

**Montanuniversität Leoben**

**Charakterisierung der Legierung EN-AW  
6016 hinsichtlich mikrostruktureller  
Einflüsse auf die mechanischen  
Eigenschaften und das  
Korrosionsverhalten**

**Diplomarbeit**

von

**Christian Schneider**

Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben in Kooperation mit der AMAG rolling GmbH durchgeführt.

## **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.

23.11.2013

Christian Schneider

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen, die diese Diplomarbeit ermöglicht haben, bedanken.

Univ.-Prof. Dr. Helmut Clemens gebührt ein großes Dankeschön für seinen unermüdlichen Einsatz, sein Vertrauen und seine fachlichen Ratschläge- immer dann, wenn es darauf ankam.

Besonderer Dank gilt Dr. Sophie Primig, die durch ihre Geduld und ihre Erfahrung vor allem die Endphase dieser Arbeit sehr unterstützt hat.

Der Firma AMAG rolling GmbH, die diese Arbeit ermöglicht hat; allen voran Dr. Josef Berneder, der für mich immer ein offenes Ohr hatte und mir mit kreativen Ratschlägen zur Seite stand. Dipl.-Ing. Ramona Prillhofer und Dr. Paul Oberhauser, die mir bei der Auswertung der Messergebnisse geholfen haben.

Ich möchte mich auch bei den Dissertanten Christoph Lerchbacher und Matthias Nöhrer bedanken, die mir mit guten Tipps die praktischen Feinheiten der Atomsonde näher gebracht haben.

Lawrence Whitmore für seine Unterstützung bei den TEM Messungen am USTEM in Wien.

Meiner Familie, die mich während meines ganzen Studiums unterstützt und begleitet hat und besonders meiner Freundin, die meinen erfolgreichen Abschluss erst ermöglicht hat.

## Kurzfassung

Die 6xxx Aluminiumlegierungen haben sich aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften wie der hohen Festigkeit bei gleichzeitig guter Korrosionsresistenz im Automobilbau durchgesetzt. In Europa wird bevorzugt die Legierung EN-AW 6016, eine nahezu Cu-freie Variante, eingesetzt.

Die Bleche werden im kaltausgelagerten Lieferzustand umgeformt und mit einer anschließenden Warmauslagerung auf Endfestigkeit gebracht. Aus wirtschaftlichen Gründen soll der Lackeinbrennprozess, welcher üblicherweise bei 185°C für 20 min stattfindet, zur Warmauslagerung verwendet werden. Dafür werden Bleche mit beschleunigter Aushärtekinetik benötigt.

Es ist bekannt, dass eine Stabilisierungsglühung, welche direkt nach dem Lösungsglühen durchgeführt wird, das Aushärteverhalten beschleunigt.

In dieser Diplomarbeit wurden die mikrostrukturellen Unterschiede der verschiedenen Auslagerungszustände und deren Einfluss auf die mechanischen und korrosiven Eigenschaften untersucht. Dafür wurden hochauflösende Analysemethoden, wie Atomsondentomographie (APT), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) verwendet. Die nahezu atomare Auflösung der Atomsonde ermöglichte eine Untersuchung der Clusterbildung in den verschiedenen Auslagerungszuständen, dadurch konnten Rückschlüsse auf die Aushärtekinetik gezogen werden. Mit Transmissionselektronenmikroskopie konnten die Korngrenzen und deren Einfluss auf die interkristalline Korrosion näher charakterisiert werden. Das HR-TEM diente als Referenzmethode, um die Ergebnisse der Atomsondenmessungen besser interpretieren zu können.

## Abstract

Due to their favourable properties such as high strength and good corrosion resistance, 6xxx aluminium alloys are well established in the automotive industry. In Europe the alloy EN-AW 6016, an almost Cu-free version, dominates the market.

The sheets are formed in the naturally aged state and achieve their final strength during a subsequent heat treatment. Due to economic reasons the bake-in process, which is usually executed at 185°C for 20 min, shall be used for artificial aging. Therefore sheets with accelerated aging kinetics are required.

It is known that an additional pre-aging process after the solution heat treatment accelerates the aging kinetics.

In this thesis microstructural differences in several aging conditions and their influence on the mechanical and corrosion properties are examined. Therefore high resolution methods like atom probe tomography (APT), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) were used. The near atomic resolution of the atom probe was used to study the formation of clusters in different aging conditions. These results allowed to draw conclusions about differences in aging kinetics. Grain boundaries and their influence on the intergranular corrosion were analysed by means of transmission electron microscopy. Furthermore, HR-TEM measurements were carried out to confirm the obtained APT data.

## Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung .....	I
Danksagung .....	II
Kurzfassung .....	III
Abstract .....	IV
Inhaltsverzeichnis .....	V
Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole .....	VII
1 Einleitung und Problemstellung .....	1
2 Theoretischer Hintergrund .....	2
2.1 Wärmebehandlung für aushärtbare Aluminiumbleche .....	2
2.2 Ausscheidungen in 6xxx Legierungen .....	3
2.2.1 Einfluss von Si-Überschuss .....	5
2.2.2 Einfluss von Cu .....	7
2.2.3 Einfluss von Pre-Aging .....	8
2.2.4 Wahl der Pre-Aging Temperatur .....	9
2.2.5 Abschreckempfindlichkeit .....	13
2.3 Interkristalline Korrosion .....	14
2.3.1 Interkristalline Korrosion in 6xxx Legierungen .....	14
2.3.2 Einfluss von Si-Überschuss .....	18
2.3.3 Einfluss von Cu .....	18
2.3.4 Korrosionsresistenter Bereich .....	18
2.3.5 Abschreckempfindlichkeit .....	19
3 Experimentelles .....	20
3.1 Wärmebehandlung .....	20
3.2 Zugversuche .....	22
3.3 Korrosionstests .....	22
3.3.1 Beurteilung von interkristalliner Korrosion .....	22
3.4 Elektrische Leitfähigkeit .....	24

Inhaltsverzeichnis	VI
3.5 Atomsonde .....	24
3.5.1 Maximum Separation Methode.....	25
3.5.2 Isoconcentration surfaces.....	26
3.6 Transmissionselektronenmikroskop.....	26
3.6.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	27
3.6.2 Hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop .....	27
4 Ergebnisse und Diskussion .....	28
4.1 Material.....	28
4.2 Zugversuch.....	28
4.2.1 Zugfestigkeit .....	28
4.2.2 Streckgrenze.....	30
4.2.3 Streckgrenzenverhältnis .....	31
4.2.4 Bruchdehnung .....	32
4.3 Elektrische Leitfähigkeit.....	33
4.4 Auswirkungen der Zwischenglühung auf die mechanischen Kennwerte .....	33
4.5 Auswirkungen der Abschreckgeschwindigkeit auf die mechanischen Kennwerte .....	37
4.6 Maximal erreichbare mechanische Kennwerte .....	42
4.7 Paint-Bake Effekt.....	45
4.8 Korrosionstests.....	46
4.9 Atomsonde .....	51
4.9.1 T4 Zustände.....	51
4.9.2 T6 Zustände.....	54
4.10 Transmissionselektronenmikroskop.....	58
4.10.1 HR-TEM .....	65
5 Zusammenfassung und Interpretation .....	67
6 Literaturverzeichnis.....	IX
7 Anhang .....	XIV
7.1 Atomsondenmessungen .....	XIV
7.2 TEM-Messungen .....	XXII

## Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole

3DAP .....	3 dimensional atom probe (3D Atomsonde)
APFIM .....	Atom Probe Field Ion Microscopy (Atomsonde - Feldionen Mikroskopie)
APT .....	Atom probe tomography (Atomsonden Tomographie)
DSC.....	Differential scanning calorimetry (dynamische Differenzkalorimetrie)
EDS.....	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FE-STEM.....	Field emission scanning transmission electron microscope (Feldionen-Rasterdurchstrahlungselektronenmikroskop)
FH .....	Fast-Hardening
GP Zonen.....	Guinier-Preston Zonen
HR-TEM .....	High resolution transmission electron microscope (hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop)
IK.....	Interkristalline Korrosion
ITT.....	Isothermal Time Transformation
PFZ .....	Precipitate Free Zone (ausscheidungsfreie Zone)
ROI.....	Region of interest (ausgewählte Region)
RT .....	Raumtemperatur
SSSS.....	Super saturated solid solution (übersättigter Mischkristall)
TEM.....	Transmissionselektronenmikroskop
TRC.....	Twin-roll cast (Doppelwalzenguss)



# 1 Einleitung und Problemstellung

Im Automobilbau haben sich aus dem breiten Spektrum der Al-Legierungen für Außenanwendungen die aushärtbaren Werkstoffe der 6xxx Legierungsfamilie durchgesetzt. Während in den USA vor allem die Cu-haltigen Legierungen (wie z.B. 6013, 6111) zum Einsatz kommen, handelt es sich bei der in Europa bevorzugten Legierung EN-AW 6016 um eine nahezu Cu-freie Legierung. Die Umformung der Bleche erfolgt im kaltausgelagerten Lieferzustand T4 [1], während die Bauteile im Anschluss durch eine Warmauslagerung auf Endfestigkeit gebracht werden. Aus wirtschaftlichen Gründen soll die Auslagerung direkt durch die Wärmeeinbringung beim Lackeinbrennen erfolgen. Der Lackeinbrennprozess erfolgt üblicherweise bei 185°C für 20 min, was die Entwicklung von Blechen mit beschleunigter Aushärtungskinetik voraussetzt.

Es ist bekannt, dass sich bei 6xxx-Legierungen durch eine Kaltaushärtung nach der Lösungsglühung das Ansprechverhalten auf die Warmauslagerung verschlechtert und das maximal erreichbare Festigkeitsniveau verringert wird. Durch eine thermische Vorbehandlung direkt nach der Lösungsglühung kann der negative Einfluss einer RT-Zwischenlagerung kompensiert werden. Der durch diese Vorbehandlung resultierende Zustand wird als T4 FH (Fast Hardening) oder T4\* bezeichnet.

Vergleichende Vorversuche der Legierung EN-AW 6016 haben gezeigt, dass sich:

- die Korrosionsbeständigkeit durch Warmauslagerung von T4 auf Bauteilendzustand T6 [1] verschlechtert und
- der durch die thermische Vorbehandlung erzeugte Lieferzustand T4 FH eine weitere Verschlechterung dahingehend hervorruft.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollen die mikrostrukturellen Unterschiede zwischen einem kaltausgelagerten Zustand T4 und einem vorstabilisierten Zustand T4 FH mittels Atomsonde (APT) und Transmissionselektronenmikroskop (TEM) charakterisiert werden. Des Weiteren wird der Einfluss der Zwischenglühung auf die nachfolgende Wärmebehandlung und die erreichbaren mechanischen Kennwerte und Korrosionseigenschaften der Zustände T6 bzw. T6 FH untersucht.

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Wärmebehandlung für aushärtbare Aluminiumbleche

In den nächsten Abschnitten werden die verschiedenen Wärmebehandlungsrouten für Aluminiumbleche der 6xxx Legierungsfamilie dargestellt und erläutert. Auch der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften wird behandelt.

#### Konventionelle Route

In Abb. 1 sind schematisch die Umform- und Wärmebehandlungsschritte für die konventionelle Aluminiumblechherstellung dargestellt.

Im ersten Schritt, dem Warmwalzen (Hot Rolling), wird der Gussbarren auf Blechdicke umgeformt. Darauf folgt das Kaltwalzen (Cold Rolling), bei dem das Blech auf die gewünschte Enddicke gewalzt wird. In der anschließenden Wärmebehandlung wird das Material zuerst lösungsgeglüht (Solution Heat Treatment), um alle Legierungselemente im Mischkristall zu lösen. Durch das darauffolgende Abschrecken wird dieser Zustand eingefroren und es entsteht ein übersättigter Mischkristall. Bei der Warmauslagerung (T6 Aging) kommt es zur Ausscheidungsbildung wodurch das Blech seine Endfestigkeit erreicht.

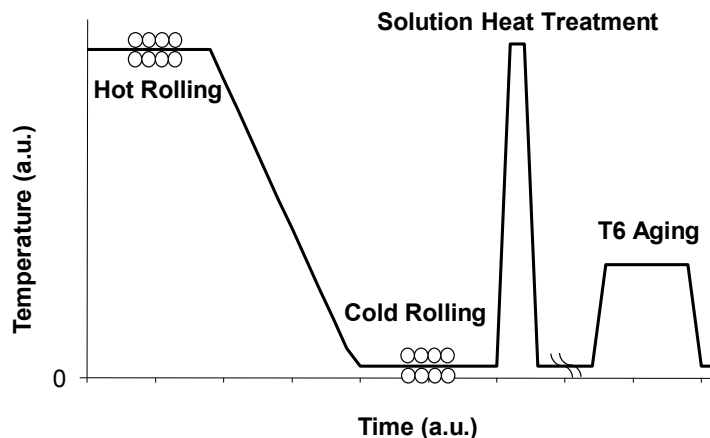


Abb. 1: Schematischer Walz- und Wärmebehandlungszyklus für AA6016; konventionelle Route [2]

#### Fast-Hardening Route

Beim Fast-Hardening (FH) Prozess wird die Wärmebehandlung durch eine zusätzliche Stabilisierungsglühung erweitert. Diese wird direkt nach dem Lösungsgeglühen durchgeführt und dient dazu den thermodynamisch instabilen

Zustand des übersättigten Mischkristalls einzufrieren und das natürliche Altern zu unterbinden (Abb. 2).

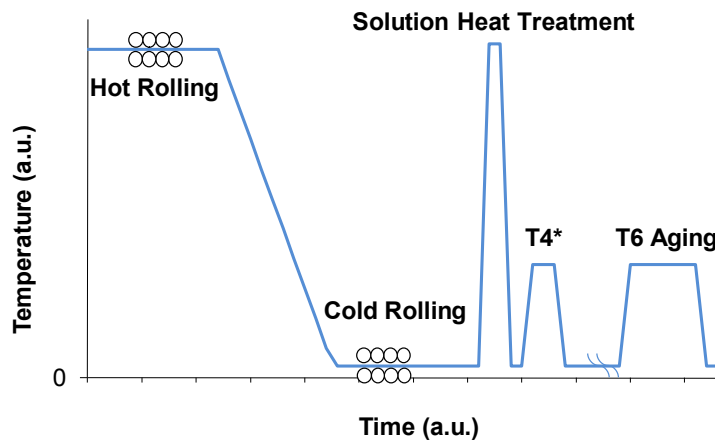


Abb. 2: Schematischer Walz- und Wärmebehandlungszyklus für AA6016; Fast-Hardening Route [2]

## 2.2 Ausscheidungen in 6xxx Legierungen

Al-Mg-Si-Legierungen sind die am weitest verbreiteten aushärtbaren Aluminium-Knetlegierungen. Die Aushärtung basiert dabei auf der  $\beta$ -Phase ( $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) bzw. deren metastabilen Zwischenzuständen  $\beta'$  und  $\beta''$ .

Der Anteil der Hauptlegierungselemente schwankt für technisch relevante Anwendungen zwischen 0,30-1,50 wt% für Mg und zwischen 0,20-1,60 wt% für Si. Außerdem werden 0-1,00 wt% Mn und 0-0,35 wt% Cr beigefügt um das Rekristallisations- und Ausscheidungsverhalten zu beeinflussen. Durch den Manganzusatz wird auch die Kerbschlagzähigkeit verbessert [1].

Folgende Ausscheidungssequenz während der Wärmebehandlung ist für Al-Mg-Si Legierungen in der Literatur zu finden (Abb. 3) [3–8]:



Abb. 3: Ausscheidungssequenz für Al-Mg-Si Legierungen während des Warmauslagerns [3–8]

Die Ausscheidungssequenz beginnt mit atomaren Si- und Mg-Clustern und Mg-Si-Co-Clustern, deren Anwesenheit mit Atomsondenmessungen nachgewiesen wurde. Das Mg:Si Verhältnis der Co-Cluster hängt von der chemischen Legierungszusammensetzung, insbesondere vom Mg- bzw. Si-Überschuss ab. Es variiert von 3:1 bzw. 1:3 bis zu 1:1 [4].

Die Clusterbildung beginnt unmittelbar nach der Abschreckung, was am abrupten Abfall der elektrischen Leitfähigkeit und dem gleichzeitig starken Anstieg der Härte zu Beginn der Kaltauslagerung (Abb. 4) zu erkennen ist [9].

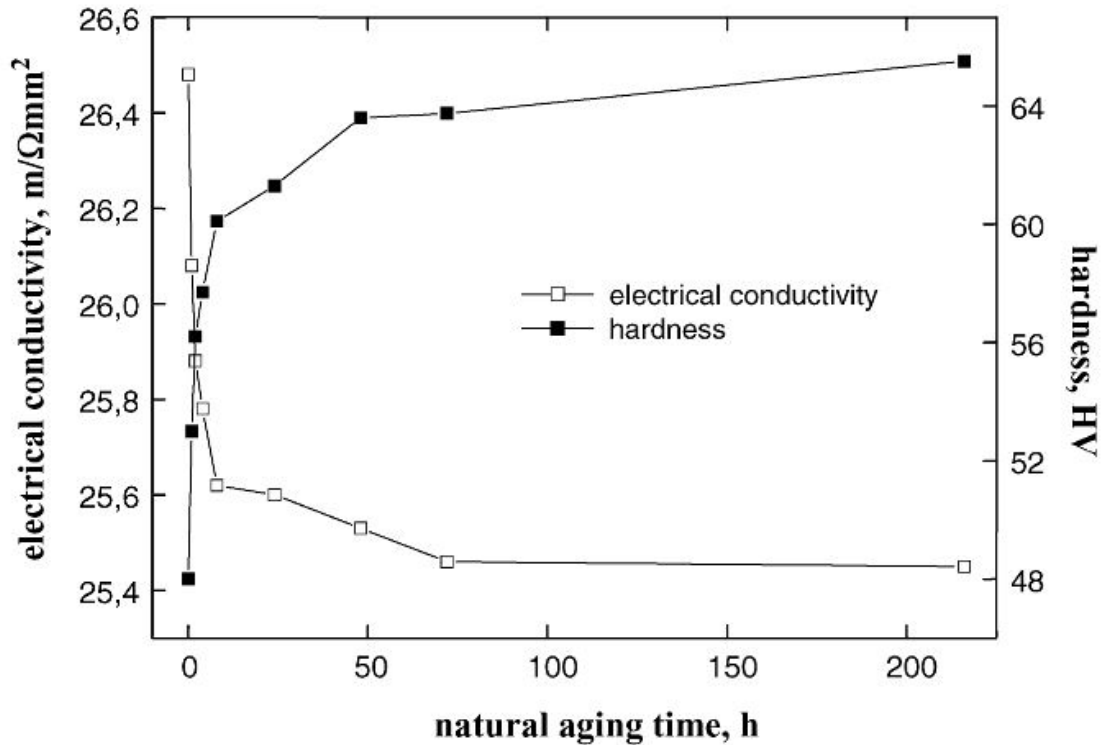


Abb. 4: Verlauf des elektrischen Widerstands und der Härte über die Kaltauslagerungszeit einer TRC 6016 Legierung [9]

Der nächste Schritt in der Ausscheidungssequenz sind die Guinier Preston (GP) I Zonen. Chemisch gesehen sind atomare Cluster und GP I Zonen ident. Sie unterscheiden sich nur in ihrer Größe und in der Dichte der gelösten Atome.

Folgende Definition ist in der Literatur anerkannt [4]:

*„GP-Zonen sind Ausscheidungen von ausreichender Größe und ausreichender Dichte an gelösten Legierungsatomen um Kontrast im TEM zu erzeugen, während atomare Cluster zu klein sind, eine zu geringe Dichte an gelösten Legierungsatomen und eine zu undefinierte Morphologie haben um Kontrast im TEM zu erzeugen.“*  
(Anm. übersetzt vom Autor)

Bei andauernder Warmauslagerung beginnen sich die Cluster und die kugelförmigen GP I Zonen zu ordnen. Es entstehen nadelförmige  $\beta''$  Ausscheidungen, welche in der stöchiometrisch ausbalancierten Legierung ein Mg:Si Verhältnis von 2:1 besitzen und entlang (100) Al orientiert sind. Deren Länge variiert zwischen 200 und 1000 Å bei einem Durchmesser von ungefähr 60 Å. Es wurden in der Literatur verschiedene

Kristallstrukturen vorgeschlagen: monoklin mit  $a=3,0 \text{ \AA}$ ,  $b=3,3 \text{ \AA}$ ,  $c=4,0 \text{ \AA}$  und  $\beta=82^\circ$  oder  $\gamma=71^\circ$  oder hexagonal mit  $a=7,05 \text{ \AA}$  und  $c=4,05 \text{ \AA}$  [10].

Es ist weitgehend anerkannt, dass die  $\beta''$  Phase den größten Einfluss auf die Festigkeitssteigerung hat [8, 11].

Bei weiterer Wärmebehandlung entstehen stäbchenförmige  $\beta'$  Ausscheidungen wiederum mit einem Mg:Si Verhältnis von 2:1 und einer Orientierung von (100)Al. Deren Kristallstruktur ist hexagonal mit  $a=7,05 \text{ \AA}$  und  $c=4,05 \text{ \AA}$  [10].

Erst bei sehr hohen Temperaturen und/oder langen Auslagerungszeiten entsteht die stabile  $\beta$  Phase mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Sie bildet sich in Plättchenform aus, wobei die Plättchen in der (100)Al Ebenen liegen. Die Struktur ist die kubisch flächenzentrierte Anti-Fluorit-Struktur mit  $a=6,39 \text{ \AA}$  [3, 10].

Bei niedrigen Auslagerungstemperaturen kann es auch zum Fehlen einzelner Schritte kommen, weil die kritische Keimbildungsenergie für bestimmte Ausscheidungen nicht erreicht wird [12].

### 2.2.1 Einfluss von Si-Überschuss

Es ist seit langem bekannt, dass Legierungen mit Si-Überschuss eine höhere Zugfestigkeit und Streckgrenze besitzen, als stöchiometrisch ausbalancierte Legierungen. Dies ist auf eine größere Anzahl an fein verteilten  $\beta''$  Ausscheidungen zurückzuführen.

Da weder nach dem Pre-Aging noch nach der Warmauslagerung einer Legierung mit Si-Überschuss reine Si Ausscheidungen zu finden sind, muss der Si Gehalt in den GP Zonen bzw.  $\beta''$  Ausscheidungen steigen. Das führt dazu, dass sich das Mg:Si Verhältnis der Co-Cluster, GP Zonen und der  $\beta''$  Ausscheidungen von 2:1 zu 1:1 verschiebt.

Erst im überalterten Zustand werden reine Si Ausscheidungen gefunden [13, 14].

In einer Legierung mit Si-Überschuss ist für jedes Si Atom nur ein Mg Atom vorhanden, sodass das Mg:Si Verhältnis 1:1 wird. Das deutet darauf hin, dass die Dichte der Co-Cluster, GP Zonen und  $\beta''$  Ausscheidungen von der Anzahl der verfügbaren Si Atome abhängt. Folglich gibt es in einer Si-Überschuss Legierung eine höhere Dichte an Co-Cluster, GP Zonen und  $\beta''$  Ausscheidungen (Abb. 5). Die Ausscheidungskinetik wird durch die größere Anzahl an Co-Clustern verbessert.

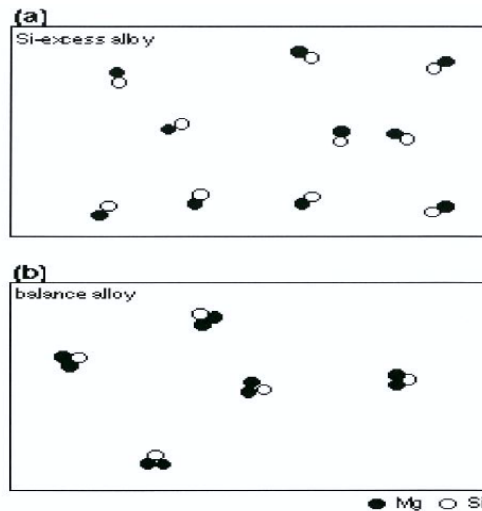


Abb. 5: Schematischer Aufbau der atomaren Cluster in einer (a) Si-Überschuss und (b) ausbalancierten Legierung [4]

In Abb. 6 ist zu erkennen, dass nicht nur ein Si- sondern auch ein Mg Überschuss zu einem Anstieg der Zugfestigkeit führt. Allerdings ist der Effekt für Mg wesentlich geringer; unter anderem weil überschüssiges Mg, im Gegensatz zu Si, die Löslichkeit für  $Mg_2Si$  verringert [15].

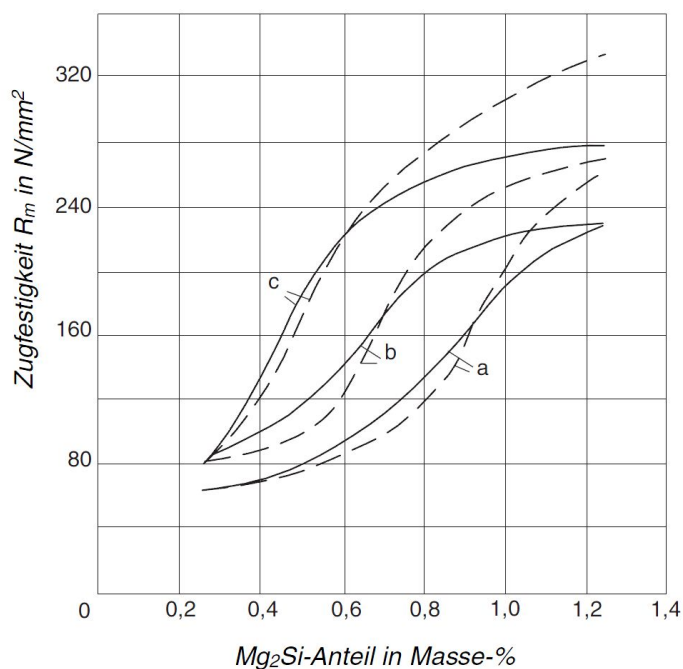
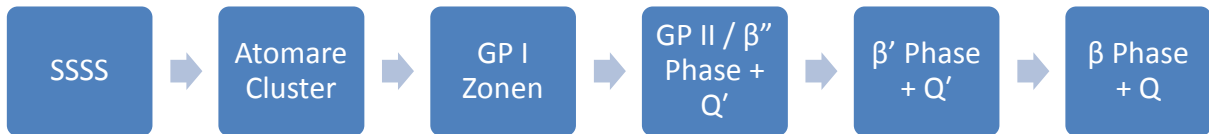


Abb. 6: Einfluss von  $Mg_2Si$  auf die Zugfestigkeit;  
 a) stöchiometrische Zusammensetzung;  
 b) Mg Überschuss;  
 c) Si-Überschuss;  
 — sofort nach dem Abschrecken warmausgelagert bei  $160^\circ C$ ;  
 --- nach 24 h Zwischenlagerung bei  $20^\circ C$ , danach warmausgelagert bei  $160^\circ C$ ; [15]

### 2.2.2 Einfluss von Cu

Durch Zulegen von Kupfer ändert sich die Ausscheidungssequenz. Es kommt zum Auftreten der quaternären Q Phase und deren Precursor Q' (Abb. 7) [16, 17].



**Abb. 7: Ausscheidungssequenz einer Al-Mg-Si-Cu Legierung während des Warmauslagerns [16, 17]**

Die Q' Phase,  $\text{Al}_4\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_7$ , bildet sich in Lanzenform aus, welche parallel zur  $\langle 100 \rangle_{\text{Al}}$  Richtung liegen und deren Größe im Bereich von 800-900 Å liegt. Die Kristallstruktur ist hexagonal mit  $c=10,4$  Å und  $a=4,04$  Å.

Die quaternäre Q Phase,  $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$ , besitzt ebenfalls eine hexagonale Kristallstruktur. Die Gitterparameter sind  $c=4,05$  Å und  $a=10,4$  Å. Die Q Phase weist eine sphärische bis ovale Form auf [18].

Cu beschleunigt die Ausscheidungskinetik der GP I Phase, indem es die Löslichkeit für  $\text{Mg}_2\text{Si}$  senkt und gleichzeitig die Übersättigung an Mg und Si erhöht.

Elektrische Widerstandsmessungen haben gezeigt, dass die Dichte an Clustern, welche bei der Kaltauslagerung entstehen, mit zunehmendem Si- und Cu- Gehalt zunimmt.

Bei Cu-haltigen 6xxx Legierungen konnte neben atomaren Clustern auch die GP I Phase schon nach der Kaltauslagerung nachgewiesen werden.

Mit zunehmendem Cu-Gehalt steigt die Dichte an GP I Zonen, jedoch bleibt deren chemische Zusammensetzung konstant [19].

Der größere Härtezuwachs für Cu-haltige Legierungen nach Pre-Aging (Abb. 8) ist ein weiteres Indiz für die größere Dichte an GP I Zonen.

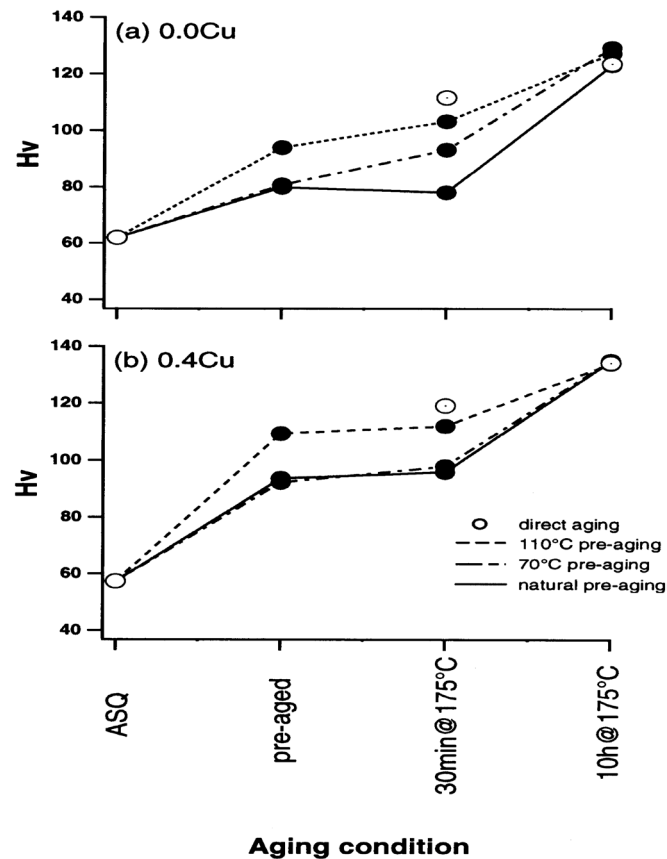


Abb. 8: Härtewerte für verschiedene Wärmebehandlungszustände für eine Legierung mit  
a) 0% Cu  
b) 0,4% Cu [19]

Die größere Dichte an Clustern führt zu einer schnelleren Ausscheidungskinetik der  $\beta''$  Ausscheidungen. Dadurch erhöht Cu die Rate der Härtezunahme und die Peakhärte bei der Warmauslagerung [19].

### 2.2.3 Einfluss von Pre-Aging

Die thermische Stabilität von kohärenten Ausscheidungen hängt aufgrund des Kapillaritätseffekts von deren Größe ab. Daraus folgt, dass GP Zonen thermisch stabiler sind als atomare Cluster.

Während der Kaltauslagerung scheiden sich aus dem übersättigten Mischkristall atomare Cluster aus. Durch eine Zwischenglühung, das so genannte Pre-Aging, kann die Anzahl und Größenverteilung dieser Cluster maßgeblich beeinflusst werden.

Die Größe dieser Cluster ist ein entscheidender Faktor für die anschließende Warmauslagerung. Ab einem kritischen Radius  $r_c$  dienen die Cluster als heterogene



Keimstellen für die  $\beta''$  Phase. Cluster, deren Größe unterhalb dieses kritischen Radius liegt, werden wieder aufgelöst und gehen somit als Keimstellen verloren.

Die atomaren Cluster wachsen während der Kaltauslagerung nicht genug, um die kritische Größe  $r_c$  zu erreichen (siehe Abb. 9(a)). Folglich werden alle Co-Cluster bei der Warmauslagerung wieder aufgelöst, was eine Verlangsamung der Ausscheidungskinetik zur Folge hat.

In Abb. 9 (b) ist die Größenverteilung der Cluster bzw. GP Zonen nach dem Pre-Aging bei 70°C dargestellt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass einige GP Zonen die kritische Größe  $r_c$  überschreiten und folglich als Keimstellen für  $\beta''$  dienen. Nur die Cluster bzw. GP Zonen, welche nicht die kritische Größe  $r_c$  erreichen, werden wieder aufgelöst [4].

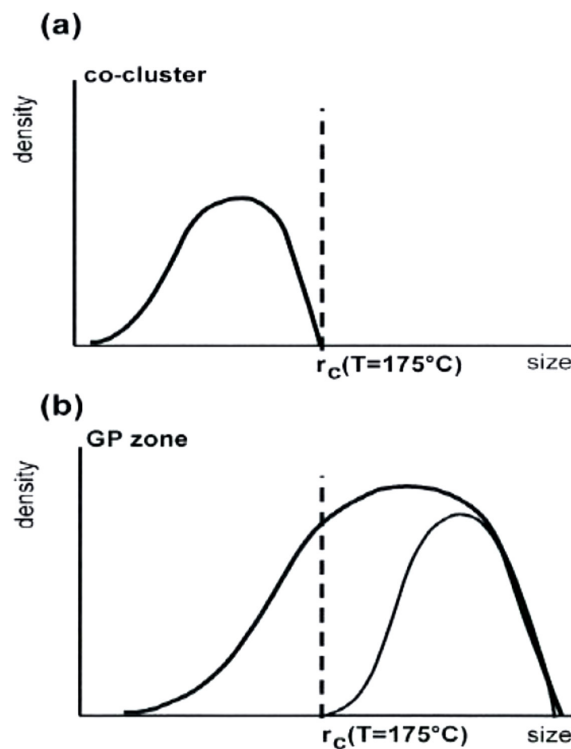


Abb. 9: Schematische Größenverteilung von Co-Clustern und GP Zonen nach a) Natural Aging und b) Pre-Aging bei 70°C [4]

#### 2.2.4 Wahl der Pre-Aging Temperatur

Für die Wahl der optimalen Pre-Aging Temperatur müssen zuerst die Anforderungen an das Material festgelegt werden. Auf der einen Seite sind niedrige Werte der Streckgrenze im T4 Zustand erwünscht um eine gute Formbarkeit (Rückfederung) zu gewähren. Auf der anderen Seite möchte man möglichst hohe Festigkeitswerte im T6 Zustand erreichen um die geforderte Bauteilfestigkeit (Beulfestigkeit) gewährleisten zu können. Das heißt, es wird ein möglichst großer Paint-Bake Effekt angestrebt. Der

Begriff Paint-Bake-Response bezieht sich bei Aluminiumlegierungen nur auf den Festigkeitsgewinn durch Ausscheidungshärtung und hat nichts mit der Festigkeitszunahme in C-Stählen durch Segregation der Kohlenstoffatome (Cottrell-Wolken) zu tun.

Für eine TRC 6016 Legierung sind in Abb. 10 die Werte der Streckgrenze vor und nach dem Paint-Bake Zyklus in Abhängigkeit der Pre-Aging Temperatur dargestellt. Der Maximalwert der Streckgrenze im T4 Zustand wurde auf 140 MPa und der Minimalwert im T6 Zustand auf 200 MPa festgelegt.

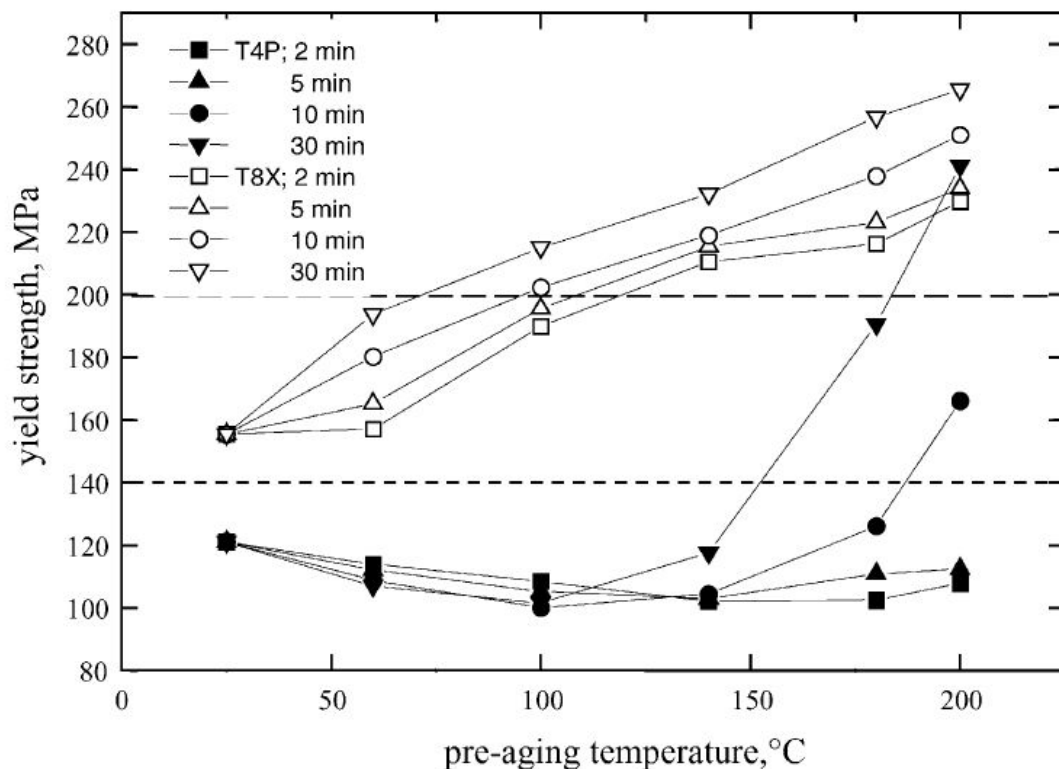


Abb. 10: Werte der Streckgrenze vor und nach dem Paint-Bake Zyklus als Funktion der Pre-Aging Temperatur für eine TRC 6016 Legierung [9]

Alle Proben wurden nach dem Pre-Aging Zyklus eine Woche kaltausgelagert. Die Pre-Aging Temperatur von 25°C stellt normale Kaltauslagerung ohne Vorbehandlung dar.

Eine Pre-Aging Temperatur zwischen 60°C und 100°C führt zu einer Reduzierung der Streckgrenze (nach der anschließenden Kaltauslagerung), wobei die elektrischen Leitfähigkeitswerte (Abb. 11) während der anschließenden Kaltauslagerung nur geringfügig bzw. gar nicht sinken. Das deutet darauf hin, dass eine Pre-Aging Behandlung in diesem Temperaturbereich den negativen Einfluss der Kaltauslagerung, nämlich Ausscheidung von Clustern und dadurch den Verlust an Ausscheidungselementen und Festigkeitszunahme, unterdrückt.

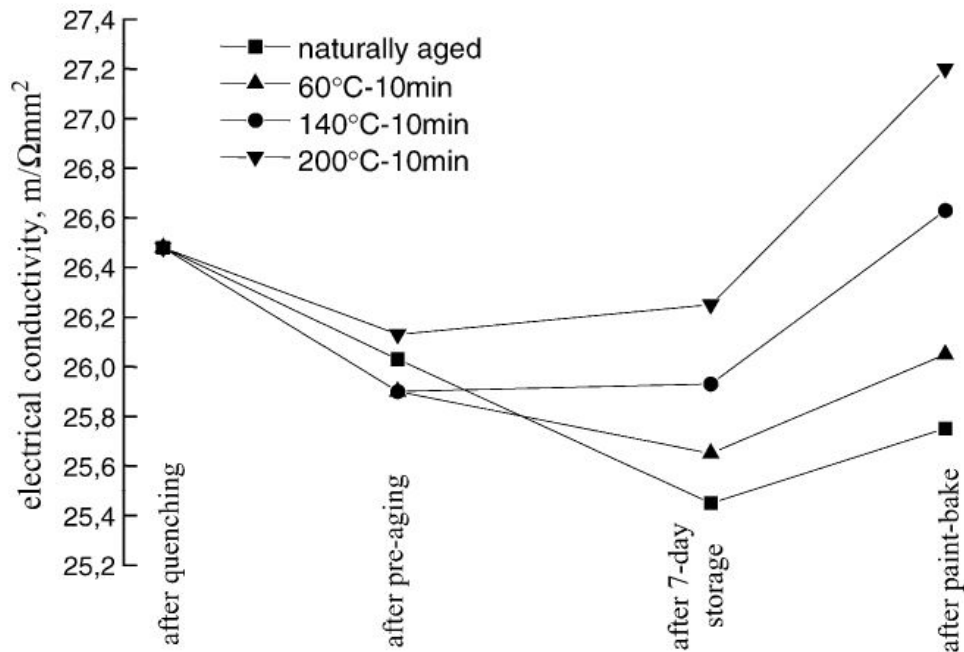


Abb. 11: Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei bestimmten Prozessschritten und verschiedenen Temperaturen [9]

Während des Pre-Agings werden große Cluster mit hoher Leerstellenkonzentration erzeugt, welche in der anschließenden Kaltauslagerung stabil sind. Allerdings nimmt die Zahl der Cluster verglichen zur normalen Kaltauslagerung ab, was den Abfall der Festigkeit erklärt. Eine Erhöhung der Pre-Aging Temperatur führt zu einer Verstärkung dieses Effekts [20].

Abb. 12 zeigt die Kurve einer dynamischen Differenzkalorimetriemessung (DSC). Es ist eine Verschiebung des  $\beta''$  Peaks zu niedrigeren Temperaturen mit zunehmender Pre-Aging Dauer zu erkennen. Das bedeutet, dass sich die  $\beta''$  Ausscheidungen schon bei niedrigeren Temperaturen und/oder kürzeren Auslagerungszeiten zu bilden beginnen.

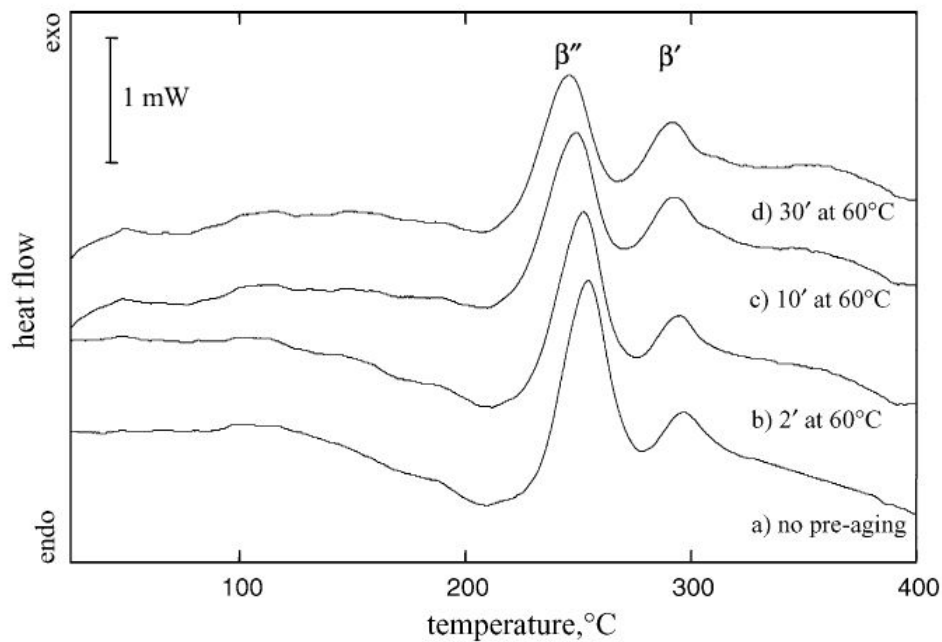


Abb. 12: DSC Kurven für TRC 6016 Blech Proben mit unterschiedlicher Prozessführung: kein Pre-Aging (a), Pre-Aging bei 60°C für 2 (b), 10 (c), und 30 min (d) im T4 Zustand [9]

In Abb. 13 ist zu erkennen, dass sich die Größe und der Temperaturbereich des  $\beta''$  Peaks mit steigender Pre-Aging Temperatur verändern. Ein kleinerer  $\beta''$  Peak deutet darauf hin, dass ein Teil des Ausscheidungsprozesses, welcher für den exothermen Ausschlag verantwortlich ist, vor der DSC Messung stattgefunden hat.

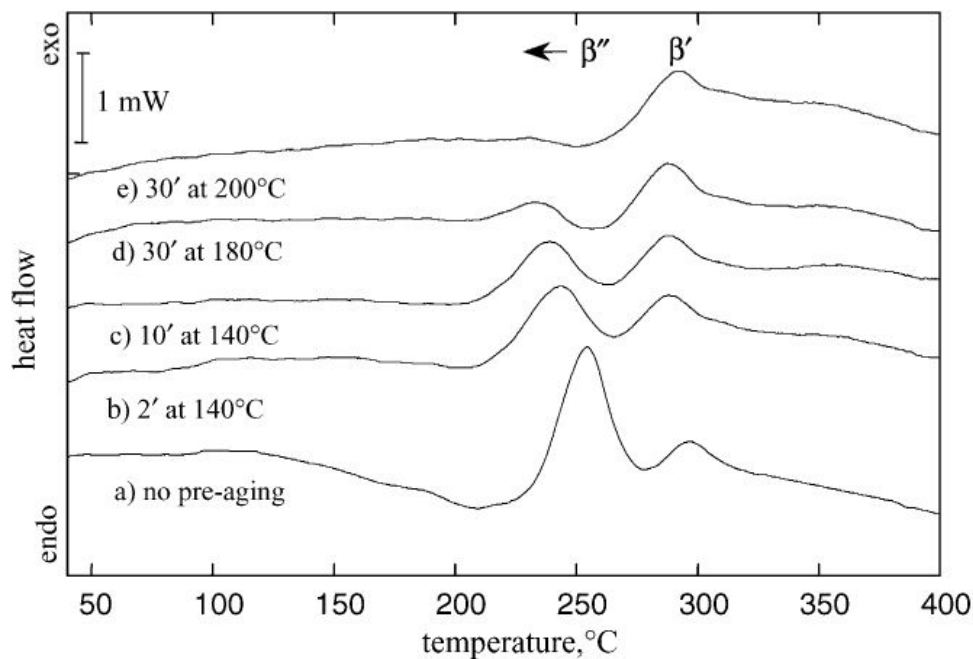


Abb. 13: DSC Kurven für TRC 6016 Blech Proben hergestellt ohne Pre-Aging (a), mit Pre-Aging bei 140°C-2 min (b), 140°C-10 min (c), 180°C 30 min (d) und 200°C-30 min (e) im T4 Zustand [9]

### 2.2.5 Abschreckempfindlichkeit

Bei den 6xxx Legierungen ist eine hohe Abkühlrate erforderlich um den übersättigten Mischkristall einzufrieren und Korngrenzenausscheidungen zu vermeiden.

Mg<sub>2</sub>Si, welches an den Korngrenzen ausgeschieden wird, führt zu einem wesentlich größeren Festigkeitsverlust als Mg<sub>2</sub>Si, welches in der Matrix verteilt ist (Abb. 14).

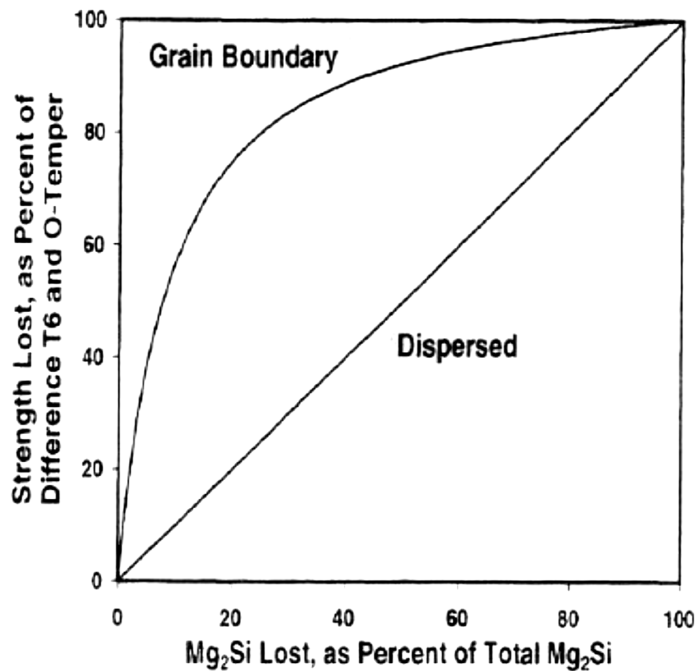


Abb. 14: Festigkeitsverlust in Abhängigkeit von Mg<sub>2</sub>Si [21]

Die Erklärung für dieses Verhalten liefert Abb. 15. Hier ist eine schematische Darstellung der Mikrostruktur zu sehen. Es besteht aus (idealisierten) Körnern und einer feinen ausscheidungsfreien Zone zwischen den einzelnen Körnern.

Diese Precipitation Free Zone (PFZ) entsteht durch Mg<sub>2</sub>Si Ausscheidungen an den Korngrenzen, welche sich während des langsamen Abkühlens bilden, und dabei den Überschuss an Legierungselementen aufbrauchen. Dadurch bildet sich eine Verarmungszone entlang der Korngrenzen, in der sich beim Auslagern keine Ausscheidungen mehr bilden können.

Das resultierende Gefüge besteht aus Körnern mit voller T6 Festigkeit und KG-Säumen mit nahezu O-Temper (weichgeglühtes Aluminium) Festigkeit. Durch den Umstand, dass die festen Körner von einem durchgehenden weichen Saum umgeben sind, kommt es zu einem starken Festigkeitsverlust.

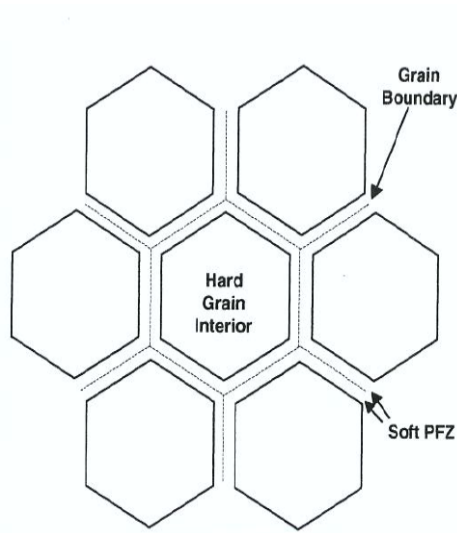


Abb. 15: Schematische Darstellung der Mikrostruktur; idealisierte Körner und ausscheidungsfreie Säume [21]

## 2.3 Interkristalline Korrosion

Es müssen drei Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein, damit interkristalline Korrosion (IK) auftritt:

- Anwesenheit eines korrosiven Mediums
- Potentialdifferenz größer 100 mV zwischen dem Mischkristall und den Ausscheidungen
- Kontinuierliche Ausscheidungssäume, damit die interkristalline Korrosion fortschreiten kann [22]

Wenn die Ausscheidungen weniger elektronegativer sind als der Mischkristall, d.h. sie sind kathodisch, kommt es zur Auflösung des Mischkristalls.

Beim umgekehrten Fall (anodisch), kommt es zur Auflösung der Ausscheidungen [22].

### 2.3.1 Interkristalline Korrosion in 6xxx Legierungen

6xxx Legierungen weisen nur eine schwache Anfälligkeit für IK auf. Allerdings gibt es mehrere Faktoren, welche die Anfälligkeit für IK erhöhen.

- Si-Überschuss in Relation zum Verhältnis der  $Mg_2Si$  Ausscheidungen [23, 24]
- Cu [24, 25]
- Thermomechanische Behandlung [1, 24, 25]

Bei Cu-freien Legierungen nimmt die Anfälligkeit für IK mit andauernder Auslagerungszeit zu, wohingegen bei Cu-haltigen Legierungen die Anfälligkeit abnimmt [24].

Cu reduziert die Stabilität gegen IK dramatisch. Aber auch bei diesen Legierungen kann mit entsprechender Wärmebehandlung Resistenz gegen IK eingestellt werden.

In Abb. 16 ist ein Isothermal Time Transformation (ITT) Diagramm für die Legierung 6013 abgebildet, welches die dominanten Korrosionsmechanismen in Abhängigkeit der Wärmebehandlung darstellt.

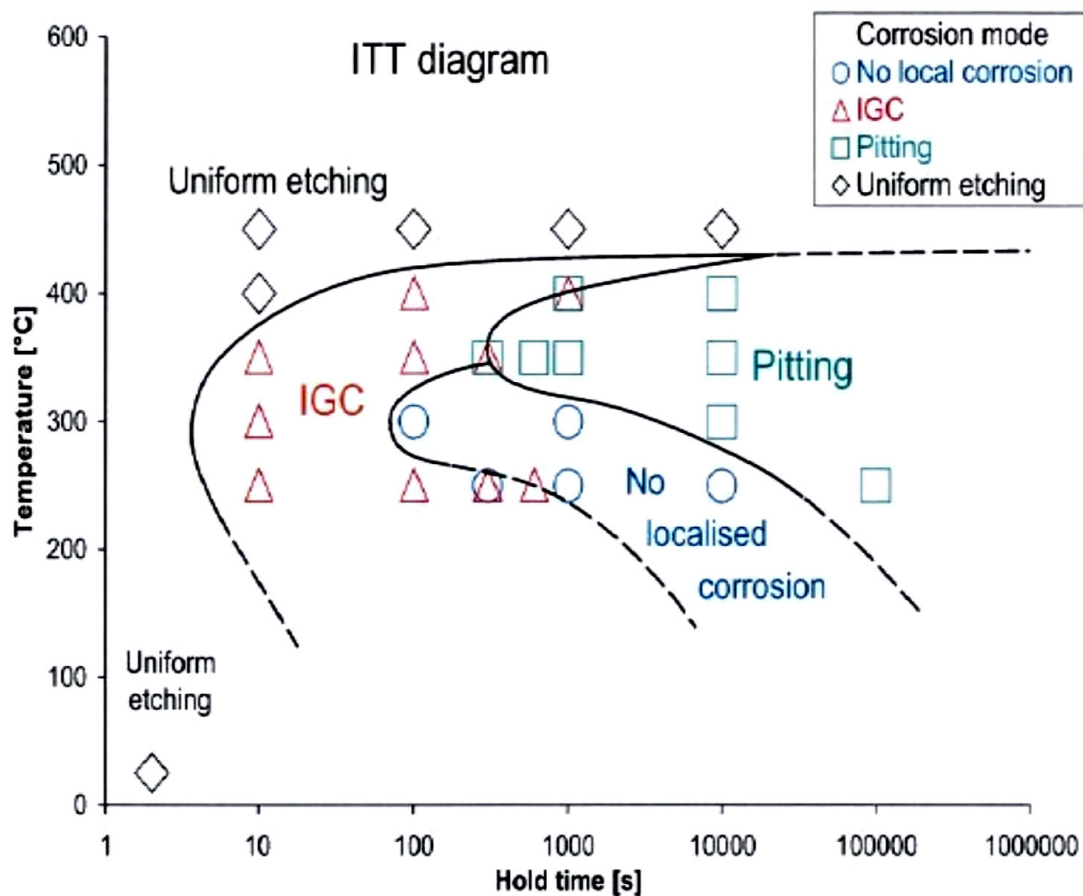


Abb. 16: ITT Diagramm für die dominanten Korrosionsmechanismen [26]

Hier ist deutlich zu sehen, dass zwischen dem Bereich der interkristallinen Korrosion und des Pittings eine korrosionsresistente Zone liegt.

Bei niedrigen Temperaturen und kurzen Haltezeiten kommt es zu interkristalliner Korrosion. Dies ist auf einen nanometergroßen Ausscheidungssaum (Cu, kathodisch) an der Korngrenze mit anschließender Verarmungszone (Si, anodisch) zurückzuführen (Abb. 17). Dadurch ist ein nanometergroßer mikrogalvanischer Pfad für die interkristalline Korrosion vorhanden.

Eine Anreicherung von Cu an den Korngrenzen wird selbst bei Legierungen mit nur 0,004 wt% Cu detektiert (Abb. 17). Es handelt sich dabei um einen Precursor der Q-Phase, welche bei höher Cu-haltigen Legierungen an den Korngrenzen vorkommt.

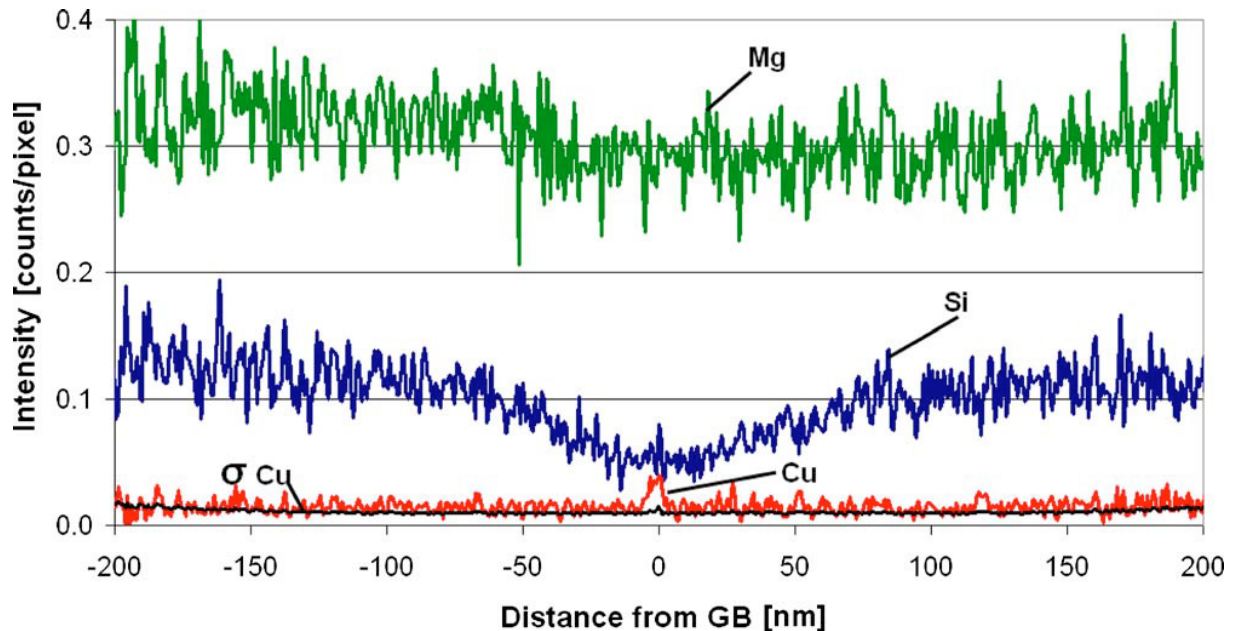


Abb. 17: Elementprofil entlang einer Korngrenze einer 6xxx Legierung mit 0,004 wt% Cu. Das Profil wurde mit Hilfe eines EDS line scans aufgenommen [27]

Eine Vergrößerung der Korngrenzen-Ausscheidungen stellt eine mögliche Erklärung für Beständigkeit bei längeren Auslagerungszeiten dar (Abb. 18).

Durch das Aufweiten des Films geht die Kontinuität des Ausscheidungssaums und damit der Angriffspfad für IK verloren. Das erklärt die Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion für bestimmte Wärmebehandlungen.

Bei noch längeren Auslagerungszeiten kommt es zu einer weiteren Vergrößerung (Ostwald Reifung) der Ausscheidungen wodurch die elektrochemische Kraft ansteigt, was die Grundlage für Pitting darstellt [26].



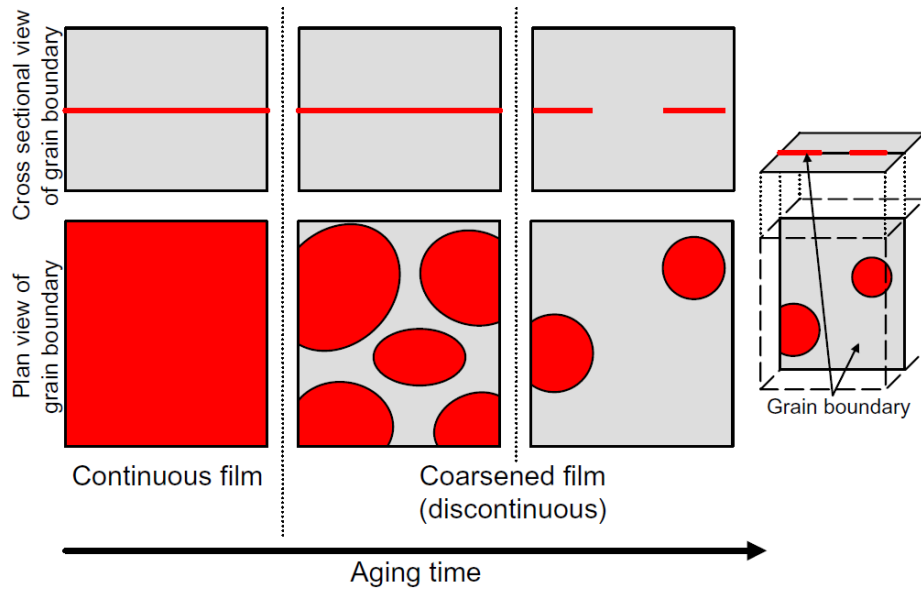


Abb. 18: Schematische Skizze des Aufweitens des Cu-reichen Films [28]

In Abb. 19 ist der Sachverhalt schematisch für verschiedene Auslagerungszeiten zusammengefasst.

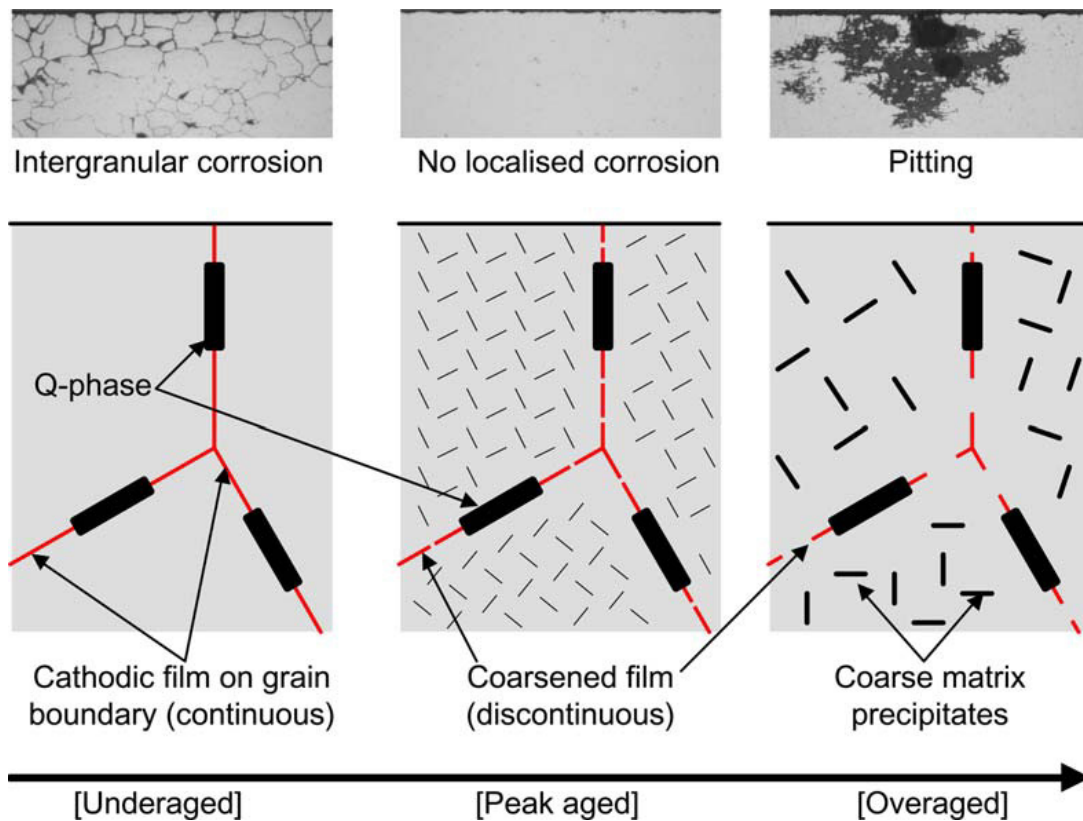


Abb. 19: Schematische Skizze des Effekts des Alterns auf die Korrosionsart [28]

### **2.3.2 Einfluss von Si-Überschuss**

Si-Überschuss führt zu Si Ausscheidungen an den Korngrenzen, welche allerdings aufgrund ihres geringen elektrochemischen Unterschieds zur Matrix nur einen geringen Einfluss auf die IK haben.

Ursprünglich wurde die Entstehung von IK auf makro-galvanische Zellen zwischen den Fe-haltigen intermetallischen Einschlüssen nahe der Oberfläche und den Verarmungszonen nahe den KG zurückgeführt [24].

Neuere Messungen haben gezeigt, dass auch in Legierungen mit Si-Überschuss Cu die Hauptrolle für IK spielt [27].

### **2.3.3 Einfluss von Cu**

Die Anwesenheit von Kupfer führt zu einem signifikanten Anstieg der IK Anfälligkeit.

Allerdings kann dies nicht allein auf die Anwesenheit von Q' Ausscheidungen zurückgeführt werden, da diese nur vereinzelt in der Matrix zu finden sind und keinen kontinuierlichen Pfad für IK darstellen. Die zusätzliche Anwesenheit eines Cu-reichen Pfades entlang der Korngrenzen führt zu dem beobachteten Korrosionsbefall. Der Cu-reiche Film dient als Kathode, während die Verarmungszone als kontinuierlicher anodischer Pfad fungiert und somit zur mikrogalvanischen Kopplung und zur IK führt [24, 27].

### **2.3.4 Korrosionsresistenter Bereich**

In [28] wurden ausführliche Untersuchungen durchgeführt, um den korrosionsresistenten Bereich einer 6013 Legierung zu bestimmen.

In Abb. 20 ist das Ergebnis grafisch dargestellt. Man erkennt, dass das korrosionsresistente Gebiet mit normalen Wärmebehandlungen (185°C für 20 min) nicht zu erreichen ist. Erst im überalterten Zustand dringt man in den gewünschten Bereich ein.

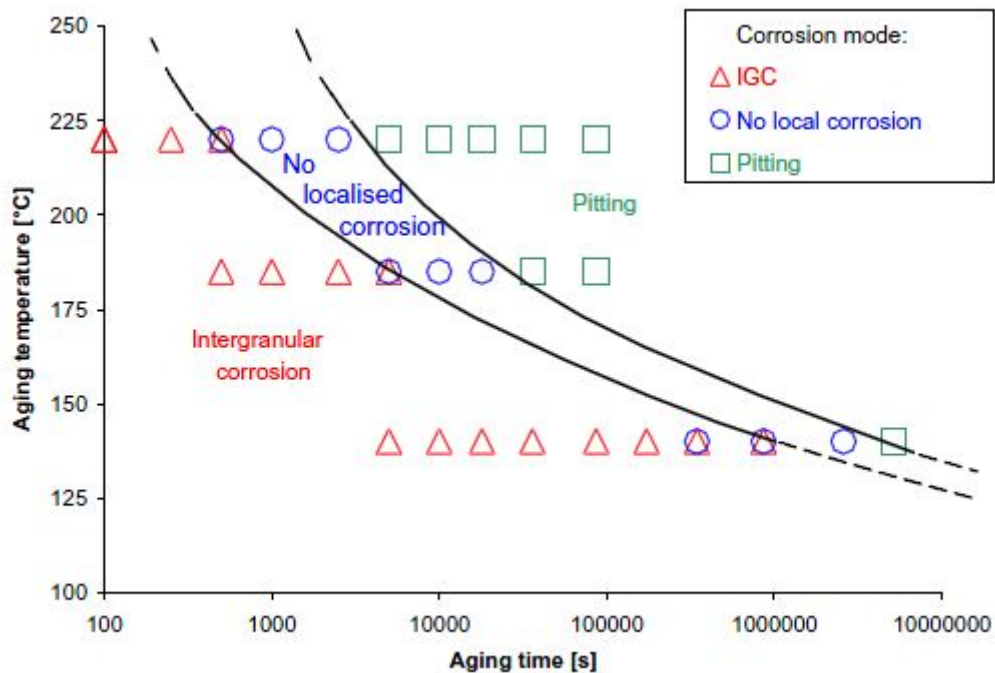


Abb. 20: Übersicht der Korrosionsarten in Abhängigkeit der Warmauslagerungstemperatur und der Auslagerungsdauer für eine 6013 Legierung [28]

### 2.3.5 Abschreckempfindlichkeit

Auch für die Korrosionseigenschaften ist die Abkühlrate von entscheidender Bedeutung. Durch schnelles Abkühlen wird das Ausscheiden von Cu an den Korngrenzen unterbunden. Daher sind wassergekühlte T4 Zustände resistent gegen IK. Durch Auslagern bei höheren Temperaturen wird allerdings Cu ausgeschieden und die Beständigkeit gegen IK sinkt. [28, 29]

Luftgekühlte T4 Zustände sind aufgrund des ausgeschiedenen Cu äußerst empfindlich gegenüber IK. Allerdings nimmt durch die Warmauslagerung und das gleichzeitige Aufweiten des Cu-Films die Anfälligkeit ab. [29]

### **3 Experimentelles**

Das Ziel dieser Arbeit war es den Einfluss der Mikrostruktur auf die mechanischen und die Korrosionseigenschaften einer EN-AW 6016 Legierung zu untersuchen.

Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Zugversuchen ermittelt. Die Korrosionstests wurden gemäß DIN EN ISO 11846:2008 durchgeführt und mit dem in Kapitel 3.3.1 vorgestellten Notensystem bewertet.

Die Mikrostruktur wurde mit einer Atomsonde und einem Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden zur weiteren Charakterisierung der Ausscheidungsrate durchgeführt.

Das Material für alle Versuche wurde bei der Firma AMAG in Ranshofen unter Laborbedingungen hergestellt.

Die Zugversuche, die Korrosionstests und die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden von der Firma AMAG in Ranshofen durchgeführt.

Die Atomsondenuntersuchungen wurden in Leoben am Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung durchgeführt.

Die Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop wurden am USTEM in Wien durchgeführt.

#### **3.1 Wärmebehandlung**

Um Einflüsse der verschiedenen Öfen in der Fertigung auszuschließen und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurde die Wärmebehandlung der Proben im Labor durchgeführt. Alle Proben wurden bei 530°C lösungsgeglüht und anschließend mit kaltem (20°C) bzw. heißem (70°C) Wasser abgeschreckt. Anschließend wurden sie unterschiedlichen Wärmebehandlungszyklen unterworfen und die resultierenden Mikrostrukturen verglichen. Tab. 1 zeigt eine Auflistung aller untersuchten Zustände mit der dazugehörigen Wärmebehandlung.

Tab. 1: Zusammenfassung aller Wärmebehandlungsschritte der untersuchten Zustände

Bezeichnung	Lösungsglühen		Abschrecken	Stabilisierungsglühung		Kaltauslagern		Warmauslagern	
	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Temperatur [°C]	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Temperatur [°C]	Zeit [Tage]	Temperatur [°C]	Zeit [min]
<b>T4</b>	530	15	20	-	-	RT	>7	-	-
<b>T4 FH</b>	530	15	20	100	5	RT	>7	-	-
<b>T4 70°C</b>	530	15	70	-	-	RT	>7	-	-
<b>T4 FH 70°C</b>	530	15	70	100	5	RT	>7	-	-
<b>T6 185°C 20 min</b>	530	15	20	-	-	RT	>7	185	20
<b>T6 FH 185°C 20 min</b>	530	15	20	100	5	RT	>7	185	20
<b>T6 FH 185°C 20 min 70°C</b>	530	15	70	100	5	RT	>7	185	20

## 3.2 Zugversuche

Um den Einfluss der einzelnen Wärmebehandlungen auf die mechanischen Kennwerte festzustellen, wurden von allen Zuständen Zugversuchsproben entnommen.

Die Zugversuche wurden entsprechend der Normen EN ISO 6892-1 Variante B, ASTM E8 und ASTM B557 durchgeführt. In Tab. 2 sind die wichtigsten Parameter zusammengefasst.

Tab. 2: Zusammenfassung der wichtigsten Parameter der Zugprüfung

Geschwindigkeit bis ReH, Rp	10 N/mm <sup>2</sup> s
Geschwindigkeit im Fließbereich	0,0025 1/s
Prüfgeschwindigkeit	0,008 1/s

Folgende Kennwerte wurden ermittelt:

- Zugfestigkeit
- Streckgrenze
- Bruchdehnung
- Streckgrenzenverhältnis

## 3.3 Korrosionstests

Die im Rahmen dieser Diplomarbeit durchgeführten Korrosionstests entsprechen der DIN EN ISO 11846:2008.

Die Proben wurden mit einem organischen Lösungsmittel (Aceton) gereinigt und gründlich mit Wasser gespült.

Anschließend wurde das Material für 24 h in eine Lösung aus 30 wt% NaCl und 1 vol% HCl getaucht.

Abschließend wurden die Stücke mit destilliertem Wasser gespült und bei Raumtemperatur getrocknet.

### 3.3.1 Beurteilung von interkristalliner Korrosion

Zur Beurteilung des Korrosionsbefalls wurden metallographische Schliffe des Querschnitts verwendet. Die wichtigsten Prozessschritte der Schliffherstellung sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3: Zusammenfassung der Prozessschritte zur Herstellung der metallographischen Schliffe

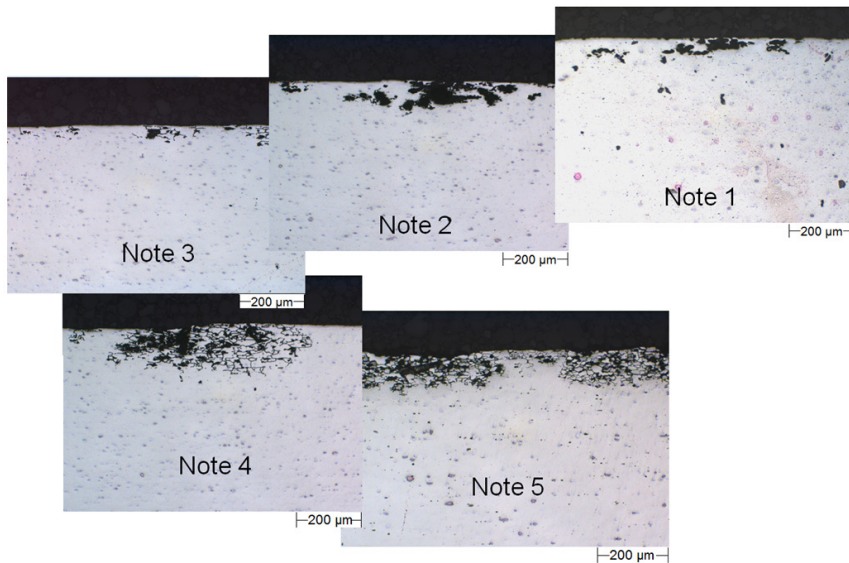
Schleifmittel	Körnung	Druck [N]	U/min	Zeit [min]	Medium
<b>Schleifen</b>					
SiC	320 bzw. 500 µm	100	300	3	Wasser
<b>Diamantpolieren</b>					
MD-Largo	6 µm	150	150	2,5	Lubricant blau
MD-DUR	3 µm	150	150	2,5	Lubricant blau
<b>Endpolieren</b>					
MD-NAP	0,04 µm	100	150	2,5	OP- Suspension
MD-NAP	-	100	150	2,5	Wasser

Normalerweise wird IK durch die Anzahl der angegriffenen Schichten beurteilt. Man hat sich darauf geeinigt IK als nur oberflächlich und ungefährlich einzustufen, wenn nur die oberen drei bis vier Schichten befallen sind [22].

Zur Klassifizierung des Korrosionsbefalls wird in dieser Diplomarbeit ein von der Firma AMAG entwickeltes Schulnotensystem verwendet (Abb. 21).

#### **IK Note: Schulnotensystem**

- Note 1: Lochfraßkorrosion
- Note 2: Lochfraß- und Interkristalline Korrosion (dominierend LF)
- Note 3: Interkristalline- und Lochfraßkorrosion; (dominierend IK)
- Note 4: Interkristalline Korrosion nicht flächendeckend – einzelne Nester
- Note 5: Interkristalline Korrosion quasi flächendeckend



**Abb. 21:** Bewertung des lokalen Korrosionsangriffs anhand von Vergleichsbildern (Lochfraß, interkristalline Korrosion)

### 3.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein guter Indikator für das Ausmaß der Ausscheidungsbildung in einer Legierung, da mit abnehmender Verzerrung des Gitters (übersättigter Mischkristall) der elektrische Widerstand sinkt [30].

Die Messungen wurden mit dem Messgerät „FÖRSTER Sigmatest“ gemäß der ÖNORM 2004-1 durchgeführt.

### 3.5 Atomsonde

Die Atomsondenmessungen wurden an einer LEAP 3000X HR der Firma IMAGO durchgeführt. Als Ausgangsmaterial für die Spitzenherstellung werden Stäbchen mit einem quadratischen Querschnitt von  $0,3 * 0,3 \text{ mm}^2$  benutzt. Besonderes Augenmerk ist auf die Parallelität der Oberflächen der Stäbchen zu legen, um Spitzen mit einem kreisrunden Querschnitt zu bekommen. Ziel ist es Nadeln mit glatter Oberfläche und einem Spitzenradius von 10-100 nm zu produzieren [31].

Um solch kleine Radien zu erreichen wurde die „micro-polishing“ [31] Methode verwendet. Dabei wird ein Tropfen des Elektrolyts, bestehend aus 2% Perchlorsäure in 2-Butoxyethanol in einen kleinen Au-Ring gegeben. Die Probe fungiert als Kathode während sie durch den Au-Ring (Anode) bewegt wird. Der Materialabtrag wird durch



die Höhe der Spannung (ca. 10 V) gesteuert und findet bevorzugt an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft statt.

Dabei entsteht ein Hals entlang der Probe, der solange gedünnt wird, bis er bricht. Kurz vor dem Bruch wird die Spannung nur beim Zurückziehen von der Elektrolyt-Luft Grenzfläche angelegt. Dadurch wird verhindert, dass es zur Adhäsion von Fremdpartikeln an der Spitze kommt. Der ganze Prozess wird unter einem Lichtmikroskop mit geringer Vergrößerung (20x) verfolgt.

Abschließend wird die Spitze vorsichtig mit Isopropanol gereinigt und unter dem Lichtmikroskop geprüft.

Folgende Einstellungen der Atomsonde wurden für die Messungen gewählt (Tab. 4):

**Tab. 4: Einstellungen für die Atomsondenmessungen**

<b>Temperatur</b>	30 K
<b>Druck</b>	$3\text{-}4 \cdot 10^{-11}$ mbar
<b>Pulse Rate</b>	200000 Hz
<b>Pulse Fraction</b>	20%
<b>Stop Limit</b>	$15 \cdot 10^6$ Atomen
<b>Mode</b>	Voltage

Zur Charakterisierung der frühen Stadien der Cluster- und Ausscheidungsbildung wurden ausgewählte Cluster Suchalgorithmen verwendet.

### 3.5.1 Maximum Separation Methode

Die Maximum Separation Methode basiert auf der Tatsache, dass der Abstand von Legierungsatomen zueinander in einem Cluster geringer ist als in der restlichen Matrix. Dadurch kann zwischen Cluster- und Matrixatomen unterschieden werden [32–34].

Ein kritischer Abstand  $d_{\max}$  wird so definiert, dass wenn zwei Legierungsatome näher als diese kritische Distanz beieinander liegen sie zum Cluster ansonsten zur umgebenden Matrix gezählt werden (Abb. 22). Dieser Wert  $d_{\max}$  hängt von der Menge an gelösten Atomen in der Legierung ab. Er wird durch Simulation oder nach dem trial and error Verfahren ermittelt [32, 34, 35].

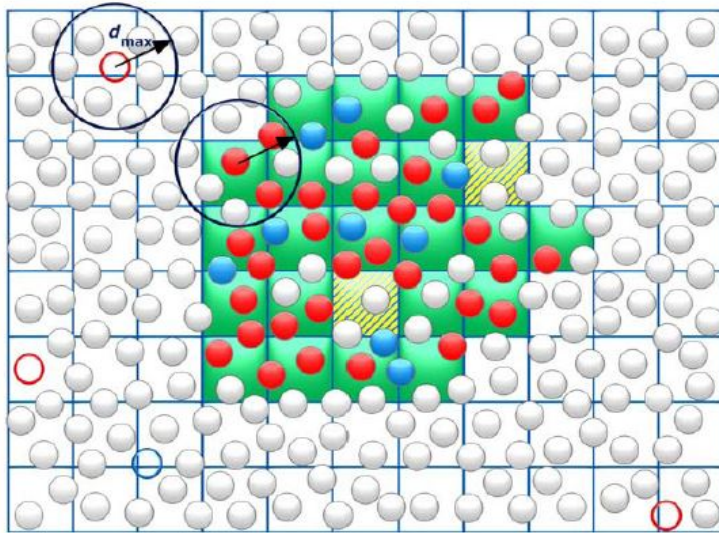


Abb. 22: Schematische Darstellung der Maximum Separation Methode zur Detektion kleiner Cluster [32]

Ein Wert  $N_{\min}$  wird definiert, so dass alle Cluster die eine geringere Atomanzahl als  $N_{\min}$  aufweisen, als statistische Fluktuation eingestuft und nicht berücksichtigt werden. [32–34]

Nachdem alle Legierungsatome in einem Cluster definiert sind, werden alle Matrixatome, welche innerhalb eines definierten Abstands  $L$  zu einem Lösungsatom liegen, zu dem Cluster gezählt.  $L$  wird meistens gleich oder ein wenig größer als  $d_{\max}$  gewählt [33, 34].

Durch diesen Schritt entsteht eine Hülle aus Matrixatomen um den Cluster. Dieser Effekt kann mit Hilfe des Parameters  $d_{\text{erosion}}$  korrigiert werden [34].

### 3.5.2 Isoconcentration surfaces

Mit Hilfe von isoconcentration surfaces (Isosurfaces) kann man Bereiche, die eine vorgegebene Konzentration eines oder mehrerer Elemente überschreitet, sichtbar machen. Mit dieser Methode können Phasengrenzen, Korngrenzen und Grenzflächen zwischen Ausscheidungen und Matrix dargestellt werden. Dadurch eignen sich Isosurfaces um Größe und Form von Ausscheidungen zu untersuchen [36].

## 3.6 Transmissionselektronenmikroskop

Die TEM Untersuchungen im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden an einem FEI TECNAI G20 durchgeführt.

Ausgangsmaterial für die Probenherstellung waren 100 µm dicke, kreisrunde Plättchen. Diese wurden in einer elektrochemischen Poliermaschine (Struers Tenupol 5) bei -5°C gedünnt. Die dabei verwendete Lösung bestand aus:

60 ml Perchlorsäure

460 ml Ethanol

280 ml Butanol

100 ml Ethylen-Glycol-Monobutyl-Ether

Abschließend wurden die Proben mit Methanol gewaschen und in einem Plasma-Reiniger mit He-Plasma für 30 Sekunden gereinigt.

### **3.6.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Zur chemischen Charakterisierung der im TEM gefunden Ausscheidungen und Dispersionen wurden energiedispersive Röntgenspektroskopiemessungen (EDS, EDX) durchgeführt.

Dabei wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Stelle fokussiert und die emittierte Röntgenstrahlung gemessen. Jedes Element besitzt einen charakteristischen Energiepeak, basierend auf der jeweiligen Elektronenkonfiguration. Allerdings überlappen die Peaks für einige Elemente, wodurch die Genauigkeit der Methode begrenzt ist. Das maximale Auflösungsvermögen des verwendeten Spektroskops beträgt 136 eV.

Es ist mit EDS nicht möglich die exakte chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen zu bestimmen. Die Anregungsbirne des Elektronenstrahls reicht zu weit in die Matrix hinein, wodurch das Ergebnis beeinflusst wird. Durch Referenzmessungen der Matrix kann man das Ergebnis besser interpretieren.

### **3.6.2 Hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop**

Mit Hilfe eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops (HR-TEM) ist es möglich die Kristallstruktur einer Probe auf atomarer Ebene abzubilden. Da Ausscheidungen zu einer Verzerrung des Gitters führen, können diese somit detektiert werden.

Die maximale Auflösung des verwendeten Gerätes beträgt 1,4 Å. Damit können kleinste Ausscheidungen wie GP I Zonen aufgelöst werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Material

Das untersuchte Material entspricht der EN-AW Legierung 6016 und wurde von der Firma AMAG hergestellt. Folgende chemische Zusammensetzung wurde ermittelt.

Tab. 5: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierung EN-AW 6016

	Al	Mg	Si	Cu	Mn	Fe	Zn	Ti	Ga	V
<b>Massen%</b>	98,12	0,35	1,16	0,08	0,08	0,17	0,01	0,02	0,01	0,01
<b>Atom%</b>	98,31	0,39	1,12	0,03	0,04	0,08	0,004	0,01	0,004	0,01

### 4.2 Zugversuch

#### 4.2.1 Zugfestigkeit

In Abb. 23 ist der Verlauf der Zugfestigkeit über die Auslagerungsdauer für verschiedene Temperaturen (175°C, 185°C und 205°C) für die Zustände T4 und T4 FH dargestellt.

Eine höhere Auslagerungstemperatur hat ein schnelleres Erreichen des Aushärtemaximums zur Folge. Allerdings sinkt die Höhe des Aushärtemaximums mit steigender Auslagerungstemperatur.

Die schnellere Ausscheidungskinetik ist auf die erhöhte Temperatur und dem damit verbundenen schnelleren Wachstum der GP Zonen zurückzuführen. Allerdings führt das schnellere Wachstum zu einer geringeren Zahl an GP Zonen bzw.  $\beta$ “ Ausscheidungen, wodurch der Abfall des Aushärtemaximums erklärt wird.

Der anfängliche Abfall der Zugfestigkeit bei den T4 Zuständen ist auf das Auflösen der GP Zonen, welche nicht dem kritischen Keimradius entsprechen, zurückzuführen (siehe Kapitel 2.2.3) [4].

Die FH-Zustände weisen, vor allem bei niedrigen Temperaturen, eine wesentlich bessere Ausscheidungskinetik auf. Dieses Verhalten ist wiederum auf den in Kapitel 2.2.3 erklärten Effekt zurückzuführen [4].

Durch eine Zwischenglühung kann die maximale Zugfestigkeit um bis zu 20 MPa verbessert werden. Im überalterten Zustand nähern sich die Werte der beiden Zustände (T4 und T4 FH) wieder an, was auf das Vergrößern der Ausscheidungen zurückzuführen ist [2, 9].

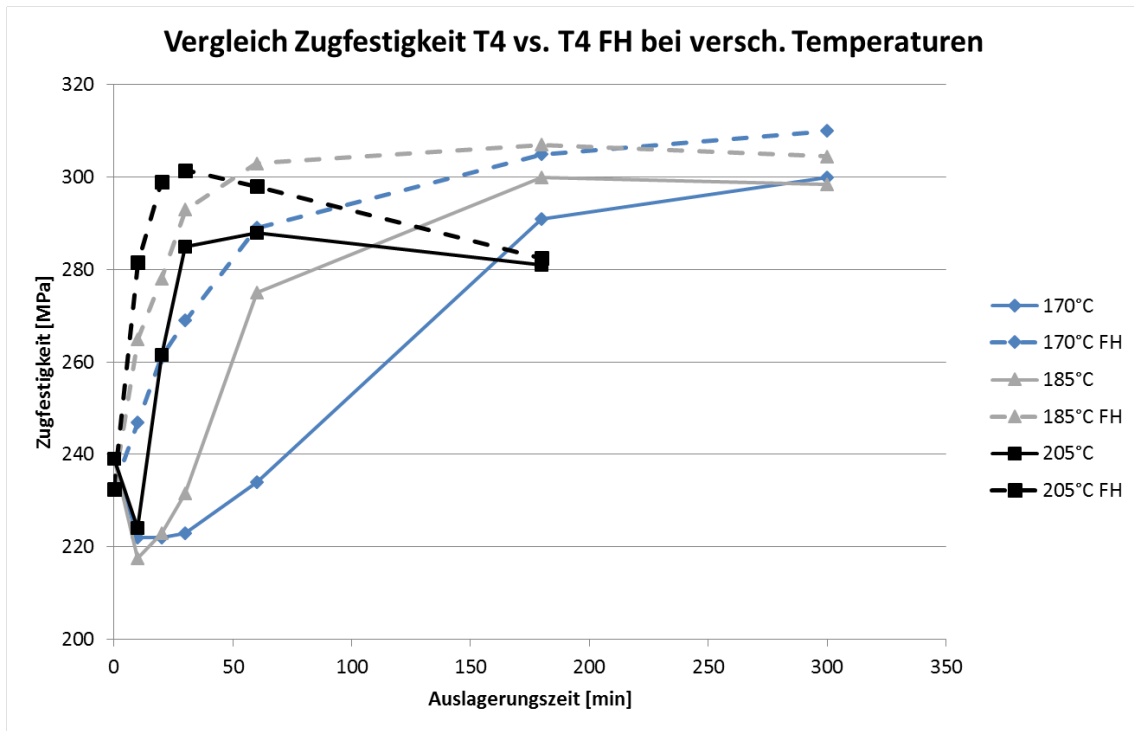


Abb. 23: Vergleich der Zugfestigkeit zwischen T4 und T4 FH bei verschiedenen Temperaturen

#### 4.2.2 Streckgrenze

Der Verlauf der Streckgrenze der beiden Zustände T4 und T4 FH für verschiedene Warmauslagerungstemperaturen ist in Abb. 24 dargestellt.

Die Verläufe ähneln denen für die Zugfestigkeit sehr stark und weichen erst bei längeren Auslagerungszeiten ab.

Die Unterschiede der Peakfestigkeit zwischen T4 und T4 FH sind marginal. Daraus folgt, dass das Streckgrenzenverhältnis für die FH-Zustände wesentlich besser ist (Abb. 25).

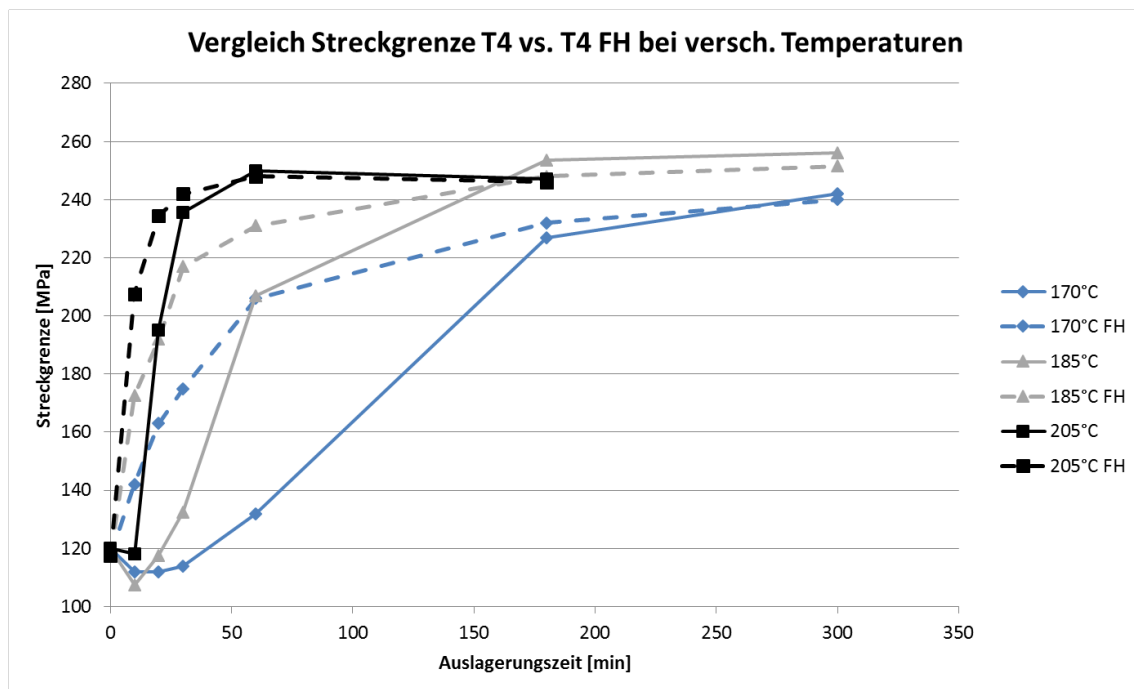


Abb. 24: Vergleich der Streckgrenze zwischen T4 und T4 FH bei verschiedenen Temperaturen

### 4.2.3 Streckgrenzenverhältnis

Im unteralterten Zustand weisen die T4 Zustände ein kleineres Streckgrenzenverhältnis auf. Bei Erreichen der Peakfestigkeit hingegen dreht sich der Trend zu Gunsten der FH-Zustände um. Im überalterten Zustand nimmt der Unterschied ab bzw. geht verloren.

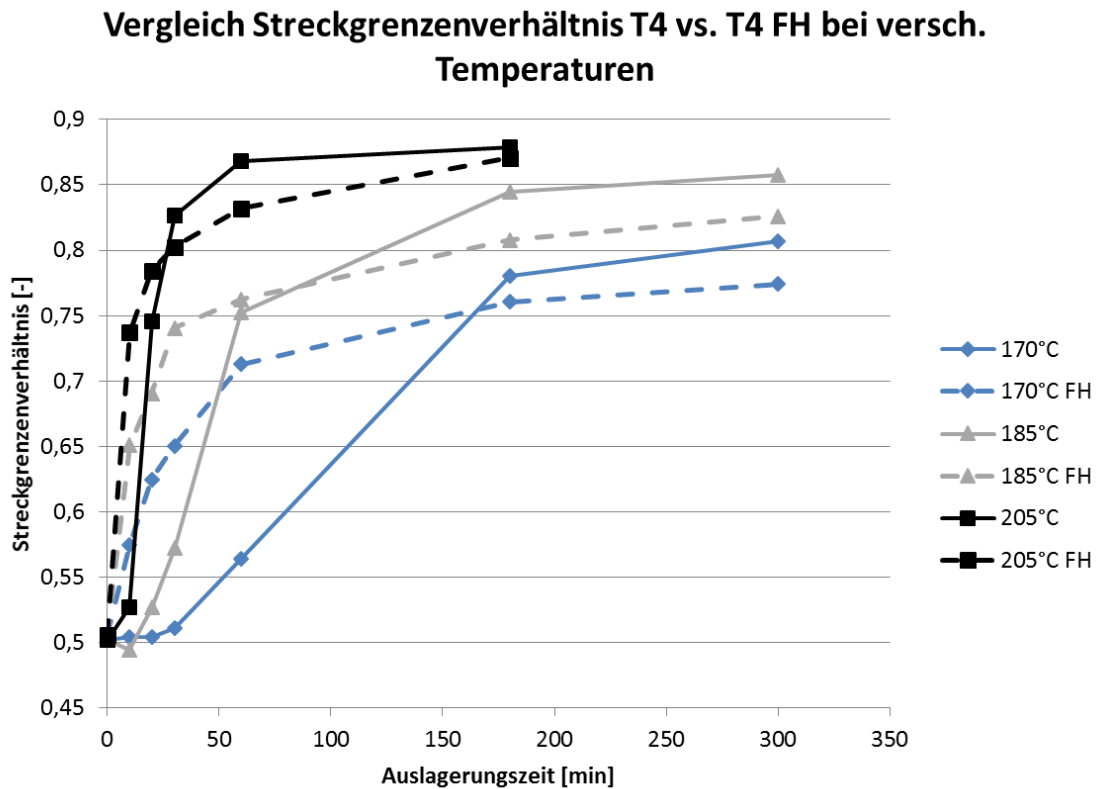


Abb. 25: Vergleich der Streckgrenzenverhältnisse zwischen T4 und T4 FH bei verschiedenen Temperaturen

#### 4.2.4 Bruchdehnung

Der Verlauf der Bruchdehnung über die Auslagerungsdauer (Abb. 26) steht in guter Korrelation zu den Verläufen der Zugfestigkeit (Abb. 23) und Streckgrenze (Abb. 24).

Bei den T4 Zuständen kommt es anfangs zu einem leichten Anstieg der Bruchdehnung, welcher im Zusammenhang mit dem Abfall der Festigkeit steht.

Die Bruchdehnung der FH-Zustände ist im gesamten Verlauf wesentlich besser als die normalen T4 Zustände. Erst im überalterten Zustand nehmen die Unterschiede ab bzw. gehen verloren.

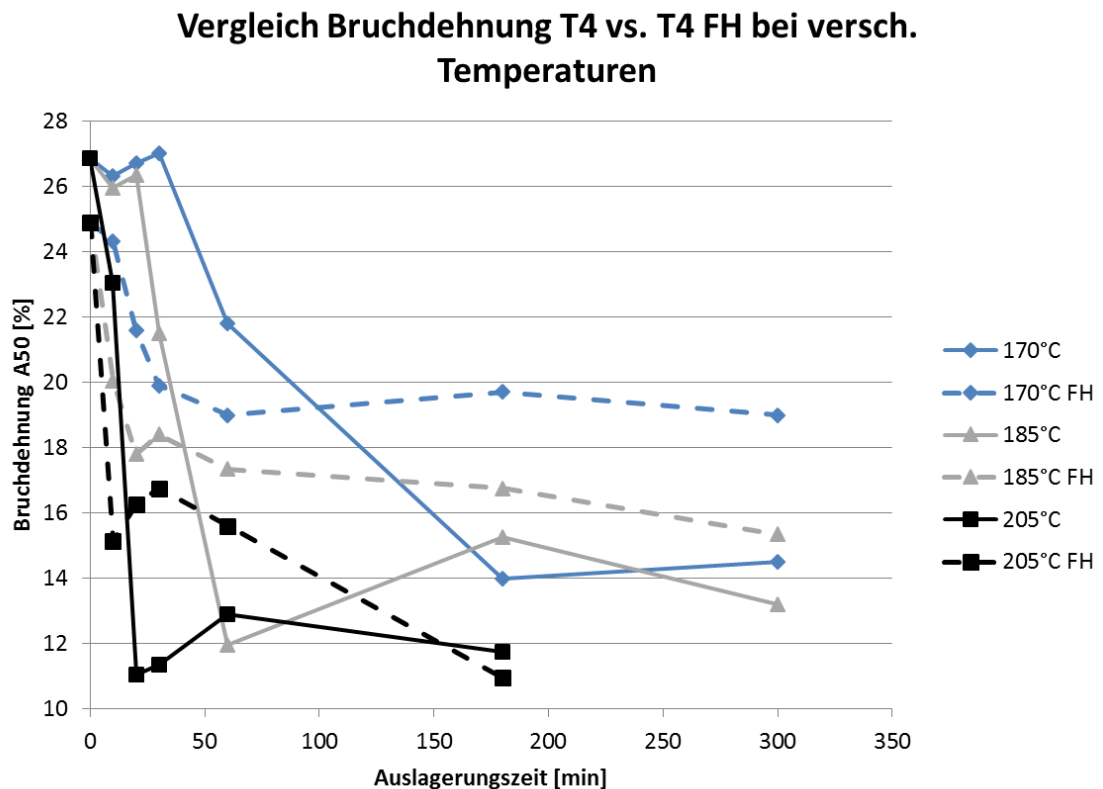


Abb. 26: Vergleich der Bruchdehnung zwischen T4 und T4 FH bei verschiedenen Temperaturen



### 4.3 Elektrische Leitfähigkeit

In Abb. 27 ist der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit für die beiden Zustände T4 und T4 FH über die Auslagerungsdauer bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Der schnellere Anstieg bei den FH Zuständen ist ein starkes Indiz für schnellere Ausscheidungskinetik und steht in guter Korrelation zu den gemessenen Festigkeitsverläufen (Abb. 23, Abb. 24). Auch die Tatsache, dass die Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen stärker ansteigt ist auf die bessere Ausscheidungskinetik zurückzuführen.

Vor Erreichen der Peakfestigkeit kommt es allerdings zur Umkehr des Trends und einem schnelleren Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bei den normalen T4 Zuständen. Das setzt sich dann bis in den überalterten Zustand fort.

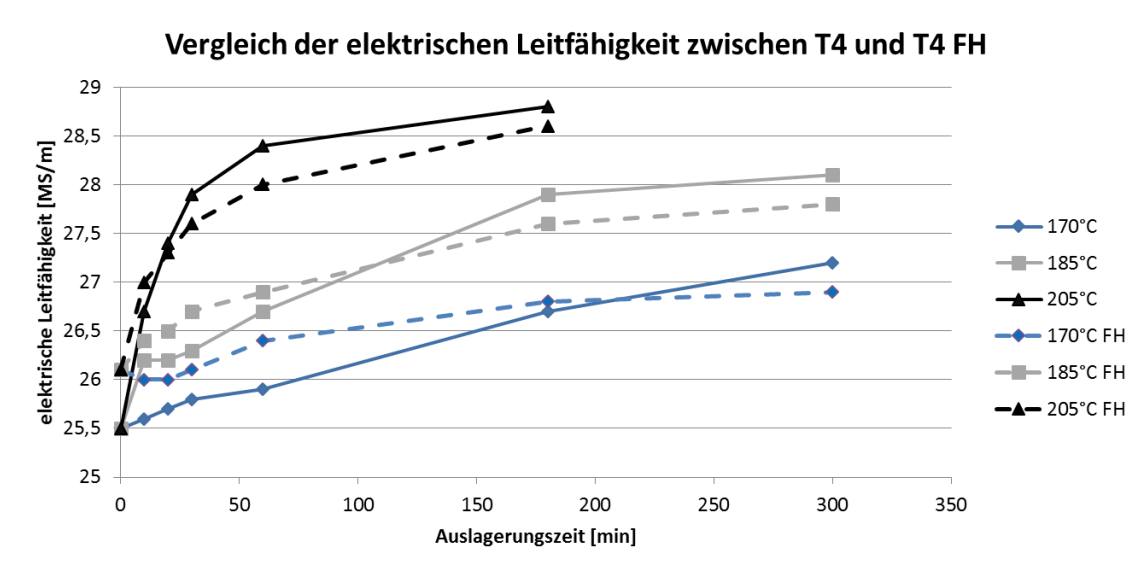


Abb. 27: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit über die Auslagerungsdauer für T4 und T4 FH bei verschiedenen Temperaturen

### 4.4 Auswirkungen der Zwischenglühung auf die mechanischen Kennwerte

Der Einfluss der Zwischenglühungstemperatur wird in der Literatur ausführlich diskutiert [9, 20, 37, 38]. Eine zu niedrige Temperatur führt zu einer unzureichenden Stabilisierung der Cluster und verhindert somit eine volle Ausnützung des Paint-Bake Effektes.

Eine zu hohe Zwischenglühtemperatur hat zur Folge, dass die T4 FH Festigkeit zu stark ansteigt, wodurch die Umformbarkeit verschlechtert wird.

In der Praxis haben sich Temperaturen zwischen 100°C-140°C als Optimum für diese Legierung herausgestellt (siehe Kap. 2.2.4).

Ausführliche Untersuchungen bezüglich dem Einfluss der Zwischenglühtemperatur auf die mechanischen Kennwerte findet man in [9].

In Abb. 28 ist deutlich zu erkennen, dass eine höhere Zwischenglühtemperatur zu einem Anstieg der Zugfestigkeit führt. Der Effekt ist bei niedrigeren Warmauslagerungstemperaturen stärker ausgeprägt. Grund dafür ist die Verbesserung der Ausscheidungskinetik durch die Zwischenglühtung (größere Cluster), welche bei niedrigeren Warmauslagerungstemperaturen stärker ins Gewicht fällt.

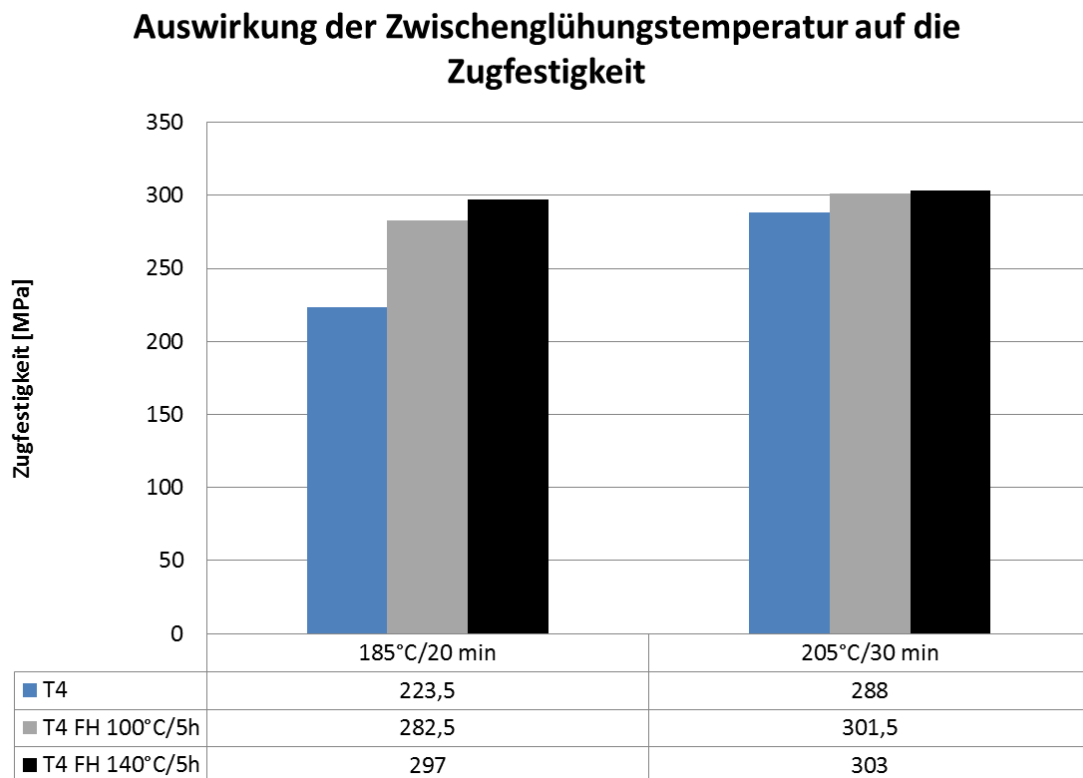
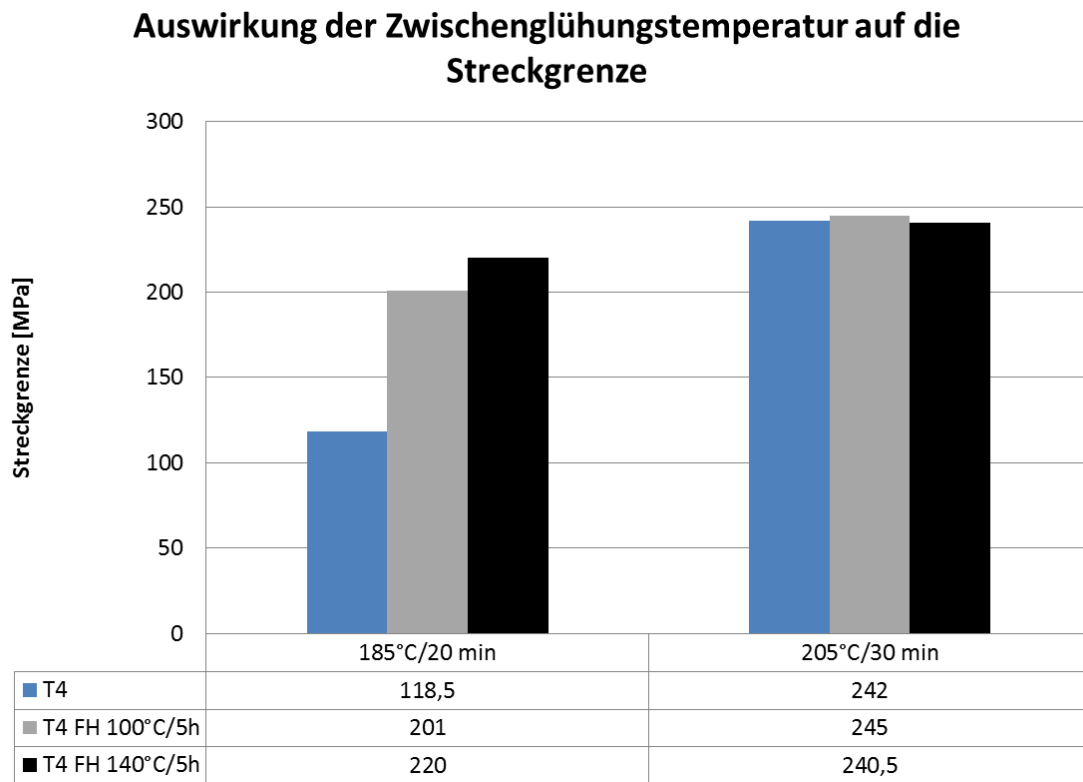


Abb. 28: Auswirkung der Zwischenglühtemperatur auf die Zugfestigkeit

Die Werte der Streckgrenze verhalten sich bei 185°C ähnlich wie bei der Zugfestigkeit. Bei 205°C ist der Einfluss der Zwischenglühung zu vernachlässigen (Abb. 29). Das ist auf die schnellere Kinetik und die lange Auslagerungszeit von 30 min zurückzuführen.



**Abb. 29: Auswirkung der Zwischenglühungs-temperatur auf die Streckgrenze**

Bei einer Warmauslagerung bei 185°C für 20 min führt eine Zwischenglühung zu einem drastischen Abfall der Bruchdehnung (Abb. 30). Dieser Sachverhalt erklärt sich durch die höheren Festigkeiten der FH Zustände.

Bei einer Warmauslagerungstemperatur von 205°C für 30 min hat die Zwischenglühung einen positiven Effekt auf die Bruchdehnung. Bei gleichbleibender Festigkeit steigt die Bruchdehnung mit steigender Zwischenglühungstemperatur. Das Pre-Aging führt zu einem schnelleren Erreichen des überalterten Zustands was eine mögliche Erklärung für den Anstieg der Bruchdehnung darstellt.

### Auswirkung der Zwischenglühungstemperatur auf die Bruchdehnung A50

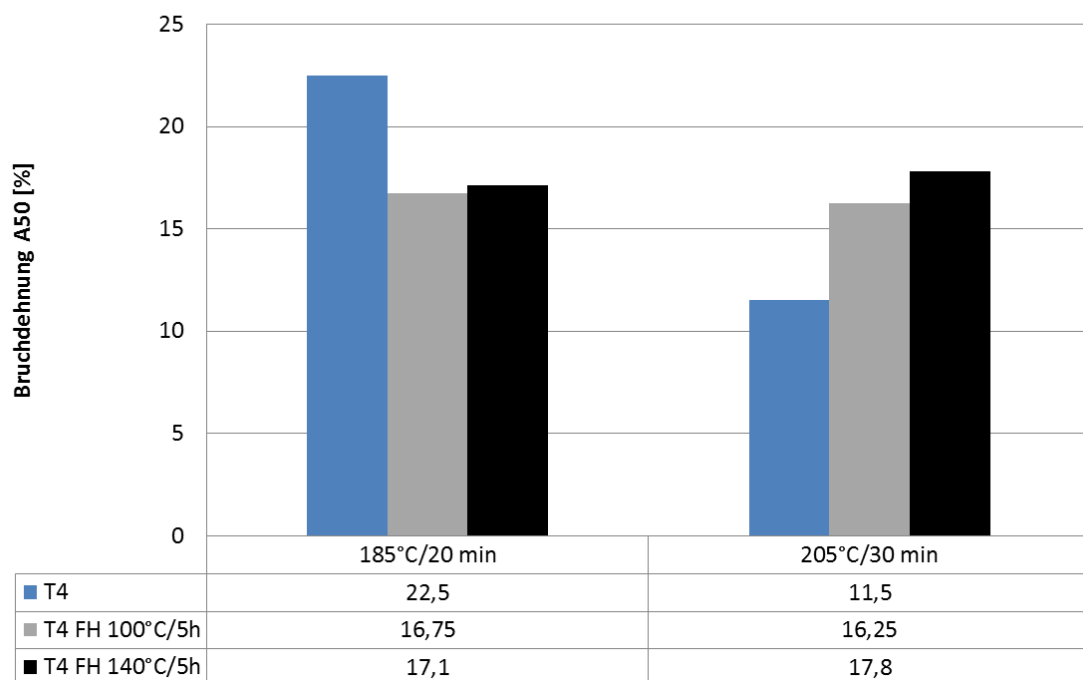


Abb. 30: Auswirkung der Zwischenglühungstemperatur auf die Bruchdehnung

## 4.5 Auswirkungen der Abschreckgeschwindigkeit auf die mechanischen Kennwerte

In Abb. 31 ist der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit auf die mechanischen Kennwerte eines T4 und T4 FH dargestellt. Eine langsamere Abkühlung (70°C Wasser) hat nahezu keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit, Streckgrenze oder Bruchdehnung.

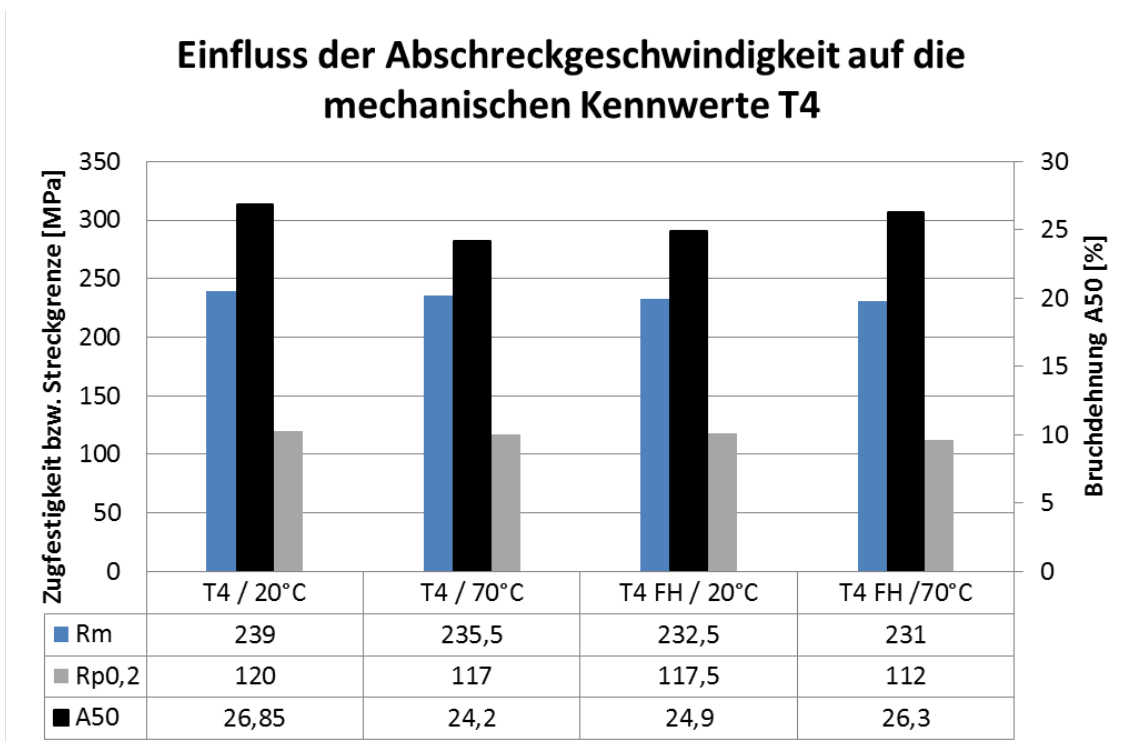


Abb. 31: Auswirkung der Abschreckgeschwindigkeit auf die Zugfestigkeit bzw. Streckgrenze von T4 und T4 FH

Die Abkühlgeschwindigkeit hat auch nach einer Wärmebehandlung von 185°C für 20 min keinen Einfluss auf die Zugfestigkeit bzw. Streckgrenze. Allerdings steigt die Bruchdehnung leicht an (Abb. 32).

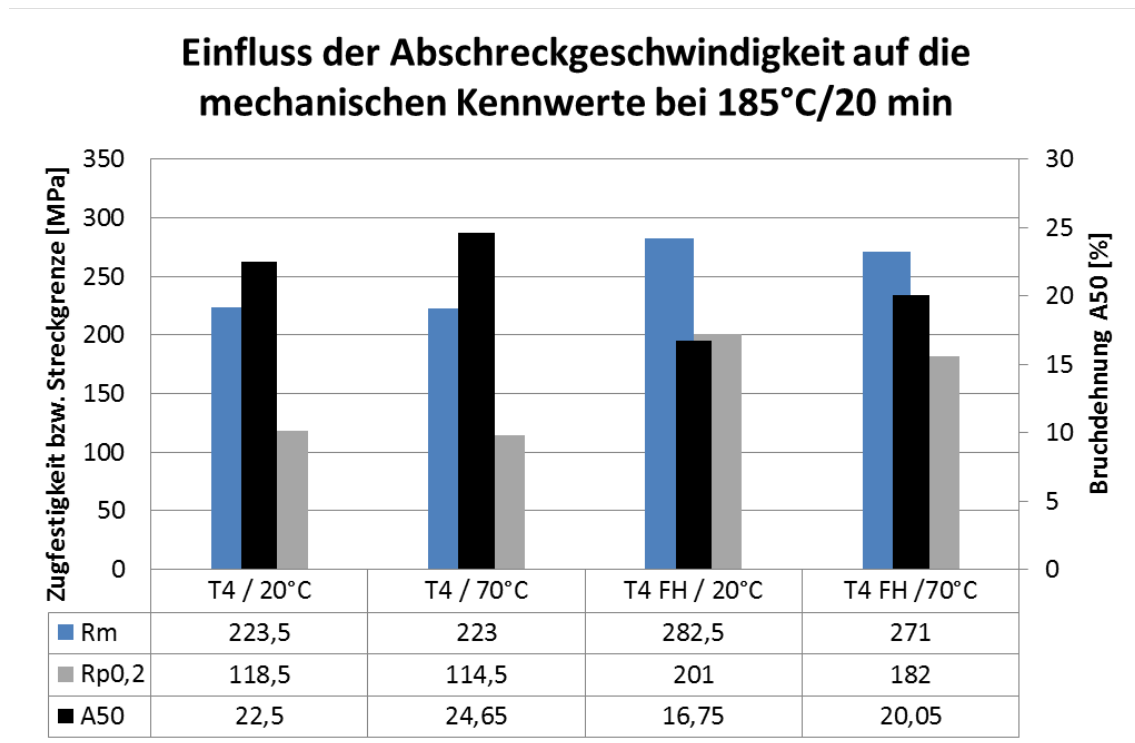
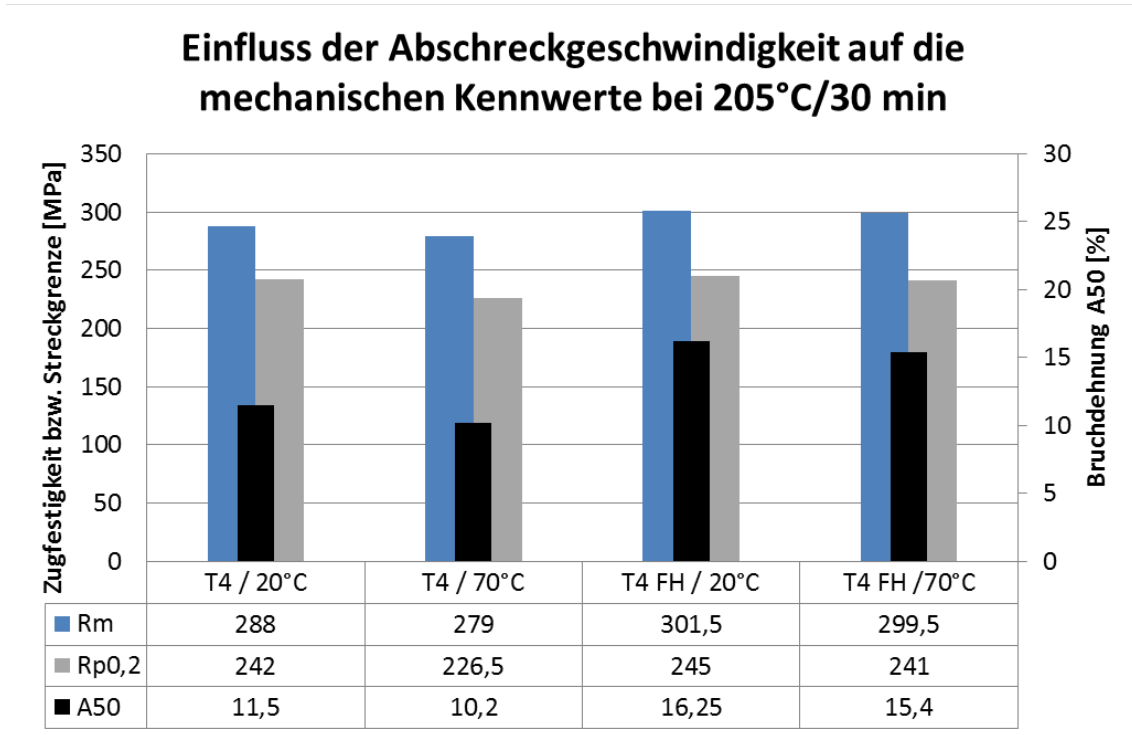


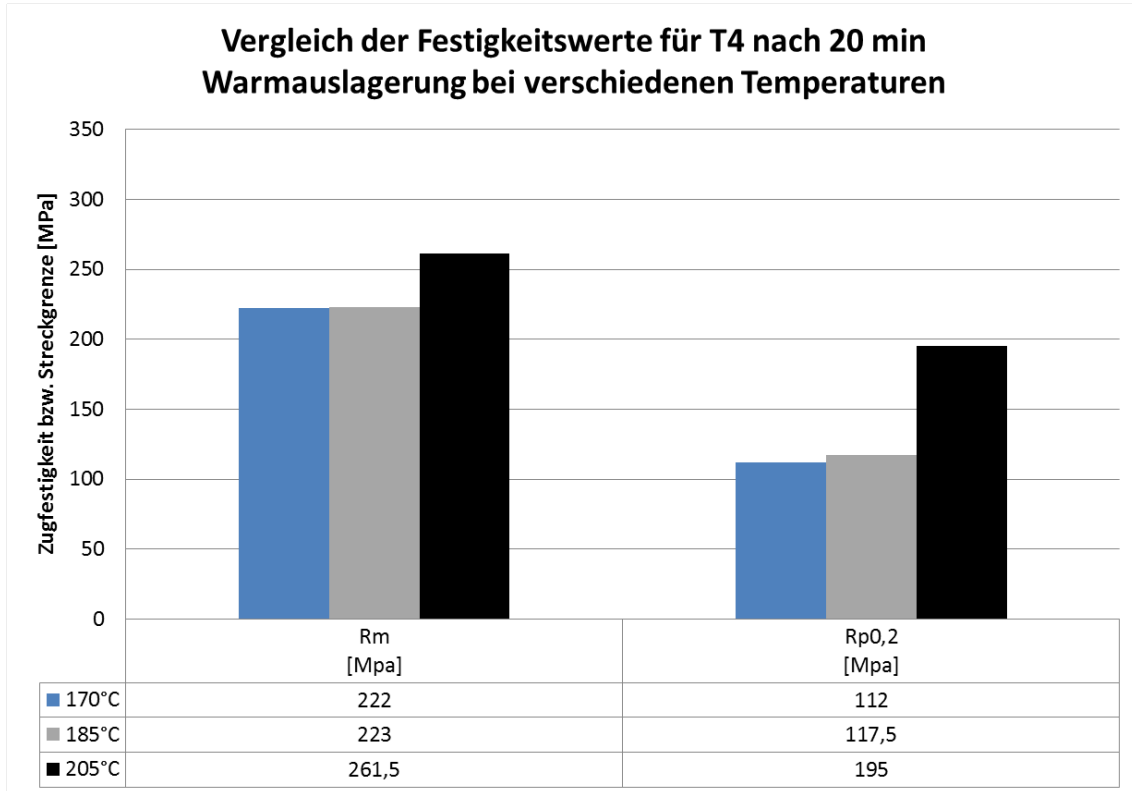
Abb. 32: Auswirkung der Abschreckgeschwindigkeit auf die Zugfestigkeit bzw. Streckgrenze von T4 und T4 FH nach einer Wärmebehandlung von 185°C für 20 min

Auch bei einer Warmauslagerungstemperatur von 205°C für 30 min hat die Abkühlrate keinen großen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte. Die langsamere Abkühlung führt allerdings zu einer geringen Abnahme der Bruchdehnung (Abb. 33).



**Abb. 33:** Auswirkung der Abschreckgeschwindigkeit auf die Zugfestigkeit bzw. Streckgrenze von T4 und T4 FH nach einer Wärmebehandlung bei 205°C für 30 min

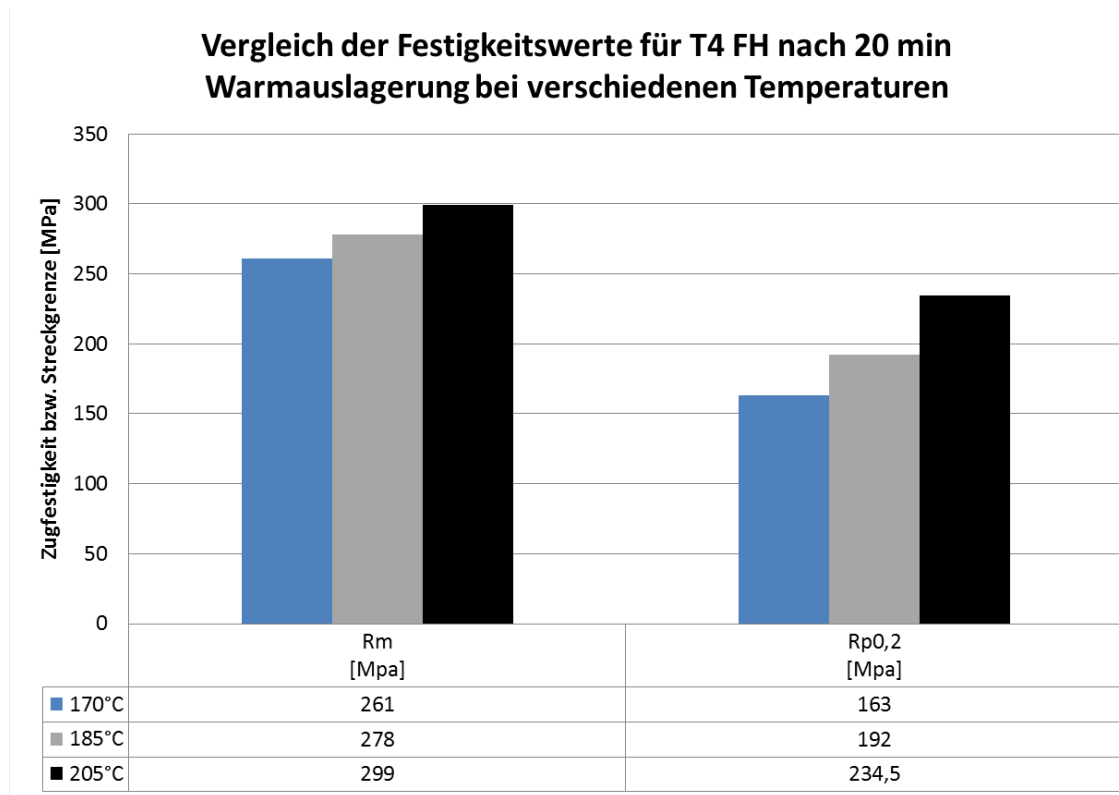
In Abb. 34 sind die Festigkeitswerte eines T4 nach einer Warmauslagerung für 20 min bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine höhere Temperatur zu höheren Festigkeiten führt, wobei der Effekt bei „tieferen“ Temperaturen nicht so stark ausgeprägt ist.



**Abb. 34: Einfluss der Warmauslagerungstemperatur auf die Festigkeitswerte von T4 nach 20 min Wärmebehandlung**



Für die FH Zustände ergibt sich ein ähnliches Bild, allerdings ist der Unterschied bei „tieferen“ Temperaturen deutlicher ausgeprägt. Das ist auf die verbesserte Kinetik durch die FH Behandlung zurückzuführen (Abb. 35) [4, 9, 20].



**Abb. 35: Einfluss der Warmauslagerungstemperatur auf die Festigkeitswerte von T4 FH nach 20 min Wärmebehandlung**

### 4.6 Maximal erreichbare mechanische Kennwerte

Abb. 36 zeigt die maximal erreichbaren mechanischen Kennwerte für T4 Zustände nach verschiedenen Auslagerungstemperaturen. Der in der Literatur ([1, 30]) beschriebene Trend der abnehmenden Kennwerte mit steigender Auslagerungstemperatur ist nur schwach zu erkennen.

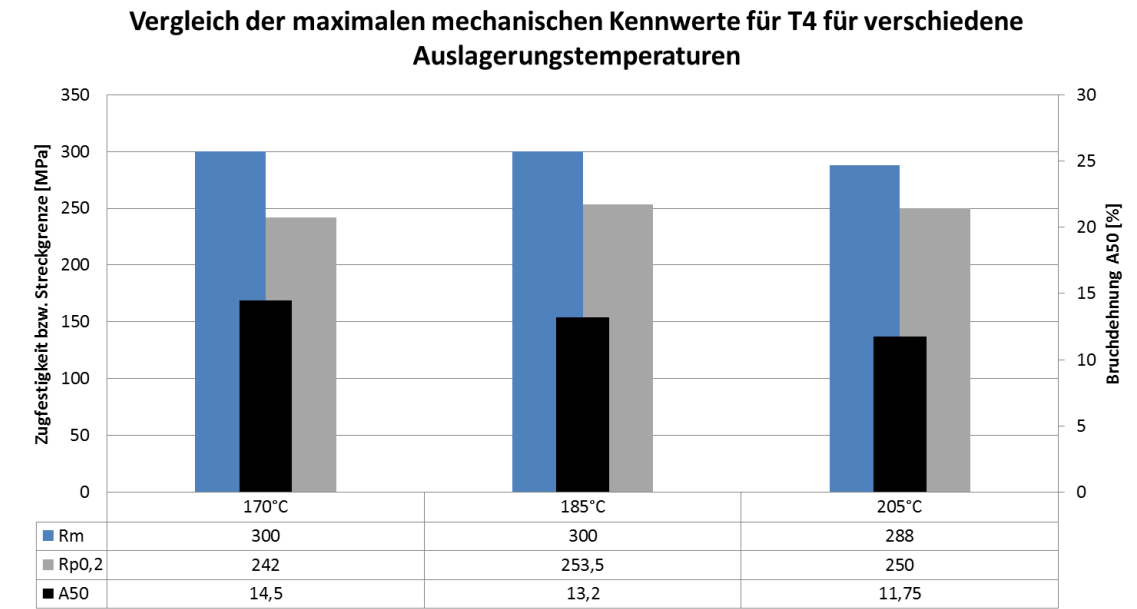


Abb. 36: Vergleich der maximal erreichbaren mechanischen Kennwerte für T4 bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen

Bei den FH Zuständen ist der vorher erwähnte Trend stärker zu erkennen (Abb. 37).

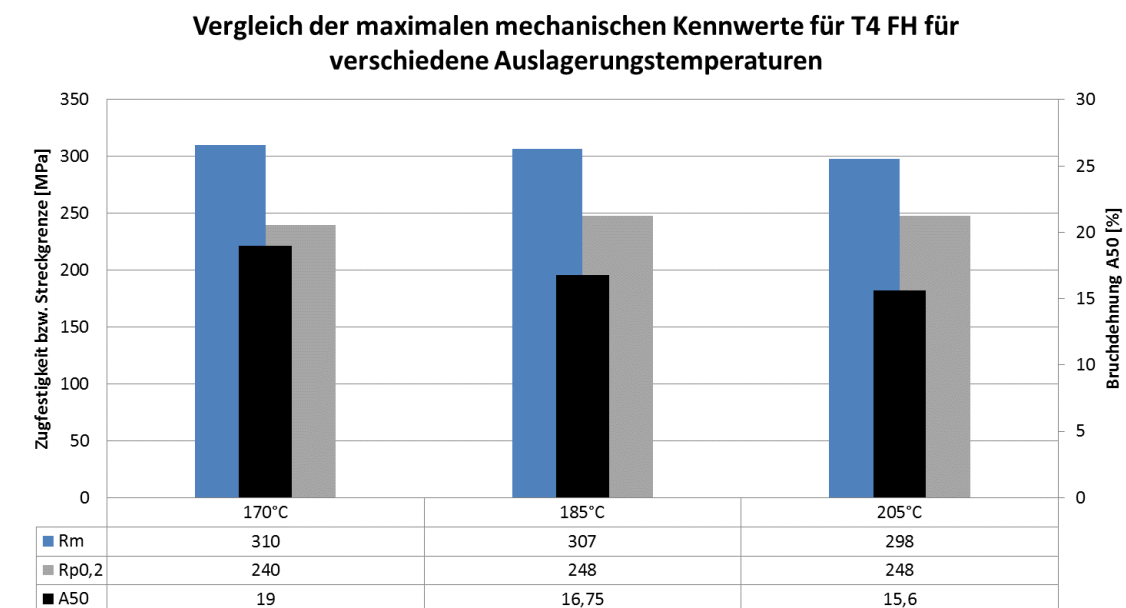


Abb. 37: Vergleich der maximal erreichbaren mechanischen Kennwerte für T4 FH bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen

Abb. 38 zeigt das Streckgrenzenverhältnis für T4 und T4 FH bei maximaler Festigkeit nach verschiedenen Auslagerungstemperaturen. Mit steigender Temperatur steigt das Streckgrenzenverhältnis, wobei die FH Werte immer unter den jeweiligen T4 Werten liegen. Ein niedrigeres Streckgrenzenverhältnis ist für Umformprozesse von Vorteil.

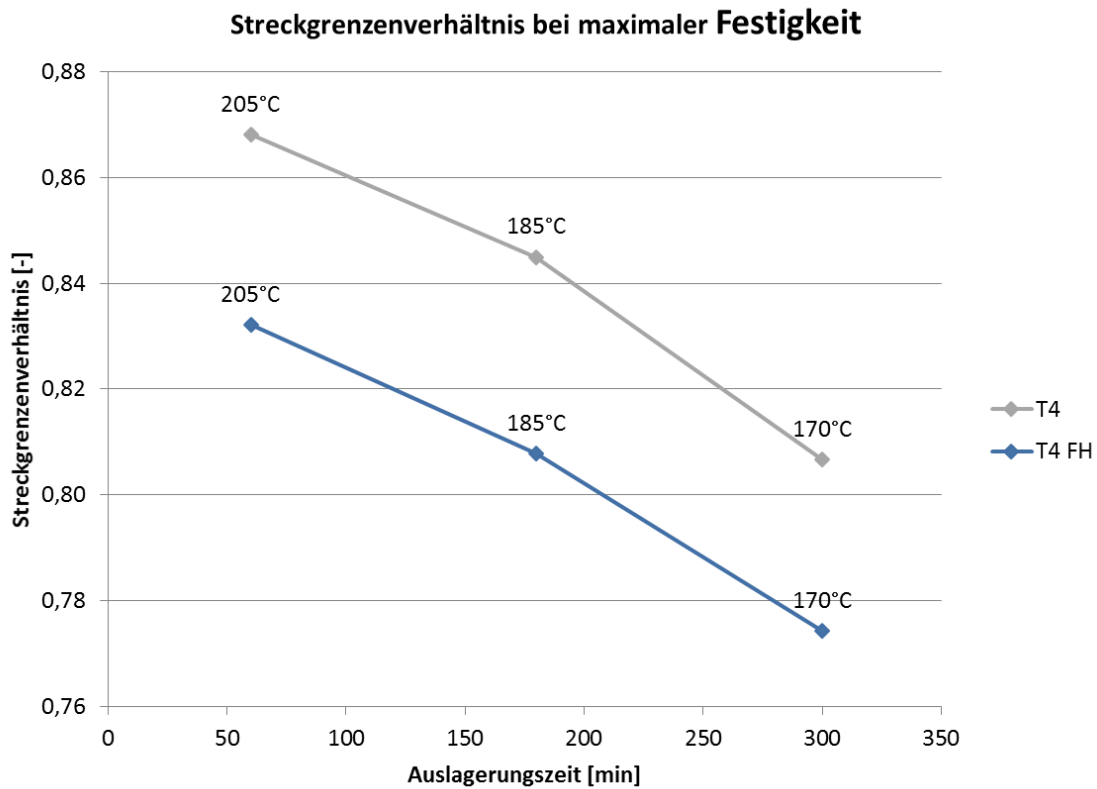


Abb. 38: Streckgrenzenverhältnis bei maximaler Festigkeit für T4 und T4 FH

Auch die Bruchdehnung erreicht bei den FH Zuständen wesentlich bessere Werte (Abb. 39).

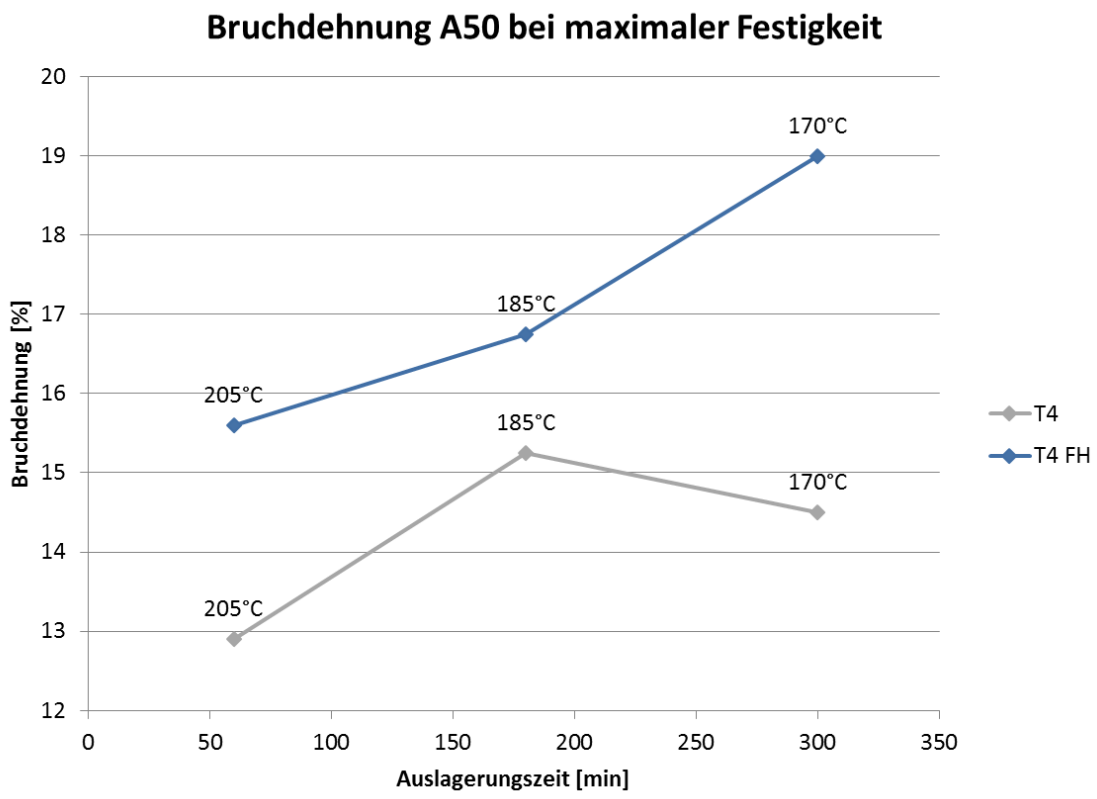
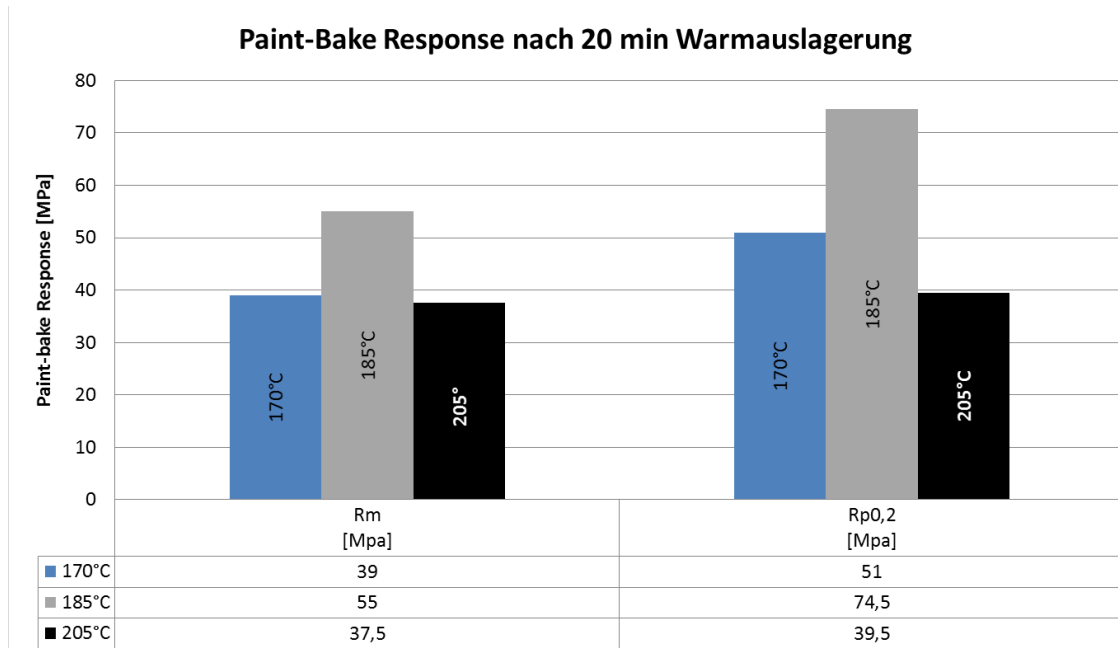


Abb. 39: Bruchdehnung bei maximaler Festigkeit für T4 und T4 FH

## 4.7 Paint-Bake Effekt

Abb. 40 zeigt den Einfluss der Warmauslagerungstemperatur auf den Paint-Bake-Response nach 20 min, d.h. den Unterschied zwischen T6 und T6 FH. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 185°C der Paint-Bake Effekt am größten ist.



**Abb. 40: Paint-Bake-Response nach 20 min Wärmebehandlung für verschiedene Temperaturen**

## 4.8 Korrosionstests

Abb. 41 zeigt den Verlauf der IK Tiefe und des IK Notengrades über die Auslagerungsdauer bei einer Warmauslagerung bei 170°C. Die IK Tiefe nimmt mit steigender Auslagerungsdauer stetig zu und rangiert zwischen 250 und 460 µm. Der Notengrad 5 gibt an, dass es sich um reine, aber flächendeckende interkristalline Korrosion (kein Pitting) handelt.

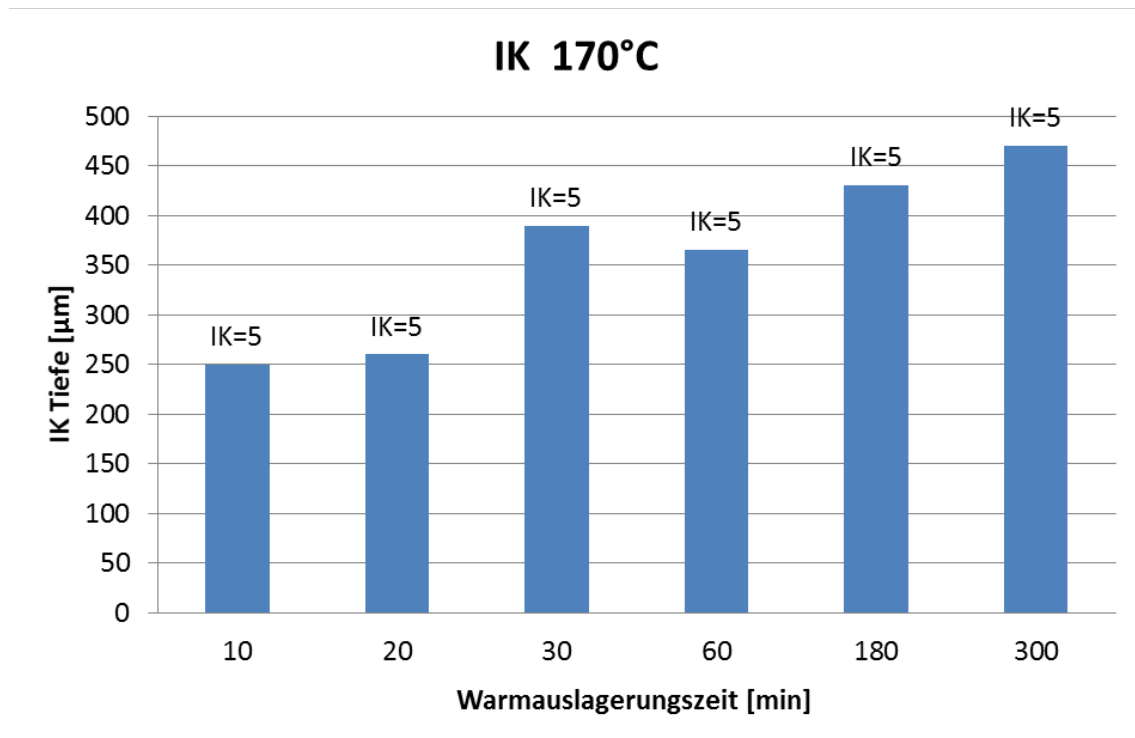


Abb. 41: Verlauf der IK Tiefe und IK Note über die Auslagerungszeit bei 170°C

Der korrespondierende FH Zustand zeigt den gleichen Trend allerdings sind die IK Tiefen etwas geringer und rangieren im Bereich von 190 bis 430  $\mu\text{m}$  (Abb. 42).

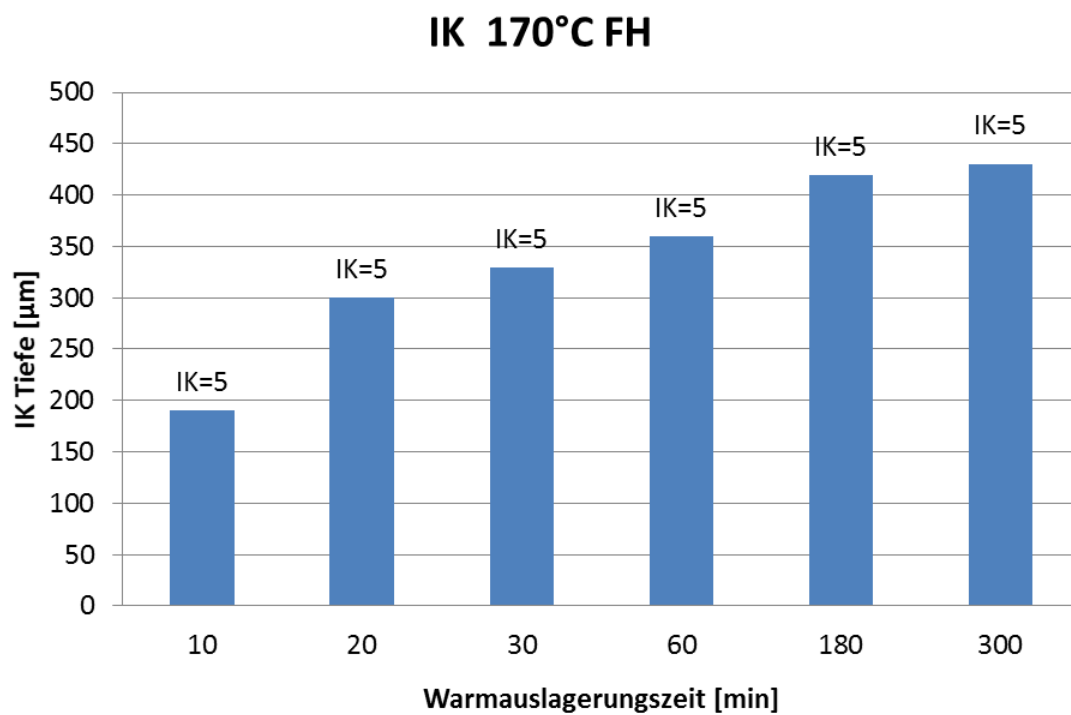


Abb. 42: Verlauf der IK Tiefe und IK Note über die Auslagerungszeit bei 170°C FH

Bei einer Warmauslagerung von 185°C ändert sich der Trend. Ab einer gewissen Auslagerungsdauer nimmt die IK Tiefe wieder ab (Abb. 43). Das ist auf ein Aufweiten des Cu-Films entlang der Korngrenze zurückzuführen. Dadurch geht der kontinuierliche Pfad für IK verloren. Dieses Verhalten wurde auch in anderen Experimenten nachgewiesen und erklärt (siehe Kap. 2.3.1) [28].

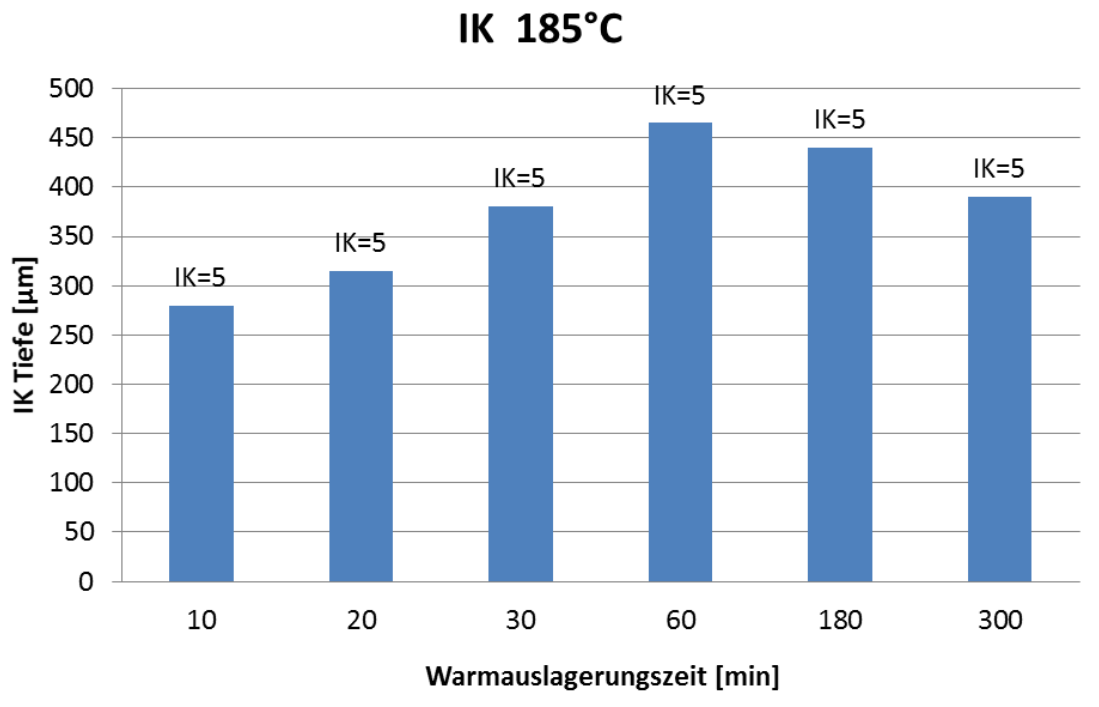


Abb. 43: Verlauf der IK Tiefe und IK Note über die Auslagerungszeit bei 185°C



Die FH Behandlung führt bei der 185°C Warmauslagerung zu einer Abflachung des Trends, aber die Eindringtiefen bleiben nahezu unverändert. Auch die Art des Korrosionsbefalls (Note 5) ändert sich nicht (Abb. 44).

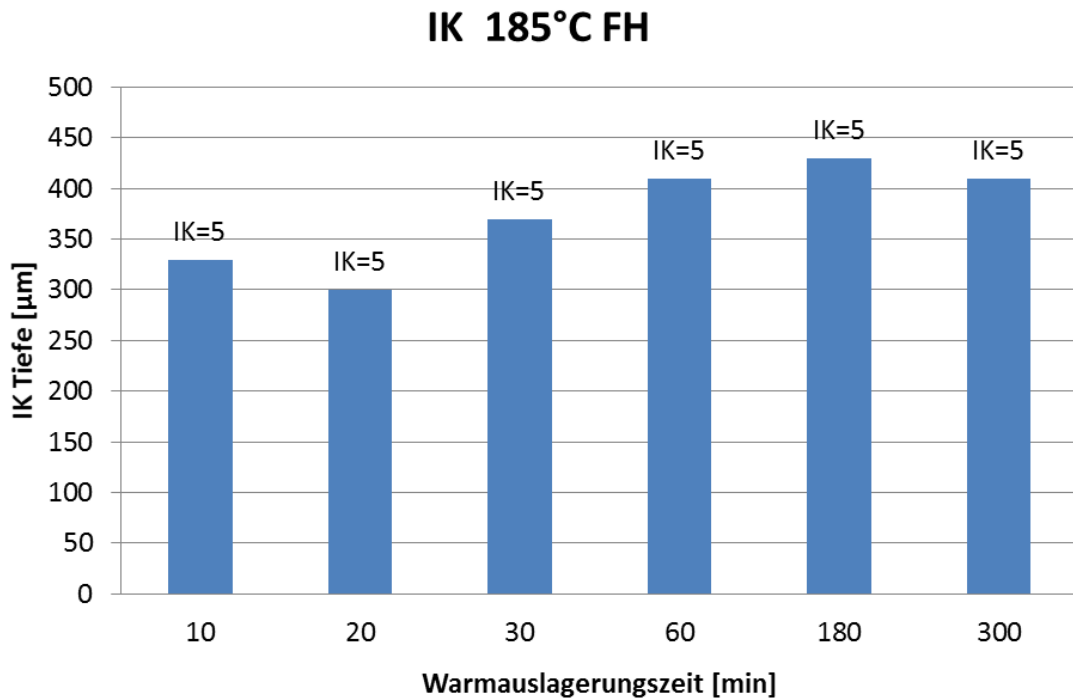


Abb. 44: Verlauf der IK Tiefe und IK Note über die Auslagerungszeit bei 185°C FH

Bei einer Warmauslagerung bei 205°C findet der Abfall der IK Tiefe wesentlich früher statt und ist stärker ausgeprägt. Auch hier hat die FH Behandlung keinen großen Einfluss (Abb. 45, Abb. 46).

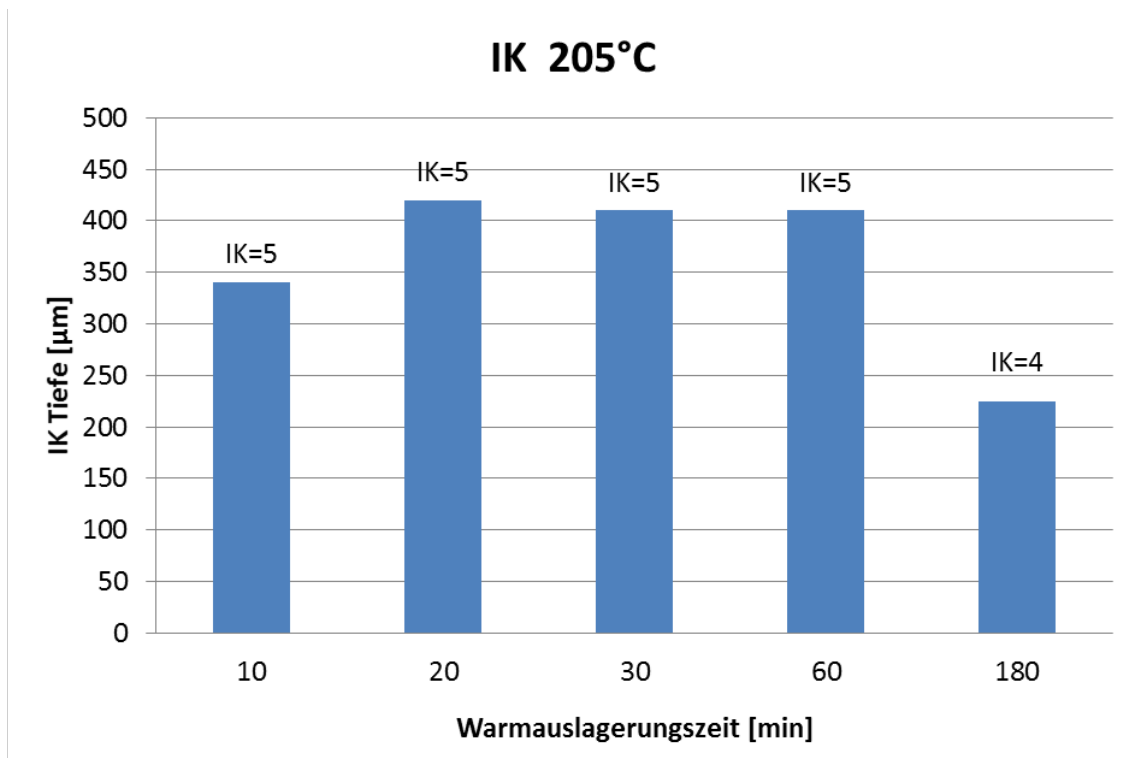


Abb. 45: Verlauf der IK Tiefe und IK Note über die Auslagerungszeit bei 205°C

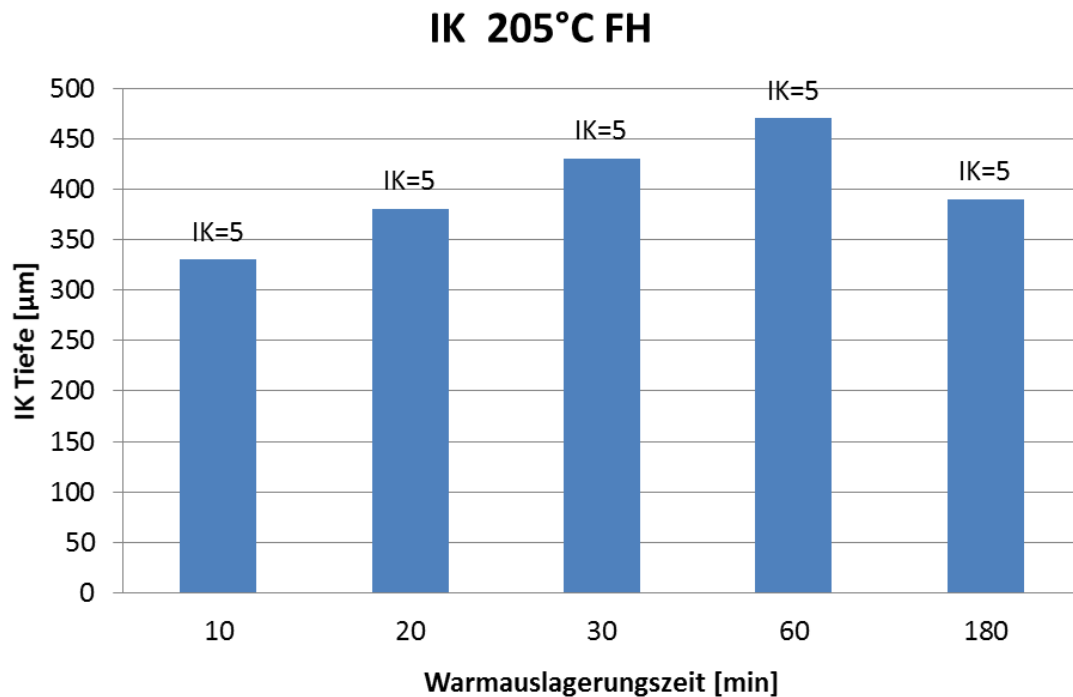


Abb. 46: Verlauf der IK Tiefe und IK Note über die Auslagerungszeit bei 205°C FH

## 4.9 Atomsonde

Zur Charakterisierung der frühen Stadien der Cluster und Ausscheidungsbildung wurden Atomsondenmessungen durchgeführt. Mit Hilfe ausgewählter Cluster-Suchalgorithmen (s. Kapitel 3.5.1 und 3.5.2) wurde nach Unterschieden zwischen den einzelnen Zuständen gesucht.

Folgende Parameter wurden für den Cluster-Search-Algorithmus verwendet:

Tab. 6: Auflistung der Parameter für den Cluster-Search-Algorithmus

$d_{\text{max}}$ [nm]	$N_{\text{min}}$ [-]	$L$ [nm]	$d_{\text{erosion}}$ [nm]
0,67	10	0,67	0,67

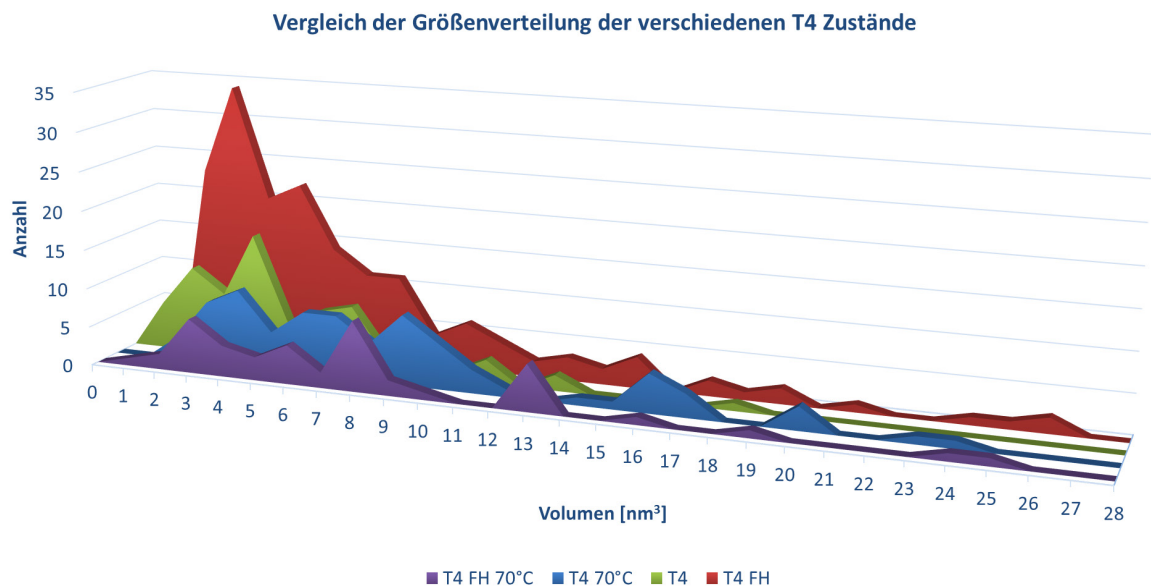
### 4.9.1 T4 Zustände

In Tab. 7 ist eine Auflistung der wichtigsten Messergebnisse der ausgewählten T4 Zustände zu finden. Das Hauptaugenmerk wurde auf die Anzahl, Größenverteilung und chemische Zusammensetzung der Cluster gelegt. In Abb. 47 ist der Verlauf der Größenverteilung grafisch dargestellt.

Tab. 7: Zusammenfassung der wichtigsten Messergebnisse des Cluster Suchalgorithmus für T4

Variante	Anzahl Cluster	Clusterdichte [cluster/m <sup>3</sup> ]	Clusterdichte [cluster/10 <sup>6</sup> Ionen]	Ø Volumen der Cluster [nm <sup>3</sup> ]	Maximales Volumen der Cluster [nm <sup>3</sup> ]	Ø Al-Gehalt [%]	Ø Si-Gehalt [%]	Ø Mg-Gehalt [%]
<b>6016 T4</b>	71	0,9467*10 <sup>24</sup>	35,620	4,991	13,365	40,1	37,6	21,8
<b>6016 T4 70°C</b>	81	1,08*10 <sup>24</sup>	41,306	8,506	24,213	47,3	39,2	13,6
<b>6016 T4 FH</b>	174	2,32*10 <sup>24</sup>	82,687	7,305	55,489	42,1	40,0	17,8
<b>6016 T4 FH 70°C</b>	46	0,613*10 <sup>24</sup>	22,582	5,791	13,131	39,6	37,9	21,1

Das untersuchte Volumen betrug für alle Zustände 75000 nm<sup>3</sup> ( $7,5 \cdot 10^{-21}$  m<sup>3</sup>). Dafür wurde eine region of interest (ROI) benutzt. Die Anzahl der Ionen im untersuchten Volumen betrug ca.  $2 \cdot 10^6$ .



**Abb. 47: Vergleich der Cluster-Größenverteilung der T4 Zustände**

Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Stabilisierungsglühung die Anzahl und die Größe der Cluster zunehmen. Das erklärt die bessere Ausscheidungskinetik der FH Zustände. Die mechanischen Eigenschaften werden durch diese Unterschiede nicht beeinflusst, weil die Cluster zu klein sind um eine festigkeitssteigernde Wirkung zu haben. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von [4] und [7] berichtet.

Eine langsamere Abkühlung (T4 70°C) führt zu einer breiteren Größenverteilung. Der geringe Anstieg der Clusteranzahl ist nicht signifikant. Der Abfall an Mg- und der gleichzeitige Anstieg an Al-Gehalt in den Clustern ist vermutlich auf die schlechtere Unterkühlung und den damit verbundenem Verlust an Legierungselementen für die Kaltaushärtung zurückzuführen.

Der T4 FH 70°C Zustand weist die geringste Anzahl an Clustern und auch die kleinste Clustergröße und -dichte auf. Die Stabilisierungsglühung sollte aber aus thermodynamischen Gründen einen Anstieg der Clustergröße und -dichte verursachen, wie das bei dem Zustand T4 FH zu beobachten ist. Das lässt darauf schließen, dass diese Messung einen Ausreißer darstellt und wiederholt werden sollte. Mögliche Fehlerquellen sind das geringe Probenvolumen und die Ungenauigkeit des Cluster-Search-Algorithmus.

Das Si:Mg Verhältnis der Cluster variiert von 3:1 bis 1:1. Ähnliches wurde auch von [3] berichtet. Durch den Si-Überschuss kommt es nicht zur Ausbildung der stöchiometrischen Gleichgewichtsphase  $Mg_2Si$ , dafür sind längere Auslagerungszeiten notwendig.

Der mögliche Einfluss des Si:Mg Verhältnis auf die Form oder Größe der Cluster wurde eingehend untersucht, allerdings konnte kein Zusammenhang gefunden werden.

Die detaillierten Größenverteilungen für die einzelnen Zustände befinden sich im Anhang.

#### **4.9.2 T6 Zustände**

In Tab.8 ist eine Auflistung der wichtigsten Messergebnisse der einzelnen T6 Zustände zu finden. Das Hauptaugenmerk wurde auf die Anzahl, Größenverteilung und chemische Zusammensetzung der Cluster bzw. Ausscheidungen gelegt. In Abb. 48 ist der Verlauf der Größenverteilung grafisch dargestellt.

Tab. 8: Zusammenfassung der wichtigsten Messergebnisse des Cluster Suchalgorithmus für T6

Variante	Anzahl Cluster	Clusterdichte [cluster/m <sup>3</sup> ]	Clusterdichte [cluster/10 <sup>6</sup> Ionen]	Ø Volumen der Cluster [nm <sup>3</sup> ]	Maximales Volumen der Cluster [nm <sup>3</sup> ]	Ø Al-Gehalt [%]	Ø Si-Gehalt [%]	Ø Mg-Gehalt [%]
<b>6016 T6 185°C 20 min</b>	101	1,346*10 <sup>24</sup>	50,5	21,823	178,425	49,5	31,4	18,9
<b>6016 T6 185°C 20 min 70°C</b>	82	1,093*10 <sup>24</sup>	40,597	13,315	153,395	45,6	32,3	21,6
<b>6016 T6 FH 185°C 20 min</b>	110	1,466*10 <sup>24</sup>	56,593	46,606	283,509	49,3	31,0	19,5

Das untersuchte Volumen betrug für alle Zustände 75000 nm<sup>3</sup> ( $7,5 \cdot 10^{-21}$  m<sup>3</sup>). Dafür wurde eine ROI benutzt. Die Anzahl der Ionen im untersuchten Volumen betrug ca.  $2 \cdot 10^6$ .

Die Anzahl an gefundenen Cluster und die Clusterdichte der verschiedenen T6 Zustände variiert nur leicht und weist keine signifikanten Unterschiede auf. Das durchschnittliche Volumen hingegen zeigt ein signifikantes Gefälle auf, welches sich auch in den Maximalwerten widerspiegelt.

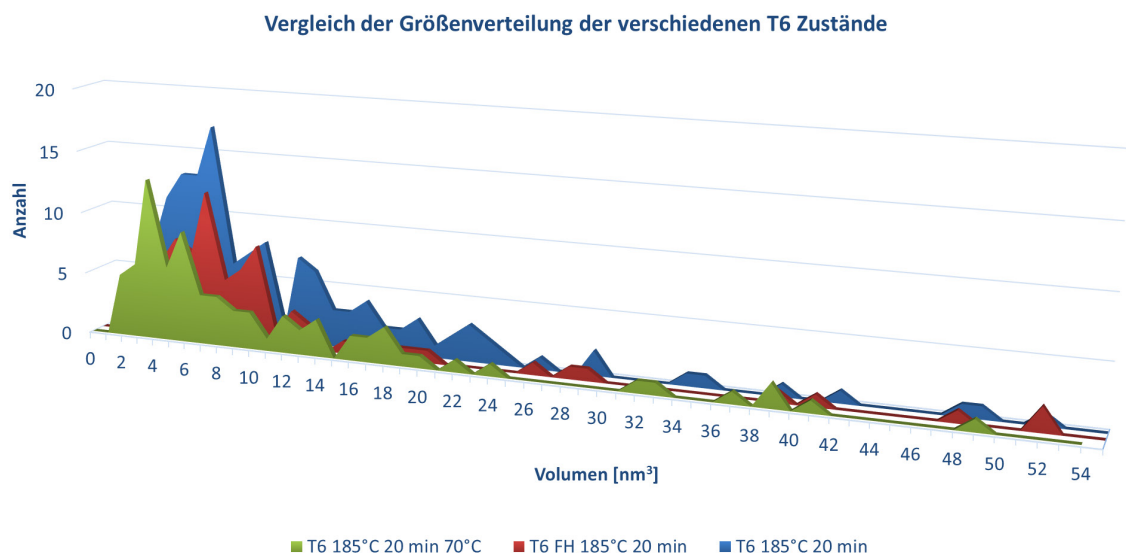
Die Cluster im T6 FH erreichen durchschnittlich die doppelte Größe als im normalen T6. Dementsprechend ist auch der Maximalwert signifikant größer.

Die Tatsache, dass der T6 185°C 20 min 70°C die wenigsten und die kleinsten Cluster aufweist erklärt sich durch die schlechte Abschreckung. Dadurch gehen Legierungselemente für den anschließenden Warmauslagerungsprozess verloren.

Das Si:Mg Verhältnis der Cluster variiert von 3:1 bis 1:1. Der Durchschnittswert liegt bei allen drei Zuständen bei 3:2. Das ist auf die Anwesenheit der  $\beta''$  Ausscheidungen zurückzuführen. Durch den Si-Überschuss in der Legierung verschiebt sich das Gleichgewichtsverhältnis von 2:1 zu 3:2 (Kapitel 2.2.1).

Die Ergebnisse stehen in guter Korrelation zu den Annahmen und theoretischen Grundlagen aus Kapitel 2.2.3 [4].

Abb. 48 zeigt den Verlauf der Größenverteilung der verschiedenen T6 Zustände. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Unterschiede im kleinen Volumenbereich sehr gering sind. Die Unterschiede treten wie in Tab. 9 angedeutet erst bei größeren Clustern bzw. Ausscheidungen auf.



**Abb. 48: Vergleich der Cluster-Größenverteilung der T6 Zustände**

Zur Untersuchung der Ausscheidungen in den T6 Zuständen wurde die Methode der Isosurfaces verwendet. Damit können die Ausscheidungen grafisch dargestellt und analysiert werden (s. Kapitel 3.5.2).



Der Grenzwert für die Isosurfaces wurde auf 5,5 % für Si und Mg festgelegt.

Kugelförmige Isosurfaces entsprechen den GP I Zonen und nadelförmige den  $\beta''$  Ausscheidungen (Kapitel 2.2).

Aus Tab. 9 geht hervor, dass bei T6 185°C 20 min und T6 185°C 20 min 70°C weniger  $\beta''$  Ausscheidungen als bei T6 FH 185°C 20 min zu finden sind. Erst durch die thermische Zwischenbehandlung des FH Prozesses erreichen die Cluster eine ausreichende Größe, so dass es bei der Warmauslagerung zur vermehrten  $\beta''$  Ausscheidung kommt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von [4] gefunden.

Tab. 9: Zusammenfassung der gefunden GP Zonen und  $\beta''$  Ausscheidungen in den T6 Zuständen

Zustand	Anzahl GP I	Anzahl $\beta''$	Verhältnis
T6 FH 185°C 20min	14	96	0,146
T6 185°C 20min 70°C	10	72	0,139
T6 185°C 20 min	18	80	0,235

In den Abb. 49-51, ist dieser Sachverhalt an Hand von repräsentativen Probenvolumina grafisch dargestellt.

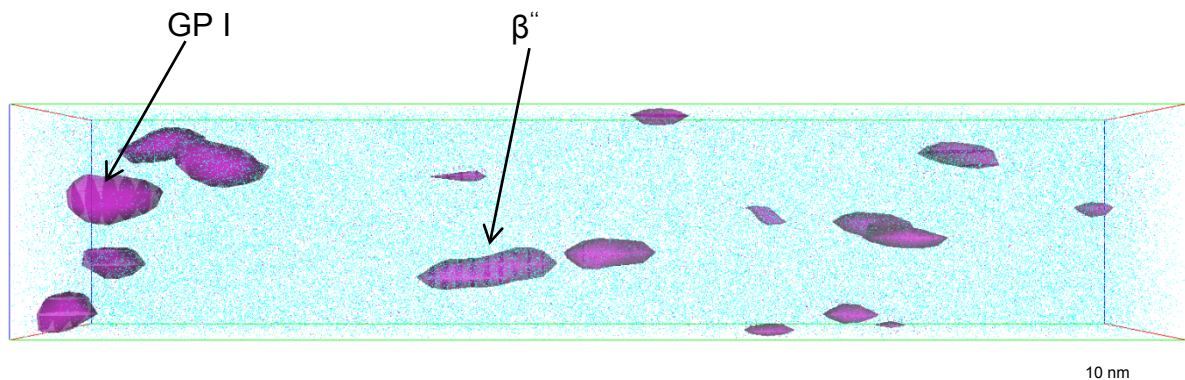


Abb. 49: Ausschnitt aus dem Proben Volumen eines T6 FH 185°C 20 min; die GP Zonen und die  $\beta''$  Ausscheidungen wurden mit Hilfe von Isosurfaces sichtbar gemacht

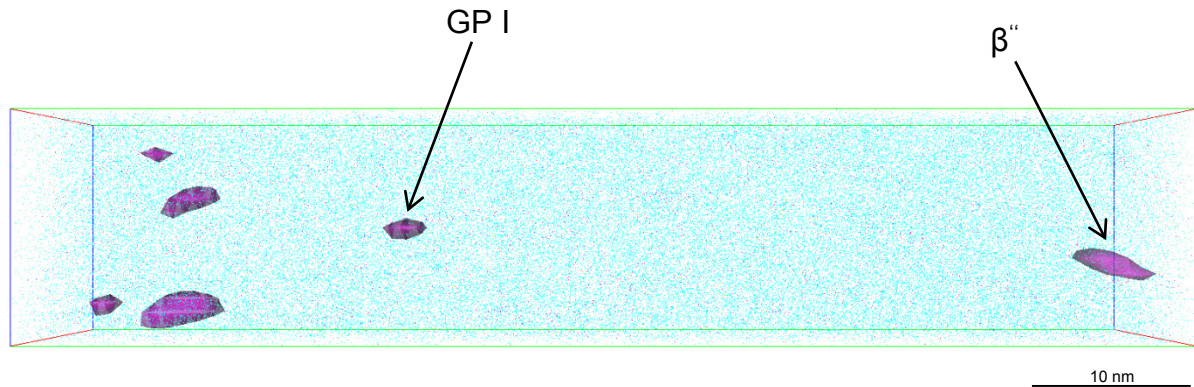


Abb. 50: Ausschnitt aus dem Proben Volumen eines T6 185°C 20 min 70°C; die GP Zonen und die  $\beta''$  Ausscheidungen wurden mit Hilfe von Isosurfaces sichtbar gemacht

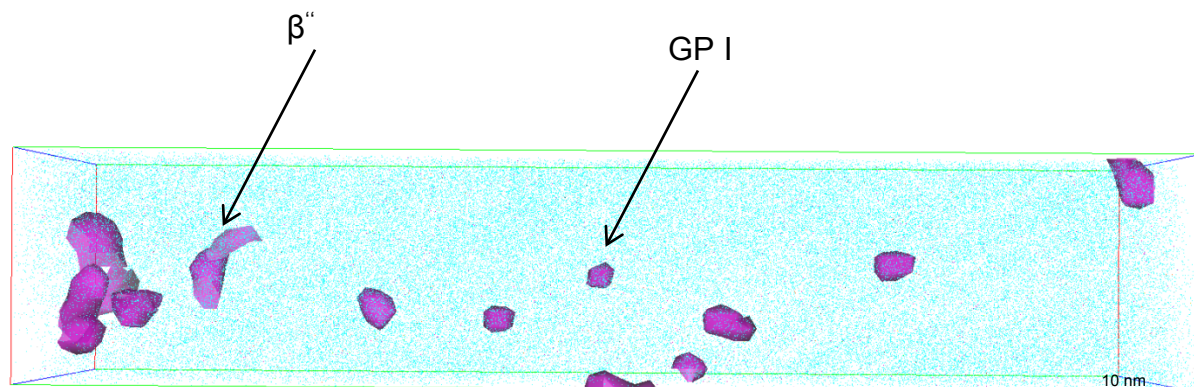


Abb. 51: Ausschnitt aus dem Proben Volumen eines T6 185°C 20 min; die GP Zonen und die  $\beta''$  Ausscheidungen wurden mit Hilfe von Isosurfaces sichtbar gemacht

#### 4.10 Transmissionselektronenmikroskop

Um den Einfluss der Stabilisierungsglühung auf die Korrosionsanfälligkeit zu untersuchen wurden TEM Untersuchungen von drei aussagekräftigen Zuständen vorgenommen.

- T6 205°C 30 min
- T6 185°C 20 min
- T6 FH 185°C 20 min

Da es sich um interkristalline Korrosion handelt wurde besonderes Augenmerk auf die Korngrenzen gelegt.

In allen drei Proben konnten Fe, Mn, Si, (Cr) Dispersoide nachgewiesen werden (Abb. 52). Es handelt sich dabei um Verunreinigungen der Aluminiumschmelze, welche keinen Einfluss auf die untersuchten Eigenschaften haben. Aufgrund des hohen Fe-Gehalts sind sie thermisch stabil und beeinflussen die gezielte Wärmebehandlung nicht. Sie entstehen beim Erstarren der Schmelze, sind stochastisch im Korn verteilt und zeigen keine bevorzugten Ausscheidungsplätze wie z.B. entlang der Korngrenzen.

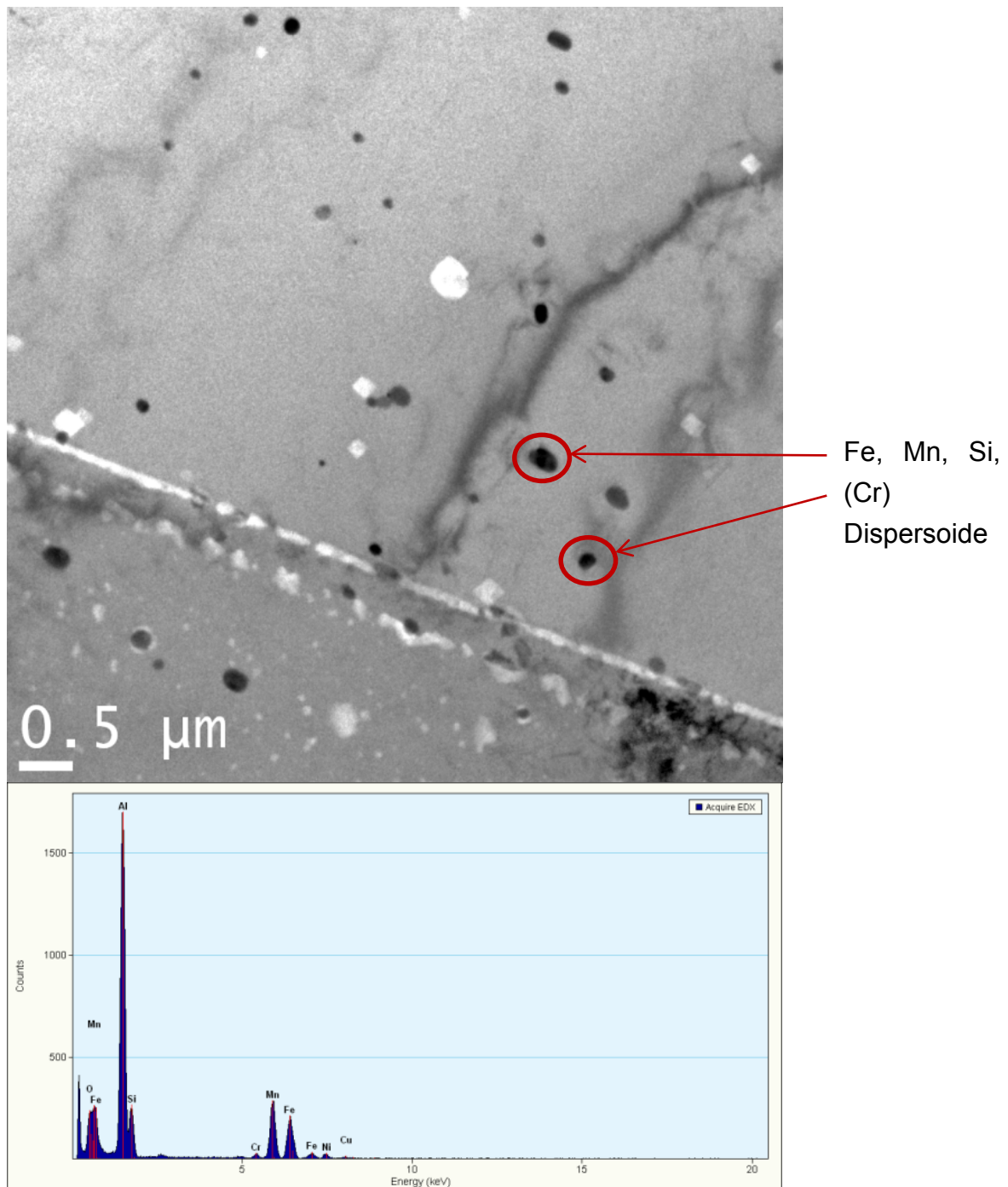


Abb. 52: STEM Aufnahme und EDX Spektrum der Fe, Mn (Cr) Dispersoide eines T6 205°C 30 min

Die Größenverteilung und Teilchendichte der Dispersoide zeigt wie zu erwarten keine großen Abweichungen für die drei Zustände (Tab. 10).

Tab. 10: Größenverteilung und Teilchendichte der Dispersoide für die drei verschiedenen Zustände

Probe	Durchschnittliche Größe	Maximale Größe	Teilchendichte
<b>T6 205°C 30 min</b>	136 ± 40 nm	600 nm	6 x 10 <sup>17</sup> m <sup>-3</sup>
<b>T6 185°C 20 min</b>	120 ± 50 nm	1.2 μm	2 x 10 <sup>18</sup> m <sup>-3</sup>
<b>T6 FH 185°C 20 min</b>	160 ± 40 nm	5 μm	4 x 10 <sup>18</sup> m <sup>-3</sup>

Auffällig an allen Proben war das selektive Ätzen (preferential etching) entlang der Korngrenzen (Abb. 53). Bei genauerer Untersuchung stellte sich heraus, dass es sich um Anreicherungen der Elemente Si, Mg und Cu handelt (Abb. 54-56).

Diese mit Si, Mg und Cu angereicherten Zonen besitzen ein höheres Auflösopotential für die verwendete Ätzlösung (HClO<sub>4</sub>). Dadurch werden diese Stellen bevorzugt an- bzw. wegätzt, wodurch sie im TEM-Bild heller erscheinen.

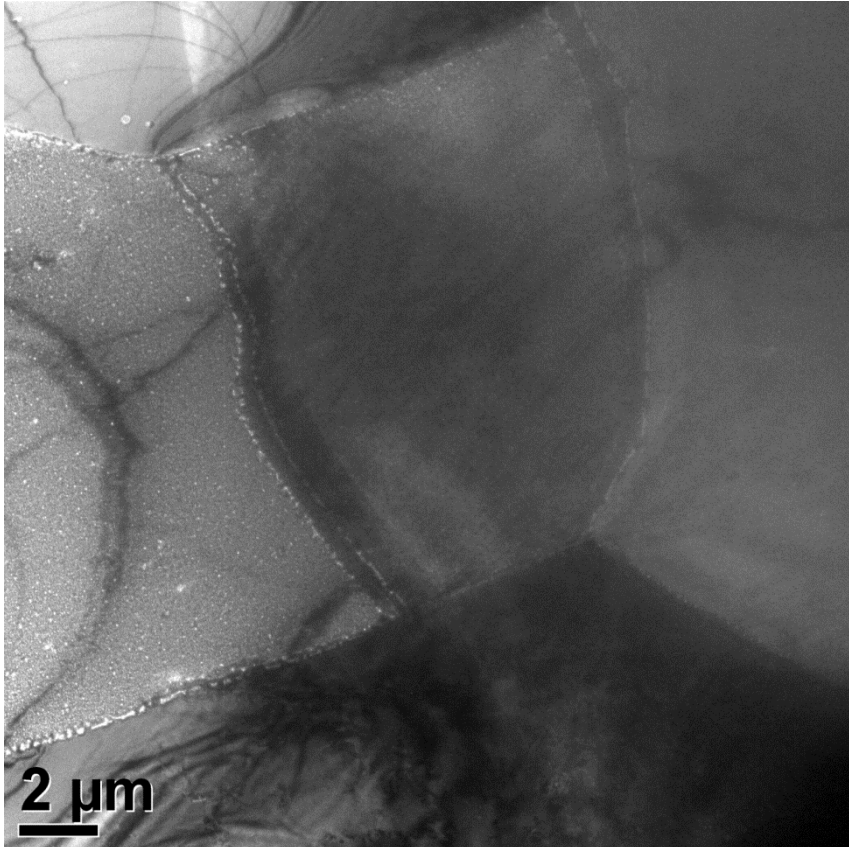


Abb. 53: TEM Aufnahme eines T6 205°C 30 min, selektive Ätzung entlang der Korngrenzen

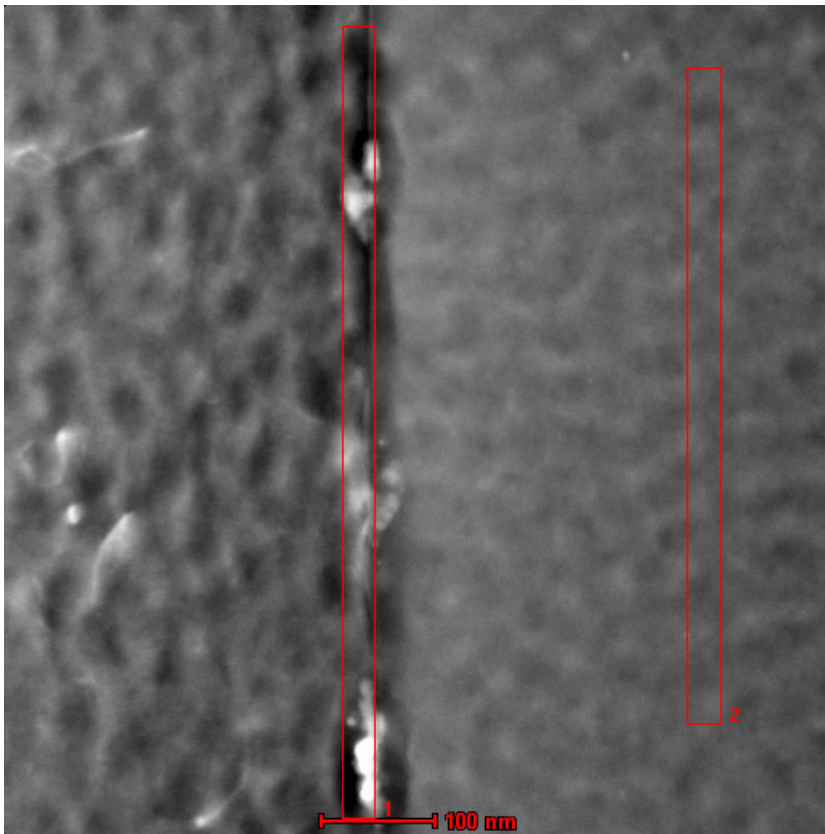


Abb. 54: STEM Aufnahme eines T6 185°C 20 min, EDX Spektrum der Korngrenze (1) und der Matrix (2)

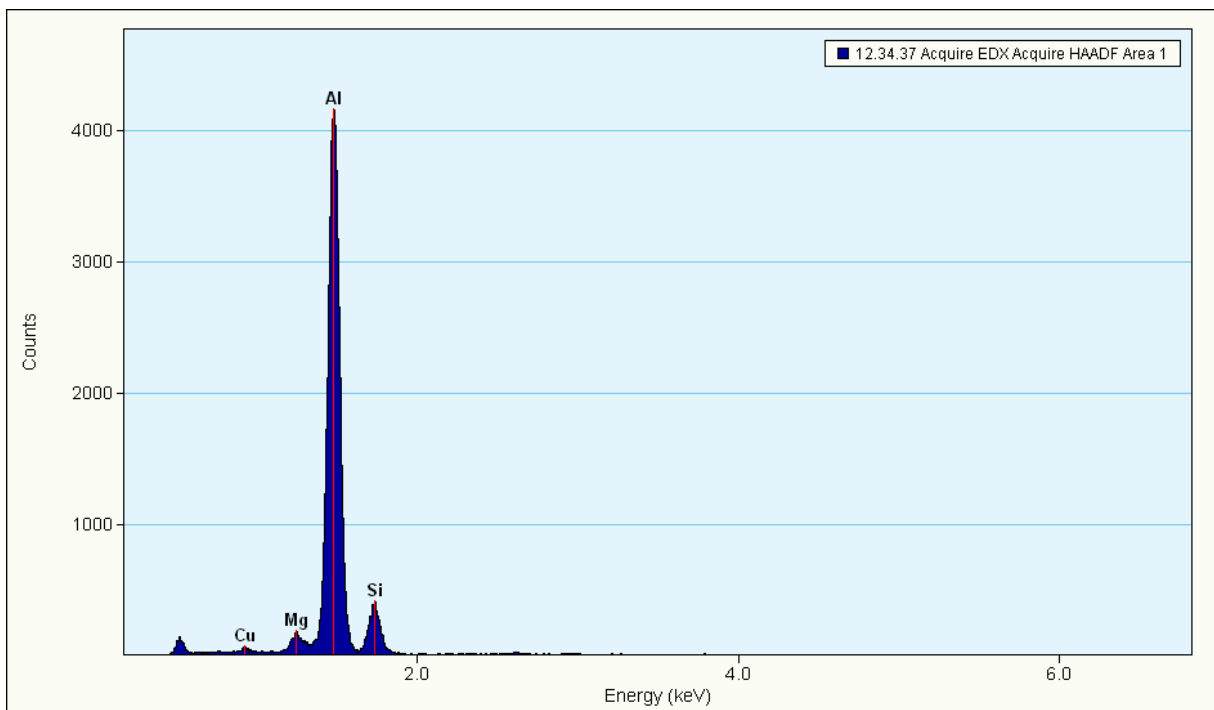


Abb. 55: EDX Spektrum der Korngrenze aus Abb. 54

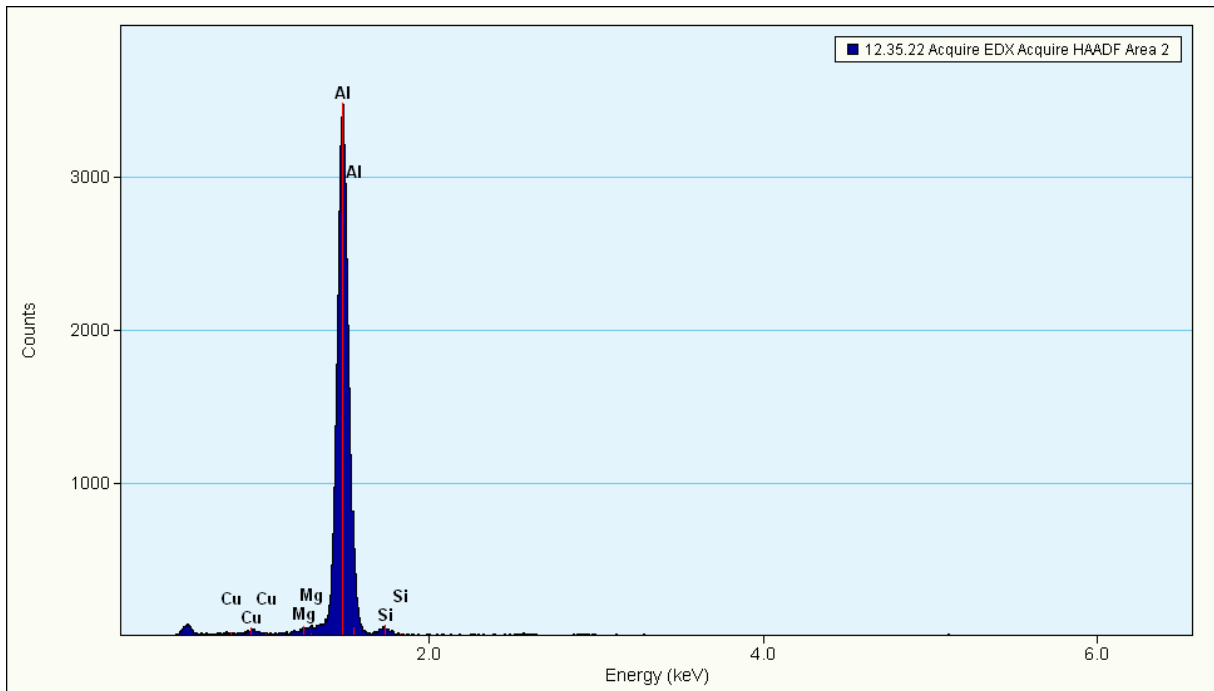


Abb. 56: EDX Spektrum der Matrix aus Abb. 54

Dieser Saum verläuft kontinuierlich entlang der Korngrenzen, wobei seine Breite zwischen 10-150 nm schwankt. Entlang dieses Saums finden sich immer wieder größere Ausscheidungen (Abb. 57).

Die genaue chemische Zusammensetzung des Saums und der Ausscheidungen lässt sich mittels EDX Analyse nicht ermitteln, da die Anregungsbirne bis in die Al-Matrix reicht. Des Weiteren wird die Messung durch das preferential etching verfälscht, da die angereicherten Elemente Si, Mg und Cu bevorzugt weggeätzt werden.

Die Tatsache, dass Si im Vergleich mit Mg und Cu die geringste Löslichkeit in  $\text{HClO}_4$  besitzt, erklärt warum fast ausschließlich Si-Anreicherungen gefunden wurden (Abb. 58).

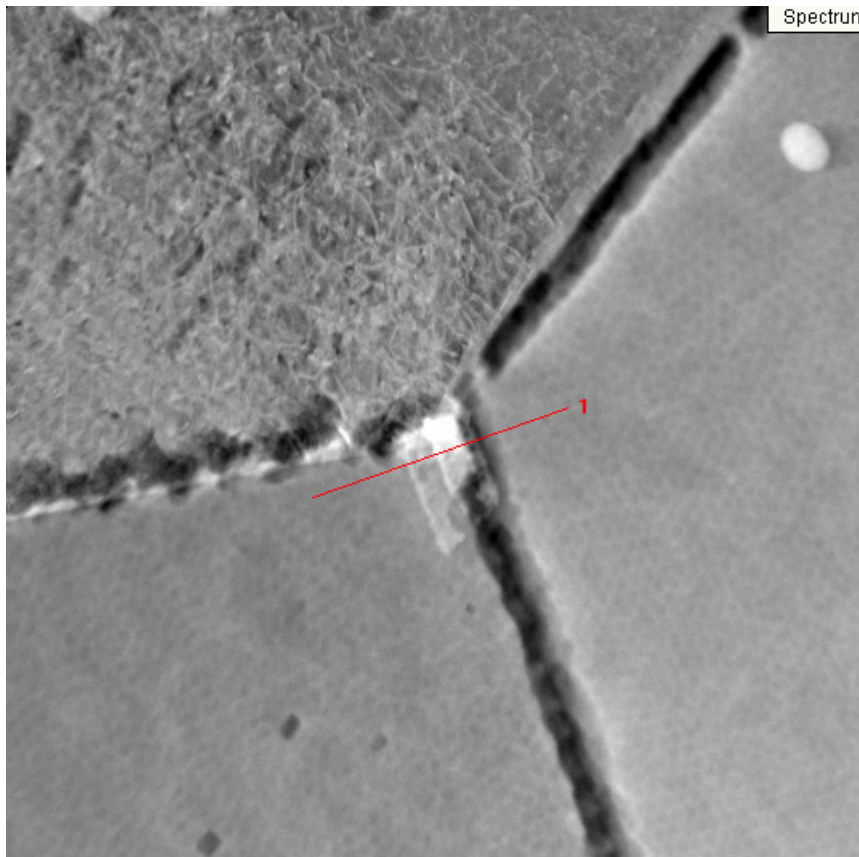


Abb. 57: STEM Aufnahme eines T6 FH 185°C 20 min, EDX Line Scan entlang einer Korngrenzausscheidung (Abb. 58)

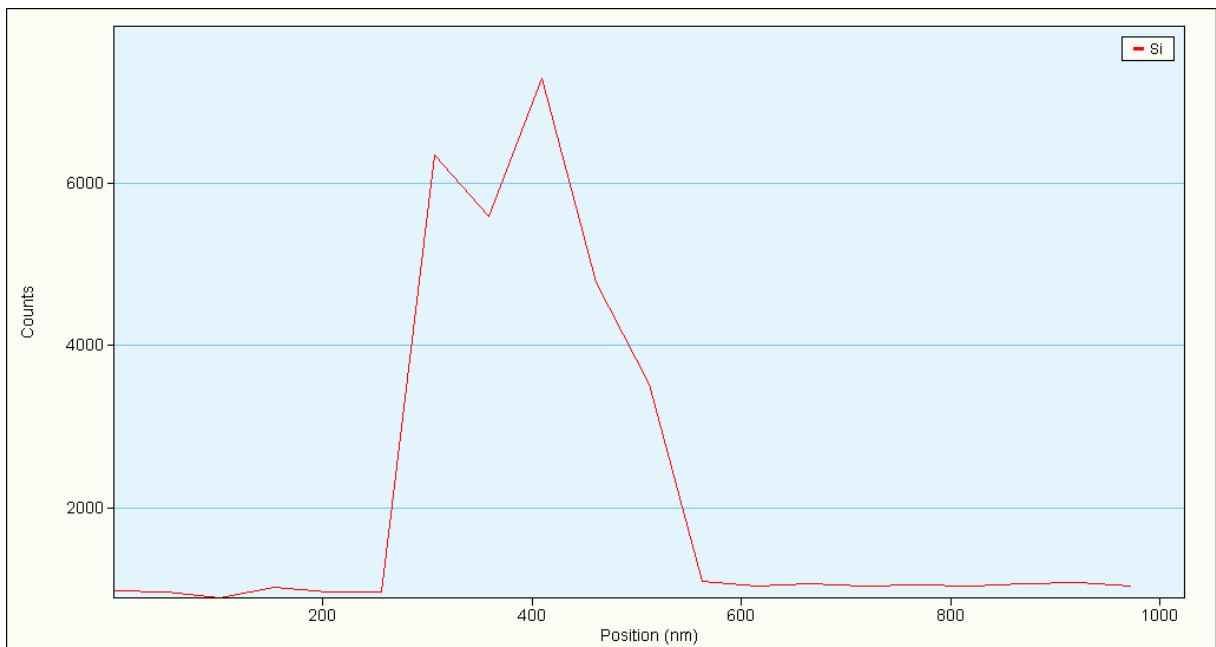


Abb. 58: EDX Line Scan entlang der Korngrenzausscheidung aus Abb. 57

Der in der Literatur vieldiskutierte Cu-Film entlang der Korngrenze (Kapitel 2.3.3) konnte bei diesen Messungen auch nachgewiesen werden (Abb. 59 und Abb. 60). Dieser stellt eine mögliche Erklärung für die Anfälligkeit der T6 Zustände für IK dar.

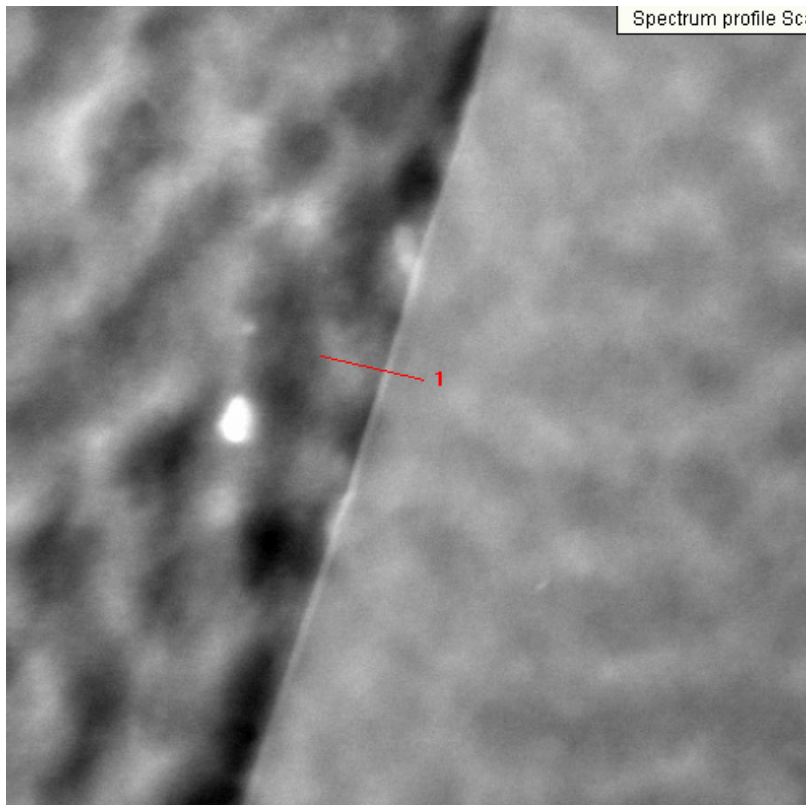


Abb. 59: STEM Aufnahme eines T6 185°C 20 min, EDX Line Scan entlang der Korngrenze (Abb. 60)

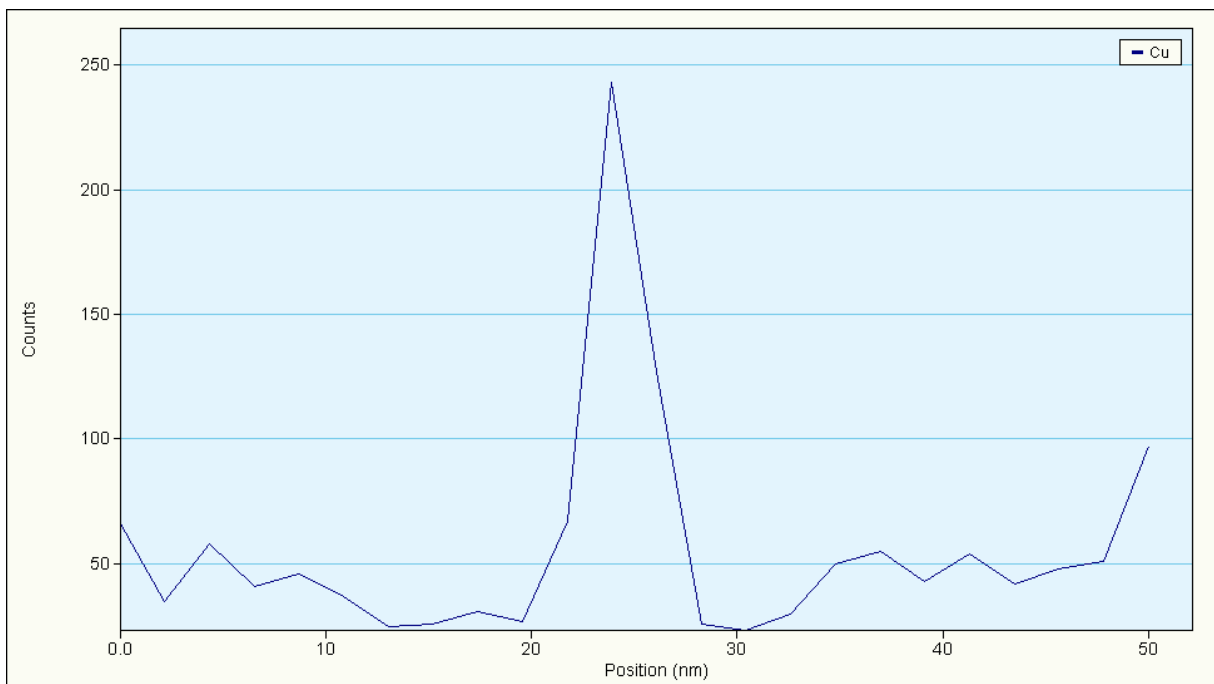


Abb. 60: EDX Line Scan entlang der Korngrenze aus Abb. 59

Zur genaueren Charakterisierung des Korngrenzensaums wären weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Ätzlösungen notwendig. Auch eine Atomsondenuntersuchung mit Zielpräparation zur Untersuchung einer Korngrenze ist



denkbar. Dabei wäre es möglich die chemischen Unterschiede zwischen Saum und Matrix exakt zu messen.

Es konnten bei den TEM Untersuchungen keine signifikanten Abweichungen zwischen den einzelnen T6 Zuständen gefunden werden. Die Unterschiede bei der Wärmebehandlung sind zu gering, um einen markanten Einfluss auf die Struktur der Korngrenze zu haben. Das korreliert mit den Ergebnissen aus den Korrosionstests (Kapitel 3.3), bei denen keine großen Abweichungen zwischen den verschiedenen Zuständen gefunden wurden.

#### 4.10.1 HR-TEM

Da die genauen Parameter für den cluster-search Algorithmus (s. Tab. 6) teilweise schwer zu ermitteln sind wurde versucht die Ergebnisse mit einer komplementären Methode zu überprüfen. Mit Hilfe des HR-TEM ist es möglich einzelne Ausscheidungen sichtbar zu machen (Abb. 61 und Abb. 62).

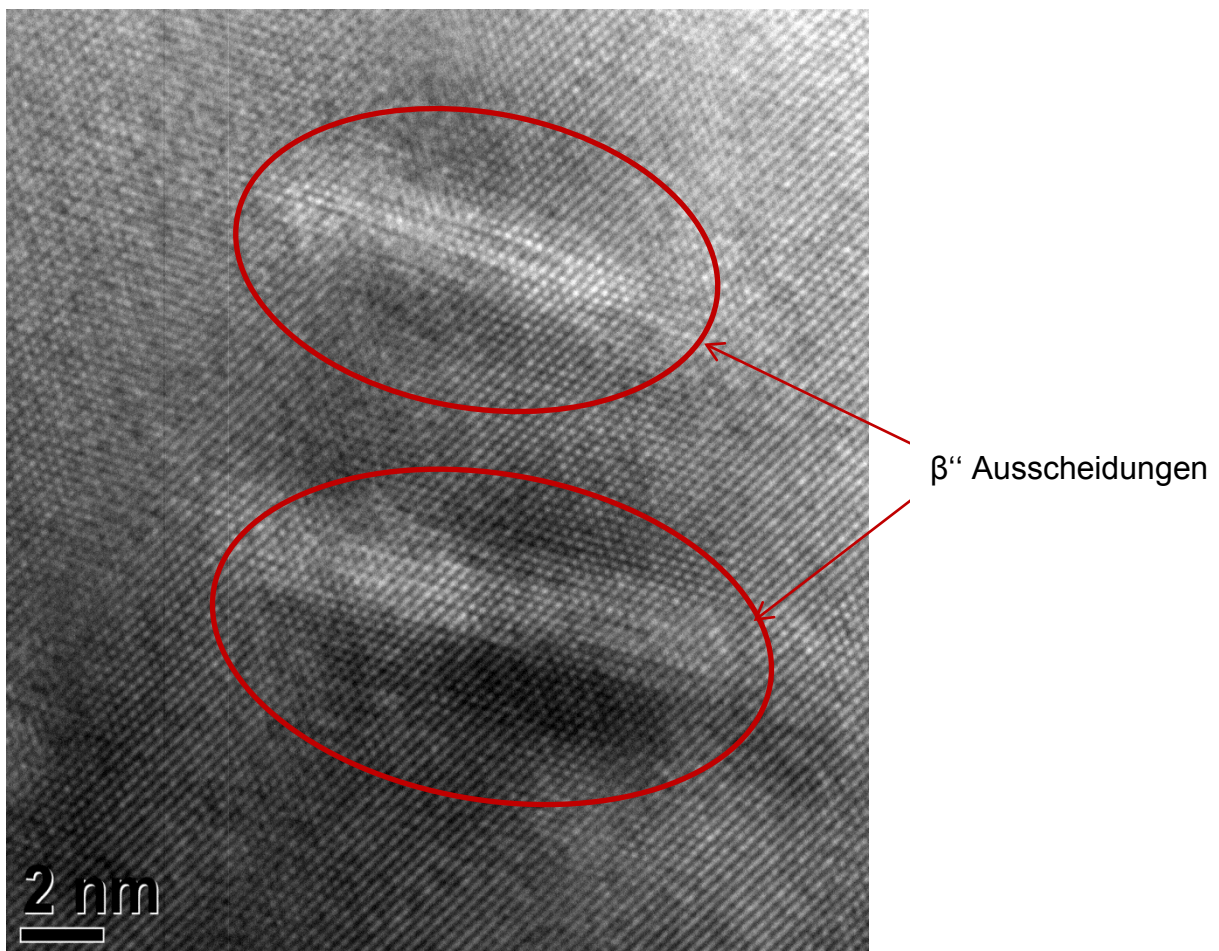


Abb. 61: HR-TEM Aufnahme eines T6 205°C 30 min,  $\beta''$  Ausscheidungen

Die dabei gemessenen Größen und Formen stimmen gut mit denen der Atomsonde überein. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass im HR-TEM nur die größten Ausscheidungen (mehrere nm) sichtbar sind und somit kein direkter Vergleich mit den von der Atomsonde gefundenen kleineren Clustern (wenige Atome) möglich ist.

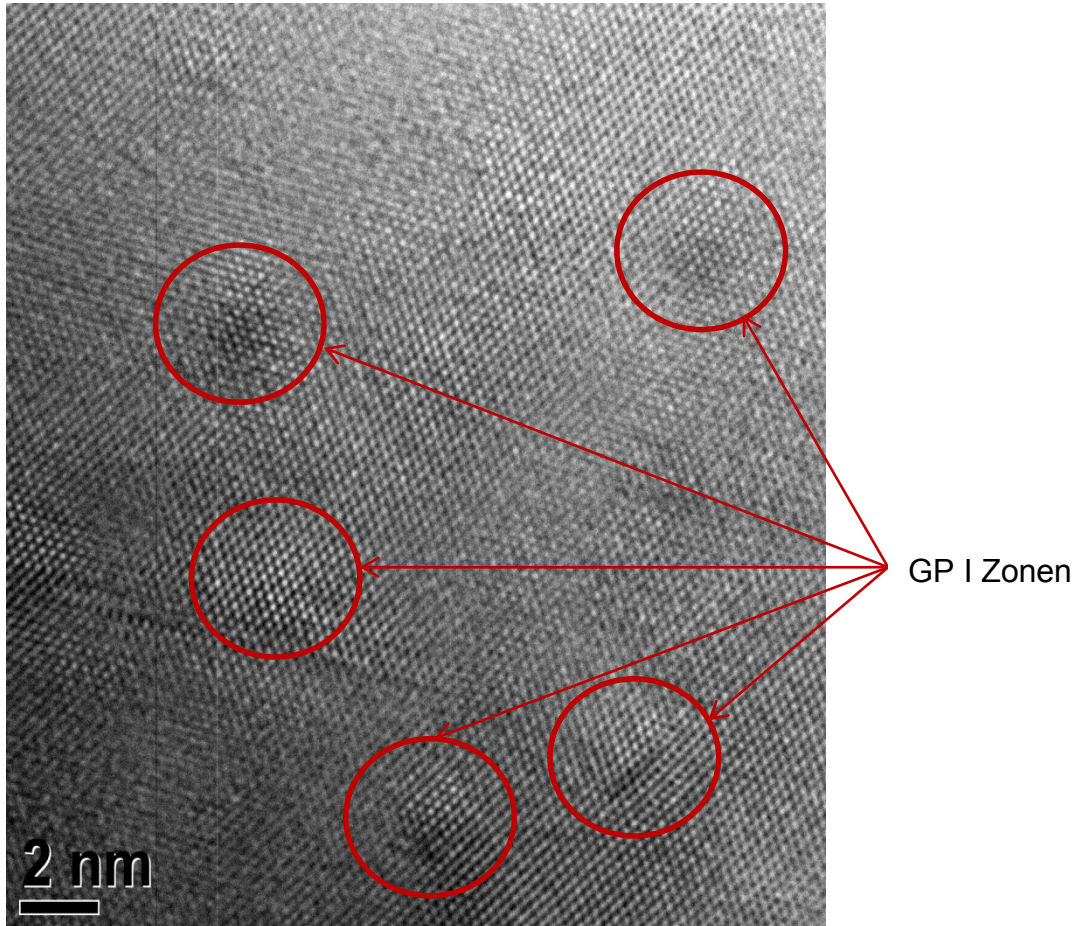


Abb. 62: HR-TEM Aufnahme eines T6 205°C 30 min, GP I Zonen

## 5 Zusammenfassung und Interpretation

In dieser Diplomarbeit wurde der Einfluss der Wärmebehandlung auf die Cluster- und Ausscheidungsbildung der Aluminiumlegierung EN-AW 6016 mittels Atomsonde und TEM untersucht.

Zugversuche wurden durchgeführt um den verschiedenen Mikrostrukturen makroskopische mechanische Kennwerte zuzuordnen.

Unmittelbar nach dem Lösungsglühen und Abschrecken beginnen sich bei der Kaltauslagerung Cluster zu bilden. Dadurch nimmt die Übersättigung des Mischkristalls ab und der Ausscheidungsdruck für eine anschließende Warmauslagerung nimmt ab. Allerdings sind diese Cluster zu klein, um bei der Warmauslagerung als Keimstellen zu dienen und werden wieder aufgelöst, wodurch die Ausscheidungskinetik wesentlich verlangsamt wird.

Durch eine Stabilisierungsglühung direkt nach dem Abschrecken kann der negative Einfluss der Kaltauslagerung unterbunden werden. Bei ca. 100°C für 5 min bilden sich Cluster, die aufgrund der höheren Temperatur schneller wachsen und eine ausreichende Größe erreichen, um bei einer anschließenden Warmauslagerung als Keimstellen für die  $\beta''$  Ausscheidungen zu dienen.

Durch diese Stabilisierungsglühung wird die Ausscheidungskinetik wesentlich verbessert. Die mechanischen Kennwerte zwischen T4 und T4 FH ändern sich aber kaum, wodurch die guten Umformeigenschaften erhalten bleiben.

An Hand von Atomsondenmessungen wurden die mikrostrukturellen Unterschiede, welche zu der unterschiedlichen Ausscheidungskinetik führen, untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die T4 FH Zustände mehr und vor allem größere Cluster aufweisen. Diese Tatsache erklärt die verbesserte Paint-Bake-Response. Die größeren Cluster haben den kritischen Keimradius erreicht bzw. überschritten und dienen damit als Keimstellen für die Ausscheidungsbildung bei der anschließenden Wärmebehandlung. Das Resultat ist ein wesentlich schnelleres Aushärteverhalten, wodurch beim Lackeinbrennen (185°C, 20 min) die von der Automobilindustrie geforderten mechanischen Kennwerte erreicht werden können. Die gefunden Cluster sind jedoch nicht groß genug, um einen Einfluss auf die Festigkeit im T4 Zustand zu haben.

Um fertigungsnahe Abkühlbedingungen zu simulieren, wurden einige Proben mit 70°C (anstatt 20°C) heißem Wasser abgeschreckt. Auf die mechanischen Eigenschaften im T4 Zustand hatte die langsamere Abschreckung keinen Einfluss.

Bei der Auswertung der Atomsondenmessungen für die langsamer abgeschreckten Proben wurden Unregelmäßigkeiten festgestellt. Für den Zustand T4 70°C wurde im Vergleich zum normalen T4 eine leicht erhöhte Clusteranzahl und eine etwas breitere Größenverteilung festgestellt. Dementsprechend müssten beim T4 FH 70°C durch die zusätzliche Stabilisierungsglühung noch mehr und größere Cluster zu finden sein. Bei unseren Messungen wurden für diesen Zustand aber die geringste Anzahl und Größe an Clustern gefunden. Die Ausscheidungskinetik der langsamer abgekühlten Proben wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht. Jedoch lassen die erreichten mechanischen Kennwerte für die korrespondierenden T6 Zustände darauf schließen, dass die Abkühlgeschwindigkeit keinen Einfluss hat (s. Kap.4.5). In Betracht der angeführten Argumente sind die Messergebnisse des T4 FH 70°C in Frage zu stellen. Mögliche Erklärungen für die Abweichung stellen das geringe Probenvolumen und Ungenauigkeiten des Cluster Search Algorithmus dar.

Durch die Zwischenglühung sind im T6 Zustand wesentlich bessere mechanische Eigenschaften zu erreichen. Bei der üblichen Wärmebehandlung von 185°C für 20 min ist durch eine Stabilisierungsglühung bei 100°C für 10 min ein Zuwachs der Zugfestigkeit von bis zu 60 MPa möglich. Bei der Streckgrenze ist sogar ein Anstieg von bis zu 80 MPa möglich. Lediglich bei der Bruchdehnung sind Einbußen von ca. 5% hinzunehmen. Erst die Fast Hardening Route ermöglichte den Einsatz dieser Legierung für die Warmaushärtung beim Lackeinbrennprozess. Früher wurde diese Legierung bei 205°C für 30 min warmausgelagert um die gleiche Festigkeit mit schlechterer Bruchdehnung zu erreichen. Bei diesen Bedingungen führt die Stabilisierungsglühung zu nur geringfügig größeren Festigkeiten, was darauf schließen lässt, dass die Peakfestigkeit schon erreicht ist. Allerdings können dadurch bei gleicher Festigkeit wesentlich bessere Bruchdehnungen erreicht werden (überalterter Zustand).

Umfangreiche Korrosionstests wurden durchgeführt um den Einfluss des FH Prozesses auf die Korrosionsanfälligkeit, insbesondere der interkristallinen Korrosion, festzustellen. In diesen Messungen stellte sich heraus, dass fast keine Unterschiede bzgl. der Eindringtiefe und der Art des Befalls zu finden sind.

TEM Messungen an drei verschiedenen T6 Zuständen wurden durchgeführt, um den Einfluss der Mikrostruktur, insbesondere der Korngrenze, auf die interkristalline Korrosion zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dass es an den Korngrenzen zu einer Anreicherung der Legierungselemente Si und Mg kommt. An manchen Stellen

konnte trotz des niedrigen Legierungsgehaltes von 0,08 % auch eine Cu Anreicherung nachgewiesen werden. Die Rolle dieser Anreicherungen, insbesondere des Cu, für die interkristalline Korrosion wird in der Literatur stark diskutiert.

Zur vollständigen Klärung des Einflusses der Anreicherungen an den Korngrenzen müssten weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Zusätzliche TEM Messungen von mehreren T4 und T6 Zuständen mit EDX Mapping an den Korngrenzen sind denkbar. Ergänzend dazu wären Atomsondenmessungen mit Zielpräparation sinnvoll. Damit kann man die Korngrenze auf atomarem Level untersuchen und kleinste chemische Veränderungen detektieren.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] HATCH, John E. *Aluminum: properties and physical metallurgy* [online]. Metals Park, Ohio: ASM International, 1984 [accessed. 23. November 2011]. ISBN 0871701766. Retrieved z: <http://books.google.com/books?id=dUgzGsEMhoUC&pgis=1>
- [2] BERNEDER, Josef, Ramona PRILLHOFER, Josef ENSER, Peter SCHULZ and Carsten MELZER. STUDY OF THE ARTIFICIAL AGING KINETICS OF DIFFERENT AA6013-T4 HEAT TREATMENT CONDITIONS. *Supplemental Proceedings* [online]. 2011, pp. 321–328 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781118062142.ch39/summary>
- [3] WANDERKA, N, R SCHIFFMANN and J BANHART. Characterization of precipitates in aluminium-based alloy AW 6016. *Surface and interface analysis* [online]. 2007, vol. 39, no. 2-3, pp. 221–226 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: doi:10.1002/sia
- [4] MURAYAMA, M. and K. HONO. Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys. *Acta materialia* [online]. 1999, vol. 47, no. 5, pp. 1537–1548 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645499000336>
- [5] ABID, T., a. BOUBERTAKH and S. HAMAMDA. Effect of pre-aging and maturing on the precipitation hardening of an Al–Mg–Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, vol. 490, no. 1-2, pp. 166–169 [accessed. 12. September 2011]. ISSN 09258388. Retrieved z: doi:10.1016/j.jallcom.2009.10.096
- [6] SCHIFFMANN, R., J HAUG and J BANHART. Evolution of Precipitates during Age-hardening of AW 6016 Alloy. In: *Proceedings of the 9th International Conference on Aluminium Alloys* [online]. 2004, p. 604–609 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: [http://www.helmholtz-berlin.de/media/media/spezial/people/banhart/html/B-Conferences/b067\\_schiffmann2004.pdf](http://www.helmholtz-berlin.de/media/media/spezial/people/banhart/html/B-Conferences/b067_schiffmann2004.pdf)
- [7] RINGER, SP and K HONO. Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys:: Atom Probe Field-Ion Microscopy and Transmission Electron Microscopy Studies. *Materials characterization* [online]. 2000, vol. 44, no. 1-2, pp. 101–131 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580399000510>
- [8] TAKEDA, M., F. OHKUBO and T. SHIRAI. Stability of metastable phases and microstructures in the ageing process of Al – Mg – Si ternary alloys. *Journal of Materials Science*. 1998, vol. 33, pp. 2385–2390.

- [9] BIROL, Y. Pre-aging to improve bake hardening in a twin-roll cast Al–Mg–Si alloy. *Materials Science and Engineering A* [online]. 2005, vol. 391, no. 1-2, pp. 175–180 [accessed. 12. September 2011]. ISSN 09215093. Retrieved z: doi:10.1016/j.msea.2004.08.069
- [10] EDWARDS, GA, K STILLER, GL DUNLOP and MJ COUPER. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys. *Acta Materialia* [online]. 1998, vol. 46, no. 11, pp. 3893–3904 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645498000597>
- [11] GUPTA, AK and DJ LLOYD. Precipitation hardening processes in an Al-0.4%Mg-1.3%Si-0.25%Fe aluminum alloy. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2001, vol. 301, pp. 140 – 146 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509300018141>
- [12] MOONS, T, P RATCHEV, B VERLINDEN, P. VAN HOUTTE and P. DE SMET. A comparative study of two Al-Mg-Si alloys for automotive applications. *Scripta materialia* [online]. 1996, vol. 35, no. 8, pp. 939–945 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: [http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti\\_id=389780](http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=389780)
- [13] MATSUDA, K., S. TADA and S. IKENO. Morphology of a Planer Precipitate and Its Orientation Relationship to the Matrix in an Al–1.0 mass% Mg sub 2 Si–0.4 mass% Si Alloy. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 1994, vol. 58, no. 3, pp. 252–259.
- [14] SUZUKI, H., M. KANNO and Y. SHIRAISHI. Effects of excess magnesium or silicon contents on the aging behavior of Al-1.2%Mg<sub>2</sub>Si alloy. *Japan Institute of Light Metals*. 1978, vol. 28, pp. 223–240.
- [15] KAMMER, Catrin. *Aluminium-Taschenbuch / Aluminium Taschenbuch Band 1: "Grundlagen und Werkstoffe" [Gebundene Ausgabe]* [online]. B.m.: Alu Media; Auflage: 16, 2009 [accessed. 10. January 2012]. ISBN 3870172924. Retrieved z: <http://www.amazon.de/Aluminium-Taschenbuch-Aluminium-Taschenbuch-Band-Grundlagen/dp/3870172924>
- [16] ABDALA, M, J GARCIADÉBLAS, C BARBOSA and O ACSELRAD. Thermoelectrical power analysis of precipitation in 6013 aluminum alloy. *Materials Characterization* [online]. 2008, vol. 59, no. 3, pp. 271–277 [accessed. 19. August 2011]. ISSN 10445803. Retrieved z: doi:10.1016/j.matchar.2007.01.005
- [17] BARBOSA, C, J. M. A. REBELLO, O ACSELRAD, J. DILLE and J.-L. DELPLANCKE. Identification of precipitates in 6013 aluminium alloy (Al-Mg-Si-Cu).pdf. *Zeitschrift für Metallkunde*. 2002, no. 93, pp. 208–211.
- [18] CHAKRABARTI, D.J and David E LAUGHLIN. Phase relations and precipitation in Al–Mg–Si alloys with Cu additions. *Progress in Materials*

- Science* [online]. 2004, vol. 49, no. 3-4, pp. 389–410 [accessed. 27. July 2011]. ISSN 00796425. Retrieved z: doi:10.1016/S0079-6425(03)00031-8
- [19] MURAYAMA, M, K HONO, WF MIAO and DE LAUGHLIN. The effect of Cu additions on the precipitation kinetics in an Al-Mg-Si alloy with excess Si. *Metallurgical and materials transactions A* [online]. 2001, vol. 32, no. 2, pp. 239–246 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: <http://www.springerlink.com/index/E165620307863424.pdf>
- [20] BRYANT, JD. The effects of preaging treatments on aging kinetics and mechanical properties in AA6111 aluminum autobody sheet. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 1999, vol. 30, no. August [accessed. 8. November 2011]. Retrieved z: <http://www.springerlink.com/index/AL47481883753611.pdf>
- [21] SHUEY, R.T. and A. J. DEN BAKKER. Relating Strength Loss to Solute Loss in a 6xxx Alloy. In: *Materials Solution Conference*. Indianapolis: ASM International, 2001, p. 189–194.
- [22] VARGEL, Christian. *Corrosion of aluminium* [online]. B.m.: Elsevier, 2004 [accessed. 22. November 2011]. ISBN 0080444954. Retrieved z: <http://books.google.com/books?id=X712ZMZhKvMC&pgis=1>
- [23] BHATTAMISHRA, AK and K. LAL. Microstructural studies on the effect of Si and Cr on the intergranular corrosion in Al—Mg—Si alloys. *Materials & Design* [online]. 1997, vol. 18, no. 1, pp. 25–28 [accessed. 8. November 2011]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306997000277>
- [24] LARSEN, Magnus Hurlen, John Charles WALMSLEY, Otto LUNDER and Kemal NISANCIOGLU. Effect of Si and Cu on the intergranular corrosion susceptibility of 6000-series model alloys. In: . 2007.
- [25] MONDOLFO, L.F. *Aluminum alloys: Structure and properties* [online]. London: Butterworths, 1976 [accessed. 23. November 2011]. ISBN 0408706805. Retrieved z: <http://www.amazon.com/Aluminum-alloys-Structure-properties-Mondolfo/dp/0408706805>
- [26] SVENNINGSSEN, G., M.H. LARSEN, J.H. NORDLIEN and K. NISANCIOGLU. Effect of high temperature heat treatment on intergranular corrosion of AlMgSi (Cu) model alloy. *Corrosion science* [online]. 2006, vol. 48, no. 1, pp. 258–272 [accessed. 8. November 2011]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X05000065>
- [27] LARSEN, Magnus Hurlen, John Charles WALMSLEY, Otto LUNDER and Kemal NISANCIOGLU. Effect of Excess Silicon and Small Copper Content on Intergranular Corrosion of 6000-Series Aluminum Alloys. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2010, vol. 157, no. 2, p. C61 [accessed. 12. September 2011]. ISSN 00134651. Retrieved z: doi:10.1149/1.3261804



- [28] SVENNINGSSEN, G, M LARSEN, J WALMSLEY, J NORDLIEN and K NISANCIOGLU. Effect of artificial aging on intergranular corrosion of extruded AlMgSi alloy with small Cu content. *Corrosion Science* [online]. 2006, vol. 48, no. 6, pp. 1528–1543 [accessed. 12. September 2011]. ISSN 0010938X. Retrieved z: doi:10.1016/j.corsci.2005.05.045
- [29] SVENNINGSSEN, G., M.H. LARSEN, J.H. NORDLIEN and K. NISANCIOGLU. Effect of thermomechanical history on intergranular corrosion of extruded AlMgSi (Cu) model alloy. *Corrosion science* [online]. 2006, vol. 48, no. 12, pp. 3969–3987 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X06000989>
- [30] ALTENPOHL. *Alumimium und Aluminiumlegierungen*. Berlin, göttingen, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1965.
- [31] MILLER, M K, A CEREZO, M G HETHERINGTON and G D W SMITH. *Atom Probe Field Ion Microscopy*. B.m.: Oxford University Press, 1996. ISBN 0198513879.
- [32] MILLER, M.K. and R.G. FORBES. Atom probe tomography. *Materials Characterization* [online]. 2009, vol. 60, no. 6, pp. 461–469 [accessed. 25. July 2011]. ISSN 10445803. Retrieved z: doi:10.1016/j.matchar.2009.02.007
- [33] CEREZO, A. Aspects of the observation of clusters in the 3-dimensional atom probe. *Surface and interface analysis* [online]. 2007, pp. 184–188 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z: doi:10.1002/sia
- [34] VAUMOUSSE, D, a CEREZO and P J WARREN. A procedure for quantification of precipitate microstructures from three-dimensional atom probe data. *Ultramicroscopy* [online]. 2003, vol. 95, no. 1-4, pp. 215–21. ISSN 0304-3991. Retrieved z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12535567>
- [35] PHILIPPE, T, F DE GEUSER, S DUGUAY, W LEFEBVRE, O COJOCARU-MIRÉDIN, G DA COSTA and D BLAVETTE. Clustering and nearest neighbour distances in atom-probe tomography. *Ultramicroscopy* [online]. 2009, vol. 109, no. 10, pp. 1304–9 [accessed. 22. July 2011]. ISSN 1879-2723. Retrieved z: doi:10.1016/j.ultramic.2009.06.007
- [36] SCHMÖLZER, Thomas. *Microstructural investigation of a Fe-Co-Mo alloy by means of SANS and atom probe analysis*. B.m., 2008. Montanuniversität Leoben.
- [37] MIAO, W. F. and D. E. LAUGHLIN. A differential scanning calorimetry study of aluminum alloy 6111 witch different pre-aging treatments. *Journal of Materials Science Letters*. 2000, no. 19, pp. 201–203.
- [38] ZHEN, L, SB KANG and HW KIM. Effect of natural aging and preaging on subsequent precipitation process of an Al-Mg-Si alloy with high excess silicon. *Materials science and technology* [online]. 1997, vol. 13, no. 11, pp. 905–911 [accessed. 22. November 2011]. Retrieved z:

<http://www.ingentaconnect.com/content/maney/mst/1997/00000013/00000011/art00005>

## 7 Anhang

### 7.1 Atomsondenmessungen

6016 T4:

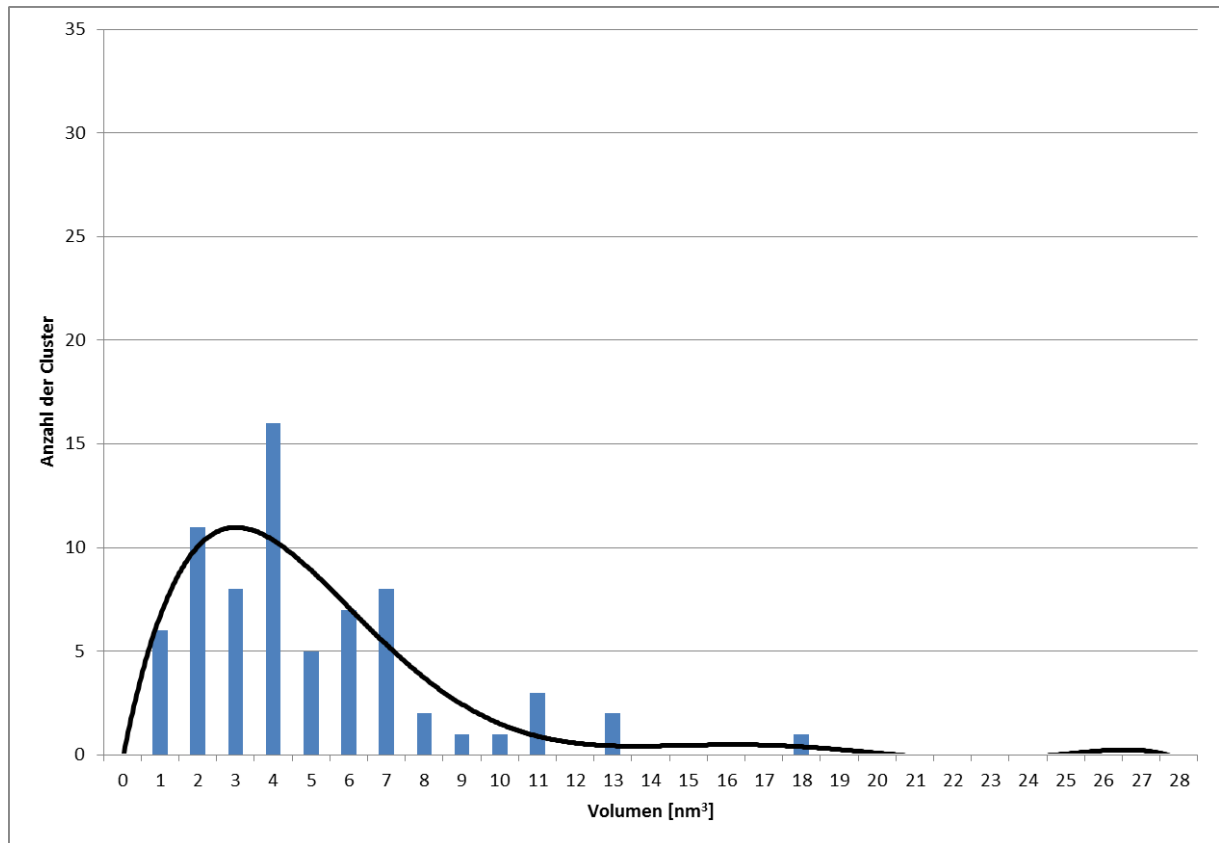


Abb. 63: Größenverteilung der atomaren Cluster in 6016 T4; Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s.Kap. 3.5.1)

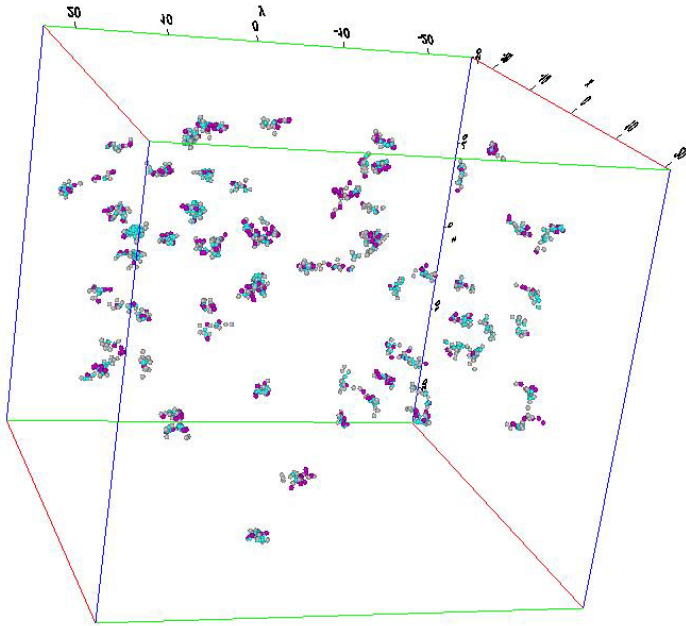


Abb. 64: Atomare Cluster in 6016 T4, Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s. Kap. 3.5.1); Al ist türkis, Si ist grau und Mg ist magenta; Maßstab in nm

6016 T4 70°C:

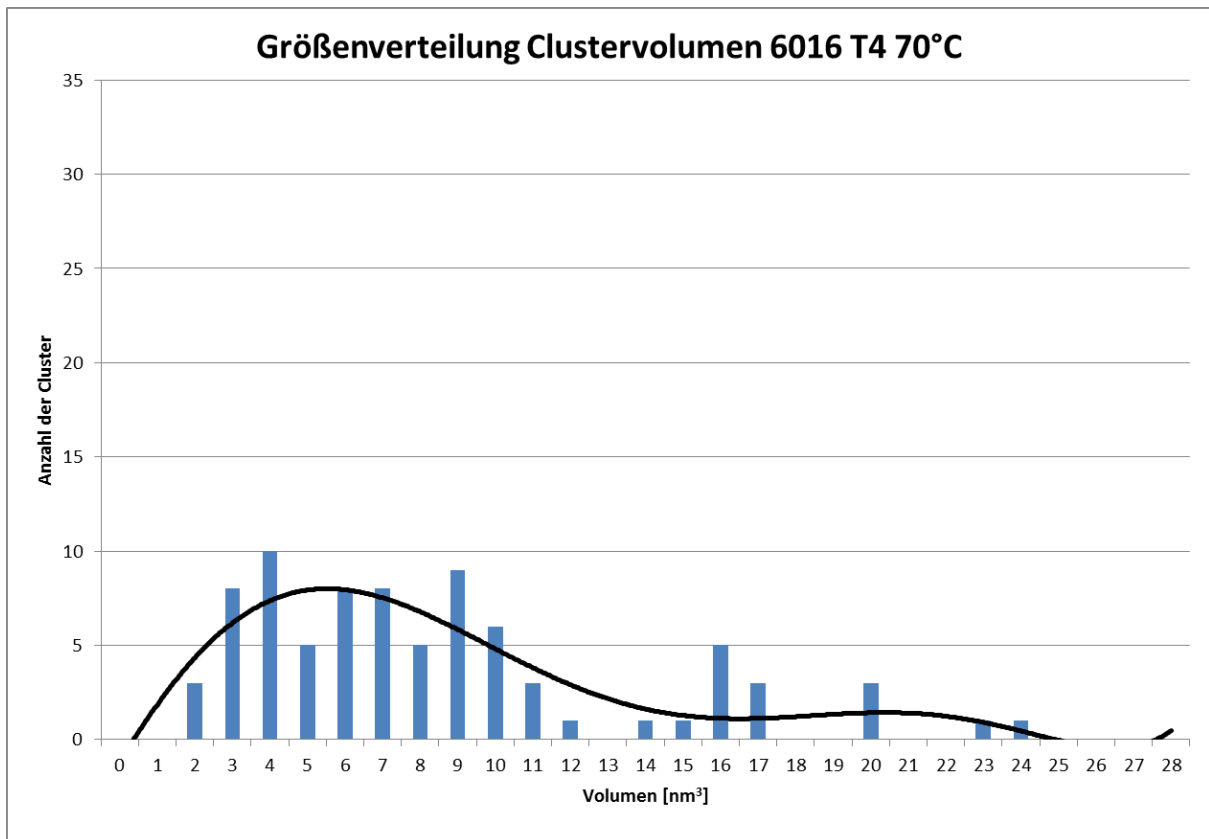


Abb. 65: Größenverteilung der atomaren Cluster in 6016 T4 70°C; Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s.Kap. 3.5.1)

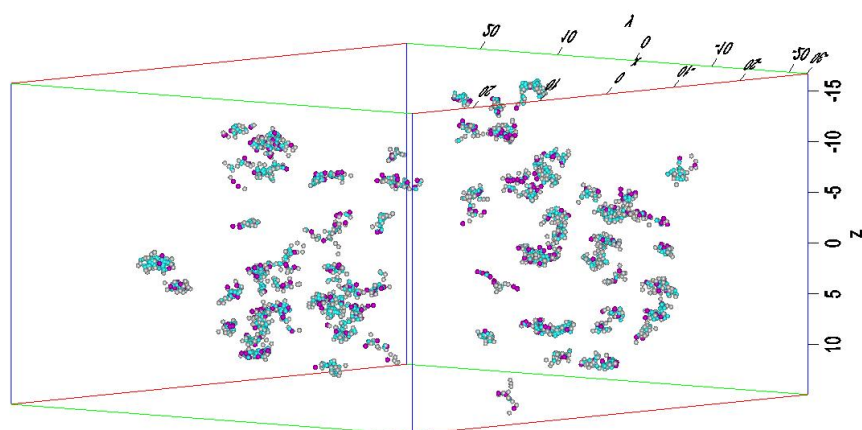
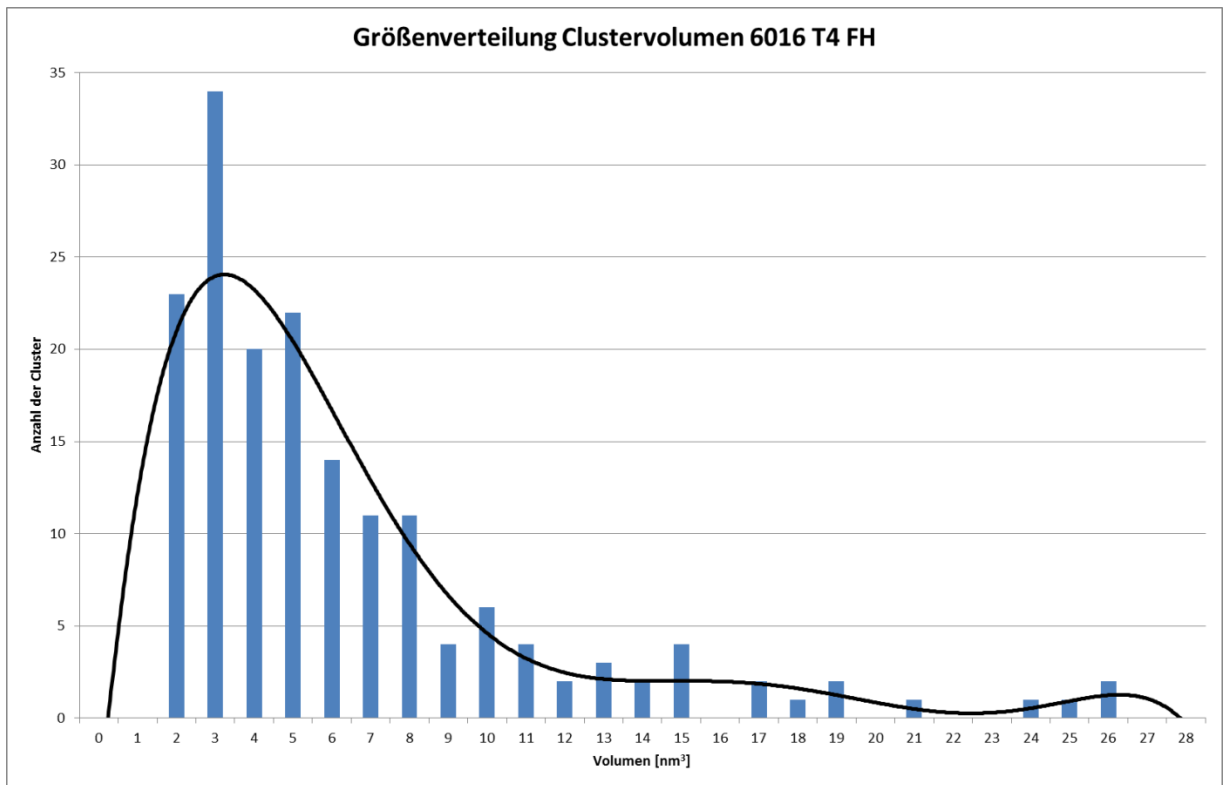
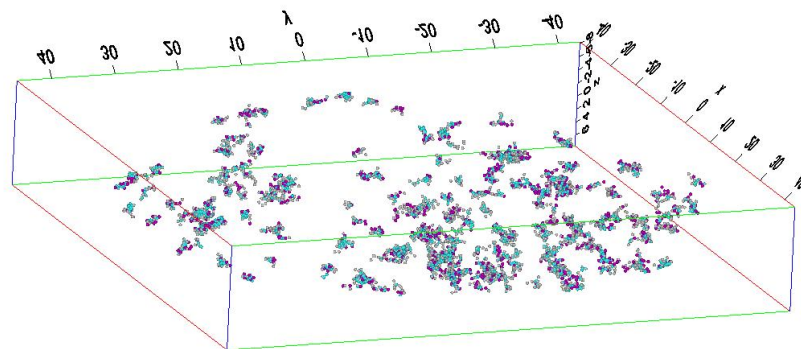


Abb. 66: Atomare Cluster in 6016 T4 70°C, Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s. Kap. 3.5.1); Al ist türkis, Si ist grau und Mg ist magenta; Maßstab in nm

## 6016 T4 FH:



**Abb. 67: Größenverteilung der atomaren Cluster in 6016 T4 FH; Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s.Kap. 3.5.1)**



**Abb. 68: Atomare Cluster in 6016 T4 FH, Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s. Kap. 3.5.1); Al ist türkis, Si ist grau und Mg ist magenta; Maßstab in nm**

## 6016 T4 FH 70°C:

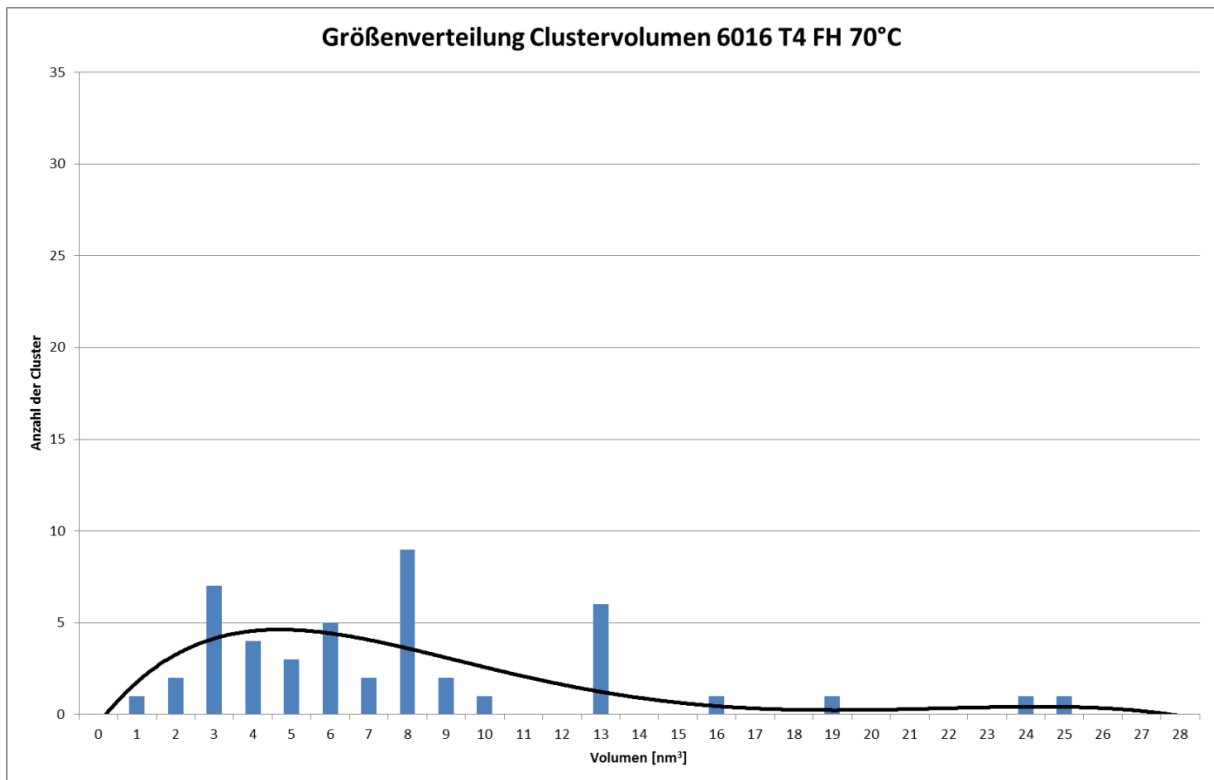


Abb. 69: Größenverteilung der atomaren Cluster in 6016 T4 FH 70°C; Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s.Kap. 3.5.1)

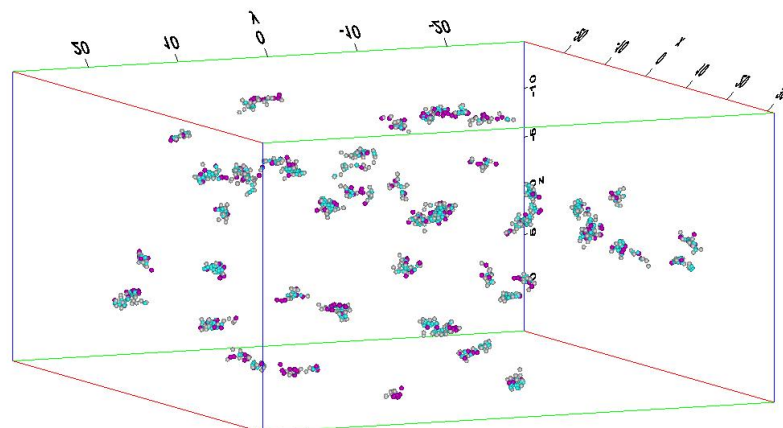
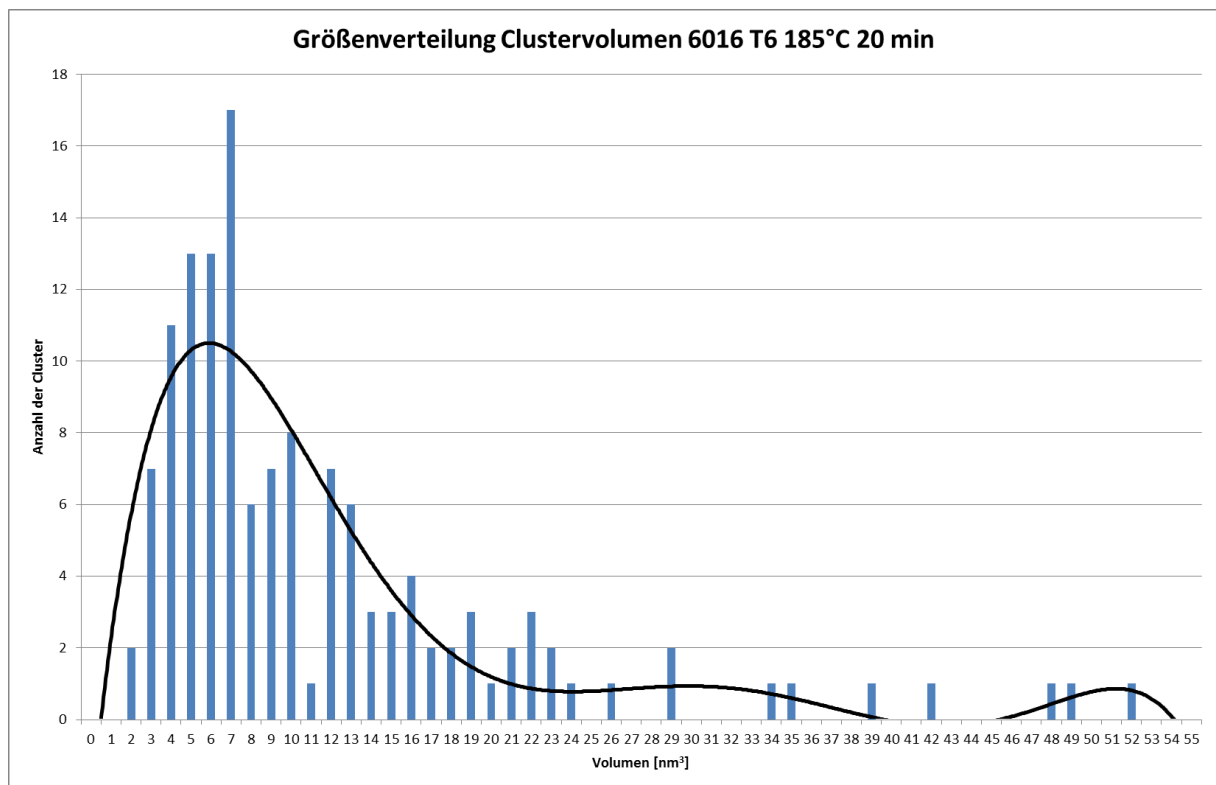


Abb. 70: Atomare Cluster in 6016 T4 FH, Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s. Kap. 3.5.1); Al ist türkis, Si ist grau und Mg ist magenta; Maßstab in nm

6016 T6 185°C 20 min:



**Abb. 71: Größenverteilung der atomaren Cluster in 6016 T6 185°C 20 min; Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s.Kap. 3.5.1)**



6016 T6 185°C 20 min 70°C

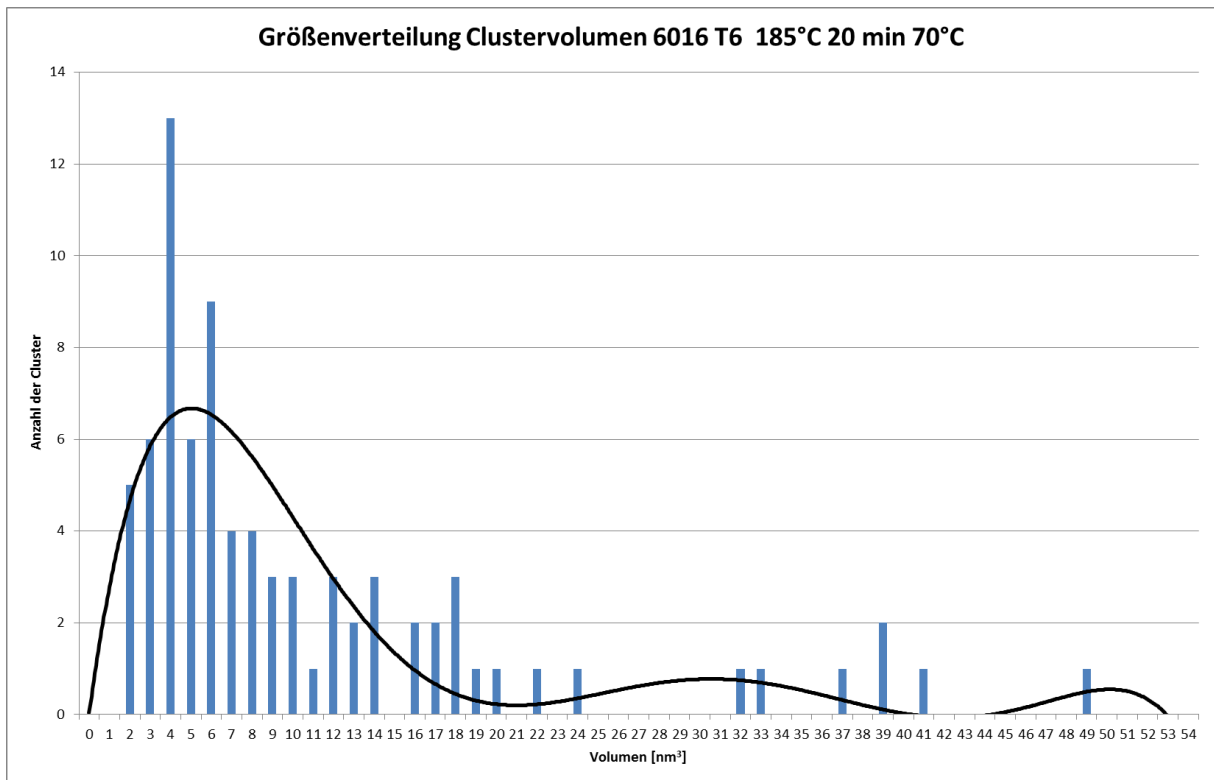


Abb. 72: Größenverteilung der atomaren Cluster in 6016 T6 185°C 20 min 70°C; Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s.Kap. 3.5.1)

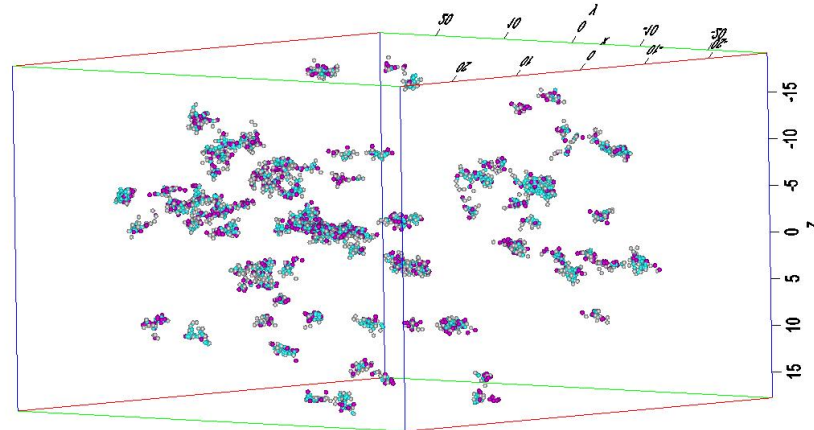
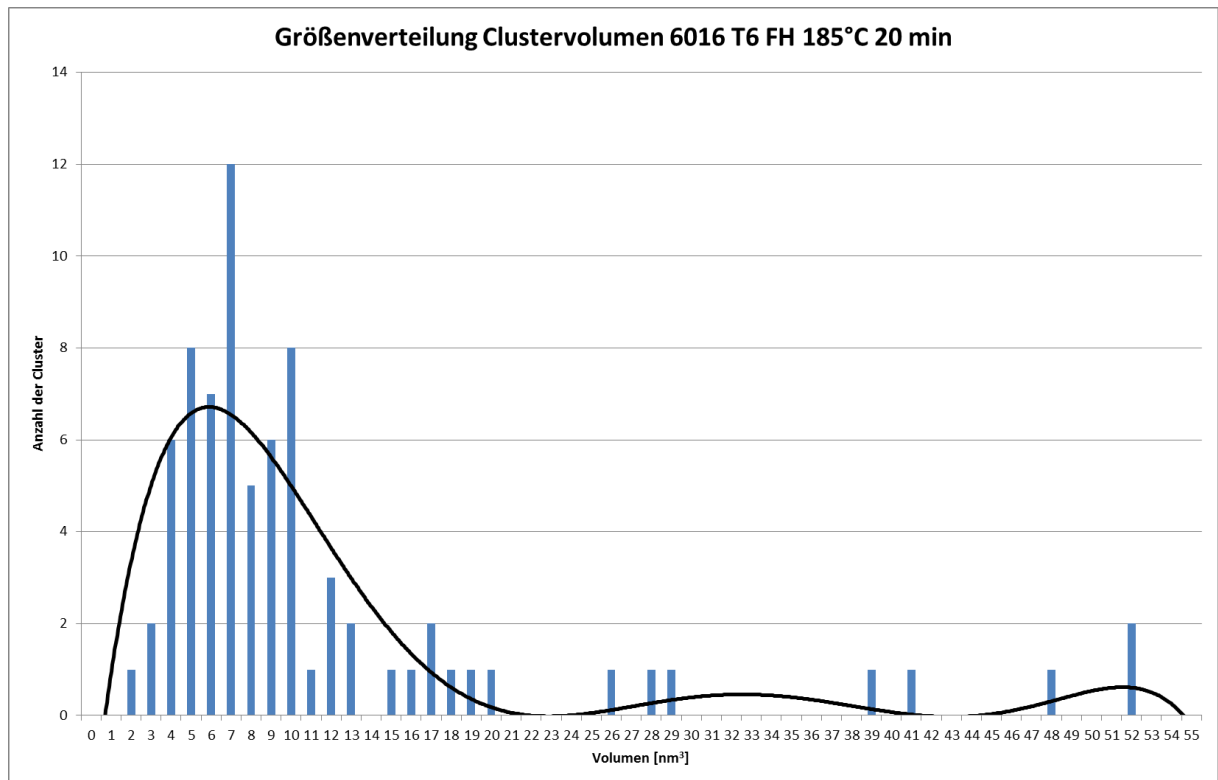
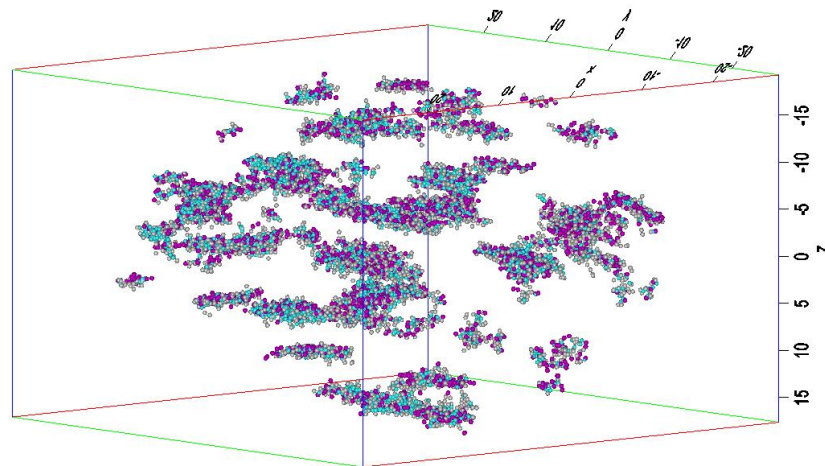


Abb. 73: Atomare Cluster in 6016 T6 185°C 20 min 70°C, Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s. Kap. 3.5.1); Al ist türkis, Si ist grau und Mg ist magenta; Maßstab in nm

## 6016 T6 FH 185°C 20 min



**Abb. 74:** Größenverteilung der atomaren Cluster in 6016 T6 FH 185°C 20 min; Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s.Kap. 3.5.1)



**Abb. 75:** Atomare Cluster in 6016 T6 FH 185°C 20 min, Ergebnis des Cluster Search Algorithmus (s. Kap. 3.5.1); Al ist türkis, Si ist grau und Mg ist magenta; Maßstab in nm

## 7.2 TEM-Messungen

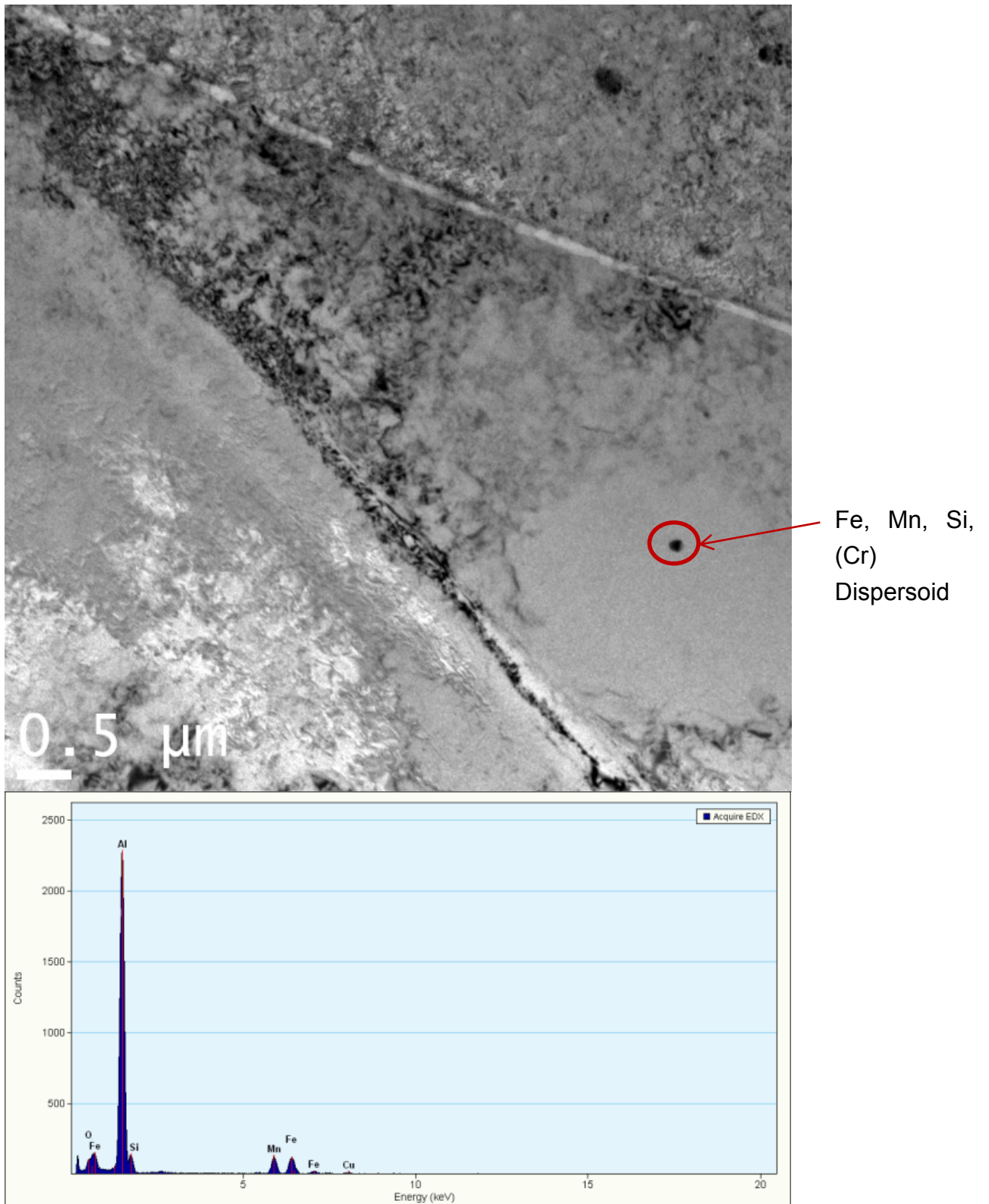


Abb. 76: STEM Aufnahme und EDX Spektrum der Fe, Mn (Cr) Dispersoide eines T6 185°C 20 min

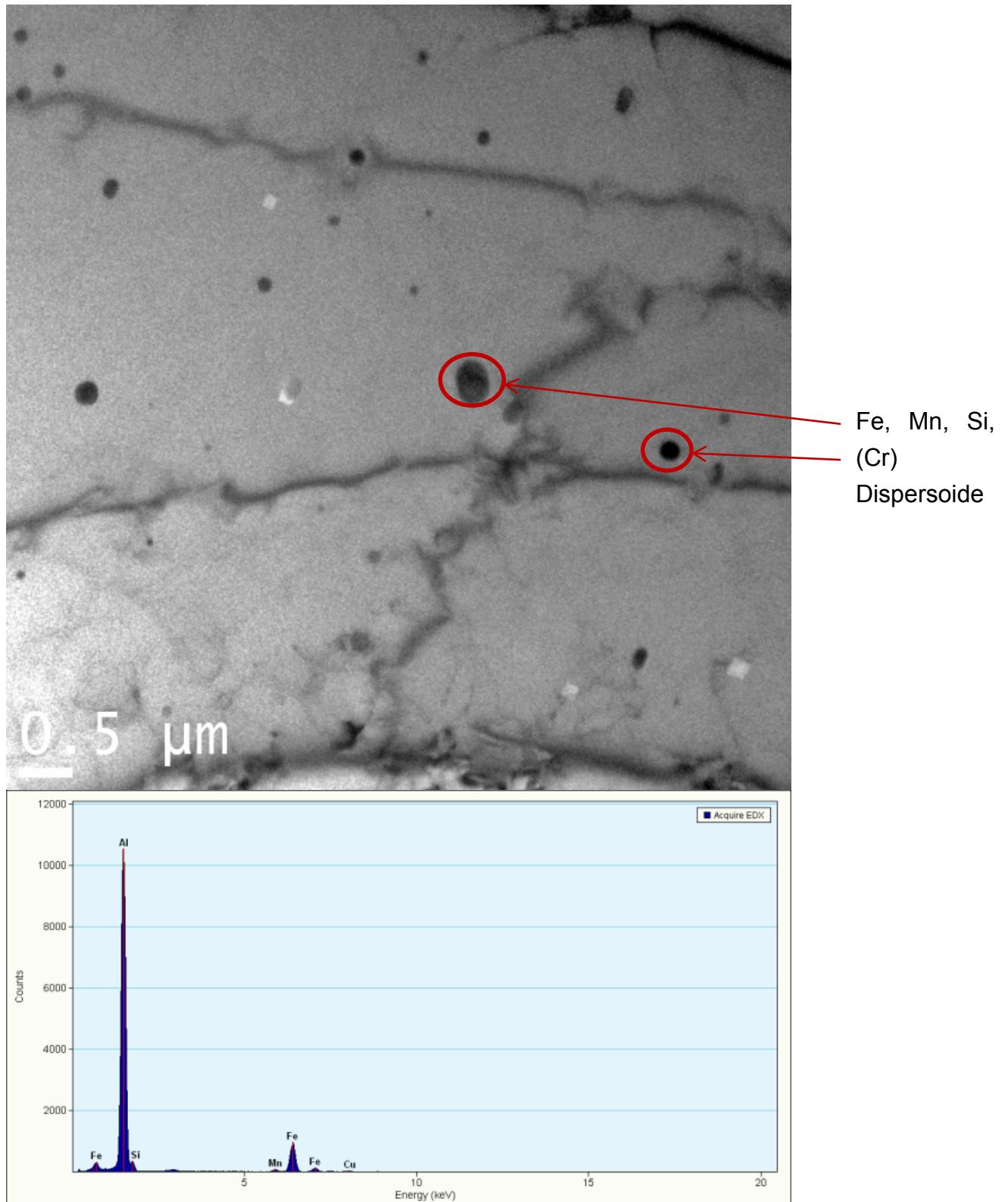


Abb. 77: STEM Aufnahme und EDX Spektrum der Fe, Mn (Cr) Dispersoide eines T6 FH 185°C 20 min

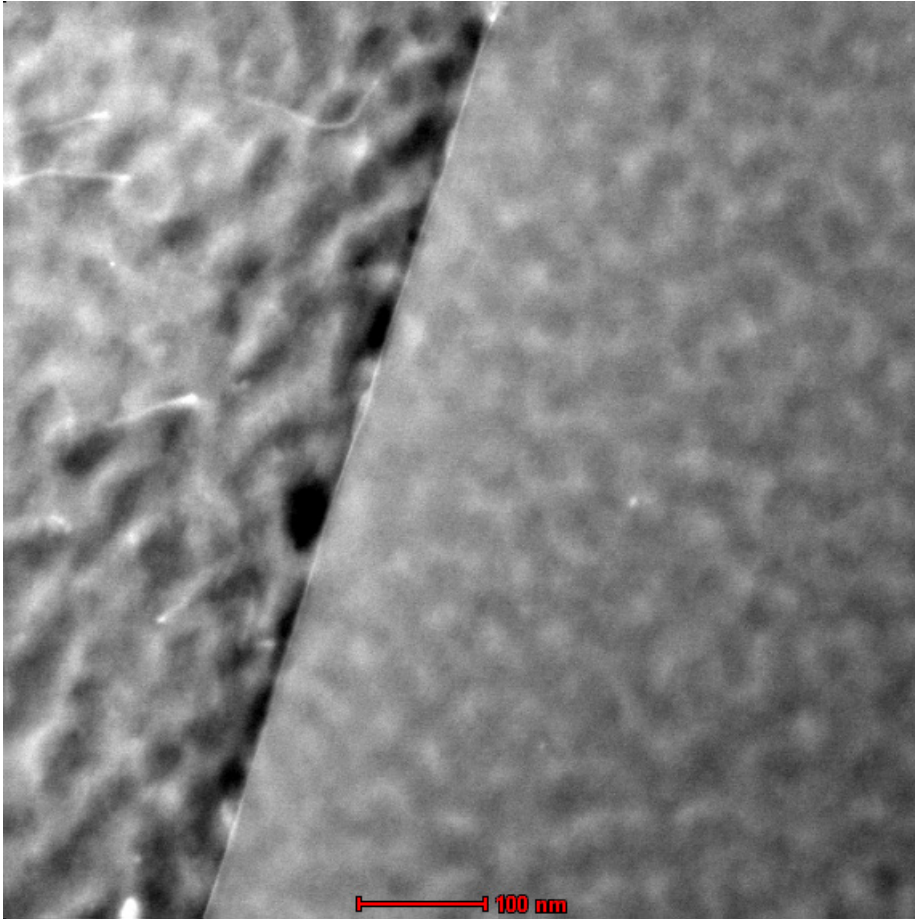


Abb. 78: STEM Aufnahme, T6 185°C 20 min, Silizium angereicherter Korngrenzensaum

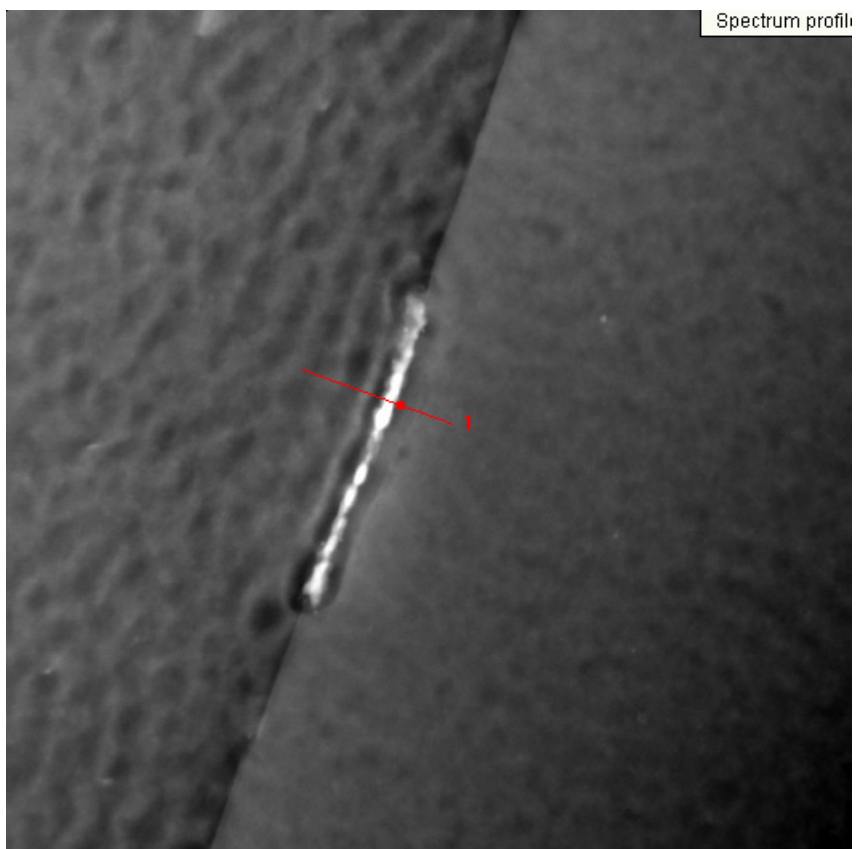


Abb. 79: STEM Aufnahme eines T6 185°C 20 min, EDX Line Scan entlang einer Korngrenzenausscheidung (Abb. 80)

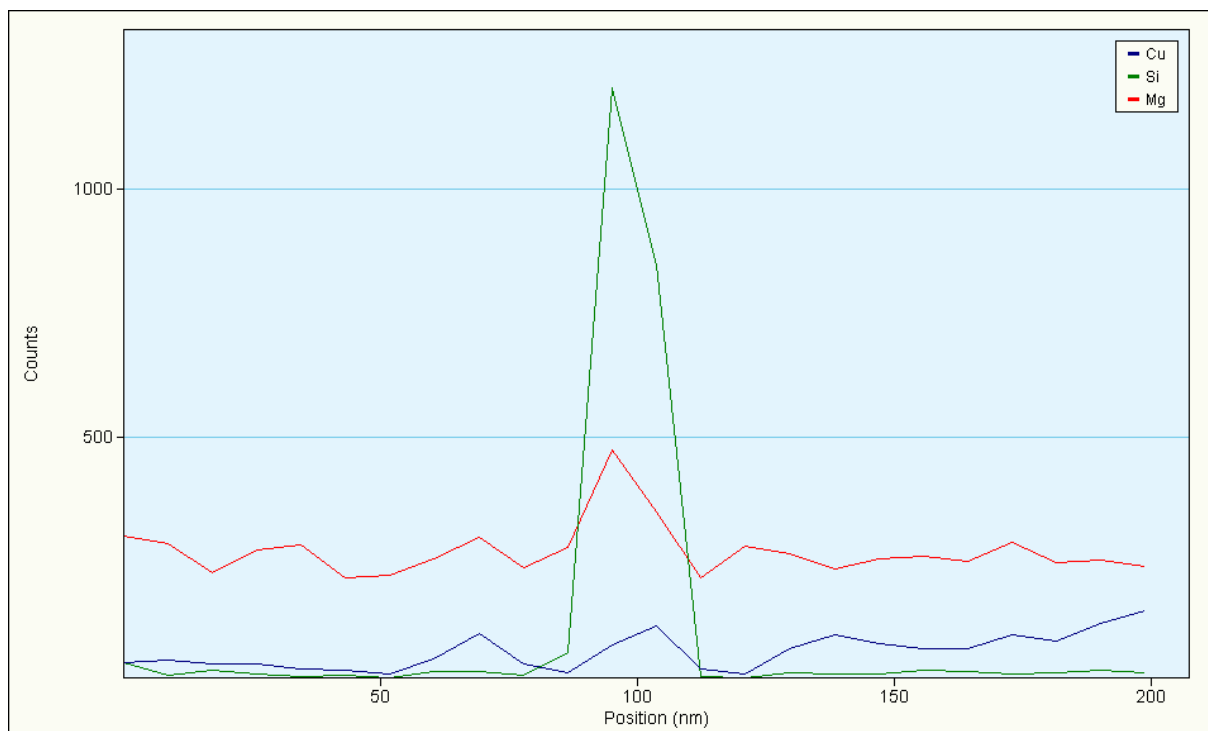


Abb. 80: EDX Line Scan der Korngrenzenausscheidung aus Abb. 79

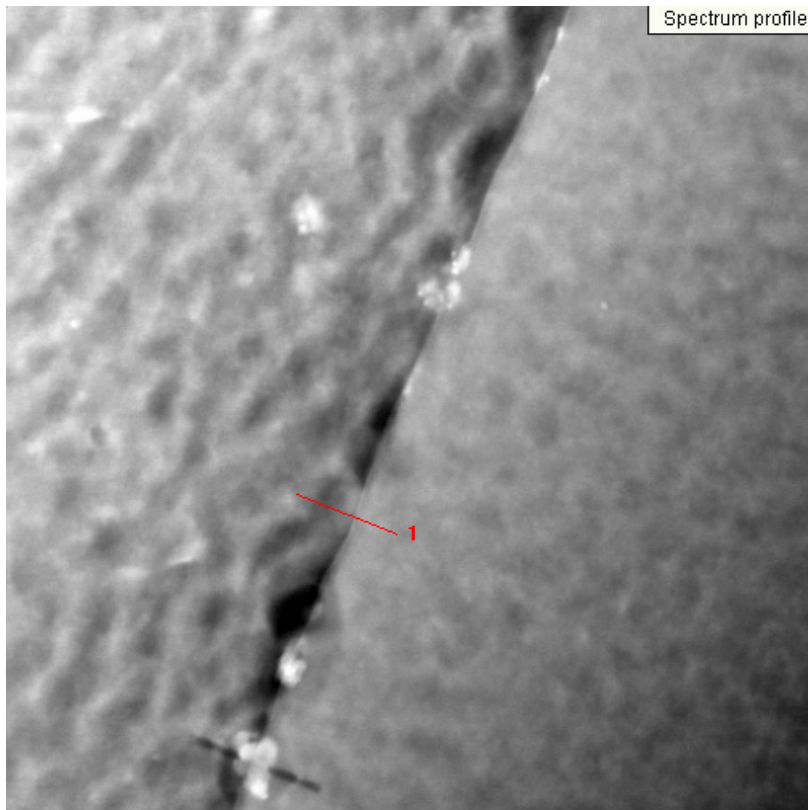


Abb. 81: STEM Aufnahme eines T6 185°C 20 min, EDX Line Scan entlang der Korngrenze (Abb. 82)

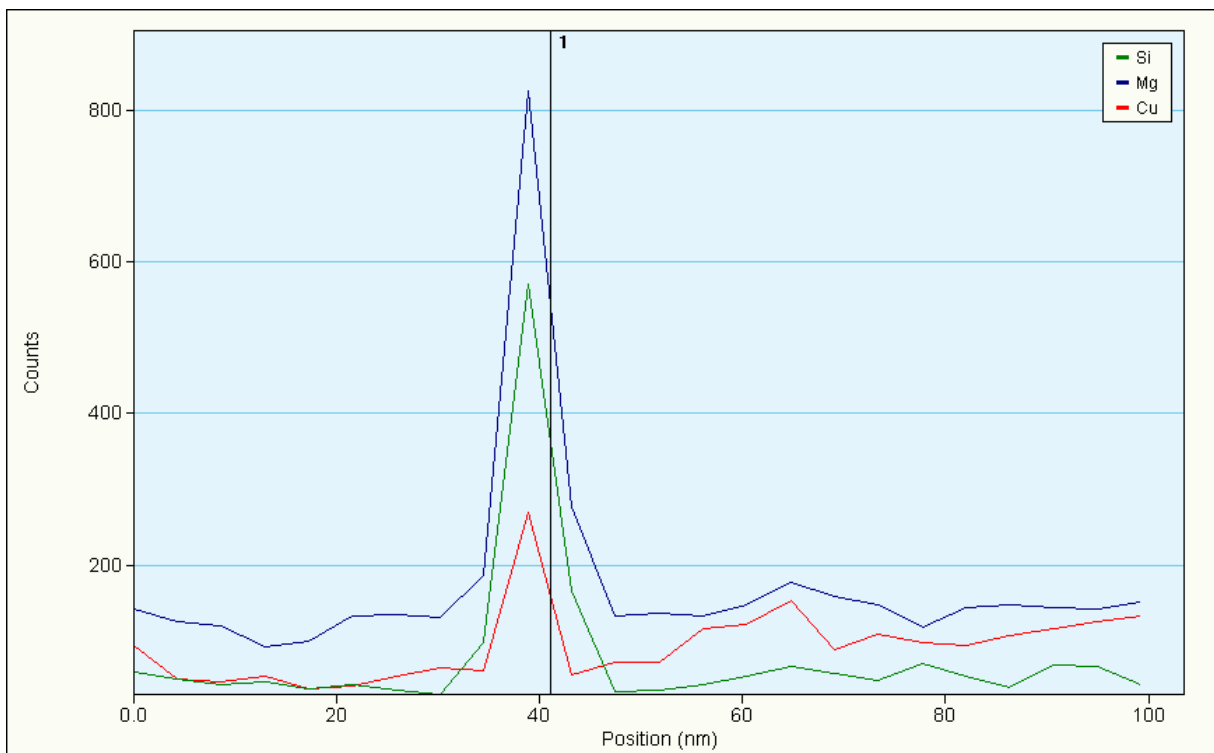


Abb. 82: EDX Line Scan entlang der Korngrenze aus Abb. 81