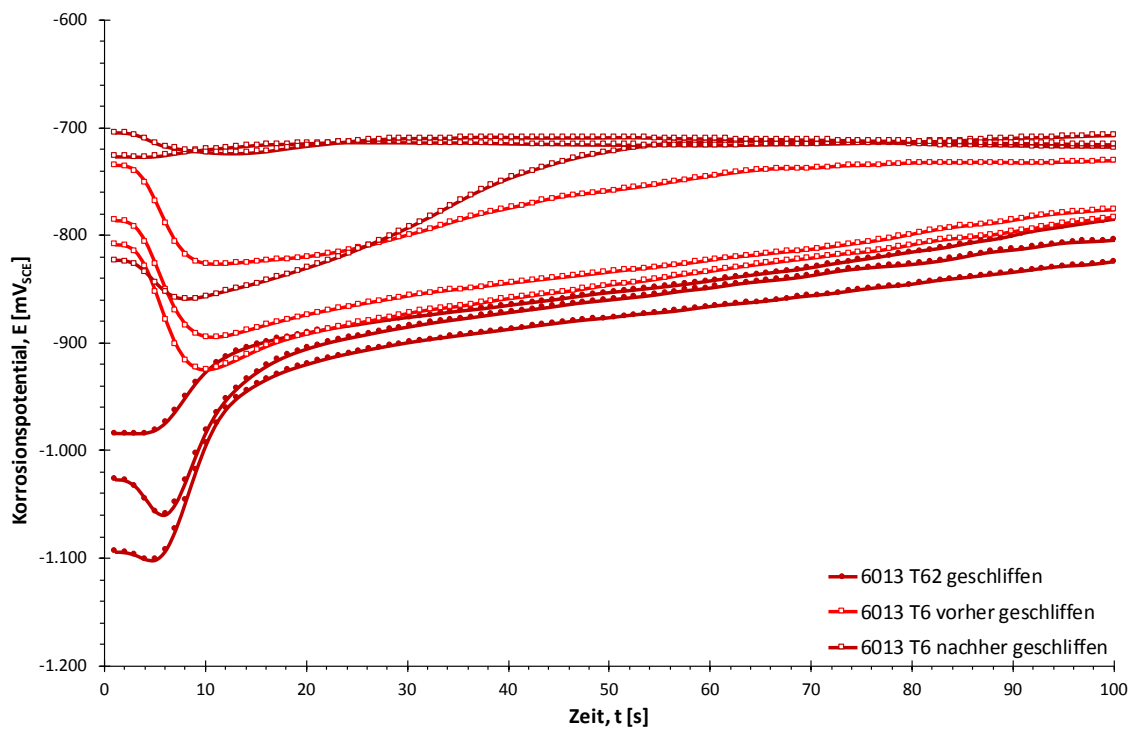
**Abbildung 6-23:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6013 T62 | gebeizt vs. geschliffen



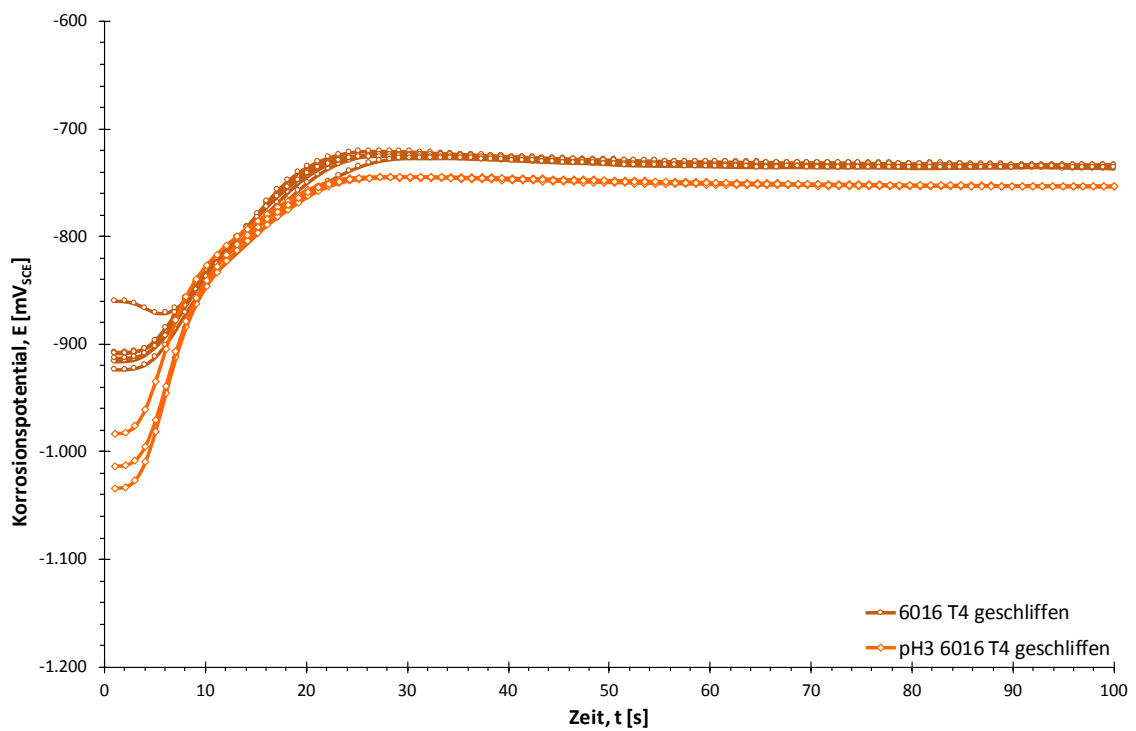
**Abbildung 6-24:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6013 T6 | gebeizt vs. vorher geschliffen vs. nachher geschliffen



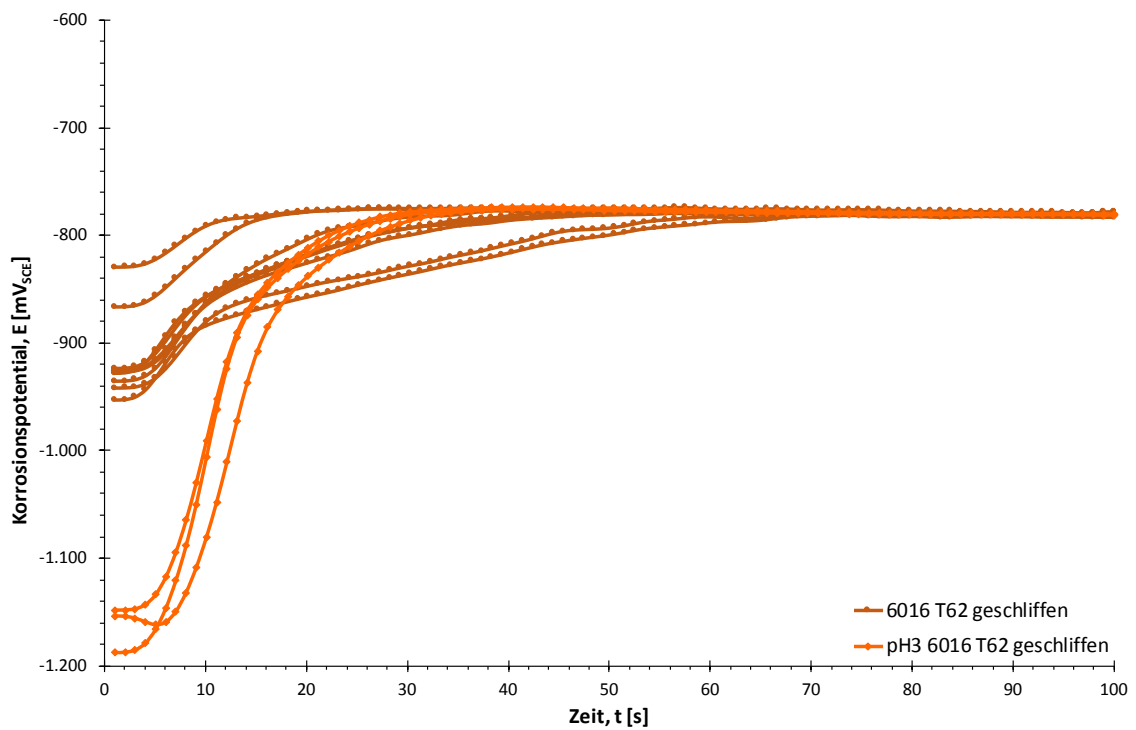
**Abbildung 6-25:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6016 geschliffen | T62 vs. T6



**Abbildung 6-26:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) | 6013 geschliffen | T62 vs. T6



**Abbildung 6-27:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 | 6016 T4 geschliffen | Standardlösung vs. pH3-Lösung



**Abbildung 6-28:** Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 | 6016 T62 geschliffen | Standardlösung vs. pH3-Lösung

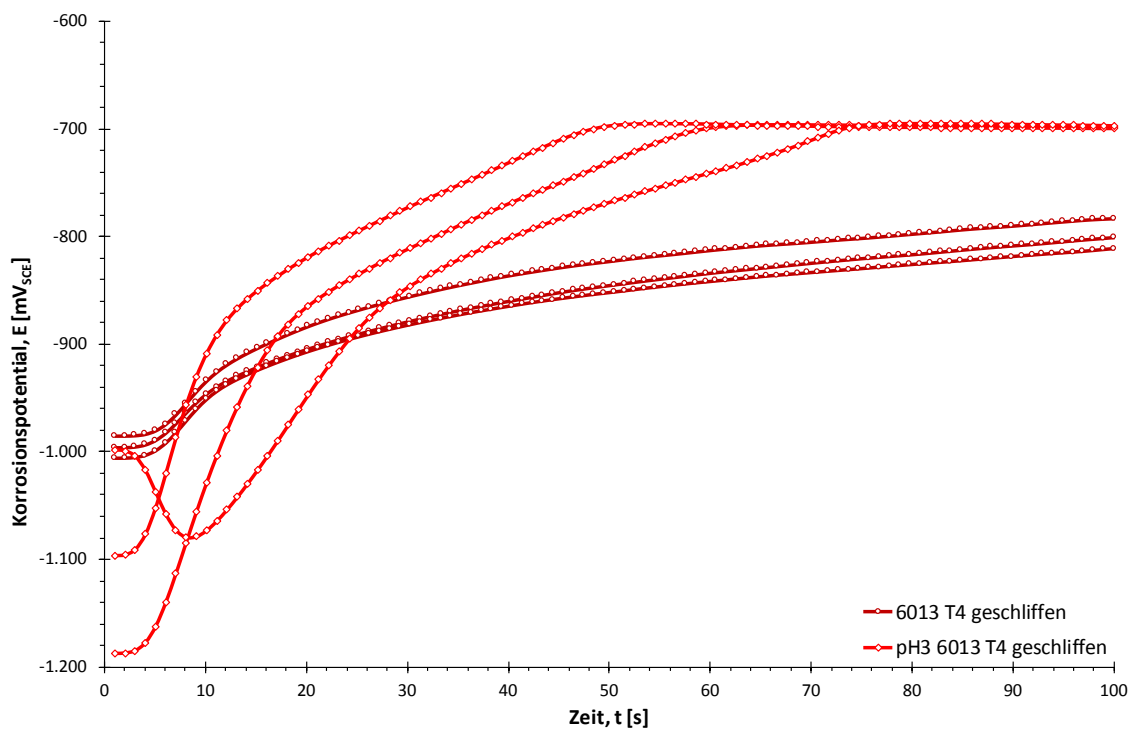


Abbildung 6-29: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 | 6013 T4 geschliffen | Standardlösung vs. pH3-Lösung

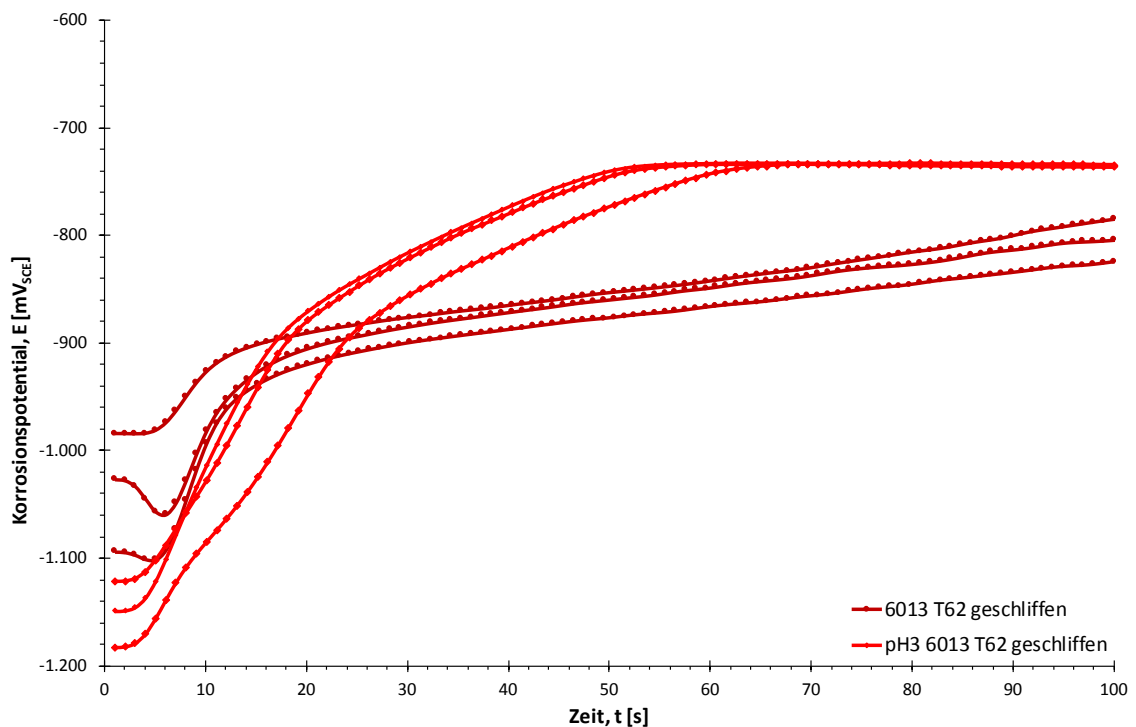


Abbildung 6-30: Korrosionspotential nach modifizierter ASTM G69 | 6013 T62 geschliffen | Standardlösung vs. pH3-Lösung

Abbildung 6-21 vergleicht das Korrosionspotential der Zustände „T62 gebeizt“ und „T62 geschliffen“ der Legierung 6016 in Standardlösung. Während der Potentialverlauf des Zustands „T62 gebeizt“ annähernd konstant ist, startet jener des Zustands „T62 geschliffen“ bei tieferen (unedleren) Werten und steigt innerhalb von rund 40 s auf den Maximalwert an. Dieser liegt um ca. 80 mV tiefer als der Wert der gebeizten Proben zum jeweils selben Zeitpunkt.

In Abbildung 6-22 werden die Potentialverläufe der Zustände „T6 gebeizt“, „T6 vorher geschliffen“ und „T6 nachher geschliffen“ der Legierung 6016 in Standardlösung miteinander verglichen. Die Kurven der Zustände „T6 gebeizt“ und „T6 nachher geschliffen“ zeigen den gleichen, konstanten Verlauf. Das Korrosionspotential des Zustands „T6 vorher geschliffen“ startet bei einem etwas tieferen (unedleren) Wert und fällt anfangs noch leicht ab. Nach wenigen Sekunden erfolgt ein Anstieg. Das Korrosionspotential erreicht jedoch nie den Wert der Zustände „T6 gebeizt“ und „T6 nachher geschliffen“.

Abbildung 6-23 zeigt die Korrosionspotentialverläufe der Zustände „T62 gebeizt“ und „T62 geschliffen“ der Legierung 6013 in der Standardlösung. Während die Potentialkurven des Zustands „T62 gebeizt“ annähernd konstant sind, starten jene des Zustands „T62 geschliffen“ bei tieferen (unedleren) Werten und steigen anschließend an. Selbst nach 100 s ist der Maximalwert noch nicht erreicht. In Abbildung 6-9 sieht man, dass das Maximum des Korrosionspotentials erst nach ca. 200 - 300 s gemessen wird.

In Abbildung 6-24 werden die Korrosionspotentialkurven der Zustände „T6 gebeizt“, „T6 vorher geschliffen“ und „T6 nachher geschliffen“ der Legierung 6013 in Standardlösung einander gegenübergestellt. Die Verläufe ähneln sehr stark jenen der Legierung 6016 (Abbildung 6-22). Die Potentialkurven der Zustände „T6 gebeizt“ und „T6 nachher geschliffen“ weisen keine auffallenden Unterschiede auf und bleiben annähernd konstant. Das Korrosionspotential des Zustands „T6 vorher geschliffen“ startet bei etwas niedrigeren (unedleren) Werten und fällt anfangs noch ab. Nachdem bei ca. 10 s das Minimum erreicht ist, steigt das Potential wieder an.

Abbildung 6-25 vergleicht die warmausgelagerten, geschliffenen Zustände der Legierung 6016 miteinander. Die größte Potentialänderung tritt beim Zustand „T62 geschliffen“ auf, gefolgt von den Proben im Zustand „T6 vorher geschliffen“. Der Zustand „T6 nachher geschliffen“ weist keine nennenswerte Potentialänderung auf.

Abbildung 6-26 zeigt einen Vergleich der Korrosionspotentialverläufe der Legierung 6013 in den Zuständen „T62 geschliffen“, „T6 vorher geschliffen“ und „T6 nachher geschliffen“. Die Kurven ähneln jenen der Legierung 6016 (Abbildung 6-25), die Werte spannen sich aber über einen weitaus größeren Bereich und es kommt zu deutlich größeren Potentialänderungen. Den größten Potentialanstieg verzeichnet der Zustand „T62 geschliffen“, gefolgt von „T6 vorher geschliffen“. Der Zustand



„T6 nachher geschliffen“ weist auch hier – verglichen zu den beiden zuvor genannten Zuständen – keine erwähnenswerte Potentialänderung auf.

In Abbildung 6-27 und Abbildung 6-28 werden Ergebnisse der Potentialmessungen in Standard- und pH3-Lösung für die Legierung 6016 miteinander verglichen. Während sich die Potentialkurven des Zustands „T4 geschliffen“ (Abbildung 6-27) nicht sehr stark voneinander unterscheiden, sind für den Zustand „T62 geschliffen“ (Abbildung 6-28) doch klare Unterschiede erkennbar. Die Verringerung des pH-Werts führt zu deutlich niedrigeren Start-Werten beim Korrosionspotential. Der Potentialanstieg erfolgt in der pH3-Lösung doppelt so schnell, als es in der Standardlösung der Fall ist. Das Maximum des Korrosionspotentials ist in beiden Prüflösungen annähernd gleich hoch.

Abbildung 6-29 und Abbildung 6-30 vergleichen die Ergebnisse der Korrosionspotentialmessungen der Legierung 6013 in zwei verschiedenen Lösungen miteinander. Die Potentialkurven des Zustands „T4 geschliffen“ (Abbildung 6-29) haben zu Beginn der Messung in der pH3-Lösung niedrigere (unedlere) Werte als es in der Standardlösung der Fall ist. Der Potentialanstieg erfolgt innerhalb einer bedeutend kürzeren Zeitspanne. Der Zustand „T62 geschliffen“ (Abbildung 6-30) verhält sich analog.

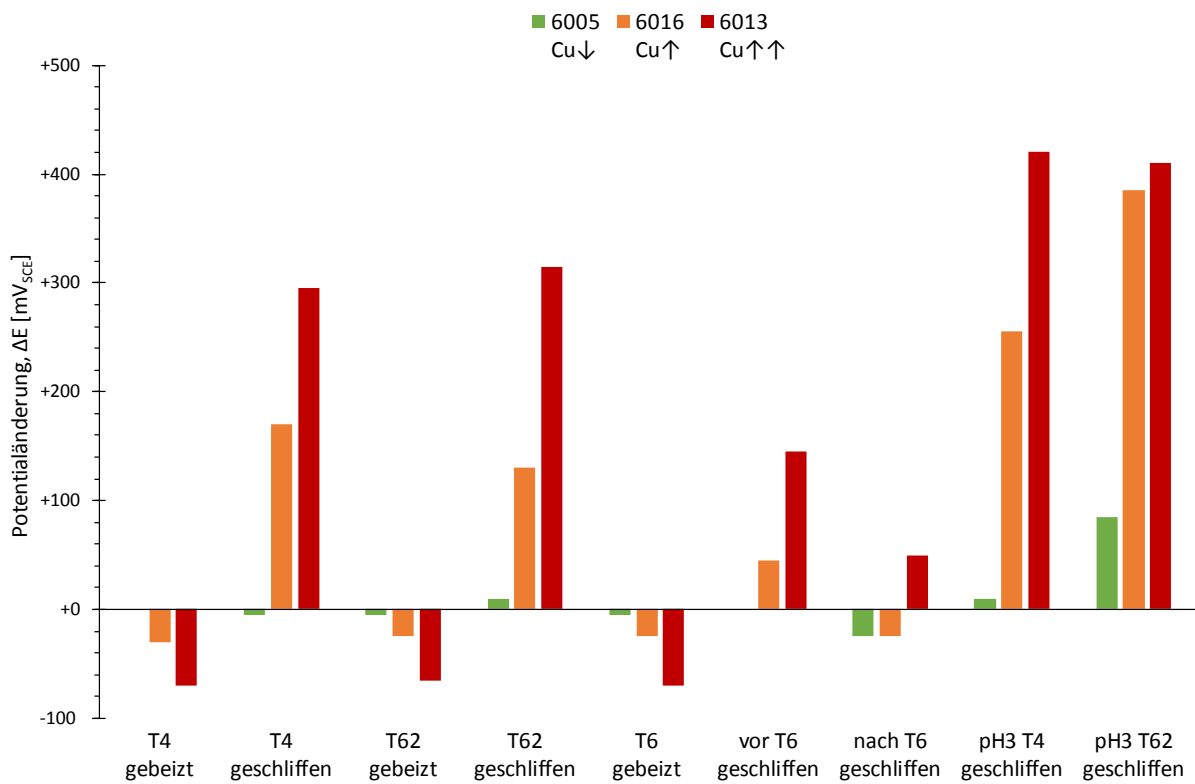
Tabelle 6-2 enthält noch einmal alle Ergebnisse aus den Korrosionspotentialmessungen.

**Tabelle 6-2:** Änderung des Ruhepotentials [mV<sub>SCE</sub>] aller Legierungen und ihrer Zustände in den beiden verwendeten Prüflösungen. Die Symbole stehen für die in den Diagrammen verwendeten Datenpunktmarkierungen

Legierung	Standardlösung							pH3 Lösung	
	T4 ○		T62 ●		T6 □			pH3 T4 ◇	pH3 T62 ◆
	gebeizt	geschliffen	gebeizt	geschliffen	gebeizt	vor T6 geschliffen	nach T6 geschliffen	geschliffen	geschliffen
6005 Cu ↓	+0	-5	-5	+10	-5	+0	-25	+10	+85
6016 Cu ↑	-30	+170	-25	+130	-25	+45	-25	+255	+385
6013 Cu ↑ ↑	-70	+295	-65	+315	-70	+145	+50	+420	+410

Die Legierung 6005 weist in allen Zuständen und Prüflösungen geringe Potentialänderungen auf. Bei der Legierung 6016 sind in den Zuständen „T4 geschliffen“ und „T62 geschliffen“ größere Änderungen im Korrosionspotential zu beobachten. Diese sind in der aggressiveren Lösung (pH3) stärker ausgeprägt. Die größten Potentialänderungen zeigt die Legierung 6013 in den Zuständen „T4 geschliffen“ und „T62 geschliffen“. Ein verringerter pH-Wert verstärkt auch hier den Effekt. Wird vor der T6 WBH geschliffen, werden deutlich niedrigere Potentialänderungen gemessen. Das Schleifen nach der T6 WBH führt zu keinen nennenswerten Änderungen im Korrosionspotential.

In Abbildung 6-31 sind die ermittelten Potentialänderungen aus Tabelle 6-2 in einem Balkendiagramm dargestellt. Die Ergebnisse sind auf der Abszisse nach Zustand und Prüflösung gruppiert.



**Abbildung 6-31:** Änderung des Ruhepotentials [mV<sub>SCE</sub>] aller Legierungen und ihrer Zustände in den beiden verwendeten Prüflösungen

## 6.3 TEM-Untersuchung

### 6.3.1 Probe 6005 T4 geschliffen

Die TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6005 „T4 geschliffen“ sind in Abbildung 6-32 dargestellt.

Abbildung 6-32 **a)** zeigt einen Querschnitt über die ganze Probe. Am rechten Rand befindet sich die aufgedampfte Pt-Schicht, welche aufgrund des Massenkontrastes weiß erscheint. Darunter befindet sich eine rund 1,7  $\mu\text{m}$  dicke, sehr feinkörnige Schicht, welche direkt von der Deformation betroffen wurde. Weiter darunter ist eine etwa 2,5  $\mu\text{m}$  dicke Übergangsschicht zu sehen, die größere, langgezogene Körner besitzt. Im linken Bildbereich findet man die darunterliegende Matrix. Sie endet keilförmig am linken Rand.

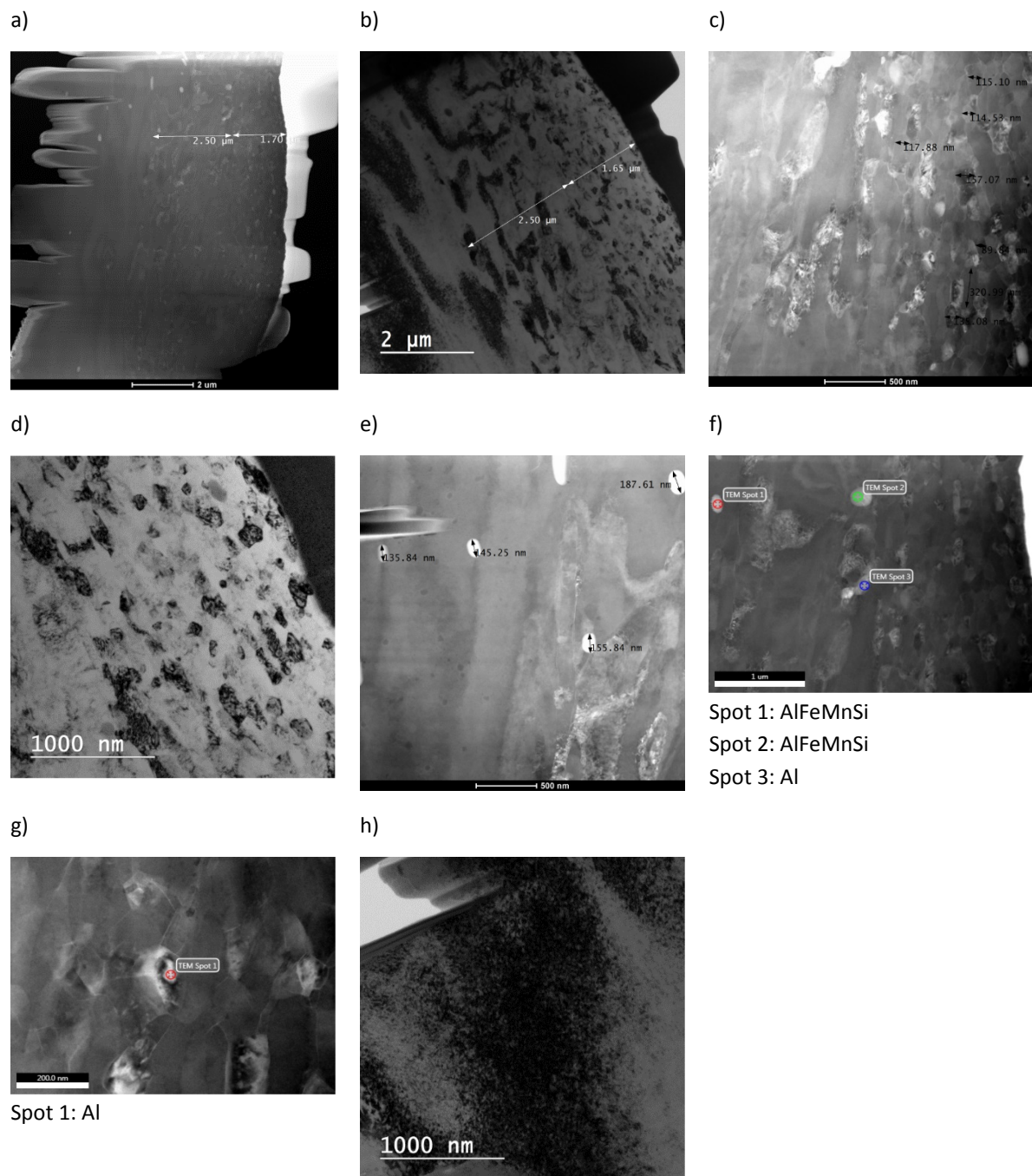
In Abbildung 6-32 **b)** ist ein zum vorhergehenden komplementäres Bild zu sehen. Die Pt-Schicht erscheint hierbei aufgrund des Absorptionskontrastes schwarz. Die abwechselnden Grauwerte kommen durch den Beugungskontrast zustande. Damit können die einzelnen Körner aufgrund ihrer individuellen Ausrichtung unterschieden werden.

Abbildung 6-32 **c)** zeigt die durch das Schleifen verformte Zone. Einige Körner wurden ausgemessen. Die Korngröße beträgt 100 nm und darüber.

In Abbildung 6-32 **d)** ist ein zu c) komplementäres Bild dargestellt. Rechts oben ist die Pt-Schicht erkennbar. Die Inhomogenität der Grauwerte innerhalb einzelner Körner wird durch hohe Versetzungsdichten und innere Spannungen hervorgerufen.

In Abbildung 6-32 **e)** sieht man in der linken Bildhälfte einen Teil der Matrix unterhalb der deformierten Zone. Im rechten Teil ist die beginnende Deformation erkennbar. Bei den hellen Bereichen handelt es sich um AlFeMnSi-Dispersoide. Diese sind ungefähr zwischen 100 und 200 nm groß.

Abbildung 6-32 **f)** zeigt eine HAADF-Aufnahme der verformten Schicht, welche in der rechten Bildhälfte zu sehen ist. Ganz rechts ist die Pt-Schicht (heller Bereich) abgebildet. In der verformten Schicht sind keine Ausscheidungen erkennbar. In der darunterliegenden Übergangsschicht sind drei potentielle Ausscheidungen (helle Flecken) auszumachen. Mittels EDX-Analyse konnten Spot 1 und 2 als AlFeMnSi-Dispersoide identifiziert werden. Bei Spot 3 handelt es sich um ein Korn der Al-Matrix.



**Abbildung 6-32:** TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6005 „T4 geschliffen“

- a) Übersichtsaufnahme über ganze Probe (STEM-HAADF)
- b) Übersichtsaufnahme über ganzen Probenquerschnitt (TEM-BF)
- c) Verformte Zone (STEM-HAADF)
- d) Verformte Zone (TEM-BF)
- e) Matrix unterhalb der verformten Zone (STEM-HAADF)
- f) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- g) Verformte Zone mit EDX-Spot (STEM-HAADF)
- h) Matrixkorn unterhalb der verformten Zone (TEM-BF)

In Abbildung 6-32 **g)** ist ein stärker vergrößerter, repräsentativer Ausschnitt der verformten Schicht zu sehen. Es sind keine feinen Ausscheidungen erkennbar. Beim hellen Fleck handelt es sich – der EDX-Analyse nach – nicht um eine Ausscheidung, sondern um ein Korn der Matrix.

Bei Abbildung 6-32 **h)** handelt es sich um eine Aufnahme der darunterliegenden Matrix. Aufgrund des schwarzen, inhomogenen Kontrastes kann man auf eine hohe Versetzungsdichte innerhalb des Kornes schließen.

### 6.3.2 Probe 6005 T62 geschliffen

In Abbildung 6-33 sind die TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6005 „T62 geschliffen“ dargestellt.

Abbildung 6-33 **a)** zeigt die gesamte Probe im Querschnitt. Rechts im Bild befindet sich die aufgedampfte Pt-Schicht (hell). Unterhalb ist die rund 2 µm dicke, sehr feinkörnige Schicht zu sehen. Weiter darunter erkennt man eine etwa 2 µm dicke Übergangsschicht, die größere, langgezogene Körner besitzt. Links im Bild findet man die darunterliegende Matrix, welche keilförmig am linken Rand endet.

Abbildung 6-33 **b)** ist eine zur vorhergehenden komplementäre Aufnahme. In der Zwischenschicht sind große Körner mit hoher Versetzungsdichte erkennbar.

Abbildung 6-33 **c)** stellt die Fortsetzung von b) dar. Die deformierte Zone ist an dieser Stelle aber etwas dünner.

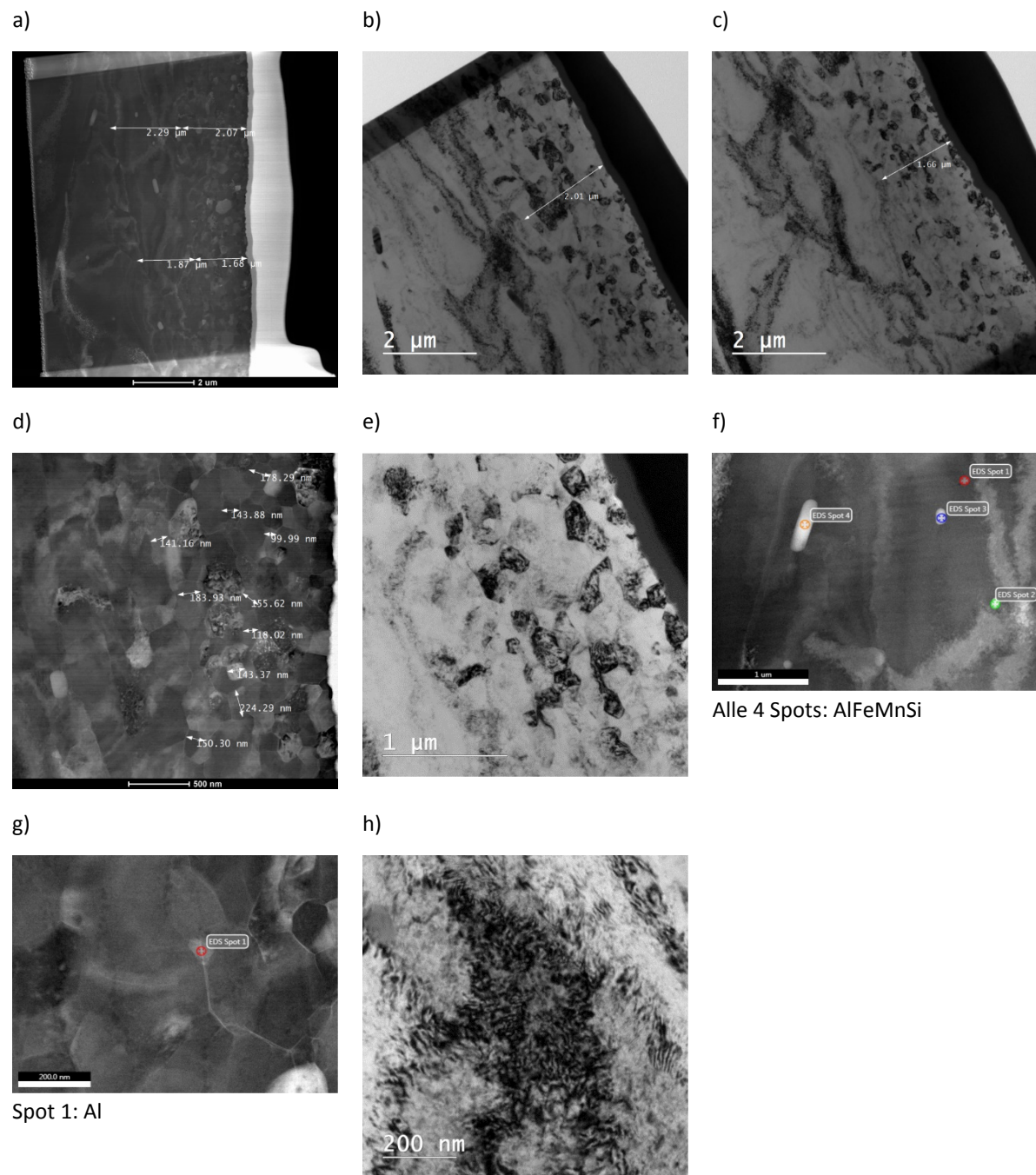
In Abbildung 6-33 **d)** ist die durch das Schleifen verformte Zone zu sehen. Die Korngrößen wurden ausgemessen und liegen über 100 nm.

Abbildung 6-33 **e)** zeigt ein zum vorhergehenden komplementäres Bild, welches im TEM-BF-Modus aufgenommen wurde. Die Inhomogenität der Grauwerte innerhalb einzelner Körner lässt auf hohe Versetzungsdichten und innere Spannungen schließen.

Abbildung 6-33 **f)** zeigt die Zwischenschicht. Mittels EDX-Analyse konnten alle vier potentiellen Ausscheidungen (helle Flecken) als AlFeMnSi-Dispersoide identifiziert werden.

In Abbildung 6-33 **g)** ist ein stärker vergrößerter Ausschnitt der verformten Schicht dargestellt. Die EDX-Analyse des hellen Flecks weist auf ein Matrixkorn hin.

Abbildung 6-33 **h)** zeigt ein Korn der darunterliegenden Matrix. Der schwarze, inhomogene Kontrast weist auf eine hohe Versetzungsdichte innerhalb des Kornes hin.



**Abbildung 6-33:** TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6005 „T62 geschliffen“

- a) Übersichtsaufnahme über ganze Probe (STEM-HAADF)
- b) Übersichtsaufnahme über ganzen Probenquerschnitt (TEM-BF)
- c) Übersichtsaufnahme über ganzen Probenquerschnitt, Fortsetzung von b) (TEM-BF)
- d) Verformte Zone (STEM-HAADF)
- e) Verformte Zone (TEM-BF)
- f) Übergangsschicht mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- g) Verformte Zone mit EDX-Spot (STEM-HAADF)
- h) Matrixkorn unterhalb der verformten Zone (TEM-BF)

### 6.3.3 Probe 6005 nach T6 geschliffen

Abbildung 6-34 zeigt die TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6005 „T6 nachher geschliffen“.

In Abbildung 6-34 **a)** ist ein Querschnitt über die ganze Probe dargestellt. Unter der aufgedampften Pt-Schicht (hell) ist eine rund 2  $\mu\text{m}$  dicke, sehr feinkörnige Schicht zu sehen. Weiter darunter befindet sich eine etwa 2,5  $\mu\text{m}$  dicke Übergangsschicht, welche größere, langgezogene Körner aufweist.

Abbildung 6-34 **b)** zeigt ein zu a) komplementäres Bild. Die Zwischenschicht weist relativ große Körner auf.

Abbildung 6-34 **c)** ist die Fortsetzung von b). Die verformte Zone ist an dieser Stelle etwas dicker. Unter der Pt-Schicht ist die Welligkeit der Probenoberfläche gut zu erkennen.

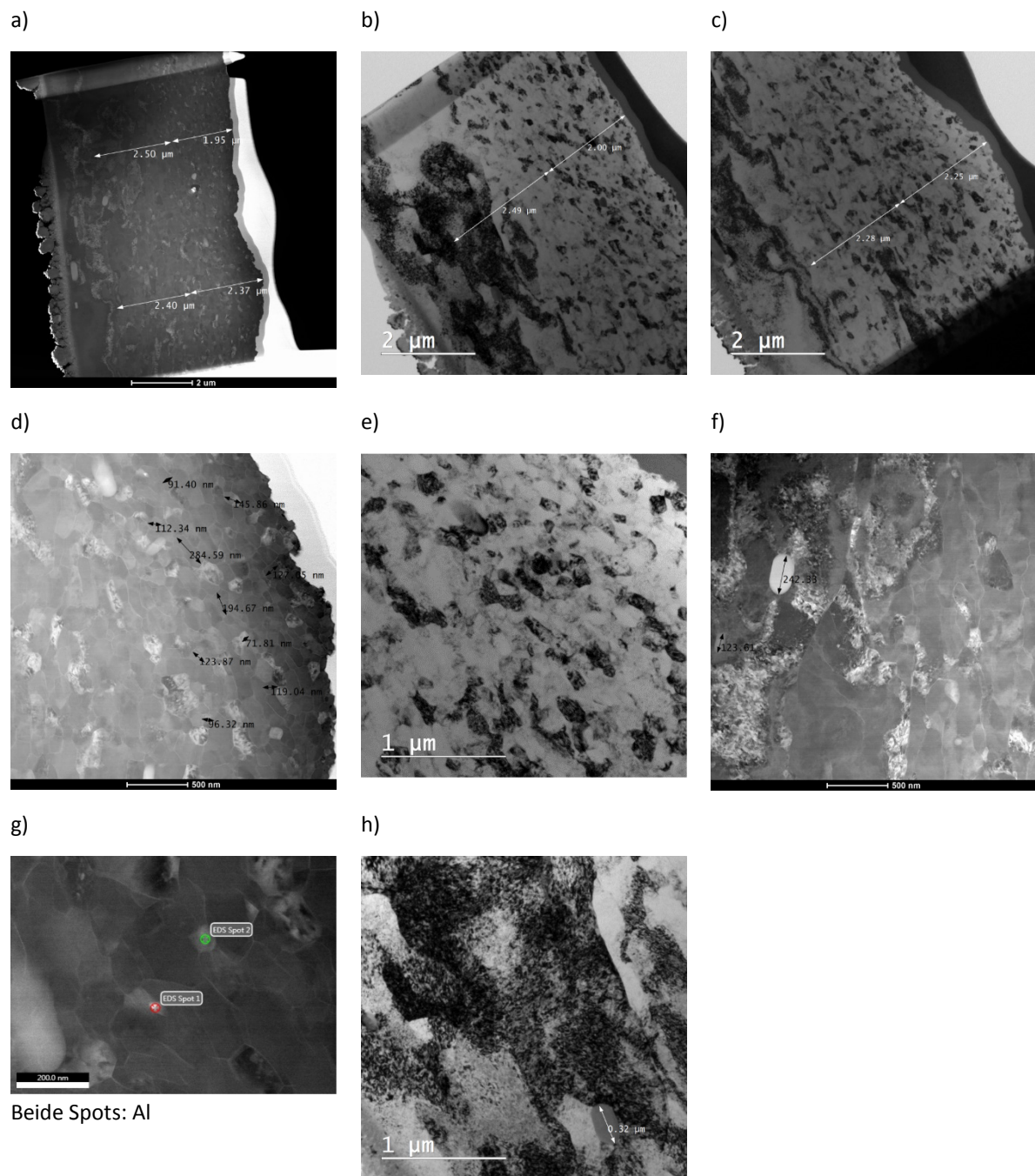
In Abbildung 6-34 **d)** ist die durch das Schleifen verformte Zone dargestellt. Die Korngrößen betragen ca. 100 nm und darüber.

Abbildung 6-34 **e)** ist ein zu d) komplementäres Bild. Die Inhomogenität der Grauwerte innerhalb einzelner Körner kommt durch die hohen Versetzungsdichten und inneren Spannungen zustande.

Abbildung 6-34 **f)** zeigt eine HAADF-Aufnahme von Matrix (links) und Übergangsschicht (rechts). In der Matrix sind zwei AlFeMnSi-Dispersoide zu erkennen. Diese sind rund 120 nm und 240 nm groß.

In Abbildung 6-34 **g)** ist ein repräsentativer Ausschnitt der deformierten Schicht zu sehen. EDX-Analysen der beiden hellen Flecken weisen nicht auf Ausscheidungen, sondern auf Körner der Matrix hin.

Abbildung 6-34 **h)** stellt eine Aufnahme der darunterliegenden Matrix dar. Im unteren Bereich wurde ein AlFeMnSi-Dispersoid mit rund 0,3  $\mu\text{m}$  ausgemessen. Der dunkle, inhomogene Kontrast lässt auf eine hohe Versetzungsdichte innerhalb des Kornes schließen.



**Abbildung 6-34:** TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6005 „T6 nachher geschliffen“

- a) Übersichtsaufnahme über ganze Probe (STEM-HAADF)
- b) Übersichtsaufnahme über ganzen Probenquerschnitt (TEM-BF)
- c) Übersichtsaufnahme über ganzen Probenquerschnitt, Fortsetzung von b) (TEM-BF)
- d) Verformte Zone (STEM-HAADF)
- e) Verformte Zone (TEM-BF)
- f) Matrix und Übergangsschicht (STEM-HAADF)
- g) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- h) Matrixkorn unterhalb der verformten Zone (TEM-BF)



### 6.3.4 Probe 6016 T4 geschliffen

Die Ergebnisse der – im TEM-BF- und STEM-HAADF-Modus durchgeführten – Untersuchungen an der Probe 6016 „T4 geschliffen“ sind in Abbildung 6-35 zu sehen.

Abbildung 6-35 **a)** zeigt einen Querschnitt über die gesamte Probe. Unterhalb der aufgedampften Pt-Schicht (rechts, hell) befindet sich eine rund 1,5 µm dicke, sehr feinkörnige Schicht, welche direkt von der Deformation betroffen war. Unter dieser ist eine Übergangsschicht mit inhomogenem Kontrastverlauf (Versetzungen, lokale Spannungen) zu sehen.

In Abbildung 6-35 **b)** ist ein zu a) komplementäres Bild zu sehen. In der Zwischenschicht sind große Körner erkennbar und links unten die Matrix. Bei dieser Probe lässt sich die Zwischenschicht nicht genau eingrenzen.

Abbildung 6-35 **c)** zeigt die direkt von der Deformation betroffene Zone. Die Korngrößen liegen bei etwa 100 nm und darüber.

Abbildung 6-35 **d)** zeigt ein zu c) komplementäres Bild. Dieses wurde im TEM-BF-Modus aufgenommen. Die Inhomogenität der Grauwerte innerhalb einzelner Körner wird durch hohe Versetzungsdichten und innere Spannungen hervorgerufen.

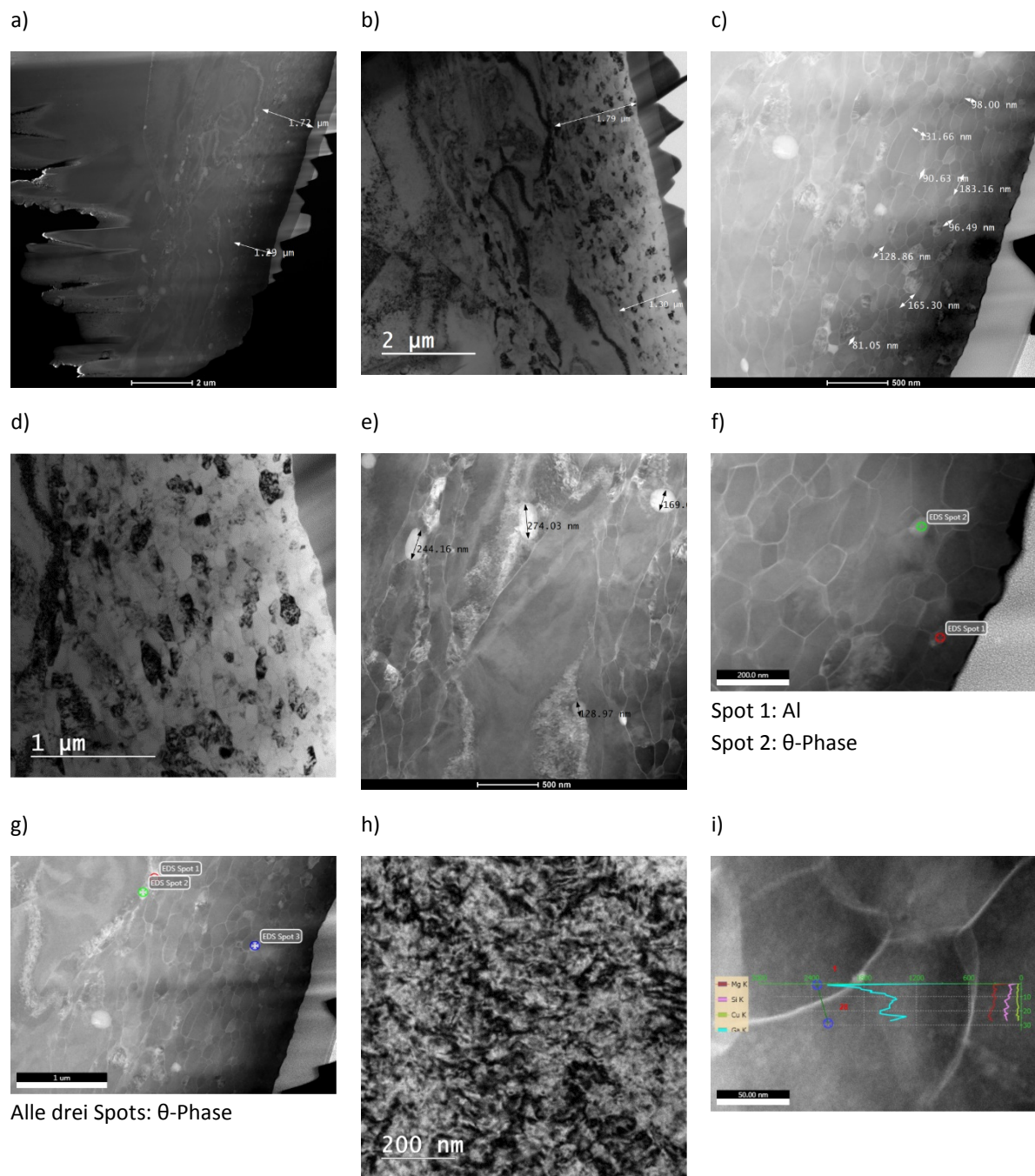
In Abbildung 6-35 **e)** ist eine HAADF-Aufnahme der Zwischenschicht dargestellt. Rechts im Bild ist die beginnende Deformation erkennbar. Die Korngrößenverteilung ist inhomogen und die Körner sind teilweise langgezogen. Die hellen Bereiche sind AlFeMnSi-Dispersoide. Diese sind zwischen rund 100 nm und 300 nm groß.

In Abbildung 6-35 **f)** ist ein oberflächennaher Bereich mit zwei potentiellen Ausscheidungen erkennbar. Diese sind rund 50 nm groß. Die EDX-Analyse von Spot 1 zeigt lediglich ein Al-Signal. Es handelt sich also um ein Korn der Matrix. Spot 2 lässt auf  $\theta$ -Phase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) schließen.

Auch in Abbildung 6-35 **g)** wurden potentielle Ausscheidungen entdeckt. Die EDX-Spektren aller drei Spots zeigen nur Al- und Cu-Signale. Es handelt sich also um  $\theta$ -Ausscheidungen.

Abbildung 6-35 **h)** zeigt eine Aufnahme eines Kornes der darunterliegenden Matrix. Der schwarze, inhomogene Kontrast kommt durch eine hohe Versetzungsdichte innerhalb des Kornes zustande.

Abbildung 6-35 **i)** zeigt einen stark vergrößerten Ausschnitt der verformten Zone. Da die Korngrenzen in den STEM-HAADF-Bildern sehr hell erscheinen, wurde vermutet, dass in diesen Gebieten eine Cu-Segregation stattgefunden hat. Der Linescan hat diese Vermutung jedoch nicht bestätigt. Es wurde lediglich Ga – das von der Probenpräparation herrührt – und kaum Cu, Mg oder Si gefunden.



**Abbildung 6-35:** TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6016 „T4 geschliffen“

- a) Übersichtsaufnahme über ganze Probe (STEM-HAADF)
- b) Übersichtsaufnahme über ganzen Probenquerschnitt (TEM-BF)
- c) Verformte Zone (STEM-HAADF)
- d) Verformte Zone (TEM-BF)
- e) Übergangsschicht (STEM-HAADF)
- f) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- g) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- h) Matrixkorn unterhalb der verformten Zone (TEM-BF)
- i) Detailansicht der verformten Zone mit Linescan (STEM-HAADF)

### 6.3.5 Probe 6016 T62 geschliffen

Abbildung 6-36 zeigt die BF- und HAADF-Aufnahmen der Probe 6016 „T62 geschliffen“.

In Abbildung 6-36 **a)** ist ein Querschnitt über die ganze Probe zu sehen. Die rund 3  $\mu\text{m}$  dicke, sehr feinkörnige, oberflächennahe Schicht ist klar erkennbar. Eine Übergangsschicht, wie sie bei anderen Proben beobachtet wurde, ist schwer auszumachen. In der Matrix sind einige AlFeMnSi-Teilchen sichtbar, die größten davon über 1  $\mu\text{m}$  groß. Im Bereich rechts oben ist ein rund 0,5  $\mu\text{m}$  großer Leerraum (dunkel) zu sehen.

Abbildung 6-36 **b)** zeigt eine BF-Aufnahme, die zu a) komplementär ist. Im oberen Bereich der Abbildung ist wieder die rund 0,5  $\mu\text{m}$  große Pore (hell) zu erkennen. Das dunkle Band unterhalb der feinkörnigen Schicht deutet auf eine hohe Versetzungsdichte hin.

In Abbildung 6-36 **c)** ist die durch das Schleifen verformte Zone erkennbar. Die Korngrößen wurden ausgemessen und betragen etwa 200 nm.

Abbildung 6-36 **d)** stellt ein zum vorhergehenden komplementäres Bild dar. Hohe Versetzungsdichten und innere Spannungen führen zu einer Inhomogenität der Grauwerte innerhalb der Körner.

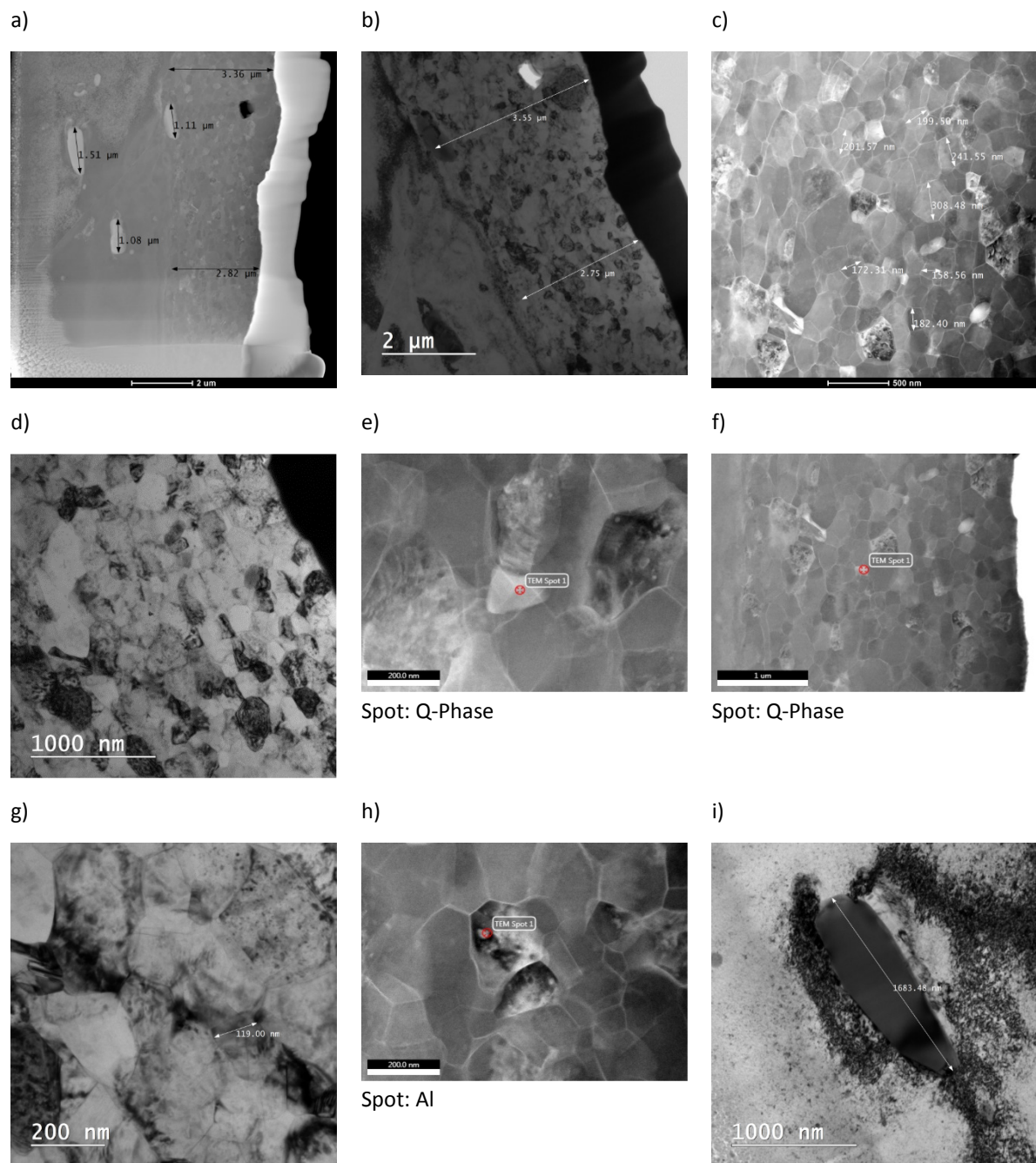
Abbildung 6-36 **e)** zeigt eine ca. 200 nm große Ausscheidung. Die Cu- und Mg-Peaks der EDX-Analyse lassen auf die Q-Phase schließen.

In Abbildung 6-36 **f)** ist in der verformten Schicht eine rund 120 nm große Ausscheidung erkennbar. Die Cu- und Mg-Peaks der EDX-Analyse lassen erneut auf die Q-Phase schließen.

Abbildung 6-36 **g)** zeigt die gleiche Ausscheidung wie in f), komplementär als TEM-BF-Aufnahme. Das Beugungsmuster der Ausscheidung konnte der Q-Phase zugeordnet werden.

In Abbildung 6-36 **h)** findet sich eine potentielle Ausscheidung. Im EDX-Spektrum ist aber nur ein Al-Signal anzutreffen. Es handelt sich somit nicht um eine Ausscheidung, sondern um ein Korn der Matrix.

In Abbildung 6-36 **i)** ist ein Korn der darunterliegenden Matrix dargestellt. Das etwa 1,7  $\mu\text{m}$  große Teilchen in der Bildmitte ist ein AlFeMnSi-Dispersoid. Wie der dunkle, inhomogene Kontrast zeigt, herrscht innerhalb des Kornes eine hohe Versetzungsdichte.



**Abbildung 6-36:** TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6016 „T62 geschliffen“

- a) Übersichtsaufnahme über ganze Probe (STEM-HAADF)
- b) Übersichtsaufnahme über ganzen Probenquerschnitt (TEM-BF)
- c) Verformte Zone (STEM-HAADF)
- d) Verformte Zone (TEM-BF)
- e) Verformte Zone mit EDX-Spot (STEM-HAADF)
- f) Verformte Zone mit EDX-Spot (STEM-HAADF)
- g) Detailaufnahme der Ausscheidung von f) (TEM-BF)
- h) Verformte Zone mit EDX-Spot (STEM-HAADF)
- i) Matrixkorn mit AlFeMnSi-Dispersoid unterhalb der verformten Zone (TEM-BF)

### 6.3.6 Probe 6016 nach T6 geschliffen

Die TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6016 „T6 nachher geschliffen“ werden in Abbildung 6-37 präsentiert.

Abbildung 6-37 **a)** zeigt die ganze Probe im Querschnitt. Am rechten Rand ist die aufgedampfte Pt-Schicht (hell) zu sehen. Darunter befindet sich die rund 1,7  $\mu\text{m}$  dicke, sehr feinkörnige Schicht. Eine Übergangsschicht, wie sie bei einem Teil der anderen Proben zu beobachten war, ist nicht klar abzugrenzen. Sie könnte bis zu 4  $\mu\text{m}$  dick sein. In der Matrix (links) sind kleinere und größere AlFeMnSi-Teilchen sichtbar.

Abbildung 6-37 **b)** ist ein zu a) komplementäres Bild. Der inhomogene Kontrastverlauf in Matrix und Zwischenschicht deutet auf hohe Versetzungsdichten und lokale Spannungen hin.

In Abbildung 6-37 **c)** ist die feinkörnige, oberflächennahe Schicht erkennbar. Die Korngröße beträgt ca. 100 nm und darüber.

Abbildung 6-37 **d)** zeigt zu c) komplementäres Bild. Auch hier kommt die Inhomogenität der Grauwerte – innerhalb einzelner Körner – durch hohe Versetzungsdichten und innere Spannungen zustande.

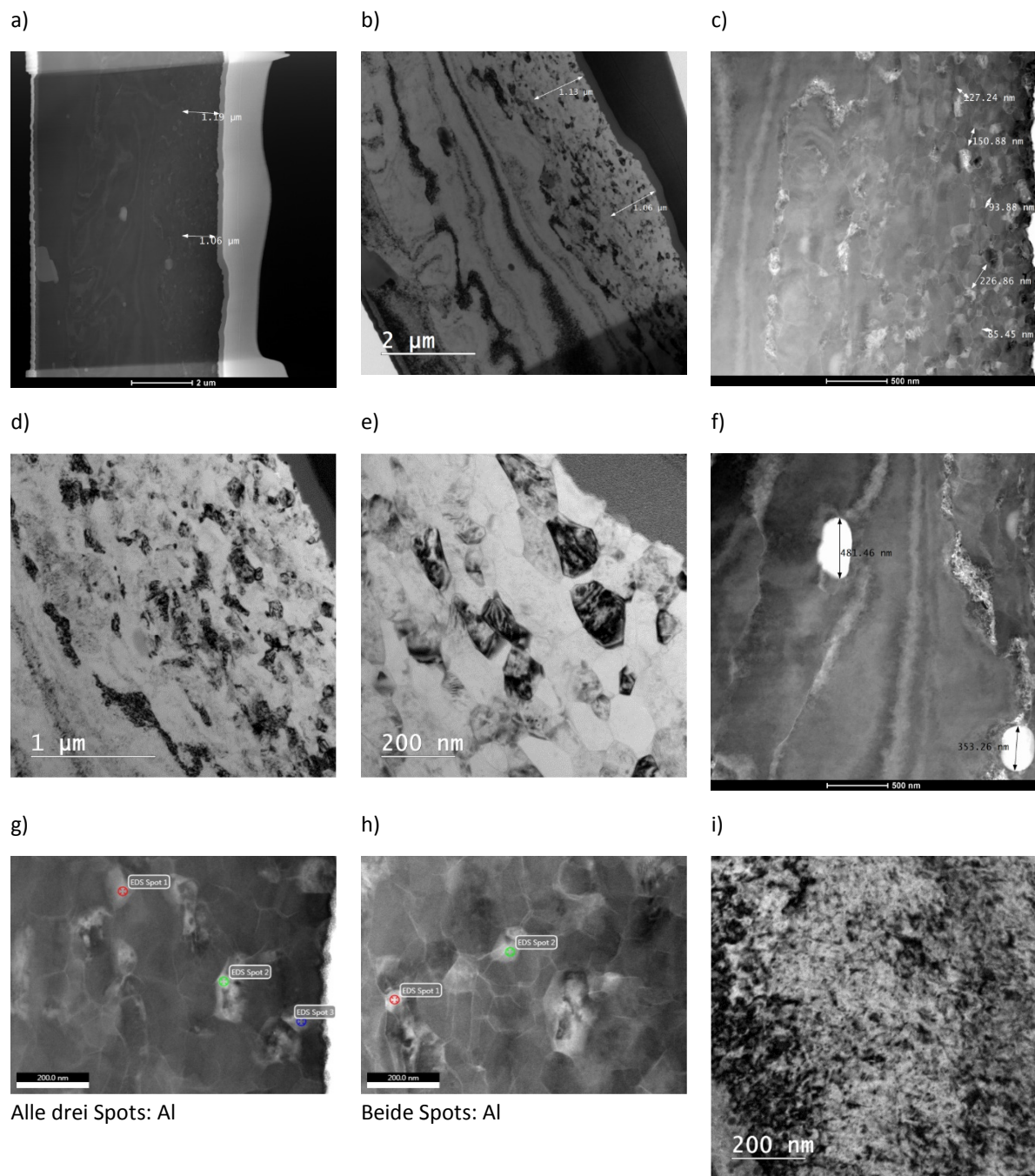
In Abbildung 6-37 **e)** ist eine Detailaufnahme der oberflächennahen Schicht mit sehr feinen Körnern dargestellt.

In Abbildung 6-37 **f)** ist die Zwischenzone mit zwei AlFeMnSi-Partikel zu sehen.

Abbildung 6-37 **g)** zeigt einen oberflächennahen Bereich mit drei potentiellen Ausscheidungen (hell). Im EDX-Spektrum ist jeweils nur das Al-Signal vorhanden. Es handelt sich also nur um Körner der Al-Matrix.

In Abbildung 6-37 **h)** zeichnet sich dasselbe Bild ab: Es konnten keine Ausscheidungen detektiert werden.

Abbildung 6-37 **i)** zeigt die Aufnahme eines Kornes der darunterliegenden Matrix. Der schwarze, inhomogene Kontrast lässt auf eine hohe Versetzungsdichte innerhalb des Kornes schließen.



Alle drei Spots: Al

Beide Spots: Al

**Abbildung 6-37:** TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6016 T6 „nachher geschliffen“

- a) Übersichtsaufnahme über ganze Probe (STEM-HAADF)
- b) Übersichtsaufnahme über ganzen Probenquerschnitt (TEM-BF)
- c) Verformte Zone (STEM-HAADF)
- d) Verformte Zone (TEM-BF)
- e) Detailaufnahme der verformten Zone (TEM-BF)
- f) Übergangsschicht (STEM-HAADF)
- g) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- h) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- i) Matrixkorn unterhalb der verformten Zone (TEM-BF)

### 6.3.7 Probe 6013 T4 geschliffen

In Abbildung 6-38 sind die TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6013 „T4 geschliffen“ zu sehen.

In Abbildung 6-38 **a)** ist ein Querschnitt über die ganze Probe zu sehen. Unter der aufgedampften Pt-Schicht (rechts, hell) ist eine rund 0,5  $\mu\text{m}$  dicke, sehr feinkörnige Schicht erkennbar. Über die ganze Probe verteilt, sieht man mehrere ovale AlFeMnSi-Dispersoide mit Größen von mehreren hundert nm. Links unten im Bild ist ein mehrere  $\mu\text{m}$  großer Vertreter zu sehen.

Abbildung 6-38 **b)** zeigt ein zum vorhergehenden komplementäres Bild. Es ist keine Zwischenschicht mit mittelgroßen Körnern erkennbar.

Abbildung 6-38 **c)** zeigt auf der rechten Seite eine durch das Schleifen verformte Zone. Die Korngrößen wurden ausgemessen und liegen bei etwa 100 nm und darüber. Zwischen den Körnern sind kleine Risse bzw. Zwischenräume (dunkler Kontrast) und Ausscheidungen (heller Kontrast) zu sehen. Die Matrix darunter weist eine hohe Versetzungsdichte, aber keine sichtbaren Ausscheidungen auf. Links unten im Bild ist ein etwa 370 nm großes, ovales AlFeMnSi-Dispersoid zu sehen.

Abbildung 6-38 **d)** stellt rechts im Bild einen weiteren Bereich der verformten Zone mit kleinen Körnern, Rissen und Ausscheidungen dar. Links im Bild ist ein etwa 100 nm großes AlFeMnSi-Dispersoid zu sehen. In der Matrix sind wiederum keine Ausscheidungen erkennbar.

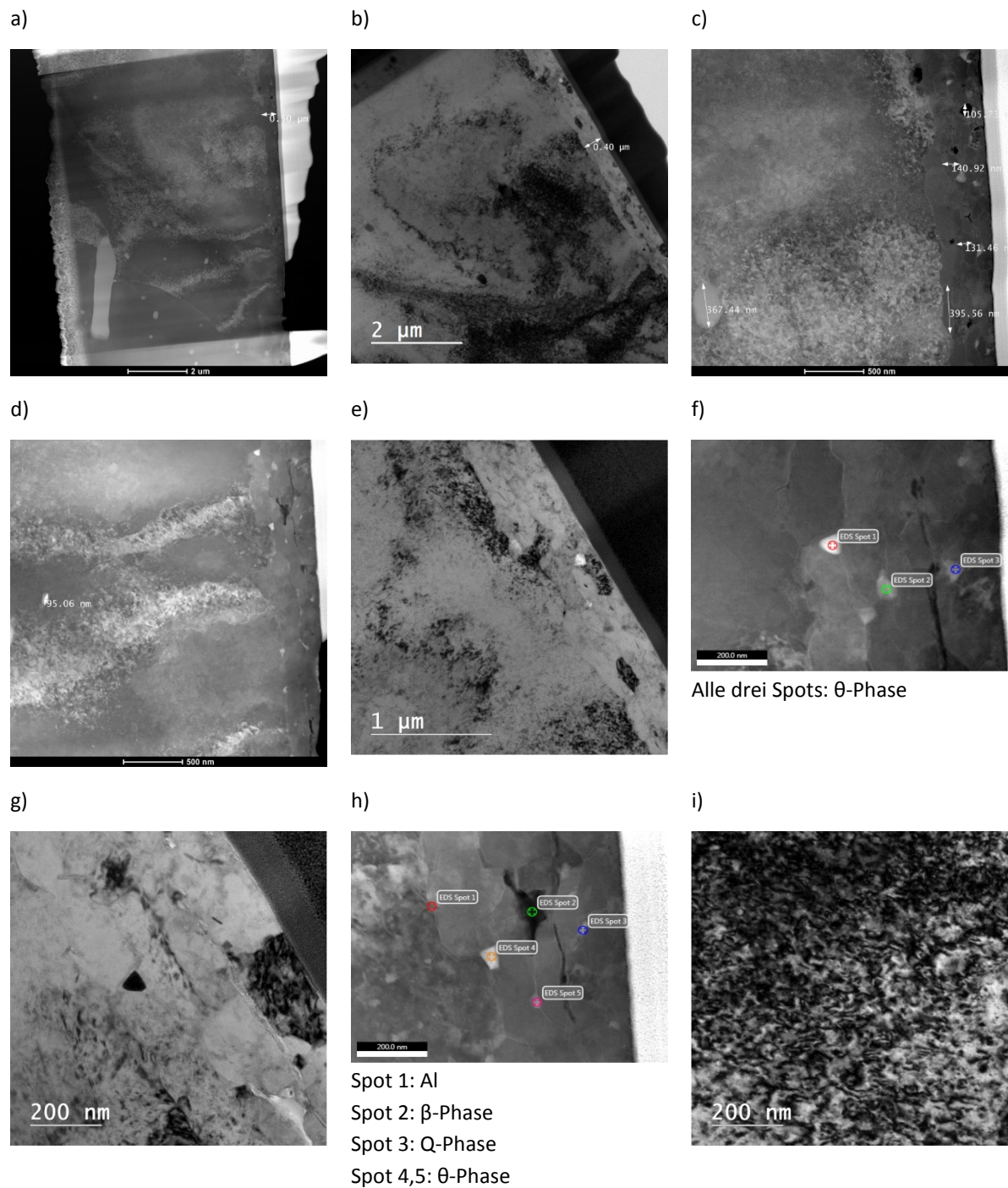
In Abbildung 6-38 **e)** ist ein zu d) komplementäres Bild dargestellt. Der helle Kontrast zeigt Risse und Leerräume zwischen den feinen Körnern der oberflächennahen Schicht an. Innerhalb der einzelnen Körner herrschen hohe Versetzungsdichten sowie innere Spannungen.

In Abbildung 6-38 **f)** ist ein Ausschnitt des oberflächennahen Bereiches mit drei potentiellen Ausscheidungen (hell) zu sehen. An allen drei EDX-Spots wurde neben Al noch Cu detektiert.

Abbildung 6-38 **g)** stellt das zu f) komplementäre TEM-BF-Bild dar. Mittels Beugungsbild konnte die dreieckige Ausscheidung in der Mitte als  $\theta$ -Phase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) identifiziert werden.

Abbildung 6-38 **h)** zeigt ebenfalls die feinkörnige, oberflächennahe Schicht. Die fünf potentiellen Ausscheidungen wurden mittels EDX analysiert. Das Spektrum von Spot 1 wies nur Al auf. Bei Spot 2 handelt es sich um die  $\beta$ -Phase ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ). Spot 3 wies neben Al noch Cu und Mg auf, was auf eine Ausscheidung der Q-Phase hinweist. Bei Spot 4 und 5 dürfte es sich um  $\theta$ -Ausscheidungen handeln.

Bei Abbildung 6-38 **i)** handelt es sich um die Aufnahme eines Kornes der – unterhalb der verformten Schicht liegenden – Matrix. Es weist eine hohe Versetzungsdichte auf.



**Abbildung 6-38:** TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6013 „T4 geschliffen“

- a) Übersichtsaufnahme über ganze Probe (STEM-HAADF)
- b) Übersichtsaufnahme über ganzen Probenquerschnitt (TEM-BF)
- c) Matrix und verformte Zone (STEM-HAADF)
- d) Matrix und verformte Zone (STEM-HAADF)
- e) Matrix und verformte Zone (TEM-BF)
- f) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- g) Detailaufnahme der verformten Zone (TEM-BF)
- h) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- i) Matrixkorn unterhalb der verformten Zone (TEM-BF)



### 6.3.8 Probe 6013 T62 geschliffen

In Abbildung 6-39 werden die TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6013 „T62 geschliffen“ präsentiert.

In Abbildung 6-39 **a)** ist die gesamte Probe im Querschnitt dargestellt. Es ist eine ca. 1,3  $\mu\text{m}$  dicke, sehr feinkörnige Schicht erkennbar. Diese befindet sich direkt unterhalb der Pt-Schicht, welche rechts im Bild zu sehen ist (hell). Unter der feinkörnigen Schicht ist eine etwa 0,5  $\mu\text{m}$  dicke Übergangszone mit größeren, langgezogenen Körnern zu erkennen. Über die ganze Probe verteilt kann man mehrere runde und längliche AlFeMnSi-Dispersoide sehen. Der untere Teil der Probe ist aufgebogen und Artefakt der Präparation.

In Abbildung 6-39 **b)** ist die Zwischenschicht zu erkennen. In dieser finden sich drei AlFeMnSi-Partikel mit Größen von rund 0,1 bis 0,3  $\mu\text{m}$ . Der inhomogene Kontrastverlauf weist auf Versetzungsbänder hin.

Abbildung 6-39 **c)** zeigt die Fortsetzung von b). Die Pt-Schicht erscheint aufgrund des Absorptionskontrastes schwarz. Zwischen Pt-Schicht und Übergangszone befindet sich die verformte, feinkörnige Schicht.

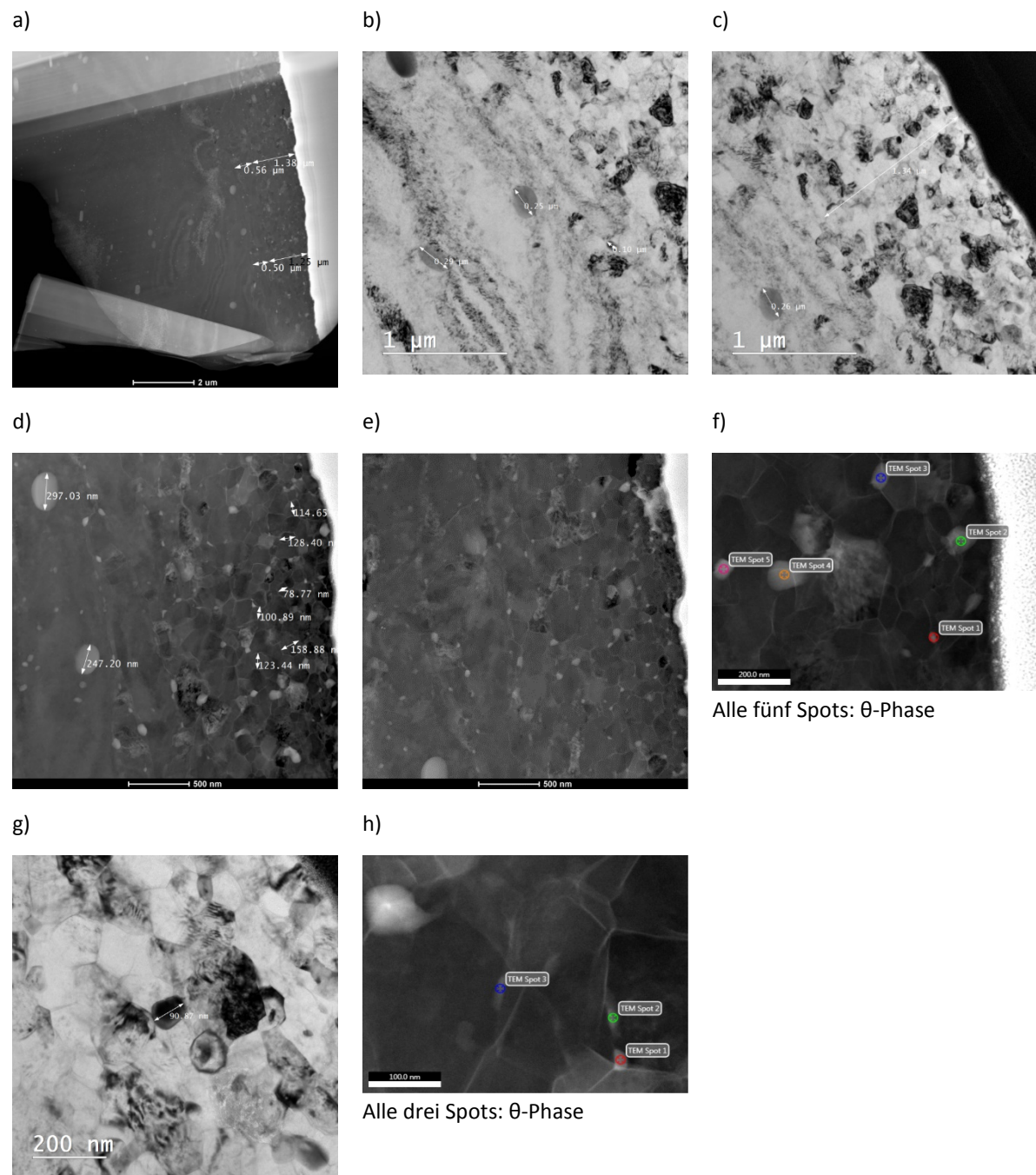
Auf der rechten Seite der Abbildung 6-39 **d)** ist die durch das Schleifen verformte, feinkörnige Zone sichtbar. Die Korngröße beträgt etwa 100 nm. An den Korngrenzen der verformten Schicht bzw. der Zwischenzone sind viele kleine Ausscheidungen erkennbar (hell). Im Weiteren sind zwei AlFeMnSi-Teilchen mit ca. 250 und 300 nm zu sehen.

Ein ähnliches Bild zeichnet Abbildung 6-39 **e)**: In der verformten Zone sind viele kleine Korngrenzen-Ausscheidungen (hell) erkennbar.

In Abbildung 6-39 **f)** ist ein oberflächennaher Bereich mit fünf potentiellen Ausscheidungen (hell) dargestellt. Diese besitzen Größen von etwa 50 bis 100 nm. An allen fünf EDX-Spots wurde neben Al noch Cu detektiert. Dies lässt auf die  $\theta$ -Phase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) schließen.

Abbildung 6-39 **g)** ist ein zu f) komplementäres BF-Bild. Die in der vorhergehenden Abbildung mit Spot 4 gekennzeichnete Ausscheidung weist eine Größe von ca. 90 nm auf.

Der in Abbildung 6-39 **h)** dargestellte, oberflächennahe Bereich beinhaltet drei potentielle Ausscheidungen (hell), die Größen von etwa 50 nm aufweisen. Die Spektren aller drei EDX-Spots ergaben Al und Cu, was auf die  $\theta$ -Phase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) schließen lässt.



**Abbildung 6-39:** TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6013 „T62 geschliffen“

- a) Übersichtsaufnahme über ganze Probe (STEM-HAADF)
- b) Zwischenzone (TEM-BF)
- c) Verformte Zone (TEM-BF)
- d) Zwischenzone und verformte Zone (STEM-HAADF)
- e) Zwischenzone und verformte Zone (STEM-HAADF)
- f) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- g) Detailaufnahme von f) (TEM-BF)
- h) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)

### 6.3.9 Probe 6013 nach T6 geschliffen

In Abbildung 6-40 sind die TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6013 „T6 nachher geschliffen“ dargestellt.

Abbildung 6-40 **a)** zeigt einen Querschnitt der gesamten Probe. Unter der Pt-Schicht (hell) ist eine ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke, feinkörnige Schicht zu sehen. Unterhalb dieser ist eine etwa 2  $\mu\text{m}$  dicke Übergangsschicht mit größeren, langgezogenen Körnern erkennbar.

In Abbildung 6-40 **b)** ist ein zu a) komplementäres Bild dargestellt. Die Zwischenschicht weist größere Körner auf als die von der Verformung direkt betroffene, oberflächennahe Schicht. Links im Bild ist die Matrix zu sehen.

Abbildung 6-40 **c)** stellt auf der rechten Seite die durch das Schleifen verformte Zone dar. Die Korngrößen liegen bei etwa 100 nm. In verformter Zone und Zwischenschicht sind einige Ausscheidungen (hell) sichtbar. Auch ein etwa 0,5  $\mu\text{m}$  großes, längliches AlFeMnSi-Dispersoid ist zu sehen.

Abbildung 6-40 **d)** zeigt rechts im Bild einen weiteren Bereich der verformten Zone. Es sind mehrere kleine Ausscheidungen und mittig ein rundes AlFeMnSi-Teilchen zu sehen.

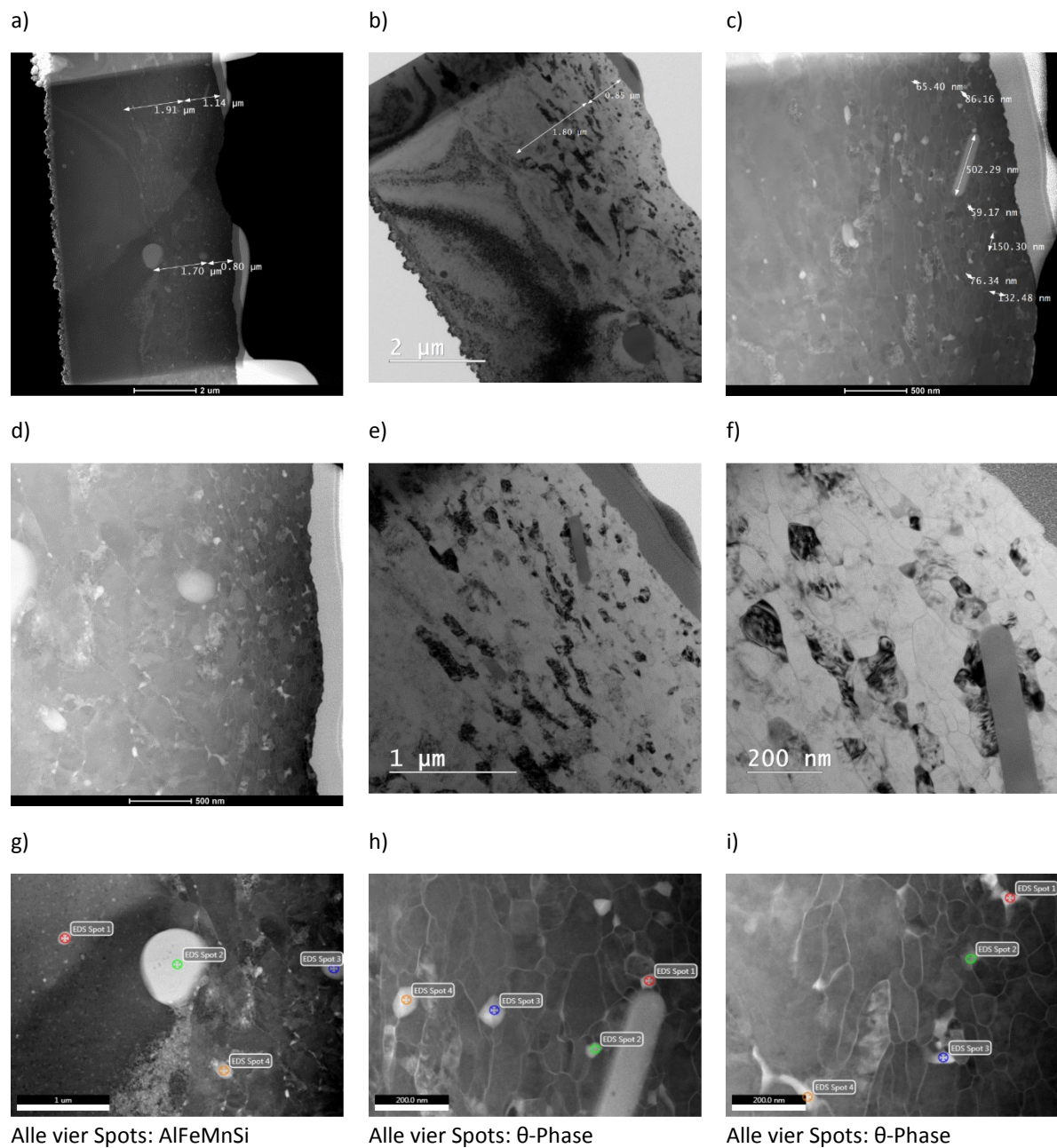
In Abbildung 6-40 **e)** ist eine zu c) komplementäre BF-Aufnahme zu sehen. Innerhalb der Körner sind viele Versetzungen und innere Spannungen vorhanden.

Abbildung 6-40 **f)** zeigt einen Detailausschnitt von e). Es sind viele feine Körner und kleine Ausscheidungen zu sehen. Auch ein längliches AlFeMnSi-Dispersoid ist rechts im Bild erkennbar.

In Abbildung 6-40 **g)** ist der Übergang von Matrix (links) auf Zwischenzone (rechts) dargestellt. Mittels EDX-Analyse konnten alle vier hellen Bereiche als AlFeMnSi-Partikel identifiziert werden.

Abbildung 6-40 **h)** zeigt einen Bereich der oberflächennahen Schicht mit vier potentiellen Ausscheidungen (hell), die Größen von rund 50 bis 100 nm aufweisen. Die EDX-Analyse lässt auf vier  $\theta$ -Ausscheidungen schließen.

Bei Abbildung 6-40 **i)** verhält es sich gleich: Vier Mal ist eine  $\theta$ -Phase wiedergegeben.



**Abbildung 6-40:** TEM-BF- und STEM-HAADF-Aufnahmen der Probe 6013 „T6 nachher geschliffen“

- a) Übersichtsaufnahme über ganze Probe (STEM-HAADF)
- b) Übersichtsaufnahme über ganzen Probenquerschnitt (TEM-BF)
- c) Verformte Zone (STEM-HAADF)
- d) Verformte Zone (STEM-HAADF)
- e) Verformte Zone (TEM-BF)
- f) Detailaufnahme der verformten Zone (TEM-BF)
- g) Zwischenzone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- h) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)
- i) Verformte Zone mit EDX-Spots (STEM-HAADF)

### 6.3.10 Zusammenfassung

#### Mikrostruktur

Bei allen neun Proben konnte eine feinkörnige, oberflächennahe Schicht gefunden werden. Diese weist eine Dicke von ca. 0,5  $\mu\text{m}$  bis 3  $\mu\text{m}$  auf. Es ist anzunehmen, dass es bei der mechanischen Beanspruchung zu lokalen Unterschieden kam. Aufgrund der mit 10  $\mu\text{m}$  Länge relativ kleinen FIB-Lamelle, konnten diese nicht abgedeckt werden. In Tabelle 6-3 findet sich eine Übersicht über die Schichtdicken aller untersuchten Proben.

**Tabelle 6-3:** Übersicht über ungefähre Dicke, Korngröße und Ausscheidungen der verformten Schicht

		T4 geschliffen	T62 geschliffen	T6 nachher geschliffen
6005	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	1,7	2	2
	Korngröße [nm]	100+	150	100+
	Ausscheidungen	keine	keine	keine
6016	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	1,5	3	1,7
	Korngröße [nm]	100+	200	100+
	Ausscheidungen	$\theta$	Q	keine
6013	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	0,5	1,3	1
	Korngröße [nm]	100+	100	100
	Ausscheidungen	$\beta$ , Q, $\theta$	$\theta$	$\theta$

Bei manchen Proben war eine Übergangsschicht zwischen Matrix und NSDL erkennbar, bei manchen nicht. Alle untersuchten Proben haben hohe Versetzungsdichten in Schicht und Matrix gemeinsam.

In allen Proben lagen die Korngrößen bei etwa 100 nm und darüber. Die Proben 6005 T62 und 6016 T62 scheinen etwas größere Körner in der verformten Schicht zu haben. Die in Tabelle 6-3 angegebenen Werte stellen jedoch keinen statistischen Mittelwert dar, sondern geben lediglich die Größenordnung wieder.

#### Ausscheidungen und Dispersoide

Eine Übersicht über die in den einzelnen Proben gefundenen Ausscheidungen bietet Tabelle 6-3.

In keinem der drei Zustände der Legierung 6005 konnten Cu-haltige Ausscheidungen festgestellt werden.

In der Probe 6016 T4 wurden in der verformten Schicht mittels EDX und Elektronenbeugung  $\theta$ -Ausscheidungen ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) mit Größen von ca. 50 bis 100 nm detektiert. Die Probe 6016 T62 zeigte ebenfalls Ausscheidungen. Diese wiesen Größen von 50 bis 200 nm auf und konnten mittels EDX und SAED als Q-Phase identifiziert werden. In der Probe 6016 T6 wurden wider Erwarten keine Cu-haltigen

Ausscheidungen detektiert. Eine Probenverwechslung kann aber mit Sicherheit ausgeschlossen werden. In keinem der Zustände wurde in der Matrix eine größere Anzahl von Ausscheidungen gefunden.

In allen drei Zuständen der Legierung 6013 wurden in der NSDL Cu-haltige Ausscheidungen mit Größen von ca. 50 bis 100 nm detektiert. Der Großteil dieser Ausscheidungen konnte mittels EDX und Elektronenbeugung als  $\theta$ -Phase identifiziert werden. Im Zustand T4 wurde auch ein Partikel der Q-Phase und einer der  $\beta$ -Phase gefunden. In der Probe 6013 T6 schien der Abstand zwischen den Cu-haltigen Ausscheidungen etwas größer als bei 6013 T62. In diesen Zuständen wurden auch in der Matrix Ausscheidungen gefunden, im Zustand T4 hingegen nicht.

In allen neun untersuchten Proben waren runde, ovale und längliche AlFeMnSi-Dispersoide unterschiedlicher Größe zu finden. Diese waren generell gleichmäßig im untersuchten Volumen verteilt.

## 7 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der einzelnen, durchgeführten Untersuchungen diskutiert und die sich ergebenden Zusammenhänge anschließend näher erläutert.

### 7.1 Lackunterwanderungstest

Wenn man die Übersicht über alle Lackunterwanderungsproben in Abbildung 6-2 betrachtet, fällt sofort auf, dass die oberflächennahe Verformung infolge des Schleifens die Wurmkorrosion bei allen Legierungen und Zuständen fördert. Dies bedeutet, dass es nicht nur aufgrund Cu-haltiger Ausscheidungen – die in den beinahe Cu-freien Legierungen 6005 und 6082 nicht vorhanden sind – zum Voranschreiten der Lackunterwanderung kommt. Diese Tatsache kann damit erklärt werden, dass die oberflächennahe, feinkörnige Schicht viele Korngrenzen und Versetzungen besitzt, die als Kristallfehler bekanntermaßen bevorzugt angegriffen werden. Bei allen untersuchten Proben ist eine Richtungsabhängigkeit der Filamente erkennbar: Sie wachsen bevorzugt in Richtung der Schleifriefen.

Obwohl alle Proben gleich geschliffen wurden, sind teils gravierenden Unterschiede im Ausmaß der Unterwanderung auszumachen. Generell kann man sagen, dass sowohl die maximalen als auch die durchschnittlichen Fadenlängen im geschliffenen Bereich mit ansteigendem Cu-Gehalt ebenfalls steigen. Die Anfälligkeit auf Lackunterwanderung hängt also nicht nur von der feinkörnigen Schicht an sich, sondern auch vom Cu-Gehalt der Legierung ab.

Von den beiden Ritzen im geschliffenen Bereich scheinen die Ergebnisse der Lackunterwanderung bei jenem quer zur Walzrichtung weniger zu streuen und somit die besser vergleichbaren Ergebnisse zu

liefern. Dies bestätigt sich beim Betrachten der stereomikroskopischen Aufnahmen: Bei den Proben 1 und 2 der jeweiligen Legierung sehen Ausmaß und Form (Richtung, Verzweigungen) gleich aus.

Auch die maximale Fadenlänge scheint einer starken Streuung zu unterliegen. Dies hat bereits der vorab durchgeführte INKA-Test der Legierung 6016 gezeigt. Dort war die maximale Filamentlänge der schlechtesten Probe um einen Faktor drei größer als jene der besten Probe. Da in den Lackunterwanderungstests der vorliegenden Arbeit pro Legierung nur zwei Proben im Zustand T62 und gar nur eine im Zustand T6 untersucht wurde, sollte der durchschnittlichen Fadenlänge mehr Beachtung geschenkt werden als der maximalen.

Bei Proben dieser Art kann man sich durchaus auch auf den subjektiven Eindruck verlassen, wenn man die stereomikroskopischen Bilder miteinander vergleicht. Dieser Eindruck korreliert jeweils sehr gut mit den ausgemessenen, durchschnittlichen Fadenlängen.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der weiteren durchgeführten Untersuchungen wird also die durchschnittliche Fadenlänge im geschliffenen Bereich beim Ritz quer zur Walzrichtung herangezogen. Die annähernd Cu-freien Legierungen 6005 und 6082 zeigen dort sowohl im Zustand T62 als auch T6 den geringsten Angriff. Letztere WBH bringt offensichtlich eine leichte Verkürzung der Filamente mit sich. Eine Erklärung dafür könnten Erholungsvorgänge sein, die eine Reduktion der Gitterfehler mit sich bringen.

Die Legierung 6016, die einen erhöhten Cu-Gehalt besitzt, zeigt im Zustand T62 mehr Angriff als die Cu-freien Proben. Es ist davon auszugehen, dass Cu bei den elektrochemischen Eigenschaften dieser Proben eine bedeutende Rolle spielt. Im Zustand T6 ist die durchschnittliche Fadenlänge wiederum kürzer.

Der stärkste Angriff war bei den Proben der Cu-reichsten Legierung 6013 zu beobachten. Der Zustand T6 weist jedoch erneut ein zum Zustand T62 verbessertes Filiformkorrosionsverhalten auf.

Die Ergebnisse der Legierungen 6005 und 6016 im Zustand „T62 geschliffen“ stimmen mit denen des INKA-Tests insofern überein, dass ein erhöhter Cu-Gehalt mit längeren Filamenten einhergeht. Der Unterschied hat sich in den Untersuchungen dieser Arbeit aber bei weitem nicht so stark abgezeichnet, wie in den vorab durchgeführten. Diese Tatsache ist höchstwahrscheinlich auf die unterschiedlichen Prüfabläufe von INKA-Test und Lackunterwanderungstest nach EN ISO 4623-2 [72] zurückzuführen. Außerdem ist nicht bekannt, wie die Proben bei erstgenanntem Test präpariert wurden (Art des Schleifgerätes, Körnung des Schleifpapiers, Vorbehandlung, usw.).

In den ungeschliffenen Bereichen aller Proben hat, verglichen zu den geschliffenen, kaum ein Angriff stattgefunden. Doch auch hier tendieren die Cu-reicheren Legierungen im Zustand T62 zu etwas



längeren Filamenten. Die T6 WBH bringt bei den beiden Cu-reicheren Varianten (6016 und 6013) eine Verbesserung mit sich. Die Legierungen 6005 und 6082 hingegen scheinen in diesem Zustand eine größere Anfälligkeit gegenüber Wurmkorrosion zu besitzen.

Eine Orientierung der Filamente nach der Walzrichtung konnte nicht festgestellt werden. Die Ausrichtung wirkt weitgehend zufallsverteilt.

Zusammenfassend hat der Lackunterwanderungstest folgende Erkenntnisse geliefert bzw. Vermutungen bestätigt:

- Schleifen begünstigt Filiformkorrosion.
- Je mehr Cu die Legierung enthält, desto stärker fördert das Schleifen die Filiformkorrosion.
- Wenn nach dem Schleifen eine T6 WBH durchgeführt wird, sinkt die Anfälligkeit auf Filiformkorrosion deutlich.

Abschließend sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die bereits in Kapitel 5.2.2 angeführte, unbeabsichtigte Unterbrechung des Lackunterwanderungstests zu einer Beeinflussung der Ergebnisse geführt haben könnte. Da aber alle Proben zugleich geprüft wurden und somit dieselben Bedingungen „durchlebt“ haben, kann man sie bedenkenlos miteinander vergleichen.

## 7.2 Korrosionspotentialmessungen

### 7.2.1 Messungen nach modifizierter ASTM G69 in Standardlösung

#### Gebeizte Proben

T4 gebeizt (Abbildung 6-3): Alle drei Legierungen (6005, 6016 und 6013) zeigten über die gesamte Versuchsdauer ein recht konstantes Korrosionspotential. Die beiden Cu-reicheren Varianten hatten zu Beginn ein etwas höheres Potential und wiesen zudem im ersten Drittel der Zeit einen leichten Potential-Peak auf. Generell gilt: Je mehr Cu in der Legierung vorhanden ist, desto höher (edler) liegen die Potentialkurven.

T62 gebeizt (Abbildung 6-7): Die Potentialkurven waren fast ident zu jenen des Zustands „T4 gebeizt“.

T6 gebeizt (Abbildung 6-11): Auch diese Potentialkurven unterschieden sich kaum von jenen des Zustands „T4 gebeizt“.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die gebeizten Proben in Bezug auf die Korrosionspotentialmessungen keine vom Cu-Gehalt oder der WBH abhängigen Auffälligkeiten zeigten.

### **Geschliffene Proben**

T4 geschliffen (Abbildung 6-5): Das Potential der Legierung 6005 blieb über die gesamte Prüfdauer relativ konstant. Die Kurven ähneln jenen des Zustands „T4 gebeizt“, abgesehen davon, dass sie um rund 50 mV nach unten (unedler) verschoben sind. Das Potential der Legierung 6016 startete im Vergleich deutlich tiefer und stieg binnen rund 25 s auf den Höchstwert an. Dieser blieb über die restliche Versuchsdauer relativ konstant. Die Potentialkurven der Cu-reichsten Legierung 6013 begannen bei noch tieferen Potentialen und stiegen deutlich langsamer an. In der zweiten Hälfte der Versuchsdauer galt wieder der Zusammenhang: Je mehr Cu in der Legierung vorhanden ist, desto höher (edler) liegen die Potentialkurven. Es ist offensichtlich, dass es durch die Kombination aus Schleifen und erhöhtem Cu-Gehalt zu einer Veränderung der elektrochemischen Eigenschaften gekommen ist.

T62 geschliffen (Abbildung 6-9): Die Proben verhielten sich in den Korrosionspotentialmessungen sehr ähnlich zu jenen im Zustand „T4 geschliffen“. Bei den beiden Cu-reicheren Legierungen kam es im Verlauf der Messung wieder zu einer positiven Potentialänderung. Bei diesen Messungen war aber eine etwas stärkere Streuung zu beobachten. Außerdem waren die Potentialkurven im Schnitt um rund 50 mV nach unten (unedler) verschoben. In der zweiten Hälfte der Versuchsdauer lag das Potential der Legierung 6016 leicht unter dem der Legierung 6005. Ansonsten gab es keine Unterschiede zum Zustand „T4 geschliffen“.

T6 vorher geschliffen (Abbildung 6-13): Die Legierung 6005 hat erneut keine Auffälligkeiten gezeigt. Die beiden Cu-reicheren Legierungen legten einen zu den Zuständen T4 und T6 „geschliffen“ sehr ähnlichen Potentialverlauf an den Tag. Die Potentialkurven starteten im Vergleich aber bei höheren Potentialen und fielen nach wenigen Sekunden ab. Das Potential nahm jedoch nie so niedrige Werte an, wie bei den Messungen der Zustände T4 und T62 „geschliffen“. Nach Durchlaufen des Minimums erfolgte der gewohnte Potentialanstieg. Insgesamt zeigten die Korrosionspotentialmessungen der – vor der T6 WBH geschliffenen – Proben ein im Vergleich zu den Zuständen T4 und T62 „geschliffen“ stark abgeschwächtes Verhalten. Das Auslagern auf die maximale Festigkeit hin (T6, „peak aged“) scheint also einen Teil der Änderungen, die beim Schleifen im Zustand T4 passieren und die elektrochemischen Eigenschaften betreffen, rückgängig zu machen.

T6 nachher geschliffen (Abbildung 6-15): Die Potentialkurven zeigten kaum mehr die von den Zuständen T4 und T62 „geschliffen“ bekannte Form. Sie näherten sich eher schon dem von den

gebeizten Proben bekannten Verlauf. Lediglich eine von drei Proben der Legierung 6013 wich leicht ab. Diese kann als Ausreißer angesehen werden. Aus den Potentialverläufen dieses Zustands lässt sich schließen, dass das Schleifen von Blechen im Zustand T6 keine grundlegende Änderung der elektrochemischen Eigenschaften bewirkt.

Es ergibt sich folgende grundlegende Erkenntnis: Bei erhöhtem Cu-Gehalt verursacht das Schleifen der Blechoberfläche eine Änderung der elektrochemischen Eigenschaften. Diese tritt bereits im kaltausgelagerten Zustand (T4) auf und ist auch im warmausgelagerten Zustand (T62) beobachtbar. Die T6 Auslagerung bringt aber – abhängig von der Reihenfolge von Schleifen und WBH – eine Abschwächung oder ein Verschwinden dieses Effektes.

### **7.2.2 Messungen nach modifizierter ASTM G69 in pH3-Lösung**

In der Lösung mit einem pH-Wert von 3 wurden keine gebeizten, sondern lediglich geschliffene Proben untersucht. Nach dem Pourbaix-Diagramm (Abbildung 4-3) ist Al in dieser Lösung nicht passiv.

T4 geschliffen (Abbildung 6-17): Der Verlauf des Korrosionspotentials der Legierung 6005 zeigte erneut keine Auffälligkeiten. Lediglich zu Beginn der Messungen kam es zu einer kleinen „Aufspaltung“. Ein ähnlicher Effekt konnte – in leicht abgeschwächter Form – bereits bei den Untersuchungen der Proben 6005 T4 und T62 „geschliffen“ in Standardlösung beobachtet werden. Die Cu-reicheren Legierungen 6016 und 6013 starteten bei niedrigeren Potentialen, wobei letztere tiefer (unedler) begann und ein um ca. 100 mV höheres Korrosionspotential erreichte. Die Legierung 6016 erreichte das konstante Potential dafür fast dreimal so schnell.

T62 geschliffen (Abbildung 6-19): Die Korrosionspotentialkurven dieser Proben ähneln sehr stark jenen der Proben „T4 geschliffen“ in derselben Lösung. Interessanterweise zeigte hier auch die Legierung 6005 einen Potentialanstieg von gut 80 mV, welcher sich in den ersten zehn Sekunden der Messung ereignete. Die Legierungen 6016 und 6013 verhielten sich sehr ähnlich wie im Zustand „T4 geschliffen“, wobei die Potentialkurven in dieser Lösung bei gleich tiefen Potentialen starteten.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich ein erhöhter Cu-Gehalt – in Kombination mit der Verformung infolge des Schleifens – auch in der pH3-Lösung in einer Änderung der elektrochemischen Eigenschaften niederschlägt. Diese fällt im Vergleich zu den Messungen in der Standardlösung größer aus.

## 7.2.3 Vergleiche und Schlussfolgerungen

### Gebeizt vs. geschliffen

Bei den Cu-haltigen Legierungen 6016 (Abbildung 6-21) und 6013 (Abbildung 6-23) führt das Schleifen der Oberfläche und eine anschließende T62 WBH zum Auftreten einer Potentialänderung bei Korrosionspotentialmessungen nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung). Bei der Cu-reicheren Legierung fällt diese mehr als doppelt so groß aus. Gebeizte Proben zeigen diesen Effekt nicht.

Im Zustand T6 gibt es in Bezug auf das Korrosionspotential der Legierungen 6016 (Abbildung 6-22) und 6013 (Abbildung 6-24) generell einen geringeren Unterschied zwischen „gebeizt“ und „geschliffen“. Es ist jedoch zu unterscheiden, ob die Proben vor oder nach der T6 WBH geschliffen wurden. Letzteres führt zu annähernd gleich verlaufenden Potentialkurven, wie sie bei den gebeizten Proben auftreten.

### T62 vs. T6

Bei den Legierungen 6016 (Abbildung 6-25) und 6013 (Abbildung 6-26) treten bei Korrosionspotentialmessungen nach modifizierter ASTM G69 (Standardlösung) im Zustand „T6 vorher geschliffen“ generell geringere Potentialänderungen auf als im Zustand „T62 geschliffen“. Proben im Zustand „T6 nachher geschliffen“, zeigen, verglichen dazu, keine nennenswerte Potentialänderung.

### Standardlösung vs. pH3-Lösung

Bei Korrosionspotentialmessungen in der aggressiveren Lösung wurden sowohl bei den Zuständen „T4 geschliffen“ (Abbildung 6-27 und Abbildung 6-29) als auch „T62 geschliffen“ (Abbildung 6-28 und Abbildung 6-30) der Cu-haltigen Legierungen 6016 und 6013 größere Potentialänderungen gemessen als in der Standardlösung. Diese Tatsache könnte auf die geringere Beständigkeit der Passivschicht in der pH3-Lösung zurückzuführen sein. Generell spannen sich die Ergebnisse der Potentialmessungen in der aggressiveren Lösung über größere Wertebereiche. Tests in dieser Lösung sind somit selektiver und kehren die elektrochemischen Unterschiede stärker hervor.

Zusammengefasst haben die Korrosionspotentialmessungen folgende grundlegende Erkenntnisse eingebracht bzw. Vermutungen bestätigt:

- Im gebeizten Zustand gibt es praktisch keine Unterschiede in den elektrochemischen Eigenschaften der Legierungen 6005, 6016 oder 6013 mit den WBH-Zuständen T4, T62 oder T6.

- Wenn Cu vorhanden ist, ändert Schleifen die elektrochemischen Eigenschaften. Mehr Cu bedeutet größere Änderungen.
- Bei geschliffenen Proben bringt die T62 WBH gegenüber der T4 WBH keine Änderung. Die elektrochemischen Effekte sind also bereits bei Kaltauslagerung voll ausgeprägt.
- T6 statt T62 nach dem Schleifen führt bei den Cu-haltigen Legierungen zu deutlich geringeren Potentialänderungen.
- T6 kann die bei T4 auftretenden Änderungen der elektrochemischen Eigenschaften abschwächen bzw. teilweise rückgängig machen.
- Werden Cu-haltige Legierungen zuerst T6 ausgelagert („peak aged“) und anschließend geschliffen, kommt es zu einer vernachlässigbaren Änderung der elektrochemischen Eigenschaften.
- Potentialmessungen in der Lösung mit einem pH-Wert von 3 sind selektiver als in der Standardlösung.

### 7.3 TEM-Untersuchung

Ein Überblick über die Ergebnisse der TEM-Untersuchung findet sich in Tabelle 6-3.

Die – in der Literatur vorhergesagte und bereits in Kapitel 2.3 erläuterte – durch das Schleifen induzierte, oberflächennahe, feinkörnige Schicht konnte bei allen neun Proben festgestellt werden. Die Korngrößen liegen in der Größenordnung von 100 bis 200 nm. Dieser Wert deckt sich gut mit dem aus der Literatur [4][29] bekannten Bereich von 50 bis 150 nm.

In einem Großteil der Proben – dazu zählen 6005 T4, T62 und T6; 6016 T4; 6013 T62 und T6 – wurde zwischen NSDL und Matrix eine Übergangsschicht mit etwas größeren, länglicheren Körnern gefunden. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen anderer Veröffentlichungen, in denen von vermehrten Versetzungsreaktionen in direkter Oberflächennähe und damit einhergehender Bildung von Subkorn Grenzen die Rede ist [29][30].

Die Legierungen 6005 und 6016 weisen im Zustand „T62 geschliffen“ etwas größere Körner in der NSDL auf, als die übrigen untersuchten Proben. Dies könnte auf ein leichtes Kornwachstum bei der T62 WBH zurückzuführen sein. Bei der Cu-reichsten Legierung 6013 wurde dieses Wachstum eventuell durch Ausscheidungen verhindert. Da es sich bei den ermittelten Korngrößen nicht um statistische

Mittelwerte, sondern lediglich um Größenordnungen handelt, wird von weitergehenden Interpretationen abgesehen.

Mit ca. 0,5 bis 3  $\mu\text{m}$  ist die Schicht sehr dünn. Bei einer Blechstärke von 1 mm beträgt sie damit nur rund 0,05 bis maximal 0,3 % der gesamten Dicke. Wie schon in Kapitel 2.3 dargelegt, sollte die Dicke der feinkörnigen Schicht von der Größe der Schleifkörner und der Härte der Legierung abhängen. Vergleicht man die Schichtdicken der weichsten (6005) und der härtesten (6013) Legierung, bestätigt sich diese Vorhersage.

Auch die erwarteten, hohen Versetzungsdichten in den Körnern der NSDL und der darunterliegenden Matrix wurden detektiert. Sie bezeugen die – beim Schleifen auftretenden – massiven plastischen Verformungen. Zwischen Schicht und Matrix liegende Versetzungsbänder konnten ebenfalls in vielen Aufnahmen beobachtet werden.

In keinem der Zustände der Legierung 6005 wurden in der verformten Schicht Ausscheidungen gefunden. Zumindest im Zustand T62 wäre die  $\beta$ -Phase oder ein metastabiler Vorgänger dieser zu erwarten gewesen. Für das Fehlen dieser Ausscheidungen können drei Gründe genannt werden: Zum einen könnten diese so klein sein, dass sie mit den verwendeten Methoden nicht aufgelöst werden konnten. Zum anderen wurde nur ein sehr kleines Probenvolumen untersucht. Es könnte sich also um einen Ausschnitt handeln, der gerade keine Ausscheidung enthält. Zu guter Letzt wäre es möglich, dass es zu einer verzögerten Ausscheidungskinetik gekommen ist. Cluster sind bekanntlich mittels TEM nicht abbildbar. In der NSDL kommt es jedoch eher zu einer beschleunigten Ausscheidungskinetik, womit letztere Möglichkeit wegfällt. Davon ausgehend, dass es aufgrund der großen Zahl an Keimstellen in der feinkörnigen Schicht zu vielen, kleinen Ausscheidungen kommen dürfte, ist Erklärung zwei zu favorisieren. Aufgrund des kleinen Probenvolumens waren nur wenige EDX-Spektren durchführbar. Somit hätten sehr kleine Ausscheidungen nicht detektiert werden können.

In der NSDL der Legierung 6016 wurden teilweise Ausscheidungen detektiert. Im Zustand „T4 geschliffen“ konnten mehrere Vertreter der  $\theta$ -Phase erfasst werden. Laut Tabelle 3-1 und Abbildung 2-19 sollte die  $\theta$ -Ausscheidung in dieser Legierung eigentlich nicht stabil sein. Das Ergebnis der durchgeführten Untersuchung kann als Beweis für den Einfluss der massiven, plastischen Verformung auf die Ausscheidungssequenz gesehen werden. Außerdem ist bemerkenswert, dass es im kaltausgelagerten Zustand (T4) überhaupt zur Ausscheidungsbildung gekommen ist. Verformung und lokale Erwärmung beim Schleifen führen also unweigerlich zu einer beschleunigten Ausscheidungskinetik in der feinkörnigen Schicht.

Im Zustand T62 der Legierung 6016 wurden, wie erwartet, Ausscheidungen der Q-Phase beobachtet. Diese waren aber größer und weniger zahlreich vertreten als die  $\theta$ -Ausscheidungen im Zustand T4.

In der NSDL der nach T6 geschliffenen Probe konnten keine Ausscheidungen detektiert werden, obwohl diese vor dem Schleifen mit Sicherheit vorhanden waren. Es ist anzunehmen, dass diese – so wie in Kapitel 2.3 beschrieben – von den zahlreichen, bei der Verformung durchlaufenden Versetzungen zerteilt wurden. Ob sich die verbleibenden Stücke aufgrund ihrer geringen Größe und damit einhergehenden thermodynamischen Instabilität aufgelöst haben, ist fraglich. Dem Verständnis nach hätte sich dabei nämlich ein übersättigter Mischkristall bilden müssen, der durch die lokale Erwärmung beim Schleifen wieder Phasen ausgeschieden hätte, so wie es beim Zustand T4 der Fall war. Es ist also anzunehmen, dass sich die verbleibenden Stücke nicht aufgelöst haben und eine derart geringe Größe aufwiesen, dass sie mittels TEM nicht abbildbar waren.

In den Zuständen T62 und T6 der Cu-reichsten Legierung 6013 konnten sowohl in der NSDL als auch in der Matrix Cu-haltige Ausscheidungen detektiert werden. Es ist jedoch anzumerken, dass die nach T6 geschliffene Probe in der NSDL im Vergleich zum Zustand T62 weniger und somit weiter voneinander entfernte  $\theta$ -Ausscheidungen aufweist. Interessant ist, dass es auch im kaltausgelagerten Zustand (T4) – so wie es bereits bei der Legierung 6016 der Fall war – durch das Schleifen zur Ausscheidung Cu-haltiger Phasen in der NSDL gekommen ist. Hierbei wurde hauptsächlich die  $\theta$ -, aber auch die Q-Phase detektiert. Eine weitere Ausscheidung konnte als  $\beta$ -Phase identifiziert werden.

Generell waren die Ausscheidungen zwischen den Körnern und nicht innerhalb dieser zu beobachten. Es ist anzunehmen, dass jene Bereiche, welche an die Cu-haltigen Ausscheidungen angrenzen, an ebendiesem Element verarmt sind.

Eine Anreicherung von elementarem Cu in Form eines Filmes an den Korngrenzen in der NSDL der Legierungen 6016 und 6013 war nicht feststellbar. Sollte ein solcher Film zu irgendeinem Zeitpunkt vorhanden gewesen sein, war er nicht lange stabil und das Cu wurde in Ausscheidungen abgebunden. Es konnte auch keine Anreicherung sonstiger Legierungselemente festgestellt werden.

Zusammengefasst hat die TEM-Untersuchung folgende Erkenntnisse eingebracht bzw. Vermutungen bestätigt:

- Schleifen der Blechoberfläche führt zu einer feinkörnigen NSDL geringer Dicke.
- Schleifen (Verformung) beeinflusst die Ausscheidungssequenz. Bei der Legierung 6016 tritt überraschenderweise die  $\theta$ -Phase auf.
- Schleifen (Verformung und Erwärmung) beschleunigt die Ausscheidungskinetik. So finden sich bei den Cu-reicheren Legierungen 6016 und 6013 bereits im Zustand T4 Cu-haltige Ausscheidungen in der NSDL.
- Schleifen nach T6 WBH zerstört Ausscheidungen.

- Schleifen nach der T6 WBH führt bei der Cu-reichen Legierung 6013 zu weniger und somit weiter voneinander entfernten  $\theta$ -Ausscheidungen im Vergleich zur T62 WBH nach dem Schleifen.
- In der NSDL sind an den Korngrenzen keine Cu-Atome oder sonstigen Legierungselemente angereichert.

## 7.4 Zusammenhänge und Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel liegt das Hauptaugenmerk zu allererst darauf, inwieweit sich die Ergebnisse der einzelnen experimentellen Untersuchungen decken bzw. welche Zusammenhänge sich ergeben. Abschließend werden die aus den erhaltenen Erkenntnissen gezogenen Schlüsse dargelegt.

In Tabelle 7-1 sind die aussagekräftigsten Ergebnisse der Korrosionspotentialmessungen, des Lackunterwanderungstests und der TEM-Untersuchungen angeführt. Da mit den beiden letztgenannten Methoden nicht alle Kombinationen aus Legierung und Zustand analysiert werden konnten, weist die Tabelle Lücken auf.

**Tabelle 7-1:** Vergleich der Ergebnisse aus den drei durchgeführten, experimentellen Untersuchungen

Legierung	Zustand	Potentialänderung <sup>a</sup> [mV <sub>SCE</sub> ]	Unterwanderung <sup>b</sup> [mm]	Ausscheidungen <sup>c</sup>
6005 Cu↓	T4 geschliffen	-5		keine
	vor T62 geschliffen	10	1,5	keine
	vor T6 geschliffen	0	1,2	
	nach T6 geschliffen	-25		keine
6016 Cu↑	T4 geschliffen	170		$\theta$
	vor T62 geschliffen	130	2	Q
	vor T6 geschliffen	45	1,3	
	nach T6 geschliffen	-25		keine
6013 Cu↑↑	T4 geschliffen	295		Q, $\theta$
	vor T62 geschliffen	315	3,2	$\theta$
	vor T6 geschliffen	145	2,2	
	nach T6 geschliffen	50		$\theta^d$

<sup>a</sup> Mittlere Potentialänderung aus den Korrosionspotentialmessungen nach modifizierter ASTM G69 [73] in Standardlösung

<sup>b</sup> Mittelwert der durchschnittlichen Filamentlängen aus dem Lackunterwanderungstest; geschliffener Bereich, Ritz quer zur Walzrichtung

<sup>c</sup> In den TEM-Untersuchungen gefundene, Cu-haltige Ausscheidungen

<sup>d</sup> Weniger und weiter voneinander entfernte Ausscheidungen als bei 6013 T62



Beim Betrachten der Tabelle fällt sogleich auf, dass bei der Kombination aus Legierung und Zustand (6013 T62 geschliffen), die im Lackunterwanderungstest die größte Unterwanderung gezeigt hat, gleichzeitig auch die größte Änderung im Korrosionspotential gemessen wurde. Dazu kommt, dass mittels TEM-Untersuchung in der NSDL auch Cu-haltige Ausscheidungen der  $\theta$ -Phase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) detektiert werden konnten.

Generell korreliert das Ausmaß der Lackunterwanderung recht gut mit den gemessenen Potentialänderungen. Die Korrosionspotentialmessungen zeigen aber deutlichere Unterschiede zwischen einzelnen Legierungen und Zuständen als der Lackunterwanderungstest. Sie differenzieren also besser.

Auch die Ergebnisse der TEM-Untersuchung decken sich mit den Resultaten der Korrosionspotentialmessungen: Wenn in der NSDL Cu-haltige Ausscheidungen vorhanden sind, kommt es zu einer Potentialänderung im dreistelligen mV-Bereich. Lediglich die nach der T6 WBH geschliffene Legierung 6013 weicht davon ab: Während im TEM zwar  $\theta$ -Ausscheidungen detektiert wurden, wies in den Korrosionspotentialmessungen nur eine der drei geprüften Proben eine derart große Potentialänderung auf. Der – im Vergleich zur Probe 6013 „T62 geschliffen“ – größere Abstand zwischen den Ausscheidungen könnte jedoch auch eine Auswirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften haben.

Die Erkenntnisse aus den TEM-Untersuchungen passen auch gut mit jenen aus dem Lackunterwanderungstest zusammen: Proben mit Cu-haltigen Ausscheidungen in der NSDL haben größere Lackunterwanderungen gezeigt.

Zusammengefasst konnten also folgende Zusammenhänge festgestellt werden:

- Je größer die Lackunterwanderung ist, desto höher fällt die Potentialänderung aus.
- Wenn Cu-haltige Ausscheidungen in der NSDL vorhanden sind, dann ist eine große Potentialänderung messbar.
- Wenn Cu-haltige Ausscheidungen in der NSDL vorhanden sind, dann tritt eine größere Lackunterwanderung auf.

Generell kann gesagt werden, dass es infolge des Schleifens von Aluminium-Blechen der 6xxx-Familie generell zu einer erhöhten Anfälligkeit gegenüber Filiformkorrosion kommt. Das Ausmaß dieser hängt aber vom Cu-Gehalt ab.

Durch die beim Schleifen auftretende massive Verformung kommt es zur Bildung einer feinkörnigen, oberflächennahen Schicht. In dieser NSDL ist die Ausscheidungskinetik beschleunigt. Auch die Ausscheidungssequenz selbst kann durch das Schleifen verändert werden.

Mit der – relativ einfach und binnen kürzester Zeit durchführbaren – Korrosionspotentialmessung nach modifizierter ASTM G69 [73] kann sehr rasch eine Aussage getroffen werden, ob das Schleifen eines Aluminium 6xxx-Blechtes zu Problemen in Bezug auf Filiformkorrosion führt. Diese Methode ist günstiger, vor allem aber deutlich weniger zeitaufwendig als ein INKA- oder Lackunterwanderungstest nach EN ISO 4623-2 [72]. Wenn der pH-Wert der Prüflösung auf 3 eingestellt wird, ist der Test sogar noch selektiver.

Im Grunde gibt die Korrosionspotentialmessung wieder, ob in der NSDL Cu-haltige Ausscheidungen vorhanden sind oder nicht. Eine kostspielige TEM-Untersuchung ist somit unter Umständen obsolet.

Um die Lackunterwanderung bei höherfesten, Cu-haltigen Aluminium 6xxx-Blechen einzudämmen bzw. zu verhindern, müsste auf das Schleifen der Blechoberfläche verzichtet werden. Basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit kann jedoch auch eine T6 Wärmebehandlung Abhilfe schaffen. Betrachtet man die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen, kommt man zum Schluss, dass diese vor dem Schleifen das größere Verbesserungspotential bezüglich der Anfälligkeit auf Filiformkorrosion hat als danach. In der Praxis würden die einzelnen Karosserieteile somit zuerst auf maximale Festigkeit gebracht, anschließend gefügt und schließlich bei Bedarf geschliffen werden. Positiver Nebeneffekt wäre die im Vergleich zum Zustand T62 höhere Festigkeit des Zustands T6.

Die Legierung 6082 kann als Alternative zu den Cu-reicheren Varianten empfohlen werden. Obwohl diese Cu-frei und somit kaum anfällig auf Filiformkorrosion ist, weist sie passable Festigkeitswerte auf.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt den Einfluss des Schleifens der Oberfläche auf die elektrochemischen Eigenschaften von Aluminium 6xxx-Legierungen für Außenhautanwendungen im Automobil. Neben den Ergebnissen von Korrosionspotentialmessungen präsentiert sie auch Erkenntnisse aus Lackunterwanderungstests und TEM-Untersuchungen.

Die Ergebnisse des Lackunterwanderungstests zeigen, dass das Schleifen der Blechoberfläche zu einem deutlich verstärkten Auftreten von Wurmkorrosion führt. Diese Lackunterwanderung tritt auch bei Cu-freien Legierungen auf. Ein erhöhter Cu-Gehalt fördert diese jedoch unverkennbar. Wenn nach dem Schleifen eine T6 Wärmebehandlung durchgeführt wird, sinkt die Anfälligkeit gegenüber Filiformkorrosion.

Mittels TEM-Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass es durch die Verformung infolge des Schleifens zur Bildung einer feinkörnigen, oberflächennahen Schicht geringer Dicke kommt. Diese Behandlung führt weiter zu einer beschleunigten Ausscheidungskinetik in der „near surface deformed layer“ (NSDL). So sind, ohne eine Warmauslagerung durchgeführt zu haben, Ausscheidungen detektierbar. Auch die Ausscheidungssequenz wird vom Schleifen bzw. der damit einhergehenden, feinkörnigen Mikrostruktur beeinflusst. Obwohl in der Legierung 6016 eigentlich Ausscheidungen der Q-Phase zu erwarten wären, wurden solche der  $\theta$ -Phase ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) ermittelt. Außerdem kann aus den Ergebnissen abgeleitet werden, dass es durch das Schleifen nach einer T6 Wärmebehandlung zur Zerstörung von Cu-haltigen Ausscheidungen kommt.

Die Resultate der Korrosionspotentialmessungen zeigen, dass es bei den Legierungen 6005, 6016 und 6013 in den Zuständen T4, T62 und T6 keine großen Unterschiede in den elektrochemischen Eigenschaften gibt, sofern diese gebeizt sind. Sind die Oberflächen der Proben hingegen geschliffen,

kommt es bei den Cu-haltigen Proben im Verlauf der Messung zu einer Potentialänderung. Diese tritt in den Zuständen T4 und T62 auf. Eine T6 anstatt der T62 Wärmebehandlung nach dem Schleifen führt zu deutlich niedrigeren Potentialänderungen. Wird überhaupt erst an die T6 Wärmebehandlung anschließend geschliffen, stellt sich eine vernachlässigbare Änderung der elektrochemischen Eigenschaften ein.

Die Ergebnisse der drei durchgeführten Untersuchungsmethoden korrelieren sehr gut. Deshalb kann mithilfe der – in dieser Arbeit präsentierten – Korrosionspotentialmessung nach modifizierter ASTM G69 [73] sehr rasch eine Aussage getroffen werden, ob das Schleifen eines Aluminium 6xxx-Blechtes zu Problemen in Bezug auf Filiformkorrosion führt. Diese Untersuchungsmethode ist günstiger, vor allem aber deutlich weniger zeitaufwendig als ein INKA- oder Lackunterwanderungstest.

Zur Eindämmung bzw. Hemmung der Filiformkorrosion bei höherfesten, Cu-haltigen Aluminium 6xxx-Blechen kann eine T6 Wärmebehandlung empfohlen werden. Basierend auf den Erkenntnissen dieser Arbeit, hat diese die beste Wirkung, wenn sie vor dem Schleifen durchgeführt wird. Ein positiver Nebeneffekt ist die, verglichen zum Zustand T62, höhere Festigkeit.

Aus den Untersuchungen geht nicht hervor, ob sich die NSDL während der Korrosionspotentialmessung tatsächlich auflöst oder das Signal aufgrund anderer Effekte zustande kommt. Diese Frage könnte durch TEM-Untersuchungen an bereits gemessenen Proben geklärt werden.

Auch von Untersuchungen mit „kelvin probe force microscopy“ (KPFM) an Aluminium 6xxx-Legierungen mit geschliffener Oberfläche in angreifender Atmosphäre wären interessante Ergebnisse zu erwarten. Hierbei sollte das Hauptaugenmerk vor allem auf den Vergleich der Zustände T62 und T6 gelegt werden. Als weitere elektrochemische Untersuchungsmethoden kämen die Impedanzspektroskopie oder die Messung des elektrochemischen Rauschens in Frage. Dabei sollte aber stets die äußerst geringe Dicke der NSDL und die Möglichkeit der damit einhergehenden, raschen Auflösung dieser bedacht werden.

Generell kann gesagt werden, dass aufgrund der komplexen Mechanismen, die mit der feinkörnigen Mikrostruktur zusammenhängen, auf dem Gebiet der Korrosion von oberflächennahen Schichten noch einiges an Forschungsarbeit geleistet werden sollte.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] J. Hirsch, Recent development in aluminium for automotive applications, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24 (2014) 1995-2002
- [2] C. Kammer, *Aluminium Taschenbuch*, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 2002, 46,150-153,295-339,579
- [3] M. Bloeck, Aluminium sheet for automotive applications, in: J. Rowe (Ed.): *Advanced materials in automotive engineering*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2012, 85-108
- [4] Y. Liu, X. Zhou, G.E. Thompson, T. Hashimoto, G.M. Scamans, A. Afseth, Precipitation in an AA6111 aluminium alloy and cosmetic corrosion, *Acta Materialia* 55 (2007) 353-360
- [5] F. Ostermann, *Anwendungstechnologie Aluminium*, Springer, Berlin, 2007, 10-38,132-156,230-249,429
- [6] Y. Birol, Pre-aging to improve bake hardening in a twin-roll cast Al–Mg–Si alloy, *Materials Science and Engineering A* 391 (2005) 175–180
- [7] ASM International, *ASM Handbook Vol. 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, ASM International, Materials Park, OH, 1990, 187-196
- [8] R. Lumley, *Fundamentals of aluminium metallurgy*, Woodhead Publishing, Oxford-Cambridge-Philadelphia-New Delhi, 2011, 272-278,345-366
- [9] J. Berneder, R. Prillhofer, J. Enser, P. Schulz, C. Melzer, Study of the Artificial Aging Kinetics of Different AA6013-T4 Heat Treatment Conditions, in: *Supplemental Proceedings Vol. 2, TMS 2011, 27.2.-3.3.2011*, San Diego, CA, The Minerals, Metals & Materials Society, Pittsburgh, 321-328
- [10] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*, Springer, Berlin, 2007, 304-337
- [11] M. Murayama, K. Hono, Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al–Mg–Si alloys, *Acta Materialia* 47 (1999) 1537–1548

- 
- [12] C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen, The influence of temperature and storage time at RT on nucleation of the  $\beta''$  phase in a 6082 Al–Mg–Si alloy, *Acta Materialia* 51 (2003) 789–796
- [13] M. Murayama, K. Hono, M. Saga, M. Kikuchi, Atom probe studies on the early stages of precipitation in Al–Mg–Si alloys, *Materials Science and Engineering A250* (1998) 127–132
- [14] P. Lang, E. Povoden-Karadeniz, A. Falahati, E. Kozeschnik, Simulation of the effect of composition on the precipitation in 6xxx Al alloys during continuous-heating DSC, *Journal of Alloys and Compounds* 612 (2014) 443–449
- [15] C. Barbosa, J.M.A. Rebello, O. Acselrad, J. Dille, J.-L. Delplancke, Identification of precipitates in 6013 aluminum alloy (Al–Mg–Si–Cu), *Zeitschrift für Metallkunde* 93 (2002) 208–211
- [16] H. Li, P. Zhao, Z. Wang, Q. Mao, B. Fang, R. Song, Z. Zheng, The intergranular corrosion susceptibility of a heavily overaged Al–Mg–Si–Cu alloy, *Corrosion Science* 107 (2016) 113–122
- [17] X. Wang, S. Esmaeili, D.J. Lloyd, The sequence of precipitation in the Al–Mg–Si–Cu alloy AA6111, *Metallurgical and Materials Transactions A* 37A (2006) 2691–2699
- [18] M. Murayama, K. Hono, W.F. Miao, D.E. Laughlin, The effect of Cu additions on the precipitation kinetics in an Al–Mg–Si alloy with excess Si, *Metallurgical and Materials Transactions A* 32 (2001) 239–246
- [19] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin, Phase relations and precipitation in Al–Mg–Si alloys with Cu additions, *Progress in Materials Science* 49 (2004) 389–410
- [20] G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop, M.J. Couper, The precipitation sequence in Al–Mg–Si alloys, *Acta Materialia* 46 (1998) 3893–3904
- [21] C.D. Marioara, S.J. Andersen, J. Jansen, H.W. Zandbergen, Atomic model for GP-zones in a 6082 Al–Mg–Si system, *Acta Materialia* 49 (2001) 321–328
- [22] S.J. Andersen, H.W. Zandbergen, J. Jansen, C. Traeholt, U. Tundal, O. Reiso, The crystal structure of the  $\beta''$  phase in Al–Mg–Si alloys, *Acta Materialia* 46 (1998) 3283–3298
- [23] L.F. Mondolfo, *Aluminium Alloys: Structure and Properties*, Butterworth, London-Boston, 1976, 644
- [24] C. Cayron, P.A. Buffat, Transmission electron microscopy study of the  $\beta'$  phase (Al–Mg–Si alloys) and QC phase (Al–Cu–Mg–Si alloys): ordering mechanism and crystallographic structure, *Acta Materialia* 48 (2000) 2639–2653
- [25] L. Liu, J.H. Chen, S.B. Wang, C.H. Liu, S.S. Yang, C.L. Wu, The effect of Si on precipitation in Al–Cu–Mg alloy with a high Cu/Mg ratio, *Materials Science & Engineering A* 606 (2014) 187–195
- [26] G.M. Scamans, A. Afseth, G.E. Thompson, Y. Liu, X. Zhou, Corrosion of Painted Aluminium Sheet, *Materials Science Forum* 519–521 (2006) 647–654
- [27] H.N. McMurray, A. Holder, G. Williams, G.M. Scamans, A.J. Coleman, The kinetics and mechanisms of filiform corrosion on aluminium alloy AA6111, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7843–7852

- [28] H.N. McMurray, A.J. Coleman, G. Williams, A. Afseth, G.M. Scamans, Scanning Kelvin Probe Studies of Filiform Corrosion on Automotive Aluminum Alloy AA6016, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007) C339-348
- [29] S.-S. Wang, J.-T. Jiang, G.-H. Fan, L. Yang, S.-L. Dai, G.S. Frankel, L. Zhen, Microstructure evolution in abrasion-induced surface layer on an Al–Zn–Mg–Cu alloy, *Materials Characterization* 98 (2014) 18–25
- [30] S.-S. Wang, J.-T. Jiang, S.-L. Dai, D.N. Seidman, G.S. Frankel, L. Zhen, Effect of Surface Roughness on Breakdown Behavior of Al-Zn-Mg-Cu Alloy, *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014) 433-440
- [31] M.-P. Liu, T.-H. Jiang, J. Wang, Q. Liu, Z.-J. Wu, Y.-D. Yu, P.C. Skaret, H.J. Roven, Aging behavior and mechanical properties of 6013 aluminum alloy processed by severe plastic deformation, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 24 (2014) 3858-3865
- [32] M. Murayama, Z. Horita, K. Hono, Microstructure of two-phase Al–1.7 at% Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing, *Acta Materialia* 49 (2001) 21–29
- [33] S. Bai, Z. Liu, X. Zhou, Y. Gu, D. Yu, Strain-induced dissolution of Cu–Mg co-clusters and dynamic recrystallization near a fatigue crack tip of an underaged Al–Cu–Mg alloy during cyclic loading at ambient temperature, *Scripta Materialia* 64 (2011) 1133–1136
- [34] R.R. Ambriz, D. Jaramillo, Mechanical Behavior of Precipitation Hardened Aluminum Alloys Welds, in: W.A. Monteiro (Ed.): *Light Metal Alloys Applications*, InTech, 2014, 38
- [35] G.S. Frankel, The Effects of Microstructure and Composition on Al Alloy Corrosion, *Corrosion* 71 (2015) 1308-1320
- [36] I. Sabirov, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development, *Materials Science and Engineering A* 560 (2013) 1–24
- [37] A. Deschamps, F. Livet, Y. Bréchet, Influence of predeformation on ageing in an Al–Zn–Mg alloy—I. Microstructure evolution and mechanical properties, *Acta Materialia* 47 (1998) 281–292
- [38] G. Sha, S.P. Ringer, Z.C. Duan, T.G. Langdon, An atom probe characterisation of grain boundaries in an aluminium alloy processed by equal-channel angular pressing, *International Journal of Materials Research* 100 (2009) 1674-1678
- [39] G. Sha, K. Tugcu, X.Z. Liao, P.W. Trimby, M.Y. Murashkin, R.Z. Valiev, S.P. Ringer, Strength, grain refinement and solute nanostructures of an Al–Mg–Si alloy (AA6060) processed by high-pressure torsion, *Acta Materialia* 63 (2014) 169–179
- [40] J. Seong, F. Yang, F. Scheltens, G.S. Frankel, N. Sridhar, Influence of the Altered Surface Layer on the Corrosion of AA5083, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) 209-218
- [41] W.J. Liang, P.A. Rometsch, L.F. Cao, N. Birbilis, General aspects related to the corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu, *Corrosion Science* 76 (2013) 119–128

- 
- [42] C. Vargel, Corrosion of Aluminium, Elsevier, Amsterdam-Boston-Heidelberg-London-New York-Oxford-Paris-San Diego-San Francisco-Singapore-Sydney-Tokyo, 2004, 236-254
- [43] W.H.J. Vernon, First (experimental) report to the Atmospheric Corrosion Research Committee, Transactions of the Faraday Society 19 (1924) 839-845
- [44] R.W. Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, Wiley, New Jersey, 2011, 720-736
- [45] T.E. Graedel, Corrosion Mechanisms for Aluminum Exposed to the Atmosphere, Journal of The Electrochemical Society 136 (1989) 204C-212C
- [46] L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Vol. 1, Butterworth-Heinemann, Oxford-Auckland-Boston-Johannesburg-Melbourne-New Delhi, 1994, 4:20
- [47] S. Hara, M. Miura, Y. Uchiumi, T. Fujiwara, M. Yamamoto, Suppression of deicing salt corrosion of weathering steel bridges by washing, Corrosion Science 47 (2005) 2419–2430
- [48] W.H.J. Vernon, Second experimental report to the Atmospheric Corrosion Research Committee, Transactions of the Faraday Society 23 (1927) 113-183
- [49] P. Schmuki, From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys, Journal of Solid State Electrochemistry 6 (2002) 145-164
- [50] P.A. Schweitzer, Fundamentals of Metallic Corrosion - Atmospheric and Media Corrosion of Metals, CRC Press, Boca Raton-London-New York, 2007, 5,500
- [51] ASM International, ASM Handbook Vol. 13: Corrosion, ASM International, Materials Park, OH, 1992, 1428
- [52] E. McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer, New York-Dordrecht-Heidelberg-London, 2010, 27
- [53] E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Wiley-VCH, Berlin-Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto, 2001, 178
- [54] G. Svenningsen, J.E. Lein, A. Bjørgum, J.H. Nordlien, Y. Yu, K. Nisancioglu, Effect of low copper content and heat treatment on intergranular corrosion of model AlMgSi alloys, Corrosion Science 48 (2006) 226–242
- [55] G. Svenningsen, M.H. Larsen, J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, Effect of high temperature heat treatment on intergranular corrosion of AlMgSi(Cu) model alloy, Corrosion Science 48 (2006) 258–272
- [56] G. Svenningsen, M.H. Larsen, J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, Effect of thermomechanical history on intergranular corrosion of extruded AlMgSi(Cu) model alloy, Corrosion Science 48 (2006) 3969–3987
- [57] G. Svenningsen, M.H. Larsen, J.C. Walmsley, J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, Effect of artificial aging on intergranular corrosion of extruded AlMgSi alloy with small Cu content, Corrosion Science 48 (2006) 1528–1543



- 
- [58] V. Guillaumin, G. Mankowski, Localized corrosion of 6056 T6 aluminium alloy in chloride media, *Corrosion Science* 42 (2000) 105-125
- [59] M.H. Larsen, J.C. Walmsley, O. Lunder, R.H. Mathiesen, K. Nisancioglu, Intergranular Corrosion of Copper-Containing AA6xxx AlMgSi Aluminum Alloys, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) C550-C556
- [60] W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton-London-New York, 2014, 5.80-5.88
- [61] A.K. Bhattamishra, K. Lal, Microstructural studies on the effect of Si and Cr on the intergranular corrosion in Al-Mg-Si alloys, *Materials & Design* 18 (1997) 25-28
- [62] M.H. Larsen, J.C. Walmsley, O. Lunder, K. Nisancioglu, Effect of Excess Silicon and Small Copper Content on Intergranular Corrosion of 6000-Series Aluminum Alloys, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010) C61-C68
- [63] R.K. Gupta, N.L. Sukiman, K.M. Fleming, M.A. Gibson, N. Birbilis, Electrochemical Behavior and Localized Corrosion Associated with Mg<sub>2</sub>Si Particles in Al and Mg Alloys, *ECS Electrochemistry Letters* 1 (2012) C1-C3
- [64] H. Zhan, J.M.C. Mol, F. Hannour, L. Zhuang, H. Terryn, J.H.W. de Wit, The influence of copper content on intergranular corrosion of model AlMgSi(Cu) alloys, *Materials and Corrosion* 59 (2008) 670–675
- [65] X. Zhou, G.E. Thompson, G.M. Scamans, The influence of surface treatment on filiform corrosion resistance of painted aluminium alloy sheet, *Corrosion Science* 45 (2003) 1767–1777
- [66] ASM International, *ASM Handbook Vol. 13A: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, ASM International, Materials Park, OH, 2003, 627-633
- [67] A.J. Coleman, H.N. McMurray, G. Williams, A. Afseth, G.M. Scamans, Filiform Corrosion on 6000 Series Aluminium: Kinetics and Inhibition Strategies, *Materials Science Forum* 519-521 (2006) 629-634
- [68] Z. Zhao, G.S. Frankel, Surface Layer Dissolution Kinetics of Aluminum Alloy 7075 in Various Tempers, *Corrosion* 63 (2007) 613-624
- [69] K.D. Ralston, D. Fabijanic, N. Birbilis, Effect of grain size on corrosion of high purity aluminium, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1729–1736
- [70] K.D. Ralston, N. Birbilis, Effect of Grain Size on Corrosion: A Review, *Corrosion* 66:7 (2010) 075005:1-075005:13
- [71] Q. Meng, G.S. Frankel, Effect of Cu Content on Corrosion Behavior of 7xxx Series Aluminum Alloys, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) 271-283
- [72] ÖNORM EN ISO 4623-2, Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen Filiformkorrosion - Teil 2: Aluminium als Substrat, Austrian Standards, Wien, 2016

- [73] ASTM G69-97, Standard Test Method for Measurement of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009
- [74] H. Leth-Olsen, A. Afseth, K. Nisancioglu, Filiform corrosion of aluminium sheet. II. Electrochemical and corrosion behaviour of bare substrates, *Corrosion Science* 40 (1998) 1195-1214
- [75] D.M. Longo, J.M. Howe, W.C. Johnson, Experimental method for determining Cliff–Lorimer factors in transmission electron microscopy (TEM) utilizing stepped wedge-shaped specimens prepared by focused ion beam (FIB) thinning, *Ultramicroscopy* 80 (1999) 85-97
- [76] G. Cliff, G.W. Lorimer, The quantitative analysis of thin specimens, *Journal of Microscopy* 103 (1975) 203-207