



Montanuniversität Leoben – University of Leoben

Department Metallurgie – Department of Metallurgy

Nichteisenmetallurgie – Nonferrous Metallurgy



Dissertation

Thema:

Optimierung der Eigenschaften von plattierten 7xxx-Werkstoffen



Ersteller/in:

Dipl.-Ing. Thomas Kremmer

Betreuer/in:

Univ.-Prof. Dr. mont. Helmut Antrekowitsch

Leoben, April 2016

Kurzfassung

Immer strengere gesetzliche Rahmenbedingungen (Europäische Union, US Environmental Protection Agency) wirken als wichtiger Treiber in der Fahrzeugentwicklung. Die Wärmetauscherfertigung im Automobilbereich erfolgt beinahe ausschließlich unter Anwendung von mehrschichtigen Aluminium-Verbunden. Zum Einsatz kommt dabei eine AlMn-Legierung, als Grundwerkstoff, auf die ein nah-eutektisches AlSi-Lot aufgebracht wird. Diese Werkstoffkombination stößt bei speziellen Anwendungen (z.B. Kühlung von Turboladern) auf ihre Anwendungsgrenzen durch die hohe mechanische und Temperaturbelastung (bis 200 °C).

Ziel dieses Projekt ist das Ersetzen dieses konventionellen Verbunds mit einer hochfesten Kombination auf Basis eines AlZnMg-Werkstoffs, wobei die Korrosionsbeständigkeit erhalten bleiben soll. Da ein Kontakt des flüssigen Lotes mit dem Grundwerkstoff zu starken Anschmelzungen der Korngrenzen führt und eine akzeptable Ausbildung der Verbindung verhindert, muss eine zusätzliche Zwischenschicht eingebracht werden.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Bereiche. Im ersten erfolgte im Labor eine Herstellung von Werkstoffkombinationen mit verschiedenen Zwischenschichten (Rein-Aluminium, AlZn_{2,7} und AlMn₁). An den letzten beiden Legierungsfamilien erfolgte eine Variation der chemischen Zusammensetzung (Zn, Mn, Fe, Mg) und Homogenisierungsbehandlung. Die Charakterisierung der Korrosionsbeständigkeit fand mittels „Sea Water Acetic Acidified Testing“ (SWAAT) statt, um das Verhalten im Betrieb zu simulieren. Zur genaueren Untersuchung erfolgte zusätzlich die Aufnahme von Stromdichte-Potenzial-Kurven mit anschließenden rasterelektronenmikroskopischen (REM) Untersuchung. Die Messungen zeigen, dass beim AlZn_{2,7}-Verbund die Änderung der chemischen Zusammensetzung die Korrosionsmorphologie stark beeinflusst. Bei dieser Zwischenschichtfamilie tritt, nach dem Durchbrechen der Zwischenschicht, Delamination an der Grenzfläche zum Grundwerkstoff auf. Um die Lebensdauer zurückzugewinnen, ist eine AlMn₁-Zwischenschicht vorteilhafter.

Der zweite Teil befasst sich mit dem Einfluss der Diffusion während der Lötbehandlung und der Abschätzung der Mindest-Zwischenschichtdicke, um negative Auswirkungen (Anschmelzungen an Korngrenzen, inakzeptable Ausbildung der Lotverbindung) zu verhindern. Die Untersuchungen wurden an großindustriell hergestellten Verbunden mit AlMn₁-Zwischenschichten und unterschiedlicher Dicke (0,6 mm und 1,6 mm) durchgeführt. Nach einer Lötsimulation im Umluftofen erfolgte eine Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung und der entstehenden Diffusionsprofile im Werkstoff. Die Messungen

erstrecken sich dabei über den üblichen Prozessbereich bei der Wärmetauscherherstellung (max. Temperatur: 595 bis 610 °C, Haltezeit: 12 bis 90 min). Sie zeigen, dass es bei einer moderaten Parameterkombination im Blech mit 1,6 mm (603 °C, bis 35 min) nur zu einer beschränkten Interdiffusion der Hauptlegierungselemente kommt. Das Blech mit einer Dicke von 0,6 mm zeigt bereits bei 595 °C eine signifikante Anreicherung von Zn und Mg an der Oberfläche. Aus den Profilen kann die Diffusionskonstante und Einstein'sche Diffusionslänge ermittelt und die Mindest-Zwischenschichtdicke abgeschätzt werden.

Weitere Messungen umfassen eine nachgeschaltete Wärmebehandlung zur Simulation der Betriebsbedingungen bzw. zur Überalterung des Grundwerkstoffs und die Verfolgung der Schädigungsentwicklung mittels „Kelvin Probe Force Microscopy“ (KPFM). Mittels KPFM wurde vor allem die Schädigungsentwicklung an den Grenzflächen von Rein-Aluminium- und AlMn-Verbunden untersucht. Eine definitive Erklärung für das Auftreten von Delaminationskorrosion konnte mittels dieser Methode nicht gewonnen werden. Proben, die diese Angriffsart zeigen, weisen jedoch ein Potenzialminimum an der Grenzfläche auf. Eine genaue Analyse ist nur mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) möglich.

Abstract

Legal regulations for efficiency and emissions are an important factor for design and development in the automotive industry. Brazing sheets consisting of an AlMn core alloy, clad with a near eutectic Al-Si layer are state of the art for the production of automotive heat exchangers. These conventional material combinations reach their property limits, for special applications with high mechanical and temperature loads (e.g. charged air coolers).

The goal of the project is the substitution of the AlMn core by a high-strength age-hardenable AlZnMg alloy, which exhibits significantly higher tensile strength. This also leads to higher mechanical properties of the finished product. If the core material is in direct contact with the molten cladding, at brazing temperature, severe liquid dissolution at grain boundaries is occurring. Therefore an intermediate diffusion barrier is necessary to retain the possibility of brazing. Another problem is the decreased service life of the product, due to the higher corrosion susceptibility of the core.

The first part of the thesis is concerned with the corrosion resistance of the new brazing sheet compound. Laboratory scale sheets with different interlayers (pure aluminium, AlZn2.7, AlMn1)

were produced. Additionally a variation of main alloying elements (Zn, Mn, Fe, Mg) and homogenization treatment of the AlZn2.7 and AlMn1 materials was conducted. "Sea Water Acetic Acidified Testing" (SWAAT) was used for the characterization of the corrosion attack. In depth measurements also include polarization experiments with subsequent damage evaluation by scanning electron microscopy (SEM). The experiments clearly show that the attack of the AlZn2.7 compound is strongly influenced by element additions. A wide variety of morphologies (pitting, exfoliation, intercrystalline corrosion) was observed. After penetration of the interlayer the interface between core and barrier layer is preferentially dissolved and delamination occurs, which significantly decreases the service time. By using an AlMn1 interlayer this process can be avoided.

The second part focuses on the occurring diffusion phenomenon's during brazing and the estimation of the necessary minimal interlayer thickness to avoid negative consequences (dissolution at grain boundaries, improper brazing joints). For this experimental run, compounds with AlMn1 interlayer were produced on an industrial scale. Two different sheet thicknesses (0.6 mm and 1.6 mm) were compared. The sheets were subjected to a simulated brazing cycle in a circulating air furnace. Afterwards the chemical composition of the surface and the diffusion profiles across the different interfaces were measured. The simulated brazing cycle encompasses the process range (maximum temperature: 595 to 610 °C, holding interval: 12 to 90 minutes) of the most commonly used methods (controlled atmosphere brazing, vacuum brazing). The sheet with a thickness of 1.6 mm is in general braze-able, but strong interdiffusion is occurring at the most extreme parameter combinations (610 °C for 90 min). In comparison, the 0.6 mm sheet exhibits a significant enrichment of Zn and Mg at the surface. This already arises at brazing temperatures of 595 °C. An in depth analysis allows the evaluation of the diffusion constants and diffusion length of the different elements.

An additional heat treatment was conducted on selected samples to simulate the influence of the service conditions and over-aging of the core material. For the characterization of the damage evolution at the microstructural level and the interfaces between the materials, "Kelvin Probe Force Microscopy" (KPFM) was applied. Although all the samples with delamination corrosion show a potential minimum near the core-interlayer interface, no definitive microstructural cause was detected. A higher resolution method like transmission electron microscopy (TEM) should provide new insights.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Problemstellung, Zielsetzung und Lösungsweg	3
2.1	Problemstellung	3
2.2	Zielsetzung und Lösungsweg	5
3	Literaturübersicht	7
3.1	Aufbau, Herstellung und Anwendung von walzplattierten Blechen	7
3.1.1	Aufbau von walzplattierten Blechen	7
3.1.2	Herstellung von walzplattierten Blechen	7
3.1.3	Anwendungsbereiche von walzplattierten Blechen	10
3.1.4	Auswirkung der Verlötung auf die Mikrostruktur von konventionellen Lotwerkstoffen	10
3.2	Hochfeste Werkstoffkombinationen und auftretende Problembereiche	11
3.2.1	Si-Diffusion, „Liquid Film“-Migration und die Auswirkung auf die mechani- schen Eigenschaften des Grundwerkstoffs	12
3.2.2	Mg-Diffusion und Beeinträchtigung des Fließverhalten des Lotes	12
3.2.3	Verkleinertes Prozessfenster durch geringeren Schmelzpunktsunterschied	13
3.2.4	Erhöhte Korrosionsanfälligkeit von hochfesten Werkstoffen	16
3.3	Grundlagen Korrosion	17
3.3.1	Passivschichtbildung	17
3.3.2	Lochkorrosion	20
3.3.3	Galvanische Korrosion	21
3.3.4	Interkristalline Korrosion	21
3.3.5	Sea water acetic acidified testing (SWAAT)	23
3.3.6	Korrosionspotenzial-Messungen	23

3.3.7	Stomdichte-Potenzial-Kurven	23
3.4	Korrosionseigenschaften von walzplattierten Lotblechen und 7xxx-Legierungen .	27
3.4.1	Einfluss der Matrixzusammensetzung auf das Korrosionspotenzial	27
3.4.2	Intermetallische Phasen	28
3.4.3	„Brown banding“ und konventionelle „long-life“-Legierungen	34
3.5	Transient Liquid Phase Bonding	38
4	Experimenteller Teil	41
4.1	Labortechnische Legierungsherstellung	43
4.1.1	Abguss der Legierungen	43
4.1.2	Weiterverarbeitung und Walzpakete	44
4.1.3	Vorwärmung und Walzprozess	45
4.1.4	Lötsimulation und Probenpräparation	45
4.2	Mikrostruktur von konventionellen und hochfesten Verbunden	48
4.2.1	Untersuchte Werkstoffkombinationen	48
4.2.2	Oberflächencharakterisierung	48
4.2.3	Phasenausbildung in der Lot-, Zwischen- und Grundwerkstoff	50
4.3	Variation der Legierungselemente am Verbund mod. 7020/7072	53
4.3.1	Aufbau und chemische Zusammensetzung der Zwischenschichten	53
4.3.2	SWAAT-Ergebnisse	56
4.3.3	Mikrostruktur	59
4.3.4	Schmelzverhalten	60
4.3.5	Diskussion	63
4.4	Variation der Legierungselemente am Verbund 7020/3003	65
4.4.1	Aufbau und chemische Zusammensetzung der Zwischenschichten	65
4.4.2	SWAAT-Ergebnisse	68
4.4.3	Auslagerungsversuche	69
4.4.4	Potenziodynamische Messungen	70
4.4.5	Diskussion	75
4.5	Auflösungsverhaltens der Zwischenschicht und Diffusion der Hauptlegierungs- elemente	77
4.5.1	Untersuchte Werkstoffe	77

4.5.2	Einfluss von maximaler Löttemperatur und Haltezeit auf die Ausbildung der Lotblechoberfläche	78
4.5.3	Ausbildung der Diffusionsprofile in Abhängigkeit von max. Löttemperatur und Haltezeit	83
4.5.4	Auflösung der Zwischenschicht	87
4.5.5	Ermittlung der Diffusionsparameter	90
4.5.6	Diskussion	95
4.6	Nachgeschaltete Wärmebehandlung des Verbunds 7020/3003	96
4.6.1	Probenpräparation und Wärmebehandlung	96
4.6.2	Härtemessung	97
4.6.3	Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion	98
4.6.4	Diskussion	99
4.7	Hochauflösende Charakterisierung der Delaminationskorrosion mittels AFM und KPFM	101
4.7.1	Charakterisierung der Prototypen	101
4.7.2	Analyse eines walzplattierten Blechs auf Basis-3003	105
4.7.3	Diskussion	108
5	Zusammenfassung	110
6	Ausblick	113
	Anhang	I

1 Einleitung

Durch die Kombination aus hoher spezifischer Festigkeit, einer akzeptablen Korrosionsbeständigkeit und guten Verarbeitungseigenschaften, sind Aluminium-Legierungen in den verschiedensten Anwendungsbereichen anzutreffen. Aus diesem Grund ist derzeit Aluminium, bezogen auf die Menge und das Volumen, das am meisten produzierte Nichteisenmetall. Den größten Marktanteil besitzt der Werkstoff im Bereich „Transport und Verkehr“. Auf diesem Gebiet ist vor allem das Verhältnis von Streckgrenze zu Dichte eines der Hauptmerkmale. Ein Ersatz von Stahl durch Aluminium verringert das Gewicht eines Fahrzeugs signifikant. Dadurch können während der Lebensdauer Treibstoff und CO_2 -Emissionen eingespart werden.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines neuen Werkstoff-Verbunds für die Kühlerfertigung in der Automobil-Industrie, welche seit seit drei Jahrzehnten beinahe ausschließlich aus walzplattierten Aluminium-Verbunden erfolgt. Auf einem Grundwerkstoff der 3xxx-Klasse (Al-Mn Legierung) wird, durch einen Walzplattier-Prozess, eine eutektische Legierung der 4xxx-Klasse (Al-Si Legierung) aufgebracht. Aus diesem Blech erfolgt nun die Fertigung des gewünschten Bauteils. In der darauffolgenden Lötbehandlung kommt es zu einer Ausbildung der gewünschten Verbindung zum fertigen Bauteil.

Ziel ist es, den Grundwerkstoff zu verändern, um eine höhere Festigkeit der Bleche zu erreichen und damit das Gewicht und die Größe der Kühler zu verringern. Dies ermöglicht es Platz im Motorraum einzusparen. Zu diesem Zweck ist es notwendig, die naturharte 3xxx-Legierung mit einer aushärtbaren Legierung der 7xxx-Reihe (Al-Zn-Mg Legierung) zu ersetzen, wodurch eine höhere Festigkeit erzielt werden kann. 7xxx-Werkstoffe sind im Vergleich zu 3xxx jedoch anfälliger gegenüber Korrosion. Zusätzlich kommt es durch Wechselwirkung zwischen der 7xxx- und der 4xxx-Legierung während des Verlötnens zu einer Verschlechterung der mechanischen und Verarbeitungseigenschaften. Dabei spielt vor allem die Si-Diffusion vom Lot in den Grundwerkstoff eine große Rolle, da sich niedrigschmelzende Phasen im Material bilden und es zu einer Verformung des Bleches kommen kann. Zusätzlich darf Mg nicht an die Blech-Oberfläche

wandern, sonst ist es möglich, dass hochschmelzende Phasen bei Kontakt mit dem Flussmittel auftreten, wodurch es zu einer starken Abnahme der Viskosität kommt.

Diese negativen Effekte können durch Einbringen einer Diffusionsbarriere in Form einer weiteren Zwischenschicht verhindert werden. Aufgrund der Kombination von verschiedenen Legierungen liegt bei falscher Wahl der Werkstoffe eine starke galvanische Elementbildung vor. Dies kann wiederum die Korrosionseigenschaften des gesamten Verbunds negativ beeinflussen.

Durch eine Bestimmung der auftretenden Korrosionsmechanismen sollen die drei verschiedenen Schichtwerkstoffe so angepasst werden, um eine ähnliche Korrosionsbeständigkeit wie beim derzeit üblichen Verbund zu erreichen. Dazu erfolgt zuerst eine Bestimmung der auftretenden Korrosionsschädigung. Daraus kann ein Modell für den Korrosionsangriff erstellt und die Parameter, welche für die Korrosion eine Rolle spielen, erfasst werden. Durch Charakterisierung der Mikrostruktur und darauffolgender Änderung der chemischen Zusammensetzung und Wärmebehandlung wird die Beständigkeit des Werkstoff-Verbunds optimiert. Angewandte Methoden beinhalten dabei essigsäure Salzsprühtests, Auslagerungsversuche im Labor, elektrodynamische Messungen, REM-/EDX- und KPFM-Messungen.

Die gewonnenen Erkenntnisse dienen nicht nur zu Entwicklung eines verbesserten Verbunds für die Kühlerfertigung, sondern können auch für die Optimierung von konventionellen Lotwerkstoffen eingesetzt werden.

2 Problemstellung, Zielsetzung und Lösungsweg

Lösungsweg

Die Gesetzgebung bezüglich Emissionen und die mögliche Effizienzsteigerung durch besseres Thermomanagement im Automobilbereich führen zu neuen Entwicklungen im Kraftfahrzeugbau. In der Wärmetauscher-Fertigung ist die Verringerung der Blechdicke ein zentraler Trend, um den Wärmeübergang zu verbessern und die Bauteilgröße zu verringern. Dies führt die derzeitig verwendeten Lotbleche an ihre Anwendungsgrenzen.

2.1 Problemstellung

Immer strengere Vorschriften von öffentlichen Stellen (Europäische Union, US-Environmental Protection Agency) wirken als wichtiger Treiber für die technologische Entwicklung im Kraftfahrzeugbau. Diese Regulierungen betreffen vor allem die Verbesserung der Energieeffizienz und der Verringerung von Emissionen (EU-Verordnung zur Verminderung der CO_2 -Emissionen von Personenkraftwagen [1]).

Um diese Anforderungen zu erfüllen, gibt es einerseits den Trend, durch den Einsatz von Aluminium im Struktur- und Außenhautbereich das Fahrzeuggewicht zu verringern [2]. In den letzten Jahren ist dies verstärkt zu beobachten und die Prognosen für die Zukunft stimmen für einen vermehrten Einsatz von 5xxx- und 6xxx-Legierungen auf diesem Gebiet zuversichtlich [3, 4]. Andererseits ist auch das Thermomanagement bei Motoren ein weiterer Bereich, der von dieser Gesetzgebung stark beeinflusst wird. In einem modernen PKW befinden sich dort nicht nur Kühlaggregate, welche den Motor und Antriebsstrang kühlen, sondern auch weitere Systeme, wie Turbolader und „Air Conditioning“, die ihre eigenen Kühlsysteme besitzen. [5–7]

Vor allem die Wärmetauscher von Turboladern sind einer weit höheren Belastung als üblich ausgesetzt (Temperaturen bis $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und hohe mechanische Belastung). Konventionelle Werkstoffverbunde auf Basis von naturharten Werkstoffen (3xxx-Serie) stoßen dabei an ihre Anwen-

dungsgrenzen. Die Kombination von höherer thermischer Belastung und Miniaturisierung von Wärmetauschen, um Platz im Motorraum für weitere Steuerungselektronik zu schaffen, führt zu diesem Effekt. Eine Möglichkeit, um diese bestehenden Probleme zu lösen ist der Einsatz von hochfesten Legierungssystemen auf Basis von 7xxx-Werkstoffen. Da diese nicht ohne weiteres mit Lotmaterialien kombinierbar sind, stellen sich folgende Fragen:

- Welche unerwünschten Reaktionen zwischen Grundwerkstoff und Lotlegierung treten auf?
- Kann dies durch Einbringen einer zusätzlichen Zwischenschicht verhindert werden?
- Welche Mindest-Zwischenschichtdicke ist notwendig, um eine Interdiffusion der Hauptlegierungselemente zu verhindern?
- Wie hängt die Mindest-Zwischenschichtdicke von den Lötparametern (maximale Temperatur, Haltezeit) ab?
- Kann die notwendige Mindest-Zwischenschichtdicke im Vorhinein abgeschätzt werden?
- Ist die Erhöhung der mechanischen Eigenschaften groß genug, um einen kompetitiven Vorteil zu erhalten?
- Bleiben die mechanischen Eigenschaften im Betrieb bei erhöhter Temperatur erhalten (Überalterungsproblematik)?
- Ist die Korrosionsbeständigkeit ausreichend, um einen sicheren Einsatz zu gewährleisten?
- Kann die Korrosionsbeständigkeit durch eine nachgeschaltete Wärmebehandlung verbessert werden und wie wirken sich die Betriebsbedingungen aus?

2.2 Zielsetzung und Lösungsweg

Das Ziel des durchgeführten Projektes ist die Möglichkeit des Einsatzes von hochfesten Grundwerkstoffen auf Al-Zn-Mg-Basis zu betrachten. Dabei stellt sich vor allem die Frage der Korrosionsbeständigkeit der Blechstrukturen und Interdiffusion der Legierungsbestandteile der einzelnen Schichten. Zu diesem Zweck und um die oben genannten Fragen zu beantworten, erfolgte die Abarbeitung von vier Arbeitspaketen im Rahmen eines FFG-geförderten Projekts:

1. Klärung der Ist-Situation und Ermittlung der Korrosionsmechanismen
2. Modifizierung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Schichten, um einen möglichst lange Korrosionslebensdauer zu erreichen
3. Einfluss der Lotparameter auf die Mindest-Zwischenschichtdicke
4. Einfluss der Betriebsbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit

Die Klärung der Ist-Situation befasst sich dabei hauptsächlich mit der mikrostrukturellen Charakterisierung von mehreren Werkstoffkombinationen und der Korrosionsmorphologie in einem umfassenden Screening. Aus dieser Versuchsserie erfolgte eine Auswahl der Werkstoffkombinationen mit dem größten Optimierungspotenzial für die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit.

Dabei findet anschließend eine Variation der chemischen Zusammensetzung von Grundwerkstoff und Zwischenschicht statt, um den Potenzialgradienten von der Oberfläche bis zum Inneren des Blechs anzupassen und auch den Einfluss von spezifischen Hauptlegierungselementen auf die Lebensdauer im Korrosionstests zu ermitteln.

Um eine Interaktion der Hauptlegierungselemente von Lotschicht und Grundwerkstoff durch Interdiffusion zu vermeiden, muss die Zwischenschichtdicke ausreichend bemessen sein. Da verschiedene Anbieter von Wärmetauschern eine unterschiedliche Prozessführung verwenden, ist es notwendig, den Einfluss des Lötprozesses und der Hauptparameter (maximale Temperatur, Haltezeit) auf die Diffusion und die Auflösungsgeschwindigkeit der Zwischenschicht zu ermitteln. Ein zentrales Ziel ist dabei die Erstellung eines Modells für die Abschätzung der minimalen Zwischenschichtdicke, um den Kunden zu beraten.

Als letzten Punkt muss für die Sicherheit im Einsatz geprüft werden, zu welchen Änderungen der Eigenschaften (mechanisch, elektrochemisch) und Mikrostruktur es während des Betriebes

kommt. Da sich die Einsatztemperatur von Wärmetauschern im Betrieb (90 °C bis 200 °C) in einem Bereich befindet, in dem vor allem die für die Härte verantwortlichen Ausscheidungen sich verändern können, ist es notwendig, den Effekt in diesem und auch in einem höheren Temperaturbereich zu prüfen. Dabei wurde speziell auf die Korrosionsbeständigkeit und Verringerung der mechanischen Eigenschaften (Überalterung) Wert gelegt.

3 Literaturübersicht

3.1 Aufbau, Herstellung und Anwendung von walzplattierten Blechen

Nachfolgend werden die Prozessschritte bei der Erzeugung sowie die Einsatzbereiche näher erläutert.

3.1.1 Aufbau von walzplattierten Blechen

Im Allgemeinen bestehen lotplattierte Bleche aus einer Kernlegierung, die durch einen Walz- oder Gießplattierprozess mit einem Lotwerkstoff beschichtet werden. Abbildung 3.1 a) zeigt schematisch den Aufbau eines einfachen lotplattierten Blechs vor und nach dem Lötprozess. Bei neueren Entwicklungen kommen zusätzliche Schichten zur Anwendung. Diese dienen einerseits als Diffusionspufferzone, um Reaktionen zwischen Lot und Grundwerkstoff zu vermeiden (Abbildung 3.1 b)). Zu diesem Zweck wird häufig eine Zwischenschicht aus Reinaluminium verwendet. Andererseits kann eine unedle Plattierschicht aufgebracht werden, um den Kernwerkstoff galvanisch zu schützen (Abbildung 3.1 c)). Hierbei dient die Plattierung als Opferanode und löst sich bevorzugt auf.

Eine Umformung von lotplattierten Blechen ist problemlos möglich und es können komplexe Bauteile verwirklicht werden. Durch die Erwärmung des gesamten Bauteils in einem Ofen tritt kein lokaler Wärmeeintrag auf, was einen Verzug des Bauteils während der Abkühlung vermeidet.

3.1.2 Herstellung von walzplattierten Blechen

Die Erzeugung plattierter Aluminiumwerkstoffe kann dabei grundsätzlich über zwei Routen geschehen: Erfolgt die Herstellung des Verbundes während des Stranggießens von Blöcken, spricht man von Gießplattieren. Findet die Produktion des Verbundes während der Warm- oder

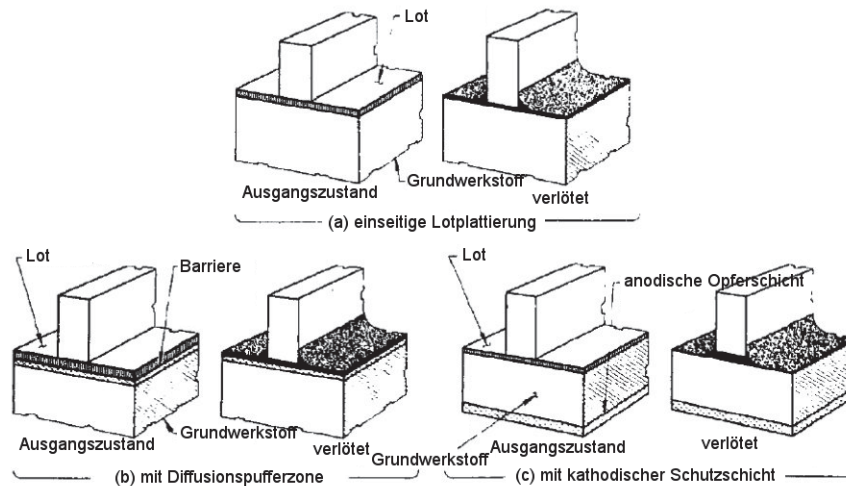


Abbildung 3.1: Möglichkeiten der Plattierung, a) Lotblech mit einseitiger Lotschicht, b) Lotblech mit einseitiger Lotschicht und Diffusionspufferschicht, c) Lotblech mit einseitiger Lotschicht und anodischer Opferschicht [8]

Kaltumformung statt, so wird dies als Walzplattieren bezeichnet. Die Vorteile der Plattiertechnik sind dabei vor allem die höhere Maßgenauigkeit, die Möglichkeit vor der Plattierung jeder Schicht die für die spätere Funktionalität notwendige metallurgische Behandlung zukommen zu lassen und die völlige Freiheit bei der Wahl der Legierungen. Beispielsweise ist es nicht möglich, Lotwerkstoffe mit 3xxx-Kernwerkstoff und AlSi-Lotschicht beim Gießplattierprozess zu homogenisieren, weil das Lot schmilzt. Beim Walzplattieren kann hingegen jede aufzubringende Schicht vor dem Fügen einzeln und optimal behandelt werden. Im AMAG-Werk in Ranshofen ist es möglich, Plattierschichtdicken mit weniger als 2 % der Verbundblechdicke mit konstanter Qualität zu fertigen. Gießfehler wie etwa undefinierte Oxidhäute, Lunker und Seigerungszone werden beim Walzplattieren vermieden. Aus ökonomischer Sicht liegt der Vorteil des Walzplattierens darin, dass auch Spezialprodukte und Kleinmengen flexibel und kostengünstig herstellbar sind, während beim Gießplattierprozess für eine wirtschaftliche Produktion bei gleicher Werkstoffkombination höhere Losgrößen zum Einsatz kommen müssen. Mehrschichtige Verbundwerkstoffe lassen sich durch den Gießplattierprozess nicht fertigen. Die Erzeugung plattierter Aluminium-Verbundwerkstoffe ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt.

Nach dem Stranggießen und einer Homogenisierungsbehandlung wird der Walzbarren in der Blockfräse von der Gusshaut (Oxide, Seigerungen) befreit. Dabei findet das Abfräsen einer Schicht von 10 mm bis zu 40 mm Dicke statt. In der Plattierstation werden die Schablonen

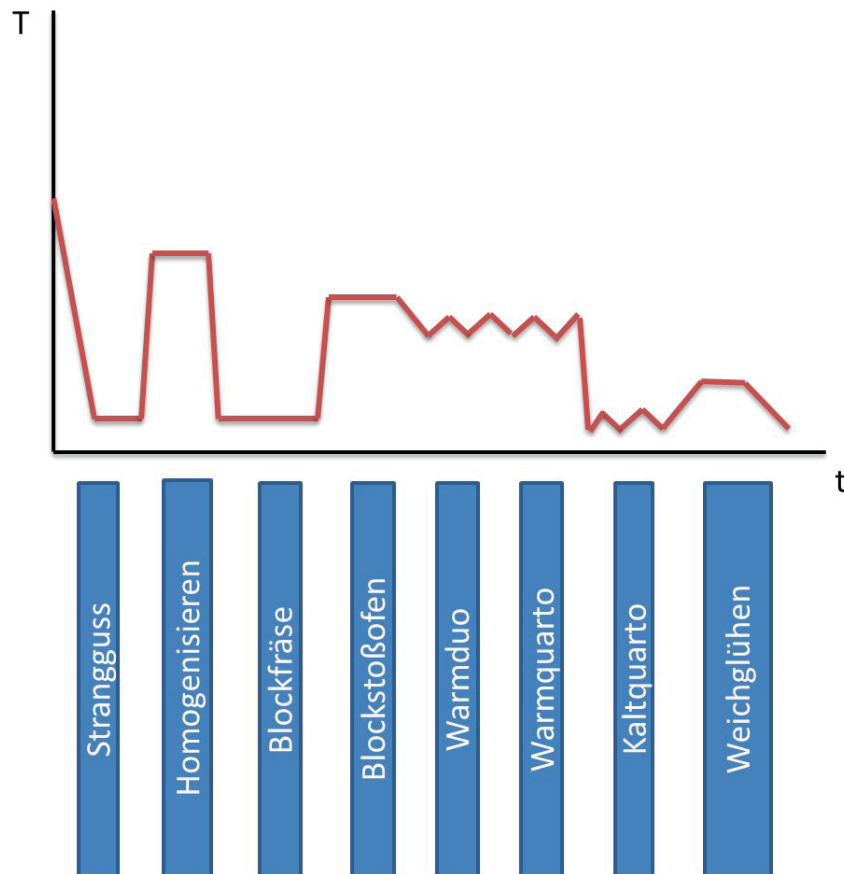


Abbildung 3.2: Schematischer Temperaturverlauf entlang der Herstellroute von MultiClad-Verbunden

auf den Grundbarren angeheftet. Dies ist notwendig, damit die Oberflächen bei der Erwärmung auf Umformtemperatur für das Warmwalzplattieren nicht oxidieren. Hierbei stellt die Reinheit der Oberfläche einen wesentlichen Punkt dar. Die Oberflächenbehandlung der beteiligten Werkstoffe ist die wichtigste Voraussetzung für eine ausreichend gute Haftfestigkeit und eine optimale Verbundqualität. Die Reinigung kann mechanisch durch spanende Bearbeitung oder chemische Methoden, beispielsweise mittels Ätzen, erfolgen. Anschließend wird der Verbund im Blockstoßofen auf Walztemperatur gebracht (430 °C für 14 h). Das Abwalzen erfolgt an einem reversierenden Duo-Warmwalzgerüst und anschließend in einem Warmquarto. Vor dem weiteren Umformen am Warmquarto folgt eine Zwischenglühung 15 h bei 430 °C. Der nach dem Walzen entstandene Werkstoffverbund weist eine metallurgische Verbindung aller Schichten auf. Nach dem Abkühlen des Warmwalzbandes folgt die Verformung auf die gewünschte Enddicke am Kaltwalzgerüst. Da die Lotbänder beim Kunden weiteren Umformprozessen zugeführt werden, findet zum Abschluss eine Weichglühung statt.

3.1.3 Anwendungsbereiche von walzplattierten Blechen

Die Kombination von mehreren Materialien bzw. Legierungen ist eine häufige Methode, um deren Eigenschaften an den Verwendungszweck optimal anzupassen. Im Aluminium-Bereich betrifft dies vor allem die folgenden Anwendungsgebiete:

- Walzplattierte Bänder zur Herstellung von gelöteten Aluminiumprodukten [9]
- Walzplattierte Kombination zum Korrosionsschutz [9]
- Walzplattierte Werkstoffe für Hochglanzanwendungen [10]

3.1.4 Auswirkung der Verlotung auf die Mikrostruktur von konventionellen Lotwerkstoffen

Dieser Abschnitt fasst die experimentellen Beobachtungen bezüglich der mikrostrukturellen Änderungen durch Anschmelzung, Wiedererstarrung und Festkörperreaktionen zusammen. Die makroskopische Veränderung des Lotspalts vor und nach der Lötsimulation ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Abbildung 3.3a) zeigt den Ausgangszustand. Die gleichförmige walzplattierte Lotschicht ist weiß an der Oberfläche sichtbar, während der Grundwerkstoff grau erscheint. Die vergrößerte Ansicht (Abbildung 3.4) zeigt, dass in der Lotschicht größere dunkelgraue Partikel vorhanden sind. Diese wurden als Si-Phase detektiert. Weiters liegen kleinere Ausscheidungen mit Al, Mn und Fe vor. Im AlMn1-Grundwerkstoff treten neben der Al-Matrix auch hellgraue Partikel auf, welche mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) als $Al_6(Mn, Fe)$ identifiziert wurden [11]. Durch den geringen Si-Gehalt ist ein Einbau von Si in die Struktur dieser Ausscheidungen nicht zu erwarten. Erst bei relativ hohen Homogenisierungstemperaturen tritt dies auf. Das wiedererstarrte Material im Lotspalt zeigt weiße Primär-Aluminium-Dendriten und dazwischen ein graues mehrphasiges Gefüge. Dieses setzt sich aus dem zuletzt erstarrten Al-Si-Eutektikum und Al-, Fe- und Mn-hältigen Ausscheidungen zusammen. In einiger Entfernung des Lotspalts bildet sich zwischen Lot und Grundwerkstoff eine weitere braune Schicht aus. Sie entsteht durch die Diffusion von Si in den Grundwerkstoff. In diesem Bereich ist eine große Menge an $Al(Fe, Mn)Si$ -Ausscheidungen und -Dispersoiden vorhanden. Auf den Einfluss dieser „band of dense precipitation (BDP)“-Schicht wird in Abschnitt 3.4.3 genauer eingegangen. Die Ausscheidungen in diesem Bereich enthalten Si, wobei ein Zerfall von $Al_6(Mn, Fe)$ in die Al-Matrix und $Al(Fe, Mn)Si$ durch einen ähnlichen Effekt wie bei der Homogenisierung von 3xxx-Legierungen auftritt [12]. In der Nähe des

Lotspalts liegt keine BDP-Zone vor. An dieser Stelle ist die Auflösungsgeschwindigkeit der Zwischenschicht höher als die Diffusionsgeschwindigkeit von Si und eine Bildung der BDP-Zone ist unmöglich [13]. Ein weiteres Merkmal ist die oberflächliche weiße Schicht in Abbildung 3.3 b). Diese besteht aus voreutektischen Aluminium-Körnern, welche aus einer Aluminium-Matrix mit gelösten Elementen besteht. Diese werden durch die Ätzlösung kaum angegriffen und behalten ihr reflektierendes Aussehen bei.

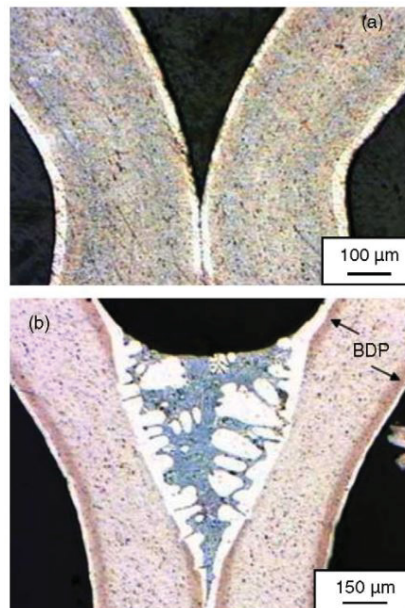


Abbildung 3.3: Makroskopische Aufnahme eines Lotspalts a) vor und b) nach der Verlötung, [13]

3.2 Hochfeste Werkstoffkombinationen und auftretende Problembereiche

Bereits in den 1960er Jahren taucht die Idee von hochfesten Verbunden in der Literatur auf. Der Artikel von Schoer et. al., welcher sich hauptsächlich mit der Entwicklung einer Vakuum-Verlötungstechnik befasst, greift dieses Thematik auf [14]. In dieser Literaturstelle wurden auch die größten Problembereiche bei der Kombination von hochfesten Werkstoff mit Lot aufgezeigt. Seitdem gab es kaum mehr Veröffentlichungen zu diesem Thema, abseits von sehr allgemein gehaltenen Patentanmeldungen, worin allgemein von der Kombinierbarkeit und Anwendbarkeit von hochfesten Werkstoffen (5xxx-, 6xxx- und 7xxx-Serie) in Verbindung mit mehrschichtigen Lotblechen gesprochen wird, jedoch ohne spezifisch auf das Thema einzugehen [15–17].

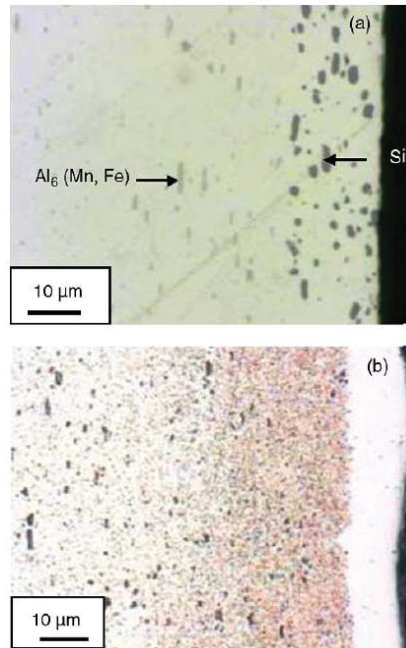


Abbildung 3.4: Vergrößerte Ansicht von Abbildung 3.3, a) Ausgangszustand, b) nach der Verlötung [13]

3.2.1 Si-Diffusion, „Liquid Film“-Migration und die Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffs

Ein direkter Kontakt zwischen dem aufgeschmolzenen Lot und dem hochfesten Werkstoff der 7xxx-Serie muss vermieden werden. Durch diese Interaktion kommt es zu einem starken Anlösen des Grundwerkstoffs, vor allem im Bereich der Korngrenzen. Dieses Phänomen wird „Liquid Film“-Migration genannt und verhindert eine akzeptable Ausbildung der Lotverbindung. Dies ist exemplarisch in Abbildung 3.5 dargestellt. Aber nicht nur die Ausbildung der Lotverbindung ist beeinträchtigt, bei fortschreitendem Eindringen in den Grundwerkstoff geht ebenfalls die mechanische Stabilität und die gemessene Festigkeit verloren. Zusätzlich stellt der Angriff der Korngrenzen auch einen beschleunigten Korrosionsweg dar, weil das Auflösungsverhalten beeinflusst wird. Dies kann an Schnittkanten zu einem verstärkten Angriff führen und das Lotblech wirkungslos machen.

3.2.2 Mg-Diffusion und Beeinträchtigung des Fließverhalten des Lotes

Ein weiteres Problem bei hochfesten Verbundwerkstoffen wird durch die Diffusion von Magnesium aus den Kernwerkstoff an die Lotblechoberfläche verursacht. Aufgrund einer Reaktion von Magnesium mit dem im Lot vorhandenen Fluor kann es zur Bildung von sehr stabilen

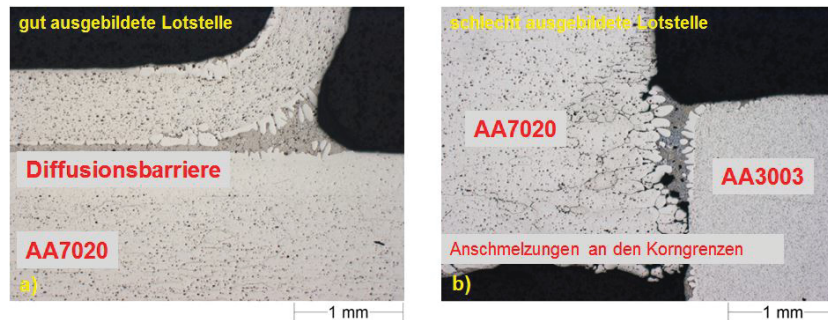


Abbildung 3.5: Mikrostruktur einer gut und schlecht ausgebildeten Lotverbindung

hochschmelzenden Phasen (hauptsächlich MgF_2 und ähnliche Verbindungen) kommen [18]. Bereits bei einer Oberflächenkonzentration von 0,3 % ist es möglich, dass dieser Effekt auftritt [19]. Dies verursacht eine Erhöhung der Viskosität der flüssigen Schmelze, welche die Füllung des Lotspalts verhindert. Damit kann keine ausreichende Ausbildung der Lotverbindung gewährleistet werden.

3.2.3 Verkleinertes Prozessfenster durch geringeren Schmelzpunktsunterschied

Die Tabellen 3.1 und 3.2 zeigen eine kurze Übersicht der verwendeten Lotwerkstoffe für den „Controlled Atmosphere Brazing (CAB)“-Prozess bzw. für das Vakuumverlöten. Von den angegebenen Materialien werden die Legierungen 4343, 4045 und 4047 am häufigsten eingesetzt. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in Hinsicht auf den Si-Gehalt (7 % bis 12 %). Durch zusätzliche Legierungselemente wird der Schmelzpunkt auf den eutektischen Punkt bei einer Temperatur von 577 °C eingestellt, wobei sich das Schmelzgebiet bis 590 °C erstrecken kann. Abbildung 3.3 zeigt den Schmelzbereich der technisch bedeutendsten Grundmaterialien in der Wärmetauscher-Industrie, wobei die Legierung 3003 den größten Marktanteil einnimmt. Die Verwendung einer 3003-Legierung (AlMn1) erlaubt eine relative große Freiheit bei der Wahl der Verlötungstemperatur, da die Solidustemperatur bei 640 °C liegt. Das Prozessfenster für die Verlötung aller gängigen Werkstoffe liegt zwischen 595 °C und 610 °C. Dieses Prozessfenster kann bei hochfesten Materialien, wie zum Beispiel bei der angegebenen 6063-Werkstoff oder bei Cu-haltigen Legierungen der 7xxx-Serie, nicht ausgenutzt werden, da der Schmelzbereich bereits bei 615 °C liegt.

AA	Legierungselementgehalt [m%]							Temperatur [°C]	
	Si	Cu	Fe	Zn	Mg	Mn	Cr	Solidus	Liquidus
4044	7,8-	max.	max.	max.	-	max.	-	577	602
	9,2	0,25	0,8	0,20		0,10			
4343	6,8-	max.	max.	max.	max.	-	-	577	591
	8,2	0,25	0,8	0,20	0,10				
4045	9,0-	max.	max.	max.	max.	max.	-	577	591
	11,0	0,30	0,8	0,10	0,05	0,05			
4145	9,3-	3,3-	max.	max.	max.	max.	max.	521	585
	10,7	4,7	0,8	0,20	0,15	0,15	0,15		
4047	11,0-	max.	max.	max.	max.	max.	-	577	582
	13,0	0,30	0,8	0,20	0,10	0,15			
4245	9,3-	3,3-	max.	9,3-	max.	max.	max.	516	560
	10,7	4,7	0,8	10,7	0,07	0,07	0,07		

Tabelle 3.1: Zusammensetzung und Schmelzbereiche von CAB-Loten [20]

AA	Legierungselementgehalt [m%]							Temperatur [°C]	
	Si	Cu	Fe	Zn	Mg	Mn	Bi	Solidus	Liquidus
4004	9,0-	max.	max.	max.	1,0-	max.	-	554	569
	10,5	0,25	0,8	0,20	2,0	0,10			
X4104	9,0-	max.	max.	max.	1,0-	max.	0,02-	554	569
	10,5	0,25	0,8	0,20	2,0	0,10	0,20		
- (BAISi-8)	11,0-	max.	max.	max.	1,0-	max.	-	559	579
	13,0	0,25	0,8	0,20	2,0	0,10			

Tabelle 3.2: Zusammensetzung und Schmelzbereiche von Loten für die Vakuumverlötung [20]

Bezeichnung EN-AW	Temperatur [°C]			Verlötbarkeit
	Solidus	Liquidus	empfohlener Temperaturbereich	
1015A	646	657	596-615	A
3003	643	654	593-615	A
3103	640	655	593-615	A
3004	629	654	582-604	B
5005A	630	650	582-604	B-C
5052	593	649	571-593	C
5056A	575	630	-	D
6061	593	652	565-585	B
6063	616	652	565-585	A
6951	616	654	-	A
2017A	512	650	-	E
7075	480	640	-	E

A...alle Techniken, B...alle Techniken (extra Erfahrung und Handhabung erforderlich), C...alle Techniken (extra Erfahrung und Handhabung zwingend erforderlich), D...schwierig, E...nicht geeignet

Tabelle 3.3: Schmelzbereiche und relative Verlötbarkeit von einigen Grundwerkstoffen [20]

3.2.4 Erhöhte Korrosionsanfälligkeit von hochfesten Werkstoffen

Ein zentrales Thema bei der Anwendung von hochfesten Aluminium-Werkstoffen ist die Korrosionsbeständigkeit. Obwohl Rein-Aluminium durch Passivschichtbildung einen ausgezeichneten Widerstand gegen Korrosion aufweist, sind manche Legierungen gegenüber lokalisierten Angriff anfällig [21]. Eine Übersicht von den auftretenden Korrosionsphänomenen in Aluminium ist in Abbildung 3.6 dargestellt. In diesem schematischen Diagramm sind die für die Wärmetauscher-Industrie zentralen Angriffsmorphologien markiert. Welche davon nun tatsächlich im Betrieb vorliegt, hängt von den vorhandenen Legierungselementen, der sich ausbildenden Mikrostruktur und dem Korrosionsmedium ab. Am häufigsten tritt bei Wärmetauschern Lochkorrosion, Schichtkorrosion und ein interkristalliner Angriff auf. Diese Schädigungsarten werden beim Einsatz von mehrschichtigen Verbunden und durch das Zusammenspiel der einzelnen Wärmetauscher-Komponenten aus unterschiedlichen Werkstoffen von galvanischer Kopplung beeinflusst. Eine umfassende Betrachtung der Korrosionsbeständigkeit von lotplattierten Werkstoffen erfolgt im Abschnitt 3.4.

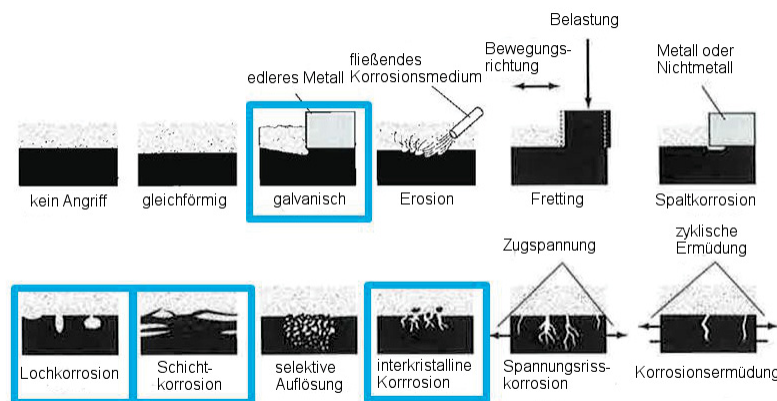


Abbildung 3.6: Übersicht der auftretenden Korrosionsmorphologien [22]

3.3 Grundlagen Korrosion

Nachfolgend werden die wesentlichen Korrosionsarten und verwendeten Prüfmethode erläutert. Dabei wird im Speziellen auf die auftretenden Schädigungsmechanismen von walzplattierten Blechen für die Wärmetauscher-Industrie eingegangen.

3.3.1 Passivschichtbildung

Aus der Position von Aluminium in der elektrochemischen Spannungsreihe ist ersichtlich, dass es sich dabei um ein relativ reaktives Metall handelt (Abbildung 3.7). Durch die hohe Affinität zu Luftsauerstoff bildet sich jedoch sofort eine hauchdünne (ca. 10 nm) Oxidschicht, welche eine weitere Oxidation verhindert. Dieser Prozess wird Passivschichtbildung genannt und verursacht die hohe Korrosionsbeständigkeit von Aluminium in einer Vielzahl von Medien.

Elektrodenreaktion	Standard-Potenzial (25° C) Wasserstoffelektrode
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1.50
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pd}$	0.987
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}$	0.854
$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0.800
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.789
$\text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.521
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.337
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Tl}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Tl}$	-0.336
$\text{In}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{In}$	-0.342
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Ga}$	-0.53
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.91
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zr}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Zr}$	-1.53
$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
$\text{Hf}^{4+} + 4e^- \rightarrow \text{Hf}$	-1.70
$\text{U}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{U}$	-1.80
$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Be}$	-1.85
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.37
$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.87
$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05

Abbildung 3.7: Elektrochemische Spannungsreihe [23]

Der schematische Aufbau der Oxidschicht ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Diese schützt das Aluminium vor Umgebungseinflüssen und bildet sich in den meisten Atmosphären spontan neu, falls es zu einer mechanischen Schädigung kommt. Bei Reinaluminium weist die innere Schicht eine Dicke von ca. 1-2 nm auf und wird als Sperrschicht bezeichnet. Sie besitzt eine amorphe Struktur aus Al-Oxid. Die Oberflächenschicht besteht stattdessen aus hydratisiertem Al-Oxid, welches Poren aufweist. Diese kann durch eine Anodisierungsbehandlung [24] oder mit Wasserdampf künstlich [25] vergrößert werden, wodurch die Schutzwirkung zunimmt.

Die Passivschicht von Aluminium ist jedoch für Auflösungserscheinungen bei hohen und niedrigen pH-Werten anfällig. Der Bereich der thermodynamischen Stabilität ist im Pourbaix-Diagramm angegeben (Abbildung 3.9). Dieses basiert auf thermodynamischen Berechnungen und die tatsächliche Stabilität bzw. Auflösungsgeschwindigkeit hängt von in der Lösung vorhandenen Spezies wie z.B. Halogenid-Ionen und Komplexbildnern ab. Näherungsweise kann damit jedoch die Korrosionsbeständigkeit in einer Vielzahl von Säuren vorausgesagt werden (Abbildung 3.10).

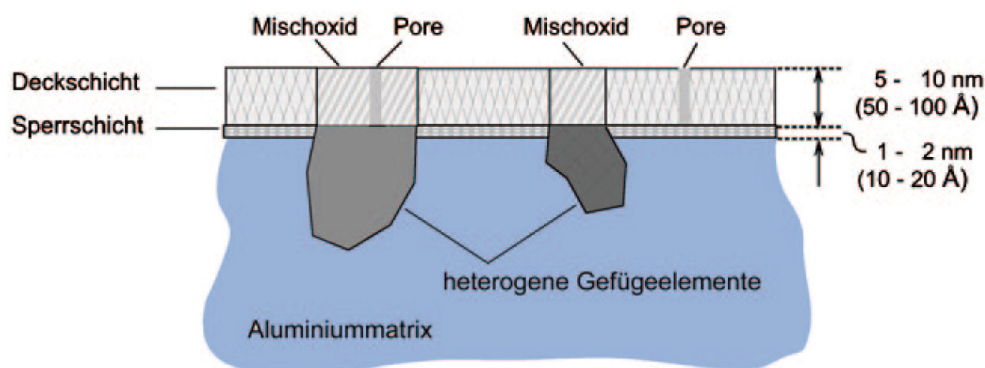


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Passivschicht mit heterogener Gefügestruktur [9]

Die Komplexität der auftretenden elektrochemischen Reaktionen erhöht sich durch die heterogene Mikrostruktur von technischen Aluminium-Legierungen. Die geringe Löslichkeit der meisten Elemente in der Aluminium-Matrix führt bei allen anwendungsoptimierten Al-Werkstoffen zur Ausbildung von Zweitphasen [26, 27]. Diese verursachen ortsabhängige elektrochemische Eigenschaften an der Oberfläche, durch die Ausbildung von Mischoxiden. Damit erhöht sich im Allgemeinen die Anfälligkeit von Aluminium-Legierungen für lokalisierten Korrosionsangriff.

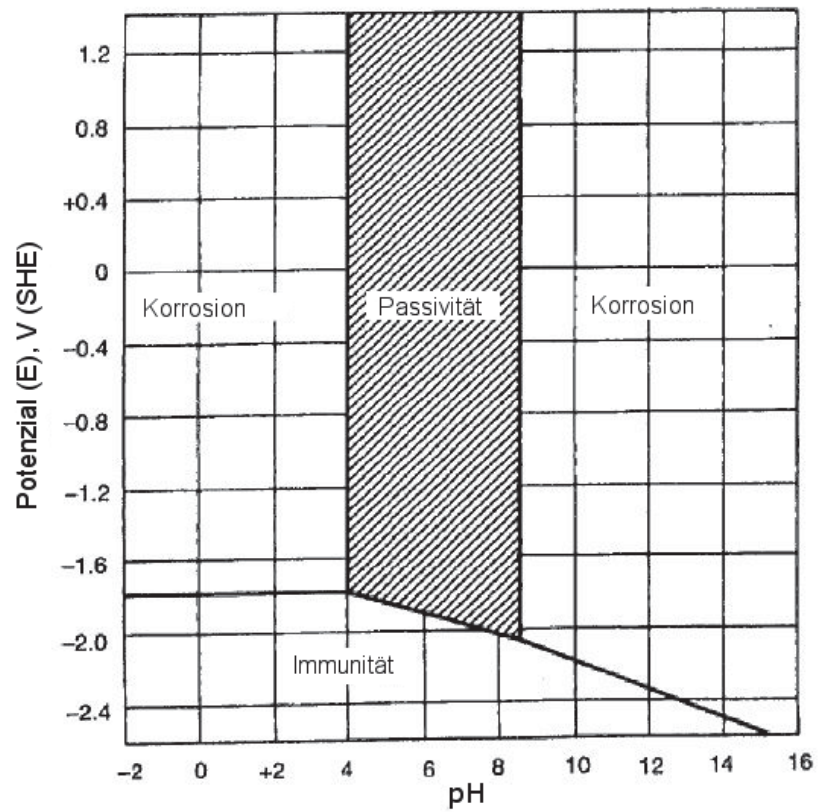


Abbildung 3.9: Pourbaix-Diagramm von Rein-Aluminium [23]

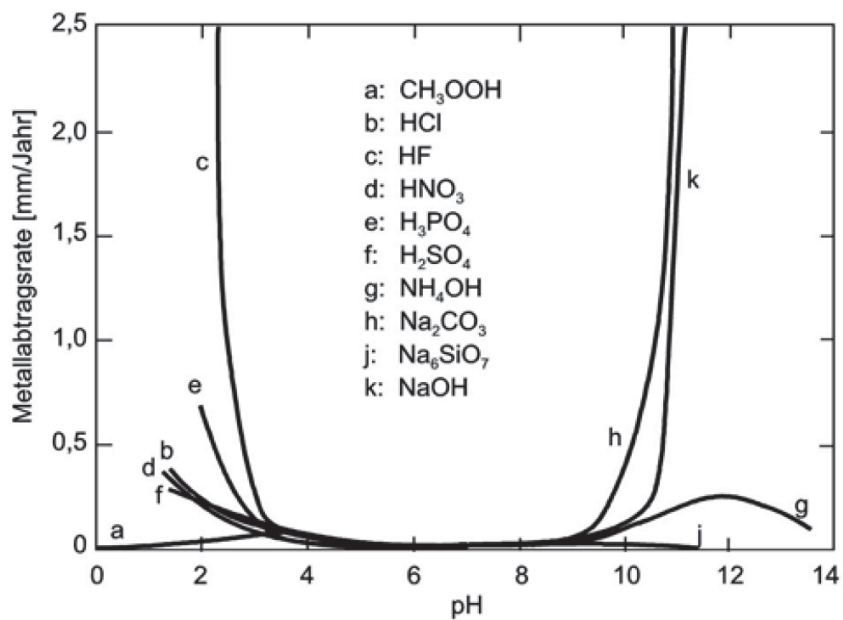


Abbildung 3.10: Gewichtsverlust im pH-Bereich von 0 bis 14 mit verschiedenen Säuren [9], reproduziert nach [23]

3.3.2 Lochkorrosion

Lochkorrosion ist ein lokalisierter Korrosionsangriff, welcher eine relativ schnelle Ausbreitungsgeschwindigkeit in einem kleinen Werkstoffbereich aufweist. Die dabei entstehenden Löcher besitzen nur eine geringe Ausdehnung an der Oberfläche und sind bei den meisten Werkstoffen durch Korrosionsprodukte verdeckt. Dadurch ist es relativ schwierig, diese aufzufinden bevor es zur Penetration des Werkstoffs und zu undichten Bauteilen kommt [28]. Aluminium ist in dieser Hinsicht eine Ausnahme, da sich an der Oberfläche große, weiße und geleeartige Ablagerungen aus $Al(OH)_3$ bilden. Wird ein passiver Werkstoff auf ein bestimmtes Potenzial polarisiert, kann es zum Auftreten von Lochkorrosion kommen. Die Potenzialgrenze wird als „kritisches Lochkorrosionspotenzial“ bezeichnet.

Diese Korrosionsmorphologie tritt bei Aluminium-Legierungen vor allem bei Anwesenheit von Halogenid-Ionen auf [29]. In der Praxis sind meist Cl^- -Ionen vorhanden. Für die Lochinitiation gibt es mehrere verschiedene Erklärungsmodelle (Durchschlagen der Passivschicht, Auflösung an Fehlstellen und Adsorptionsmechanismus), eine definitive Antwort liegt jedoch nicht vor [30]. Das darauffolgende autokatalytische Lochwachstum und die damit verbundenen chemischen Reaktionen sind in Abbildung 3.11 dargestellt. [21]

Kupfer-Zugaben können das Lochkorrosionspotenzial in den kathodischen Bereich verschieben [31]. Dies erschwert das Auftreten von Lochkorrosion, da auch in belüfteten Lösungen (O_2) eine Polarisation bis in diesen Bereich selten auftritt. Jedoch wird keine höhere Lebensdauer erreicht, da Kupfer die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion erhöht. Al-Mn-Legierungen zeigen eine akzeptable Korrosionsbeständigkeit in Hinsicht auf Kupfer. Sie nimmt jedoch signifikant bei Cu-Gehalten von größer als 0,15 % ab [32].

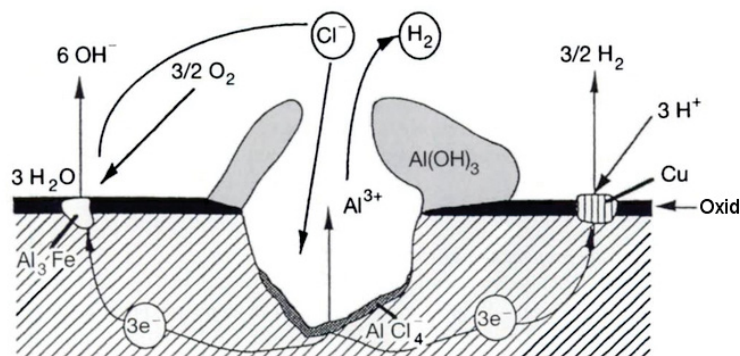


Abbildung 3.11: Angriffsmechanismus und chemische Reaktionen während des Lochwachstums [21]

3.3.3 Galvanische Korrosion

Bringt man zwei unterschiedliche Metalle miteinander in Kontakt und ist ein leitfähiger Elektrolyt vorhanden, kann eines davon einen verstärkten Angriff zeigen. Dies wird galvanische Korrosion genannt. Der zweite Werkstoff korrodiert nicht und es ist möglich, diesen zu schützen. Die Ausbildung der Schädigung weicht dabei stark vom erwarteten Ergebnis bei getrennter Testdurchführung ab. Das Aussehen dieses Angriffs ist sehr charakteristisch, da er an der Kontaktzone stark lokalisiert auftritt. [21]

Diese Art von Angriff kann auch beim Kontakt von unterschiedlichen Aluminium-Legierungen vorliegen. Die Potenziale der 5xxx-, 6xxx- und 1xxx-Serie weisen einen ähnlichen Wert auf und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von galvanischer Korrosion zwischen diesen Gruppen ist gering. Jedoch kann es zu ausgeprägter galvanischer Kopplung zwischen 1xxx- und 2xxx-Legierungen bzw. 7xxx- und 3xxx-Werkstoffen kommen. Dies wird zum Teil als kathodischer Korrosionsschutz ausgenutzt (2024 geschützt mit 1050A oder 3003 geschützt mit 7072). [21] Zusätzlich sind die Legierungselemente von Aluminium heterogen in unterschiedlichen Phasen verteilt. Es kann somit nicht nur zu einer Kopplung zwischen unterschiedlichen Metallen bzw. Legierungen, sondern auch von verschiedenen Phasen mit der umgebenden Aluminium-Matrix kommen. Diesen Prozess nennt man mikrogalvanische Korrosion und in Kapitel 3.4 folgt eine detaillierte Zusammenfassung der Wechselwirkung zwischen Matrix und heterogenen Ausscheidungen und der Auswirkung auf die Korrosionsschädigung bei walzplattierten Lotverbunden.

3.3.4 Interkristalline Korrosion

Als interkristalline Korrosion wird der selektive Korrosionsangriff von Korngrenzen oder korn-grenzennahen Bereichen bezeichnet. Das Korninnere ist resistent und je nach Werkstoff variiert der auftretende Mechanismus. Dieser Schädigungstyp betrifft vor allem die 7xxx- und 2xxx-Serie. Dabei haben die Wärmebehandlung und die thermomechanische Prozessroute einen großen Einfluss, da das Auftreten von anodischen Ausscheidungen an den Korngrenzen oder die Verarmung von Legierungselementen in der Nähe der Korngrenzen häufig eine zentrale Rolle spielen. Diese Korrosionsart kann während des Betriebs nur sehr schwer nachgewiesen werden, weil lediglich ein kleines Werkstoffvolumen betroffen ist. Erst durch Betrachtung im Mikroskop oder dem Herausfallen von ganzen Körnern fällt die Schädigung auf. In der 7xxx-Serie sind dafür hauptsächlich $MgZn_2$ -Ausscheidungen verantwortlich. Die

Anordnung dieser Phasen in einem Korngrenzensaum stellt einen durchgängigen Korrosionspfad zur Verfügung. Eine Möglichkeit um die Beständigkeit zu erhöhen, ist das Überaltern des Werkstoffs (Abbildung 3.12). Damit entstehen größere semi-kohärente und inkohärente Partikel und der Abstand zwischen den einzelnen Ausscheidungen vergrößert sich [33]. Aluminium-Legierungen, die keine Zweitphasen an den Korngrenzen haben (z.B. 1xxx- und 3xxx-Serie), sind gegen interkristalline Korrosion unanfällig.

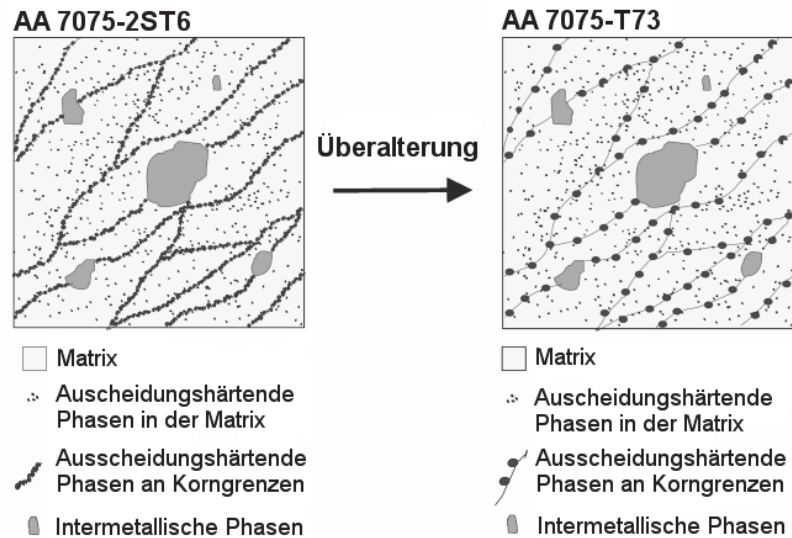


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Mikrostruktur von 7075 im maximal ausgehärteten (T6) und überalterten (T73) Zustand [33]

3.3.5 Sea water acetic acidified testing (SWAAT)

Die SWAAT-Prüfmethode ist eine modifizierte Version des zyklischen Salzsprühtests und in der Norm ASTM G85 „Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing“ definiert [34]. Das Auslagern der Proben erfolgt in einer Salzsprühkammer, welche mit einer Einheit zur Klimakontrolle ausgestattet ist. In einem ersten Abschnitt (30 min) werden die Proben indirekt mit einer Lösung aus synthetischem Meerwasser und Essigsäure (eingestellt auf pH 3) besprüht. Daraufhin wird die Sprühbehandlung eingestellt und die Feuchtigkeit in der Kammer für 90 min auf 98 % relativer Luftfeuchtigkeit gehalten. Diese Phasen wechseln sich zyklisch miteinander ab und der gesamte Zyklus wiederholt sich während der Testdauer.

Die Prüfmethode wird standardmäßig in der Wärmetauscher-Industrie verwendet, um verschiedene Werkstoffe miteinander zu vergleichen und die Korrosionsschädigung im Betrieb zu simulieren [35]. Untersuchungen an Wärmetauscher-Prototypen und Blechen zeigen, dass die entstehende Korrosionsmorphologie mit der in Feldexperimenten auftretenden Angriff übereinstimmt. Ein Vergleich mit den Experimenten hinsichtlich der Korrosionsmorphologie, des Schadens an den Finnen und der Eindringtiefe bestätigen, dass eine SWAAT-Prüfung für 4-8 Tage ca. 7-10 Jahre im Betrieb entsprechen [36].

3.3.6 Korrosionspotenzial-Messungen

Zur Messung des freien Korrosionspotenzials (Ruhepotenzials) ist nur ein 2-Elektroden-Aufbau notwendig. Hierbei werden jeweils der zu messende Werkstoff (Arbeitselektrode) und die Referenz-Elektrode (meist Kalomel-Elektrode) in die gleiche Lösung gegeben. Beide Elektroden sind mittels Potenziostat getrennt, welcher einen hohen Innenwiderstand aufweist, um einen Stromfluss zwischen den beiden Elektroden zu verhindern. Da die Gegenelektrode eine definierte Spannung besitzt, ist es möglich, das Potenzial der Probe zu messen und mit anderen Metallen bzw. Legierungen zu vergleichen.

3.3.7 Stromdichte-Potenzial-Kurven

Mittels Stromdichte-Potenzial-Kurven können die elektrochemischen Eigenschaften der Blechoberfläche bewertet werden. Der Aufbau für diese Analyse ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Es handelt sich dabei um einen üblichen elektrochemischen Messaufbau mit drei Elektroden. Die Arbeitselektrode ist dabei das zu untersuchende Material, die Gegenelektrode

meistens ein Platin-Blech, welches von der Lösung nicht angegriffen wird und zur Polarisation der Arbeitselektrode dient. Die Referenzelektrode ist von der Prüflösung durch eine Haber-Luggin-Kapillare getrennt, um eine Diffusion von Lösungsbestandteilen in die Elektrode zu verhindern.

Bei den meisten Messungen erfolgt die Einstellung des Elektrodenpotenzials durch einen Potenziostaten und eine Messung der dazugehörigen Stromantwort. Bei Polarisations-experimenten findet die Veränderung der Spannung in Form einer linearen Rampe statt. Der Startpunkt dieser Polarisation ist meist das freie Korrosionspotenzial, welches vor dem Messbeginn ermittelt wird. Erst bei Erreichen eines konstanten freien Korrosionspotenzials beginnt die Messung und der anodische (positive Richtung) bzw. kathodische (negative Richtung) Bereich wird aufgezeichnet. Durch Auftragung der Stromantwort gegenüber des Potenzials erhält man die auswertbare Stromdichte-Potenzial-Kurve (Abbildung 3.14).

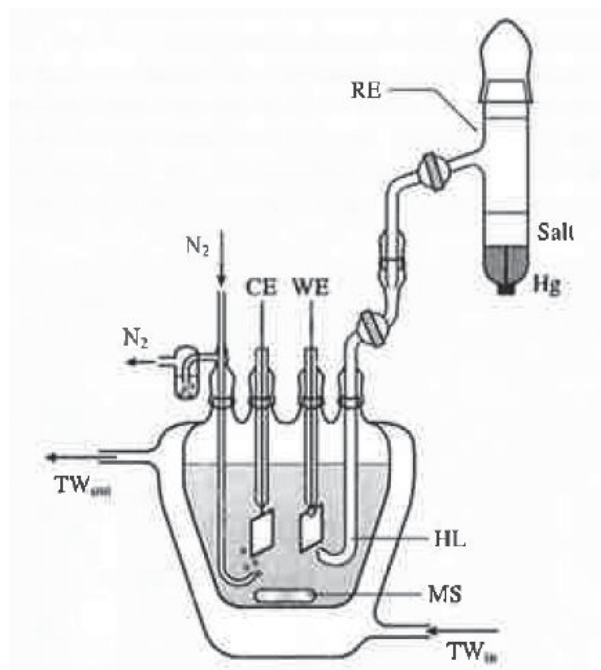


Abbildung 3.13: 3-Elektrodenaufbau für potenziodynamische Messungen, WE Arbeitselektrode, CE Gegenelektrode, RE Referenzelektrode, HL Haber-Luggin-Kapillare, MS Magnetischer Rührknochen, TW temperiertes Wasser, Stickstoffspülung [37]

Die gemessene Kurve ist eine Mischung aus den anodischen und kathodischen Reaktionen auf der Probenoberfläche. Sind die elektrochemischen Eigenschaften von mehreren Oberflächenbereichen bzw. Phasen unterschiedlich, kommt es in einem Bereich zur anodischen Auflösung des Metalls während auf anderen Stellen die kathodischen Teilreaktion (Wasserstoffblasen-

bildung, Sauerstoffverbrauch) auftritt. Die Form der Kurve lässt dabei den Rückschluss auf die elektrochemischen Eigenschaften (anodische Auflösung, Passivität, Lochkorrosionspotential, SCC-Anfälligkeit usw.) zu. Eine häufig genutzte Auswertemethode ist die sogenannte Tafel-Extrapolation. Damit ist Rückschluss und Vergleich einzelner Werkstoffe bezüglich der Auflösungsgeschwindigkeit (Stromdichte) beim Ruhepotential möglich [38, 39].

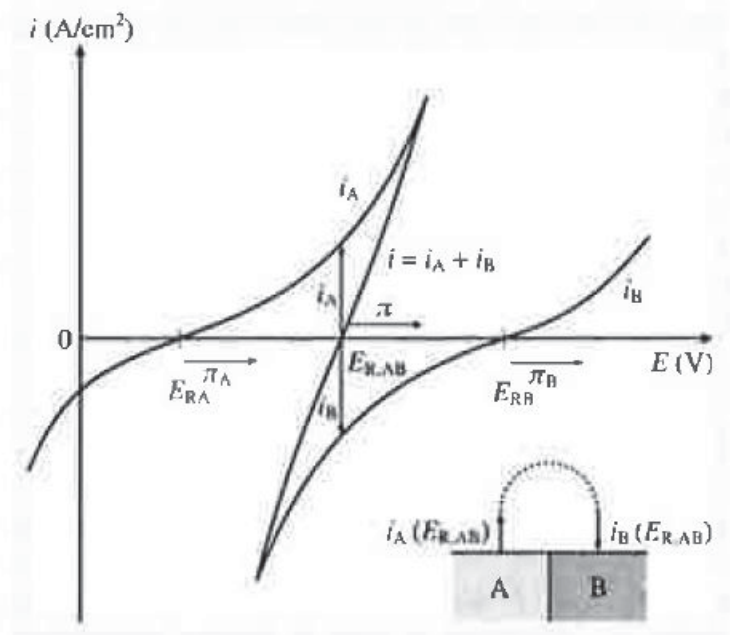


Abbildung 3.14: Polarisationskurve einer Metalloberfläche mit zwei Bereichen, welche unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften aufweisen, Inset: schematische Darstellung Lokal-elektroden A, B, Ruhepotenziale (E_{RA} , E_{RB}), Mischpotential ($E_{R,AB}$), Stromdichten (i_a , i_b), Polarisation (Π) [37]

Diese Methode kann angewendet werden, falls die beiden Äste der Stromdichte-Potenzial-Kurve aktivitätskontrolliert (Elektronentransfer) sind und eine ausgeprägtes lineares Verhalten über mindestens eine Dekade des Stroms vorliegt. Gerade im kathodischen Bereich ist dies in der Nähe des Ruhepotenzials meistens erfüllt. Eine typische Stromdichte-Potenzialkurve mit eingezeichneter Tafel-Extrapolation ist in Abbildung 3.15 angegeben. In der Nähe des Ruhepotenzials wird ein linearer Fit an den anodischen und den kathodischen Ast angelegt. Aus dem Schnittpunkt dieser beiden Linien kann das Ruhepotential und die Stromdichte ermittelt werden. Die abgelesene Stromdichte ist ein Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit ohne externe Polarisation. Die Umrechnung der Stromdichte in einen Massenverlust erfolgt mit Gleichung I (Faraday Gesetz). [38]

$$\Delta m = \frac{M \cdot i \cdot A \cdot t}{z \cdot F} \quad (I)$$

Δm ...Massenänderung

M ...molare Masse

i ...Stromdichte

A ...Elektrodenfläche

t ...Zeit

z ...Ladungszahl

F ...Faraday-Konstante

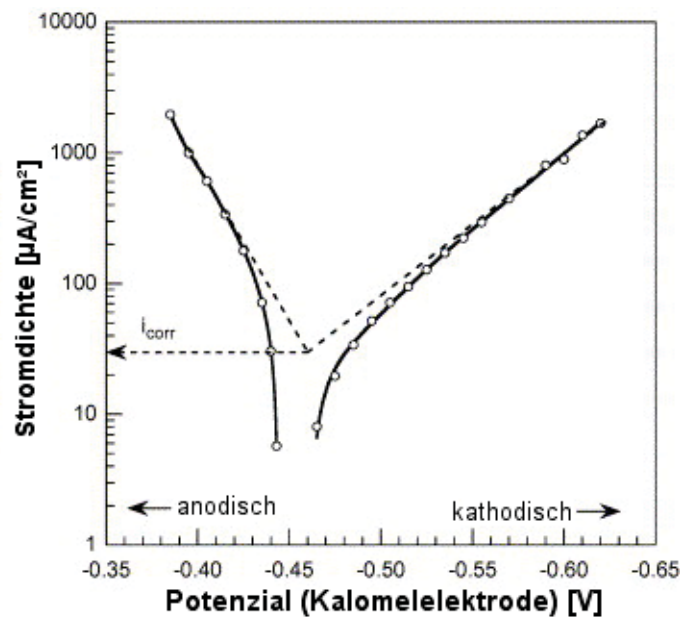


Abbildung 3.15: Polarisationskurven von Eisen in sauerstofffreier 1 M HCl

3.4 Korrosionseigenschaften von walzplattierten Lotblechen und 7xxx-Legierungen

In diesem Abschnitt erfolgt eine genauere Betrachtung der Korrosionseigenschaften von lotplattierten Verbunden. Mikrostruktur und Verarbeitungsparameter beeinflussen im Allgemeinen die Werkstoffeigenschaften (Abbildung 3.16). Dies trifft besonders auf die Korrosionsbeständigkeit von Aluminium-Legierungen zu. Da die Schädigung stark lokalisiert abläuft, spielen mikrostrukturelle Inhomogenitäten eine besondere Rolle und geringe Zusammensetzungsunterschiede können die Korrosionsmorphologie verändern. Die galvanische Kopplung zwischen Matrix und Ausscheidungen bildet die Grundlage für die auftretende Schädigungsart und -geschwindigkeit.

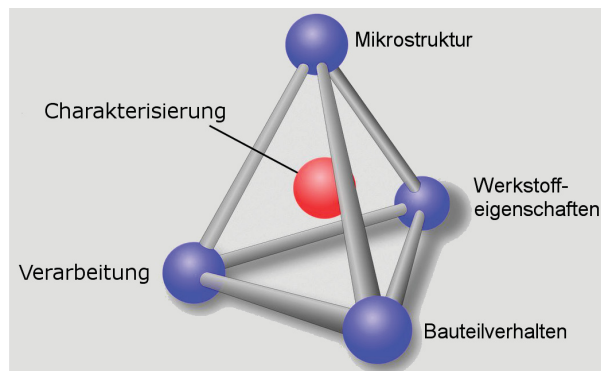


Abbildung 3.16: Zusammenspiel zwischen Struktur, Verarbeitung, Material- und Bauteileigenschaften [40]

3.4.1 Einfluss der Matrixzusammensetzung auf das Korrosionspotenzial

Die Matrix umfasst den flächenmäßig größten Teil der Probenoberfläche und hat daher einen großen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften. Durch Zugabe von Legierungselementen kann das vorhandene Korrosionspotenzial verändert bzw. angepasst werden. Diese Methode hängt von der Löslichkeit des spezifischen Legierungselements und der eigentlichen elektrochemischen Wirksamkeit ab. Dies ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Vor allem mit der Zugabe von Zink ist eine Verringerung des Ruhepotenzials möglich. Aus diesem Grund werden Zn-haltige Aluminium-Legierungen, zum passiven Korrosionsschutz, auf hochfeste Cu-reiche Werkstoffe für die Luftfahrtindustrie aufgebracht [41–44].

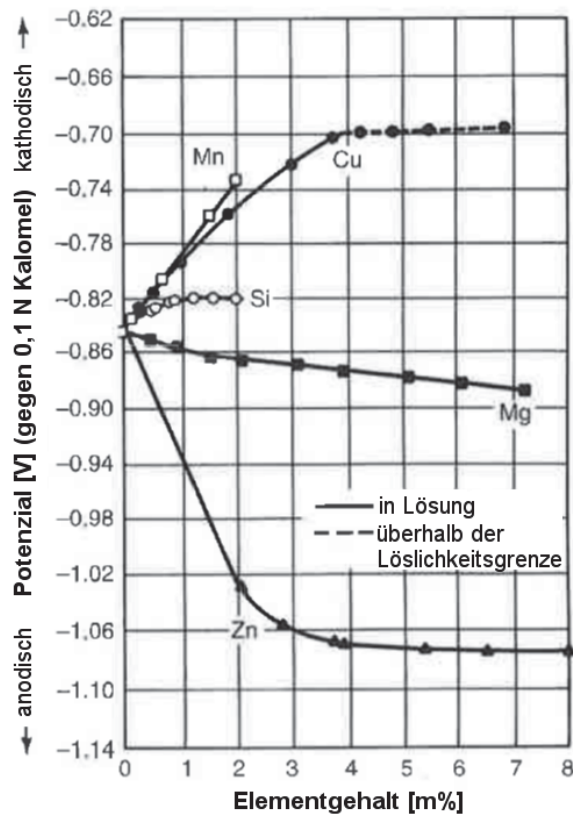


Abbildung 3.17: Einfluss unterschiedlicher Legierungselemente auf das Korrosionspotenzial der Aluminium-Matrix [23]

3.4.2 Intermetallische Phasen

Durch die Zugabe von Legierungselementen weisen technische Aluminium-Werkstoffe eine heterogene Mikrostruktur auf. Dies trifft vor allem auf hochfeste Legierungen in der Luftfahrt-industrie [42, 45] und im Automobilbereich zu. Zweitphasen, die während der Herstellung und Verarbeitung entstehen, liefern einen wichtigen Beitrag zum Eigenschaftsprofil, wie z.B. mechanische Festigkeit, Bruchzähigkeit und Korrosionsbeständigkeit. Die Schädigung wird vor allem durch den Potenzialunterschied und den kinetischen Parametern der Inhomogenitäten im Vergleich zur Matrix beeinflusst.

Die Einteilung dieser Phasen erfolgt je nach Größe und Entstehungszeit in drei große Gruppen:

- Ausscheidungen (festigkeitssteigernd)
- Partikel (Primärausscheidungen)
- Dispersoide Teilchen

Ausscheidungen bilden sich durch Keimbildung und -wachstum und scheiden sich bei hochfesten Werkstoffen während der Auslagerungsbehandlung, aus einer übersättigten Matrix aus. Sie können eine Größe von nur einigen nm bis hin zu mehreren μm aufweisen. Die kleineren Ausscheidungen sind meist homogen im Werkstoff verteilt und ihr Effekt auf das lokale Korrosionsverhalten ist schwer zu bestimmen. Tritt keine gleichmäßige Verteilung auf, sondern sind einige Probenbereiche (z.B. Korngrenzen) verarmt oder angereichert, können sie interkristalline Korrosion verursachen. Typische Beispiele sind folgende Phasen: $MgZn_2$, Mg_2Al_3 , Al_2Cu und $Al_{32}Zn_{49}$.

Im Vergleich dazu sind Partikel üblicherweise größer (bis $10\ \mu\text{m}$) und weisen eine unregelmäßige Form auf. Sie bilden sich bereits teilweise im Gussprozess und eine Beeinflussung durch thermomechanische Verfahren zeigt nur einen geringen Einfluss. Während des Walz- oder Extrudierprozesses kommt es zu einem Zerbrechen der Partikel und sie richten sich entlang der Verformungsrichtung aus. Da diese Phasen meist eine stark unterschiedliche Zusammensetzung im Vergleich zur Matrix aufweisen, sind die elektrochemischen Eigenschaften stark unterschiedlich. Darum können sie mit der Initiierung von Lochkorrosion [46] in Verbindung gebracht werden. Typische Beispiele enthalten Fe, Mn, Cu, Si oder Zn ($AlFe_3$, $\alpha\text{-Al}(Fe, Mn)Si$, Al_7Cu_2Fe).

Dispersoide sind relativ kleine Partikel (50 bis $500\ \text{nm}$), welche aus Elementen bestehen, die nur eine sehr geringe Löslichkeit besitzen. Die häufigsten Dispersoidformer sind Cr, Ti, Zr und Mn. Diese Teilchen bilden sich bei höheren Temperaturen und sind sowohl thermisch wie auch elektrochemisch sehr stabil. Dadurch beeinflussen sie vor allem die Rekristallisation und Korngröße während des Walzprozesses. Typische Dispersoide sind Al_3Ti , Al_3Zr und Al_6Mn .

Obwohl Ausscheidungen und Partikel für die Korrosionsbeständigkeit von Aluminium-Legierungen eine zentrale Rolle spielen, ist der experimentelle Zugang zu den elektrochemischen Eigenschaften von einzelnen Ausscheidungen schwierig. Eine neue Methode, welche eine Messung auf dieser Längenskala und bis in den nm-Bereich [47] erlaubt, ist die „Kelvin Probe Force Microscopy“ (KPFM). Dabei rastert eine feine vibrierende Spitze ($d \approx 70\text{nm}$) die Probenoberfläche ab, wobei sich durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche die Auslenkung des Biegebalkens, auf dem die Spitze angebracht ist, variiert. Diese Änderungen werden permanent mittels eines Laser-Systems erfasst und mit einem Fotodetektor gemessen. Aus dieser Information wird die Oberflächentopographie ermittelt. In einem zweiten Durchgang folgt die Spitze der Topographie in einem bestimmten Abstand

(üblicherweise 10-20 nm). Durch eine angelegte Spannung bilden Spitze und Probe einen Kondensator, dessen Kapazität sich mit der Auslenkungsamplitude ändert. Dadurch ist es möglich, die Kontaktpotenzial-Differenz (CPD, contact potential difference) zwischen Probe und Spitze zu bestimmen [48]. Diese kann anschließend mit dem elektrochemischen Potenzial in wässriger Lösung korreliert werden [49]. Dies ist trotz den abweichenden Umgebungsbedingungen (wässrige Lösung gegenüber Luft) möglich. Die Auswertung und der quantitative Vergleich ist jedoch wegen dem Auftreten von Artefakten und oberflächlichen Verunreinigungen schwierig [50].

Eine weitere Verbesserung wird durch die Verwendung einer Mikrokapillare erreicht. Dabei ist es möglich, neben dem Korrosionspotenzial der Ausscheidungen auch noch die kinetischen Parameter der elektrochemischen Korrosion zu bestimmen. Diese Messung benutzt einen Standard-3-Elektrodenaufbau in miniaturisierter Version. Die Gegenelektrode besteht aus einem feinen Platin-Draht, umschlossen von einer Glaskapillare. Diese ist mit der Korrosionslösung gefüllt und auf die Oberfläche wird ein einzelner Tropfen aufgebracht [51]. Diese Methode funktioniert jedoch nur bei Ausscheidungen mit mehreren μm Durchmesser, da sonst ein Teil der Matrix von der Lösung bedeckt wird. Dabei kann diese Problem umgangen werden, indem man die intermetallische Phase extra herstellt. Birbillis et. al. schlugen diesen Weg ein [52]. Der Gruppe gelang es, einen Großteil der vorkommenden intermetallischen Phasen zu synthetisieren und mit einer Wärmebehandlung stark zu vergrößern. Damit konnte eine umfassende Untersuchung von Ausscheidungen in 7xxx-Legierungen stattfinden.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in den Abbildungen 3.18 und 3.19 in tabellarischer Form wiedergegeben. Die beiden Darstellungen zeigen einerseits, das gemessene Korrosions- und andererseits das Lochkorrosionspotenzial von häufig auftretenden Ausscheidungen. Der Fokus der Untersuchungen lag vor allem auf Cu-haltigen 7xxx-Legierungen, jedoch wurden auch viele weitere Phasen bzw. Dispersoide berücksichtigt. Die Abbildungen zeigen bereits, dass die Korrosionseigenschaften der einzelnen Ausscheidungen und der Matrix stark voneinander abweichen. Diese Heterogenität führt zu der beobachteten lokalisierten Angriffsmorphologie von Aluminium-Werkstoffen. Ausscheidungen, die Mg, Si und Zn enthalten, verhalten sich anodischer zur Matrix und bilden auch keine Passivschicht aus. Dies führt zu einer selektiven Auflösung dieser Ausscheidungsfamilien. Cu-, Fe- und Ti-haltige Teilchen sind kathodischer im Vergleich zur Matrix und können zusätzlich eine Passivschicht aufrechterhalten.

Stöchiometrie	Phase	Korrosionspotenzial [mV]		
		0,01 M	0,1 M	0,6 M
Al ₃ Fe	β	-493	-539	-566
Al ₂ Cu	θ	-592	-665	-695
Al ₃ Zr	β	-752	-776	-801
Al ₆ Mn	-	-839	-779	-913
Al ₃ Ti	β	-620	-603	-799
Al ₃₂ Zn ₄₉	T'	-1009	-1004	-1063
Mg ₂ Al ₃	β	-1124	-1013	-1162
MgZn ₂	M, η	-1001	-1029	-1095
Mg ₂ Si	β	-1355	-1538	-1536
Al ₇ Cu ₂ Fe	-	-549	-551	-654
Mg(AlCu)	-	-898	-943	-936
Al ₂ CuMg	S	-956	-883	-1061
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	-	-550	-565	-617
Al ₁₂ Mn ₃ Si	-	-890	-810	-858
Al (99.9999)	-	-679	-823	-849
Cu (99.9)	-	-177	-232	-220
Si (99.9995)	α	-450	-441	-452
Mg (99.9)	-	-1601	-1586	-1688
Mn (99.9)	-	-1315	-1323	-1318
Cr (99.0)	-	-495	-506	-571
Zn (99.99)	-	-985	-1000	-1028
Al-2%Cu	α	-813	-672	-744
Al-4%Cu	α	-750	-602	-642
7X75 Matrix	-	-699	-799	-812
AA 7075-T651	-	-816	-965	-1180

Abbildung 3.18: Freies Korrosionspotenzial von häufig auftretenden intermetallischen Phasen in Aluminium-Legierungen (Mittelwert aus mehreren Messungen) [52]

Stöchiometrie	Phase	Lochkorrosionspotenzial [mV]		
		M 0,01	M 0,1	M 0,6
Al ₃ Fe	β	442	106	-382
Al ₂ Cu	θ	-434	-544	-652
Al ₃ Zr	β	-223	-275	-346
Al ₆ Mn	-	-485	-755	-778
Al ₃ Ti	β	-232	-225	-646
Al ₃₂ Zn ₄₉	T'	-	-	-
Mg ₂ Al ₃	β	-818	-846	-959
MgZn ₂	M, η	-	-	-
Mg ₂ Si	β	-	-	-
Al ₇ Cu ₂ Fe	-	-447	-448	-580
Mg (AlCu)	-	224	-2	-
Al ₂ CuMg	S	108	80	135
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	-	-210	-428	-534
Al ₁₂ Mn ₃ Si	-	-563	-621	-712
Al (99.9999)	-	-545	-610	-696
Cu (99.9)	-	19	-30	-94
Si (99.9995)	α	-	-	-
Mg (99.9)	-	-1095	-1391	-1473
Mn (99.9)	-	-	-	-
Cr (99.0)	-	479	297	190
Zn (99.99)	-	-	-	-
Al-2%Cu	α	-447	-471	-529
Al-4%Cu	α	-418	-406	-465
7X75 Matrix	-	-633	-736	-768
AA 7075-T651	-	-684	-739	-810

Abbildung 3.19: Lochkorrosionspotenzial von häufig auftretenden intermetallischen Phasen in Aluminium-Legierungen (Mittelwert aus mehreren Messungen) [52]

Die Messmethode ermöglicht, neben der Bestimmung des Korrosionspotenzials, eine Aufnahme der kompletten Polarisationskurve, welche auch zur Bestimmung des Lochkorrosionspotenzials herangezogen wurde. Damit ist es möglich, auch die Kinetik des Korrosionsangriffs zu betrachten. In Abbildung 3.20 ist neben dem Korrosionspotenzial die gemessene Stromdichte beim freien Korrosionspotenzial und beim elektrochemischen Potenzial der Matrix angegeben. Da die Matrix den größten Flächenanteil im Werkstoff ausmacht, kommt es durch galvanische Kopplung zu einer Polarisation der Ausscheidungen in die Nähe dieses Potenzials. Dadurch ändert sich die Stromdichte und Auflösungsgeschwindigkeit. Die Abbildung 3.20 zeigt, dass die Reihung der Werkstoffe nach dem Potenzial nicht unbedingt mit der Geschwindigkeit der Auflösung bzw. Wasserstoffentwicklung korreliert. Zum Beispiel zeigt Mg_2Si ein Korrosionspotenzial, welches mehrere Hundert mV kleiner ist als $MgZn_2$. Trotzdem ist die Stromdichte bei der Auflösung von $MgZn_2$ um zwei Größenordnungen höher, als die von Mg_2Si .

Stöchiometrie	Phase	Korrosionspotenzial [mV]	Korrosionsrate beim Korrosionspotenzial [A/cm ²]	Korrosionsrate beim Korrosionspotenzial der Matrix AA7075-T651 [A/cm ²]
Mg (99.9)	-	-1586	5.5×10^{-6}	1.5×10^{-5}
Mg ₂ Si	β	-1538	7.7×10^{-6}	1.9×10^{-4}
MgZn ₂	M, η	-1029	8.4×10^{-5}	1.0×10^{-3}
Mg ₂ Al ₃	β	-1013	4.8×10^{-6}	1.9×10^{-5}
Al ₃₂ Zn ₄₉	T'	-1004	1.4×10^{-5}	2.9×10^{-4}
Zn (99.99)	-	-1000	1.2×10^{-6}	8.1×10^{-5}
AA 7075-T651	-	-965	1.07×10^{-6}	-
Mg (AlCu)	-	-943	2.3×10^{-5}	-1.2×10^{-5}
Al ₃ CuMg	S	-883	2.0×10^{-6}	-2.1×10^{-6}
Al (99.99999)	-	-823	3.9×10^{-6}	-4.7×10^{-5}
Al ₁₂ Mn ₅ Si	-	-810	1.7×10^{-6}	-7.6×10^{-5}
7X75 Matrix	-	-799	3.2×10^{-6}	-8.1×10^{-5}
Al ₆ Mn	-	-779	6.3×10^{-6}	-1.2×10^{-4}
Al ₃ Zr	β	-776	2.5×10^{-6}	-8.1×10^{-5}
Al-2%Cu	α	-672	1.3×10^{-6}	-2.1×10^{-4}
Al ₂ Cu	θ	-665	7.3×10^{-6}	-4.7×10^{-4}
Al ₃ Ti	β	-603	5.6×10^{-7}	-2.7×10^{-4}
Al-4%Cu	α	-602	2.3×10^{-6}	-2.9×10^{-4}
Al ₃₀ Cu ₂ Mn ₃	-	-565	3.4×10^{-7}	-1.9×10^{-5}
Al ₇ Cu ₂ Fe	-	-551	6.3×10^{-6}	-3.1×10^{-4}
Al ₃ Fe	β	-539	2.1×10^{-6}	-9.9×10^{-5}
Cu (99.9)	-	-232	1.8×10^{-6}	-1.8×10^{-3}

Abbildung 3.20: Praktische Spannungsreihe der untersuchten Legierungsbestandteile (inkl. Stromdichte beim freien Korrosionspotenzial, Stromdichte bei Polarisation auf Matrix-Potenzial) [52]

Am Beispiel einer AA2024-Legierung erfolgte eine intensive Charakterisierung der Lochkorrosionsinitiation und Schädigungsentwicklung in der Nähe von Cu- und Fe-haltigen Ausscheidungen. Dieser Werkstoff wurde bis zu 120 min in einer 0,1-molaren NaCl-Lösung ausgelagert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.21 zusammengefasst. In diesem Werkstoff treten drei verschiedene Phasen auf, die unterschiedlich stark angegriffen werden. In den

ersten Minuten kommt es zu einer Bildung von Aluminiumhydroxid-Domen auf der Cu-haltigen *S*-Phase. Diese Kappe löst sich nach kurzer Zeit wieder auf, da durch den Korrosionsprozess OH^- -Ionen freigesetzt werden, welche den pH-Wert bis auf 9,5 absenken. In diesem Bereich ist Aluminiumhydroxid nicht mehr stabil. Im weiteren Verlauf erfolgt eine Anreicherung dieser Phase mit Kupfer und die Auflösung stoppt. Die Ausscheidungen wechseln von einem anodischen zu einem kathodischen Verhalten und es beginnt die Auflösung der Matrix rund um die Partikel. Dieser Prozess wird von einer Oxidschichtbildung am Übergang zur Matrix verzögert bzw. komplett gestoppt, da keine Leitung von Elektronen erfolgen kann. Die weiteren Partikel $AlCuFeMn$ und $(Al, Cu)(Fe, Mn)Si$ werden erst bei längerer Auslagerungszeit angegriffen. Dann tritt eine Auflösung der Matrix rund um diese Teilchen auf. Es kommt dabei zur Bildung von Gräben um die Partikel herum. Die Geschwindigkeit des Angriffs ist bei beiden Ausscheidungsfamilien stark unterschiedlich. Während bei den $AlCuFeMn$ -Ausscheidungen nach 30 min die Grabenbildung abgeschlossen ist, zeigt sich bei den $(Al, Cu)(Fe, Mn)Si$ kaum ein Angriff. Erst nach 120 min weisen alle Ausscheidungsfamilien starke Vertiefungen auf. Die Matrix verändert sich während des ganzen Prozesses kaum. Es kommt zwar bereits nach wenigen Minuten zu einer homogenen Bildung von runden Korrosionsprodukten, jedoch tritt keine Materialauflösung und Schädigung auf.

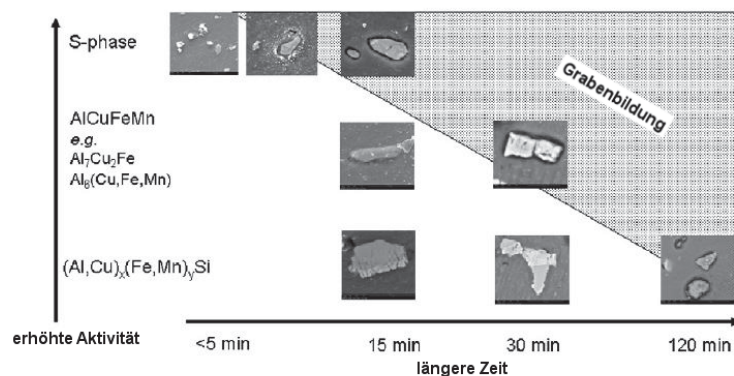


Abbildung 3.21: Hierarchie des Korrosionsangriffs [53]

An den einzelnen Ausscheidungen erfolgte die Herstellung eines Querschliffs, um den Korrosionsfortschritt in der Matrix zu bewerten. In der Nähe von isolierten Partikeln, die nicht in Nestern angeordnet sind, kommt es jedoch zu keinem tiefergehenden Angriff. Das typische Schädigungsbild ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Dies lässt den Schluss zu, dass für die Ausbildung von stabiler Lochkorrosion weitere Bedingungen eine Rolle spielen. Zu diesem

Zweck erfolgte in einem zweiten Teil die Bewertung der Ausscheidungsgröße und Verteilung mit statistischen Methoden, um einen Zusammenhang zwischen der Verteilung von Phasen und der auftretenden Lochkorrosion darzustellen.

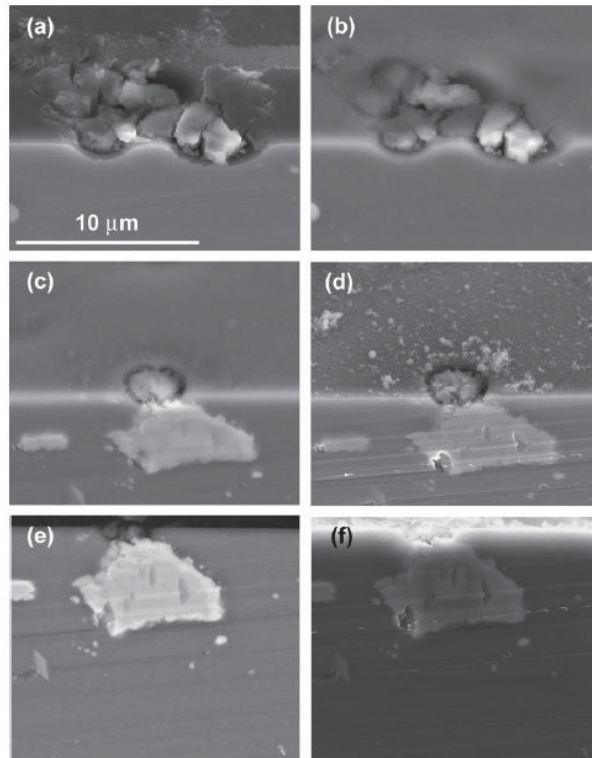


Abbildung 3.22: Korrosionsangriff rund um intermetallische Phasen nach 120 min Auslagerung [53]

Bei späteren Zeitabschnitten des Korrosionsangriffs spielt die Aktivierung und Passivierung von Löchern eine zentrale Rolle. Der aktive oder passive Zustand kann sich je nach den umgebenden Ausscheidungen und dem Abstand zu anderen wachsenden Löchern ändern. Damit ist die Ausbildung der Korrosion auf lokaler Ebene ein stark dynamischer Prozess. [54] Im weiteren Verlauf kommt es an Nestern von kleinen Ausscheidungen zu einem weiteren Angriff des Werkstoffs, durch interkristalline Korrosion [55].

3.4.3 „Brown banding“ und konventionelle „long-life“-Legierungen

Um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen, gab es in der Vergangenheit die Bestrebung den Korrosionsangriff zu verlangsamen und eine der Werkstoffgruppen, die sich durchgesetzt haben, sind „long-life“-Legierungen, welche den „brown-banding“-Effekt ausnutzen [56]. In Materialien dieser Art erfolgt eine Ausnutzung der mikrostrukturellen Änderungen, verursacht

durch die Diffusion von Silizium in den Grundwerkstoff. In konventionellen Legierungen des Typs 3003 ($AlMn_1$) kommt es zu einer interkristallinen Korrosion, welche durch das Eindringen von Si an den Korngrenzen verstärkt wird. Unter Verwendung eines speziellen Werkstoffs, welcher eine geringere Menge an Verunreinigungen (vor allem Fe und Si) aufweist, kann die Korrosionsbeständigkeit bei der „SWAAT“-Methode signifikant erhöht werden (Abbildung 3.23). Hier ist sichtbar, dass es statt einem tiefen Eindringen des Korrosionsangriff zu einem lateralen Ausbreiten an der Oberfläche bzw. im diffusionsbeeinflussten Bereich kommt.

Dies kann mittels Messung des freien Korrosionspotenzials der Oberfläche und des unbeeinflussten Grundwerkstoffs erklärt werden. In Abbildung 3.24 ist das freie Korrosionspotenzial für diese beiden Bereiche während der „SWAAT“-Auslagerung aufgetragen. Der diffusionsbeeinflusste Bereich zeigt ein niedrigeres Potenzial als der Grundwerkstoff. Er verhält sich daher anodischer und wird bevorzugt angegriffen. Solange noch Reste dieser Zone existieren, bleibt der Angriff oberflächlich beschränkt und die Zeit bis zur Penetration wird signifikant verlängert. Nach einer Auslagerung von 25 Tagen ist der kathodische Korrosionsschutz verbraucht und das gemessene Potenzial gleicht sich an den Grundwerkstoff an.

Die mikrostrukturellen Unterschiede zwischen Grundwerkstoff und der diffusionsbeeinflussten Zone sind in Abbildung 3.25 zusammengefasst. Das Eindringen von Silizium erleichtert die Bildung von $AlMnSi$ -Dispersoiden und es stellt sich eine feine Verteilung mit hohem Volumenanteil ein. Zusätzlich kommt es zu einer Transformation der im Grundwerkstoff vorliegenden $AlFeMn$ - zu $AlMnFeSi$ -Partikeln. Es tritt dabei eine Verarmung von Mangan in der Matrix im Vergleich zum Grundwerkstoff auf. Diese Prozesse führen in ihrer Gesamtheit zu einer veränderten Mikrostruktur und damit zu einem Potenzialunterschied.

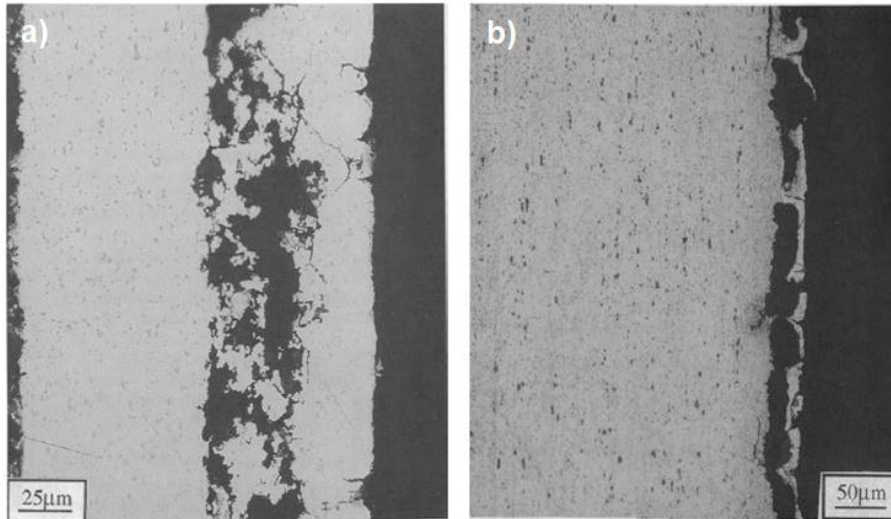


Abbildung 3.23: Unterschiedliche Korrosionsmorphologie nach dem SWAAT-Experiment, a) konventionelle Werkstoffkombination, b) „long-life“-Legierung [56]

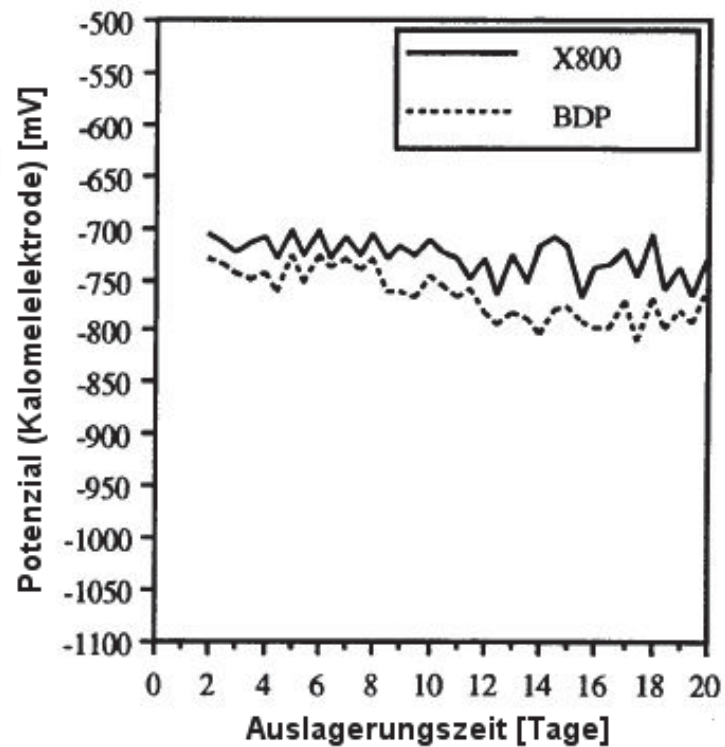


Abbildung 3.24: Unterschiedliches freies Korrosionspotenzial in Grundwerkstoff (X800) und diffusionsbeeinflusster Zone (BDP) [56]

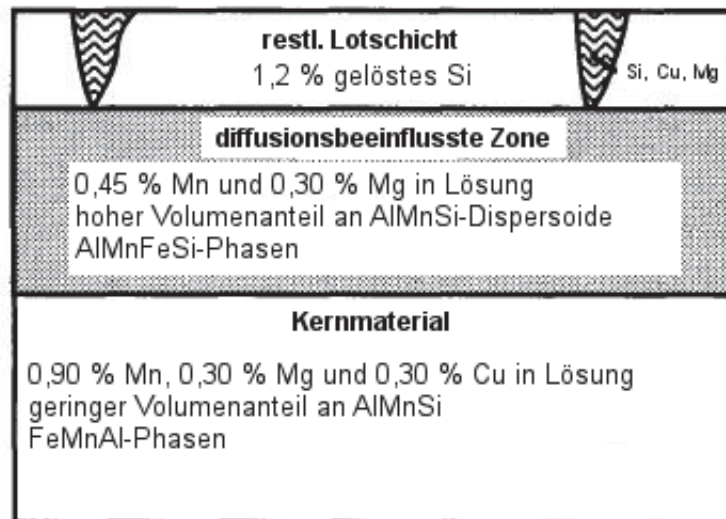


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung der mikrostrukturellen Unterschiede zwischen den einzelnen Schichten [56]

3.5 Transient Liquid Phase Bonding

Im Bereich der Löttechnik ist der Wissenstand der auftretenden Phänomene während des Prozesses hauptsächlich phänomenologisch ausgeprägt. Die Themen erstrecken sich dabei über die Ausbildung der Oberfläche, Änderung der Phasenstruktur in den einzelnen Schichten, Aufnahme von Legierungselementen und Anschmelzung des Grundwerkstoffs. Eine quantitative Analyse dieser Bereiche ist jedoch nur spärlich vorhanden. Ein Teil dieser Prozesse wurde jedoch bereits in einem anderen Fachbereich umfassend untersucht. Aus diesem Grund befasst sich dieser Abschnitt mit dem sogenannten „Transient Liquid Phase Bonding“ (TLP) bzw. „Diffusion Brazing“ (DB) [57]. Bei TLP handelt es sich um eine spezielle Verbindungstechnik, welche wie die Verlötung auf einem Kapillareffekt basiert. Dieser Prozess ist von der flussmittelfreien Vakuumlöttechnik abgeleitet und beide sind sich so ähnlich, dass sie in der Literatur zu TLP als Synonyme verwendet werden. „Transient Liquid Phase Bonding“ gliedert sich dabei in vier verschiedene Abschnitte [58]:

1. Schmelzen einer Schicht mit erniedrigten Schmelzpunkt
2. Anlösung des Grundwerkstoffs
3. Isotherme Erstarrung der Schmelze
4. Homogenisierungsbehandlung

Die Betrachtung dieser einzelnen Phasen erlaubt ein besseres Verständnis der Löttechnologie bei Aluminium-Legierungen, da die ersten drei Abschnitte dort ebenso eine Rolle spielen. Die beiden Prozesse unterscheiden sich erst am Ende des dritten Stadiums des TLP-Verfahrens voneinander. Bei der Verlötung kommt es nicht zu einer kompletten isothermen Erstarrung der Schmelze. Diese Stufe wird also nicht komplett abgeschlossen. Stattdessen erfolgt eine konventionelle Erstarrung durch konstitutionelle Unterkühlung. Das Funktionsprinzip und die mikrostrukturellen Änderungen während TLP und in den genannten Abschnitten bei der Verlötung sind in Abbildung 3.26 dargestellt [59].

Im einfachsten Fall besteht ein Aufbau für TLP aus zwei verschiedenen Materialien. Ein Grundmaterial und Gegenstück, welche aus dem gleichen Werkstoff besteht (in Abb. 3.26 als A bezeichnet). Zwischen diesen beiden Teilen wird eine Zwischenschicht mit eutektischer Zusammensetzung eingebracht (bezeichnet als B). Zu Beginn des Prozesses erfolgt ein

Aufheizen auf die Löttemperatur T_B , wobei sich der Werkstoff B bereits bei der eutektischen Temperatur verflüssigt.

Nach dem Aufschmelzen der Zwischenschicht findet eine teilweise Auflösung des Grundwerkstoffs statt. Dadurch verändert sich die chemische Zusammensetzung der flüssigen Phase in Richtung C_L . Ist gleichzeitig die Zusammensetzung des Grundwerkstoffs C_S an der Grenzfläche flüssig-fest erreicht, stellt sich ein Gleichgewicht ein, womit der Auflösungsprozess stoppt. Da dieser Vorgang keine Diffusion über große Distanzen benötigt, ist die Aktivierungsenergie relativ gering im Vergleich zu interstitioneller oder substitutioneller Diffusion. Dieser Schritt läuft daher relativ zügig ab, und ist nach 2-3 Minuten abgeschlossen.

Danach kommt es zum eigentlichen Hauptprozess. Durch den Konzentrationsunterschied des schmelzpunktniedrigenden Elements zwischen der Schmelze und Grundwerkstoff findet eine Diffusion von der Schmelze in den Grundwerkstoff statt. Das schmelzpunktniedrigende Element wird also vom Grundmaterial aufgenommen. Da das Gleichgewicht an der Grenzfläche erhalten bleibt und dadurch C_S und C_L konstant bleibt, kommt es zu einer Erstarrung der Schmelze bei Halten auf Temperatur T_B . Die Zeitdauer dieses Schritts hängt stark von der Spaltbreite, vom Phasendiagramm und der Diffusion des Elements B in der Matrix A ab und kann von ein paar Minuten bis zu mehreren Stunden betragen. Um den Prozess zu beschleunigen, werden Elemente verwendet, welche einen hohen Diffusionskoeffizienten in der Matrix aufweisen (z.B. Bor in Nickel oder Kupfer).

Die anschließende Homogenisierung dient dazu, das angereicherte Element B in der zuletzt erstarrten Schmelze weiter zu verteilen. Damit kann eine Bildung von Ausscheidungen an der Grenzfläche verhindert werden, falls die Konzentration an dieser Stelle durch die Glühbehandlung unterhalb der Raumtemperatur-Löslichkeit fällt. Zusätzlich stellt sich der gleiche Schmelzpunkt in der neu geschaffenen Verbindung und im Grundwerkstoff ein. Es ist anzumerken, dass dieser Schritt lange dauern kann, da hier nur mehr Festkörperdiffusion auftritt. Die Wärmebehandlung muss jedoch nicht auf Temperatur T_B erfolgen, sondern kann darunter liegen, um den Grundwerkstoff nicht zu stark zu beeinflussen. [60]

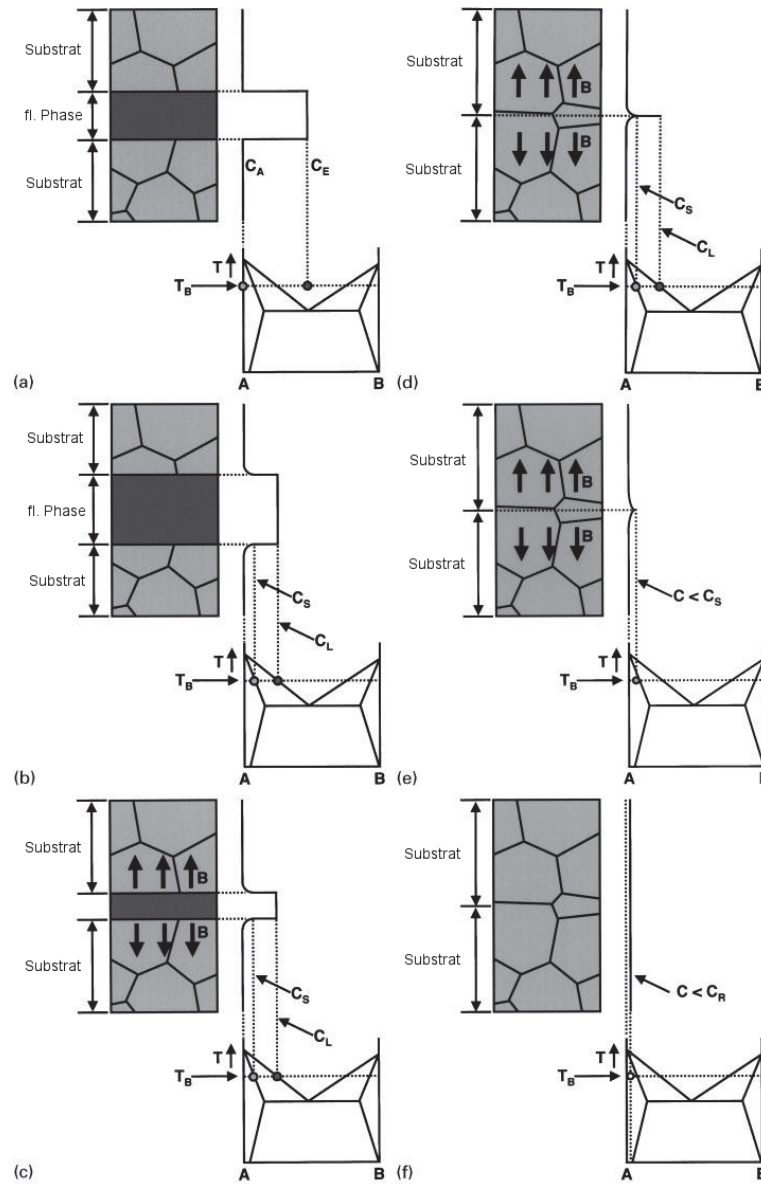


Abbildung 3.26: Schematische Darstellung des TLP-Prozesses, (a) Anfangsbedingung, (b) Anlösung der Lotschicht, (c) isotherme Erstarrung, (d) Ende der Erstarrung, (e) Homogenisierung im feste Zustand [59]

4 Experimenteller Teil

Nachfolgend werden der Aufbau, die Methodik und die Durchführung der praktischen Untersuchungen im Detail erklärt. Der experimentelle Bereich befasst sich mit den zwei Teilen des Projekts. Einer mit der Auswirkung von unterschiedlichen Legierungszusätzen im Grundwerkstoff und in der Zwischenschicht. Dabei erfolgt vor allem eine Bewertung der Korrosionsschädigung mittels der „SWAAT“-Methode. Weitere Analyseverfahren, wie die Messung des freien Korrosionspotenzials und potenziodynamische Messungen erlauben eine Charakterisierung der elektrochemischen Oberflächeneigenschaften. Damit ist es möglich, die entstehende Mikrostruktur mit den Korrosionseigenschaften zu korrelieren. Die Variation der chemischen Zusammensetzung wurde dabei bei zwei verschiedenen Verbunden $\text{AlZn}_{2,7}\text{Mg}_1/\text{AlZn}_{1/4}\text{xxx}$ (mod. 7020/7072) und $\text{AlZn}_{4,5}\text{Mg}_1/\text{AlMn}_{1/4}\text{xxx}$ (7020/3003) durchgeführt.

Nach der Auswahl eines akzeptablen Verbunds erfolgte eine Bestimmung des Einflusses von max. Löttemperatur und Haltezeit auf Ausbildung der Lötverbindung, Mikrostruktur und Korrosionsschädigung. Dieser zweite Bereich befasst sich also mit den Diffusionsphänomenen während der Verlötung und mit der Abschätzung der Mindest-Zwischenschichtdicke. Zusätzlich wurde die Möglichkeit zur Verringerung des Angriffs mittels nachgeschalteter Wärmebehandlung für die bereits fertiggestellten Bauteile erforscht. Dazu fand nach der Lötsimulation eine weitere Temperaturbehandlung im Bereich 100 °C bis 500 °C für 1 h bis 48 h statt. Damit kann nicht nur festgestellt werden ob es zu einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit kommt, sondern auch in welchem Ausmaß eine Beeinflussung der Mikrostruktur im Betrieb vorliegt.

Der Abschnitt beginnt mit den notwendigen Vorarbeiten zur Versuchsdurchführung und einer kurzen Einleitung zur labortechnischen Legierungsherstellung und Homogenität der produzierten Werkstoffe. Danach erfolgt eine Analyse der Mikrostruktur von ausgewählten Verbunden, welche in den anschließenden Versuchsserien zur Anwendung kommen. Die Messungen konzentrieren sich dabei auf die Charakterisierung der Oberfläche, durchschnittli-

chen Korngröße und auftretenden Phasen vor und nach der Verlötung. Danach folgt der Hauptteil mit der Variation des Legierungsgehaltes und dem Austesten des technischen Prozessfensters. Die Aufteilung des Abschnitts in die einzelnen Teilbereiche ist in Abbildung 4.1 grafisch dargestellt.

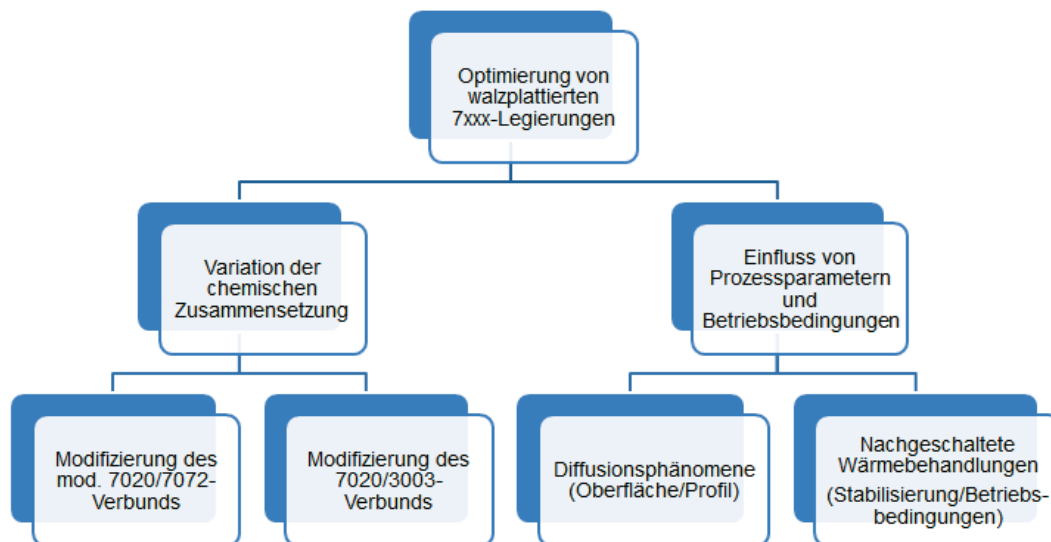


Abbildung 4.1: Aufbau des Experimentalteils, aufgeteilt in die zwei großen Teilbereiche („Variation der chemischen Zusammensetzung“ und „Einfluss von Prozessparametern und Betriebsbedingungen“)

4.1 Labortechnische Legierungsherstellung

Die Herstellung der untersuchten Werkstoffkombinationen des Legierungsentwicklungsprogramms erfolgte zu gleichen Teilen am Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie (Montanuniversität Leoben) und bei der AMAG rolling GmbH. Der Prozess gliedert sich dabei in zwei getrennte Schritte. Erstens der Abguss der Legierungen mit der Weiterverarbeitung (Homogenisierung, mechanische Bearbeitung) zu kleinen Barren. Zweitens das Verschweißen der einzelnen Barren zu einem Walzpaket, welches anschließend bei der AMAG rolling GmbH auf einem Versuchswalzgerüst zu Blechen ausgewalzt wird. Die Herstellung ist in den folgenden Abschnitten genauer ausgeführt und die verwendeten Geräte sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

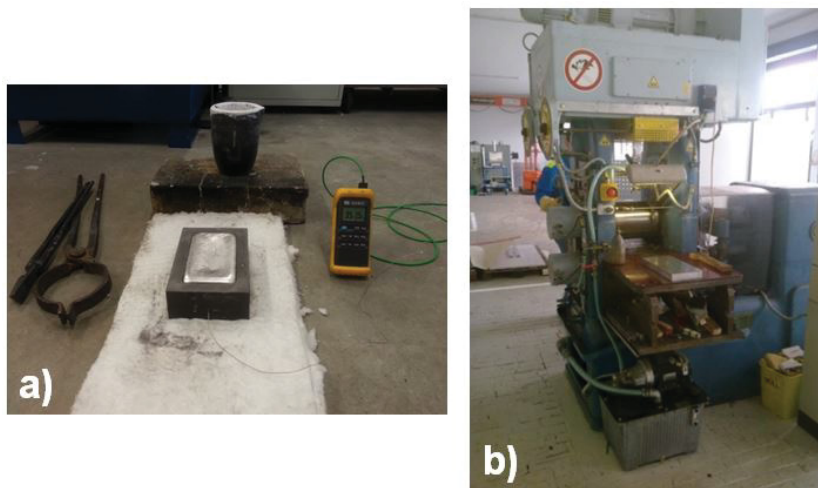


Abbildung 4.2: Labortechnische Herstellung der lotplattierten Bleche, a) Aufbau für Abguss, b) Versuchswalzgerüst

4.1.1 Abguss der Legierungen

Die gewünschte Ziellegierung wurde ausgehend von einem Grundstoff (je nach Versuchsserie: Rein-Aluminium 99,85 % oder AlMn1) neu aufgebaut. Nach dem Aufschmelzen des Einsatzmaterials in einem Widerstandsofen (geschichtet mit Bornitrid) mit einem Fassungsvermögen von ca. 1,2 kg, erfolgte die Zugabe der gewünschten Legierungselemente. Um eine vollständige Erschmelzung und Verteilung der Legierungselemente zu gewährleisten, wurde nach der Zugabe von einzelnen Legierungselementen eine längere Halteperiode eingelegt. Ein Spülen der Tiegeloberfläche mit Argon verhindert eine übermäßige Aufoxidation der Schmelze und die Krätzebildung. Eine Unterbrechung der Spülung fand nur während der Zugabe der Legierungs-

elemente statt. Kurz vor dem Abguss wurde die Argonlanze unterhalb der Badoberfläche eingebracht, um die Schmelze zu durchspülen und gelöste Gase bzw. Verunreinigungen zu entfernen. Das Abgießen (Abgusstemperatur: 685 °C) erfolgte anschließend in eine vorgeheizte Form (255 °C). Bei manchen Legierungszusammensetzungen ist es notwendig, die Erstarrung mit einer Lötlampe zu verzögern, um einen zu starken Einfall und Rissbildung an der Oberfläche zu verhindern. Die erstarrten Barren wurden anschließend aus der Form entfernt und weiterverarbeitet. Eine Aufnahme eines typischer Abgussbarren ist in Abbildung 4.3 angeführt (Barrengometrie: 150 x 85 x 32 mm). Je nach Probenserie erfolgte eine zusätzliche Homogenisierungsbehandlung des abgegossenen Rohbarrens.

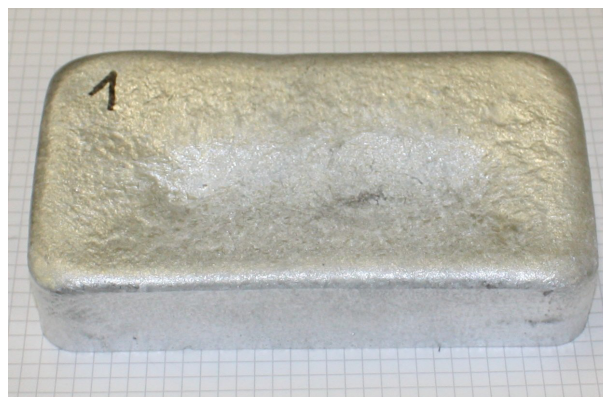


Abbildung 4.3: Abgegossener Barren nach Entfernung aus der Form

4.1.2 Weiterverarbeitung und Walzpakete

Die einzelnen Barren wurden anschließend auf allen Seiten gefräst, um die Oberfläche zu begradigen und den am schnellsten erstarrten Bereich zu entfernen. Je nach Legierungszusammensetzung kommt es zu einem starken Einfall der Oberfläche und zur Ausbildung von Poren und Rissnetzwerken im Inneren des Barrens. Um einen Einfluss dieser Inhomogenitäten zu vermeiden, wird für die Weiterverarbeitung nur ein Filetstück mit einer Dicke von 2 mm (Zwischenschicht) bis 20 mm (Grundwerkstoff) verwendet. Die Herausarbeitung dieses Stücks erfolgt mittels einer fräsenden Bearbeitung. Kurz vor Erreichen der endgültigen Geometrie wurde die Fräsbehandlung unterbrochen und die Verteilung der chemischen Zusammensetzung an mehreren Stellen mittels Funkenspektrometer gemessen. Dies zeigt, ob die gewünschte Zusammensetzung erreicht ist und wie stark die Seigerungen ausgeprägt sind. Die Messungen bestätigen, dass die Walzbarren eine akzeptable Qualität für weitere

Versuche aufweisen. Der letzte Frässhritt entfernt die von der Funkenspektrometer verursachten Gefügeveränderung an der Oberfläche. Die einzelnen Werkstoffe für den Schichtaufbau wurden ausgiebig mit Isopropanol gereinigt, um die Oberfläche frei von Fettspuren und Schmutz zu halten, die sich während des Walzens störend auswirken können. Das Verbinden der einzelnen Schichten erfolgte mittels Schweißen.

4.1.3 Vorwärmung und Walzprozess

Die Pakete wurden vor dem eigentlichen Walzprozess in einem Strahlungsofen langsam (15 h von Raumtemperatur auf 400 °C, 1 h Haltezeit bei 400 °C, 3 h von 400 °C auf 430 °C) vorgewärmt und bei dieser Temperatur für ca. 12 h gehalten. Der Walzprozess erfolgt auf einem Versuchswalzgerüst der AMAG rolling GmbH mit vorgeheizten Walzen (120 °C). Bis zum Erreichen einer Dicke von 4 mm betrug die Stichabnahme jeweils 2 mm mit teilweiser Zwischenerwärmung. Zu diesem Zeitpunkt wurde der Walzprozess gestoppt und das Blech an Luft abgekühlt. Mit diesem Verfahren können mehrere walzplattierte Werkstoffkombinationen simultan hergestellt werden. Die Endabwalzung zur gewünschten Blechdicke erfolgt bei Raumtemperatur, um einen zur Produktion ähnlichen Kaltwalzschritt zu simulieren.

4.1.4 Lötsimulation und Probenpräparation

Vor den Versuchen findet in einem Umluftofen eine Lötbehandlung statt. Darin ist es allerdings nicht möglich, durch Stickstoffspülung den Partialdruck von O_2 stark genug abzusinken ($< 50 \text{ ppm}$), um eine akzeptable Verlotung zwischen zwei Blechen zu erreichen [61]. Aufgrund des hohen Sauerstoffpartialdrucks kommt es zu einer Reaktion mit dem Flussmittel und die Oxidschicht kann nicht aufgebrochen werden. Dieser Ofen ist daher nur zu einer Simulation des Lötprozesses geeignet. In diesem Fall tritt zwar keine tatsächliche Verbindung zwischen verschiedenen Werkstücken auf, es kommt jedoch zu einem Aufschmelzen des Lots und zu einer Interdiffusion der Legierungselemente. Dies genügt für einen Vergleich der Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Bleche zu Beginn des Entwicklungsprogramms. Die einzelnen Probenbleche mit dem verwendeten Probenhalter sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Zur Lötsimulation wird der Ofen in ca. 90 min von Raumtemperatur auf die maximale Löttemperatur vorgeheizt (590 °C bis 610 °C) und eine gleichmäßige Temperaturverteilung erreicht. Danach findet ein rasches Hineingeben des Probenhalters statt, wodurch es zu einem kurzen Temperaturabfall kommt. Ab einer Anzeigetemperatur von 590 °C wird die Zeit

gemessen, wobei diese auf maximaler Temperatur zwischen 12 und 90 min variiert. Die genauen Versuchsparameter sind in den einzelnen Abschnitten des Experimentalteils gesondert angeführt. In Abbildung 4.5 ist ein gemessener Temperaturverlauf an der Lotblechoberfläche dargestellt (max. Löttemperatur: 610 °C, Haltezeit: 12 min.). Während der Aufheizphase kommt es bei 577 °C zu einer Verzögerung der Aufheizgeschwindigkeit, da das Lot aufschmilzt und nach ca. 5-7 min ist die Maximaltemperatur erreicht. Anschließend (nach 12 min) wird das Blech aus dem Ofen entfernt und es folgt eine Abkühlung an Luft. Die Abbildungen 4.6a) und 4.6b) zeigen das Lotblech vor bzw. nach der Verlötung. Das aufgeschmolzene Lot benetzt die Oberfläche komplett und entfernt Walzspuren oder leichte Kratzer an der Oberfläche. Das Lot weist außerdem eine größere Rauigkeit an der Oberfläche auf und erscheint dadurch matter.

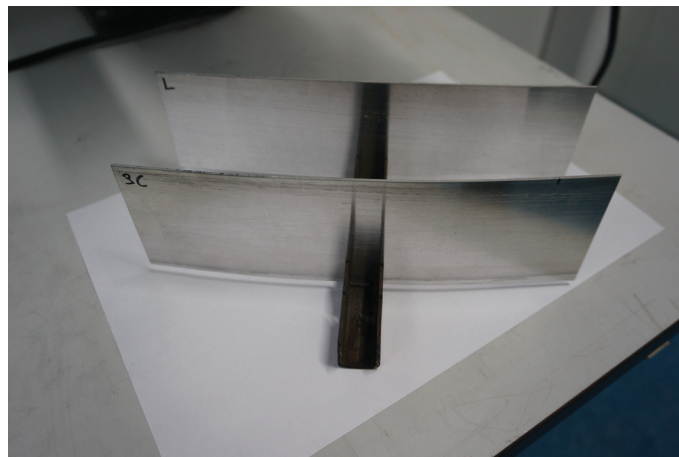


Abbildung 4.4: Zugeschnittene Proben und dazugehöriger Halter für die Lötsimulation

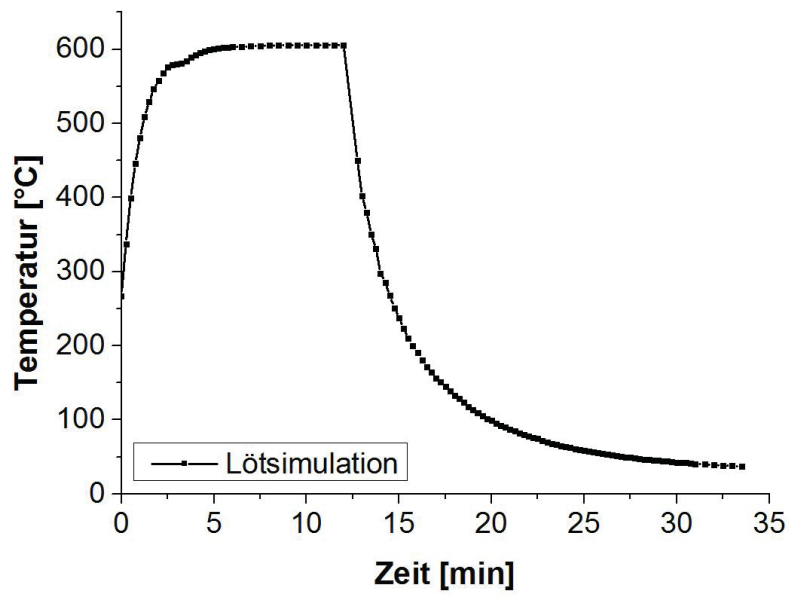


Abbildung 4.5: Zeit-Temperaturverlauf während der Lötsimulation

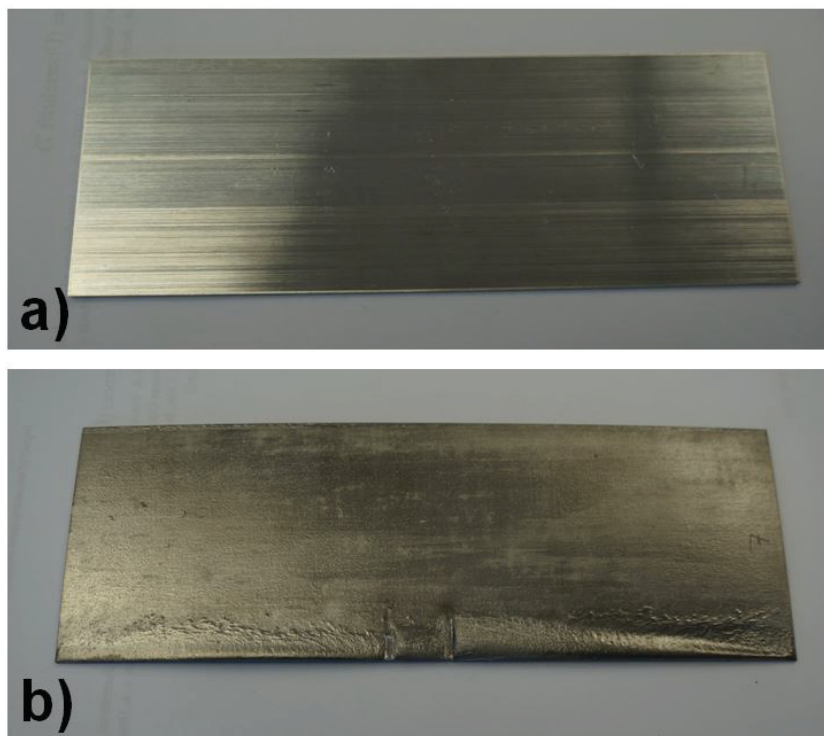


Abbildung 4.6: Oberflächenstruktur a) vor und b) nach der Verlötung

4.2 Mikrostruktur von konventionellen und hochfesten Verbunden

Nach einem vorgeschalteten Screening der Korrosionsbeständigkeit fand eine Erstausswahl von Werkstoffkombinationen statt, welche Potenzial für eine weitere Optimierung der Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Durch neue Erkenntnisse nach den Vorversuchen erfolgte eine Weiterentwicklung der Verbunde und damit auch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe. Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick von der Mikrostruktur und Phasenausbildung der einzelnen Basis-Werkstoffe, welche für den restlichen experimentellen Teil von zentraler Bedeutung sind. Es erfolgte dabei eine Charakterisierung der Oberfläche und der auftretenden Mikrostruktur, jeweils vor und nach der Verlötung.

4.2.1 Untersuchte Werkstoffkombinationen

Eine kurze Übersicht von den in dieser Arbeit geprüften Werkstoffkombinationen ist in Tabelle 4.1 angegeben. Diese stellen nur die Basis-Varianten der verschiedenen Bleche dar. Im Laufe der Arbeit fand vor allem bei den Proben des modifizierten 7020/7072- und 7020/3003-Verbunds eine Variation der Hauptlegierungselemente statt, um die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern. Neben der systematischen Änderung der chemischen Zusammensetzung erfolgten Tests mit unterschiedlichen Verarbeitungs- und Lötparameter. Auf den Einfluss dieser Variationen hinsichtlich der Eigenschaften wird zur Übersichtlichkeit erst bei den betreffenden Kapiteln eingegangen.

Probenbezeichnung	Grundwerkstoff	Zwischenschicht	Lotwerkstoff
7020/1050	AlZn4,5Mg1	Al99,5	AlSi10
7020/3003	AlZn4,5Mg1	AlMn1	AlSi10
mod. 7020/7072	AlZn2,7Mg1	AlZn2,7	AlSi12

Tabelle 4.1: Werkstoffkombinationen zur Mikrostruktur-Analyse

4.2.2 Oberflächencharakterisierung

Die Oberflächenänderung während der Verlötung ist in der stereomikroskopischen Abbildung 4.7 überblicksmäßig angegeben. Der Ausgangszustand der Lotblechoberfläche ist bei allen Proben ähnlich. Neben den Walzspuren in Walzrichtung sind auch einige Kratzer ersichtlich, welche durch den Arbeitsablauf und das Zuschneiden der Bleche verursacht werden. Während

des Lötprozesses schmilzt die Oberfläche auf und das flüssige Lot verteilt sich gleichmäßig auf der Oberfläche. Deswegen haben oberflächliche Kratzspuren ($<10\ \mu\text{m}$) keine Auswirkung auf die Korrosionsbeständigkeit des fertigen Bauteils. Außerdem erhält die Oberfläche durch ein Aufrauen eine wesentlich matteres Aussehen und es werden einzelne Ausscheidungen freigelegt bzw. es kann auch Porenbildung auftreten. Der Einfluss dieses Parameters auf den Korrosions- und Schädigungsverlauf wird in einem weiteren Abschnitt besprochen.



Abbildung 4.7: Oberflächen-REM-Topographie in walzharten und verlötetem Zustand

Abbildung 4.8 zeigt die Oberfläche eines hochfesten Lotblechs im REM. Durch den Rückstreu-elektronenkontrast und die größere Tiefenschärfe werden die auftretenden Gefügebestandteile an der Oberfläche besser dargestellt. Die betrachteten Verbunde zeigen oberflächlich ähnliche Bestandteile wie die konventionellen Werkstoffkombinationen. Durch die Erstarrung treten wieder voreutektische Körner auf, in denen die im Aluminium gut löslichen Elemente vorkommen. Das Silizium reichert sich in der Schmelze an und erstarrt als letztes an den Korngrenzen. Bei dieser Erstarrung werden nicht-lösliche Ausscheidungen wie zB. Fe-hältige und $\alpha\text{-Al}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Si}$ von der Erstarrungsfront mitgeschleppt. Dadurch kommt es wie im Bild ersichtlich zu einer Anreicherung dieser Ausscheidungen an den Korngrenzen, obwohl ein Teil davon auch bereits in die einzelnen Körner eingebaut wird. Außerdem kann es zum Auftreten von einzelnen Poren an der Oberfläche kommen.

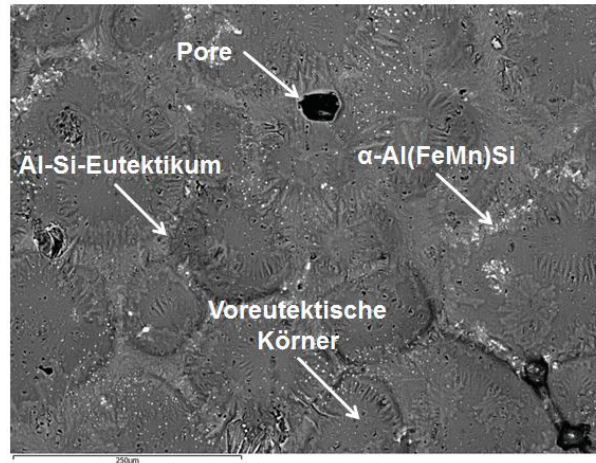


Abbildung 4.8: REM-Aufnahme einer Lotblechoberfläche nach einer Lötsimulation (7020/3003)

4.2.3 Phasenausbildung in der Lot-, Zwischen- und Grundwerkstoff

Die Mikrostruktur vor und nach der Verlötung ist in Abbildung 4.9 angegeben. Diese Bilderreihe zeigt den typischen mehrschichtigen Aufbau von hochfesten Verbunden. Im Ausgangszustand sind die drei unterschiedlichen Schichten (Lot-, Zwischenschicht und Grundwerkstoff) klar ersichtlich. Bei der Verlötung kommt es zu einem kompletten Aufschmelzen des Lotes und die Zwischenschicht wird teilweise aufgelöst. Darum weist sie nach dem Prozess eine geringere Dicke auf. Die genaue Änderung der Mikrostruktur in diesem Bereich ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Im Ausgangszustand zeigt das Lot hauptsächlich runde Si-Partikel in der Aluminium-Matrix. Die Zwischenschicht besteht aus einer Al-Mn-Legierung und weist helle Ausscheidungen des Typs $AlFeMn$ auf. Ein Kontrastunterschied zwischen Grundwerkstoff und Zwischenschicht ist sichtbar. Dieser wird durch den höheren Zn-Gehalt im Grundmaterial verursacht und erlaubt eine genaue Bestimmung der Grenzflächen zwischen den beiden Werkstoffen.

Beim Abkühlen von der maximalen Löttemperatur bilden sich, wie bereits bei der Oberflächencharakterisierung besprochen, voreutektische Körner. Diese sind auch im Querschnitt als relativ ausscheidungsfreie Körner sichtbar. An den Korngrenzen sammelt sich das Al-Si-Eutektikum. Durch die Diffusion von Zn in die Zwischenschicht tritt ein Konzentrationsgradient auf, welcher eine genaue Bestimmung der Grenzfläche erschwert. Zusätzlich wandeln sich die vorhandenen $AlFeMn$ -Ausscheidungen in $\alpha-Al(Fe, Mn)Si$ um.

Eine genauere Analyse des Grundwerkstoffs (Abbildung 4.11) zeigt, dass im Ausgangszustand eine Kornstruktur mit ausscheidungsfreien Zonen an den Korngrenzen vorliegt. Diese sind

nach der Lötbehandlung verschwunden. Zusätzlich kommt es während der Verlötung zu einer Rekristallisation des Grundmaterials, welche an allen drei Werkstoffkombinationen auftritt. Je nach aufgebrachter Verformung durch den Walzprozess und den vorhandenen Legierungsgehalten liegen eher langgestreckte oder globulare Körner vor (Abbildung 4.12).



Abbildung 4.9: Querschliffe der Bleche in Walzrichtung zur Bewertung der Mikrostrukturänderung während der Verlötung-Übersicht

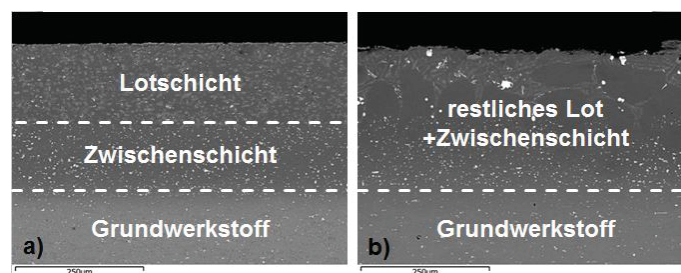


Abbildung 4.10: REM-Aufnahme eines Querschliffs zur Bewertung der Mikrostrukturänderung der Verlötung (vergrößerte Darstellung von Abbildung 4.9)

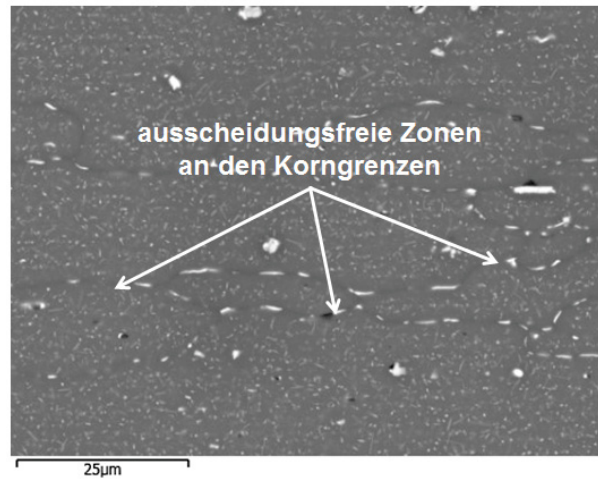


Abbildung 4.11: Ausscheidungsfreie Zonen im 7020-Grundwerkstoff vor der Verlötung

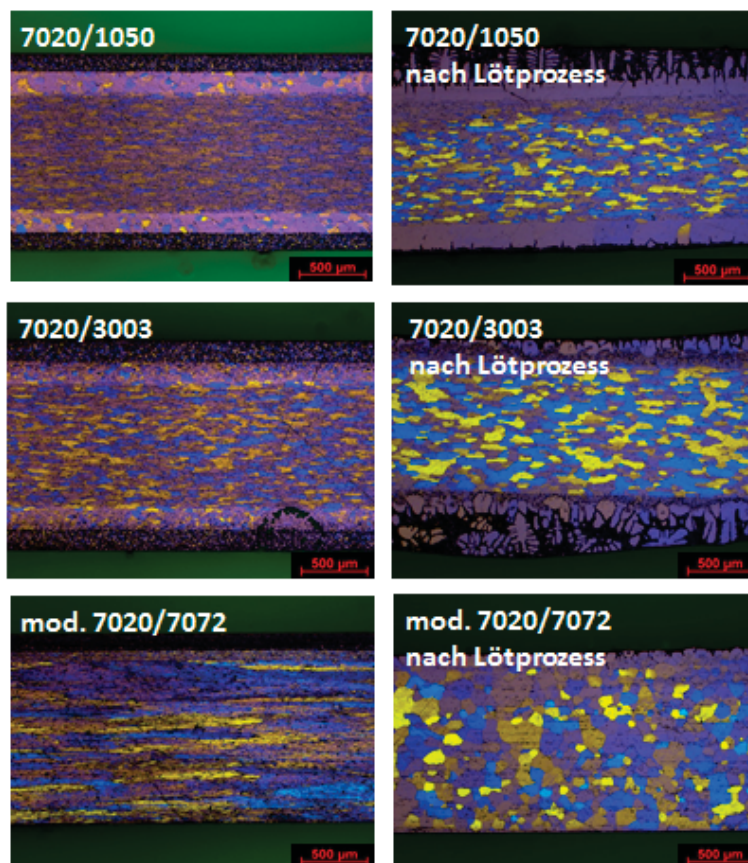


Abbildung 4.12: Kornstruktur der Lotbleche vor und nach der Verlötung (Barker-Ätzung)

4.3 Variation der Legierungselemente am Verbund mod. 7020/7072

Die Verwendung einer Al-Zn-Legierung als Zwischenschicht zeigt Potenzial den Grundwerkstoff zu schützen und eine Verlötung zu ermöglichen. Dieses Material weist einen ähnlichen Schmelzpunkt und eine Stärke der Anschmelzung im Lotprozess wie technisch reines Aluminium auf. Die Zugabe von Zn verringert den Potenzialunterschied zwischen den beiden Schichten. Dies sollte die Korrosionsbeständigkeit verbessern, indem die galvanische Kopplung abgeschwächt wird. Eine komplette Vermeidung des bevorzugten Angriffs vom Grundwerkstoff, genannt kathodischer Korrosionsschutz, ist jedoch nicht erreichbar. Die Gründe dafür sind das negative freie Korrosionspotenzial durch den höheren Mg-Gehalt und die erhöhte Anfälligkeit der Korngrenzen für interkristalline Korrosion. Eine Variation der Legierungselemente von Grundwerkstoff und Zwischenschicht könnte jedoch eine Anpassung des Korrosionsunterschieds erlauben und liefert Informationen über die Wirkung der Hauptelemente auf Korrosionsbeständigkeit, Schmelzverhalten und Mikrostruktur.

4.3.1 Aufbau und chemische Zusammensetzung der Zwischenschichten

Der schematische Aufbau der getesteten Verbunde ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Dieser besteht aus insgesamt drei unterschiedlichen Schichten, wobei jede eine spezifische Funktion erfüllt. Der Grundwerkstoff ist für die mechanischen Eigenschaften verantwortlich, während die Zwischenschicht als Diffusionsbarriere wirkt. Die Lotlegierung verbindet die einzelnen Bauteile des Wärmetauschers miteinander. Die Variation der Legierungselemente beschränkt sich dabei auf die Hauptlegierungselemente (Zn, Mg, Si) von Grundwerkstoff und Zwischenschicht, da die Lotlegierung vom Verarbeiter vorgegeben wird und dabei wenig Spielraum besteht. Die Probenbezeichnungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst und die chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe ist in den darauffolgenden Tabellen 4.3, 4.4 und 4.5 zu entnehmen. Der Gehalt der Dispersoidbildnern (Ti, Cr) wurde bei allen Legierungen auf dem gleichen Niveau gehalten.



Abbildung 4.13: Schematischer Aufbau eines Verbunds auf Basis einer modifizierten 7020-Legierung

Probenbezeichnung	Grundwerkstoff	Zwischenschicht	Lotwerkstoff
Basis (Referenz)	AlZn _{2,7} Mg ₁	AlZn _{2,7}	AlSi ₁₀
Basis+Mn	AlZn _{2,7} Mg ₁ + 0,5 % Mn	AlZn _{2,7} + 0,5 % Mn	AlSi ₁₂
Basis+Si	AlZn _{2,7} Mg ₁ + 0,5 % Si	AlZn _{2,7} + 0,5 % Si	AlSi ₁₂
Basis-Zn	AlZn _{2,7} Mg ₁ - 0,5 % Zn	AlZn _{2,7} - 0,5 % Zn	AlSi ₁₂
Basis-Mg	AlZn _{2,7} Mg ₁ - 0,5 % Mg	AlZn _{2,7}	AlSi ₁₂

Tabelle 4.2: Werkstoffkombinationen für SWAAT-Experimente

Grundwerkstoffe	Zn [%]	Mg [%]	Fe [%]	Si [%]	Mn [%]	Al [%]
AlZn _{2,7} Mg ₁	2,78	1,09	0,255	0,157	0,156	Rest
AlZn _{2,7} Mg ₁ + 0,5 % Mn	2,74	0,96	0,255	0,155	0,61	Rest
AlZn _{2,7} Mg ₁ + 0,5 % Si	2,72	1,08	0,268	0,71	0,145	Rest
AlZn _{2,7} Mg ₁ - 0,5 % Zn	2,19	0,99	0,255	0,158	0,142	Rest
AlZn _{2,7} Mg ₁ - 0,5 % Mg	2,78	0,56	0,256	0,158	0,145	Rest

Tabelle 4.3: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Grundwerkstoffe

Barrierschichten	Zn [%]	Mg [%]	Fe [%]	Si [%]	Mn [%]	Al [%]
AlZn _{2,7}	2,77	0,0	0,253	0,153	0,164	Rest
AlZn _{2,7} + 0,5 % Mn	2,77	0,0	0,244	0,152	0,67	Rest
AlZn _{2,7} + 0,5 % Si	2,78	0,0	0,258	0,69	0,159	Rest
AlZn _{2,7} - 0,5 % Zn	2,13	0,0	0,256	0,157	0,157	Rest
AlZn _{2,7} - 0,5 % Mg	2,77	0,0	0,246	0,155	0,158	Rest

Tabelle 4.4: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Barrierschichten

Lotwerkstoff	Zn [%]	Mg [%]	Fe [%]	Si [%]	Mn [%]	Al [%]
AlSi10	max. 0,2	max. 0,1	max. 0,8	11,0-13,0	0,18	Rest

Tabelle 4.5: Grenzen der chemischen Zusammensetzung des verwendeten Lotes [20]

4.3.2 SWAAT-Ergebnisse

Die Schädigungsentwicklung und die entstehende Korrosionsmorphologie wurde mittels der „SWAAT“-Methode bewertet (Abbildungen 4.14-4.16). Um einen bevorzugten Angriff der unbeschichteten Rückseite und der Schnittkante zu vermeiden, müssen diese Bereiche mit Folie und Wachs abgedeckt werden.

Die Referenzproben („Basis“) weisen nach dem Test einen typischen Lochkorrosionsangriff auf. Bereits nach fünf Tagen zeigen sich Löcher an der Oberfläche, welche mit längerer Zeitdauer zahlenmäßig zunehmen und sich in die Zwischenschicht ausbreiten. Eine Erhöhung des Mn-Gehalt („Basis+Mn“) führt zu einer Änderung der Korrosionsmorphologie. Statt eines lochförmigen Angriffs kommt es zur Schichtkorrosion. Dieser Angriffstyp ist durch seine schichtförmige Ausbreitung in Walzrichtung gekennzeichnet, wobei es zu einem Abplatzen von feinen Al-Plättchen von der Oberfläche kommt. Der erhöhte Si-Gehalt („Basis+Si“) scheint einen gleichförmigen Korrosionsangriff der Oberfläche zu verursachen. Es findet nur eine leichte Verfärbung statt, während keine makroskopische Auflösung sichtbar ist. Das Material hat sich jedoch während dem Lotprozess leicht gewölbt. Die Proben mit dem verringerten Zn-Gehalt („Basis-Zn“) und Mg-Gehalt („Basis-Mg“) weisen im Vergleich zu den Referenzproben keine Änderung der Korrosionsmorphologie auf und zeigen ebenfalls Lochkorrosion.

Zur Bewertung der Korrosionsmorphologie auf mikrostruktureller Ebene erfolgte die Vorbereitung von Querschliffen aus den 30 Tage lang ausgelagerten Proben. Diese wurden anschließend lichtmikroskopisch untersucht (Abbildung 4.17).

Im Referenzblech („Basis“) liegt ein stark lokalisierter Korrosionsangriff vor. Neben der auftretenden tiefen Lochkorrosion, die an manchen Stellen zur Penetration führt, befinden sich Bereiche mit nur einer geringfügigen Schädigung. Die Mn-reiche („Basis+Mn“) Werkstoffkombination zeigt mikroskopisch einen ähnlichen Angriff, außer dass es in den angegriffenen Vertiefungen zu einer lateralen schichtförmigen Auflösung kommt. Der Korrosionsfortschritt breitet sich entlang der Korngrenzen der elongierten Körner aus. Die Si-reichere Probe („Basis+Si“), welche makroskopisch nur Verfärbungen aufweist, zeigt im Querschliff das wahre Ausmaß der Schädigung. Bei dieser Probe ist starke interkristalline Korrosion an den Korngrenzen zu erkennen. Eine Veränderung von Zn („Basis-Zn“) und Mg („Basis-Mg“) im Grundwerkstoff und Zwischenschicht führt, wie bei der makroskopischen Analyse, zu keiner Verringerung der Korrosionsmorphologie des Referenzverbunds.

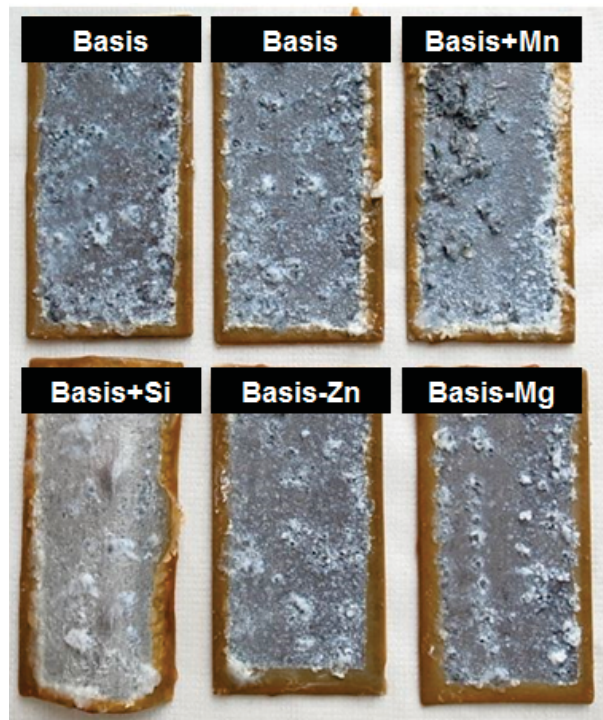


Abbildung 4.14: Schädigung der Werkstoffkombination 7020/7072 nach fünf Tagen SWAAT

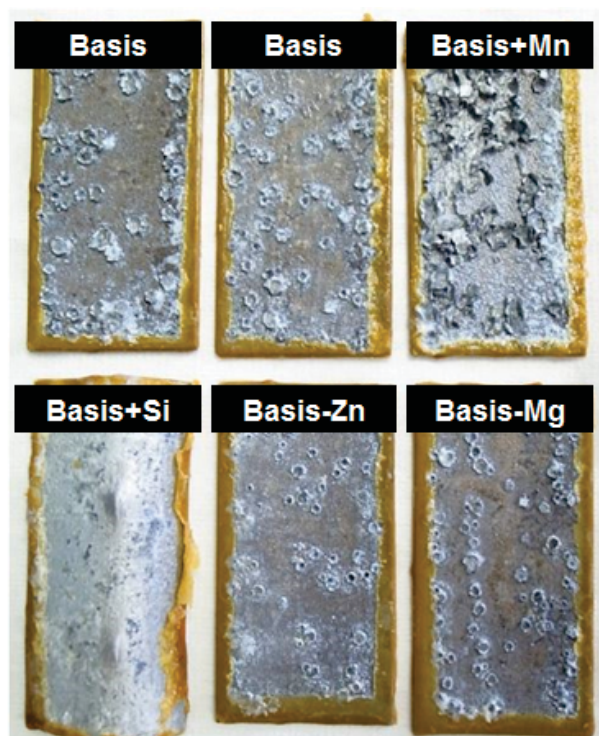


Abbildung 4.15: Schädigung der Werkstoffkombination 7020/7072 nach 13 Tagen SWAAT

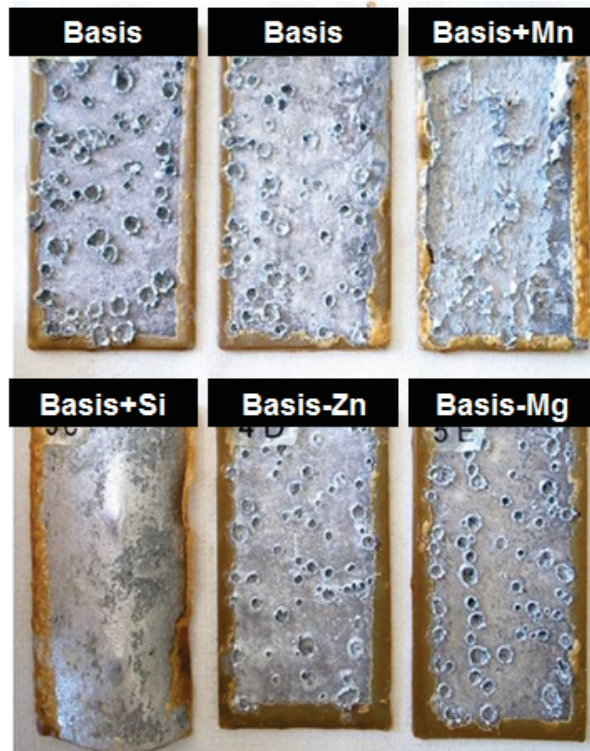


Abbildung 4.16: Schädigung der Werkstoffkombination 7020/7072 nach 30 Tagen SWAAT



Abbildung 4.17: Querschliffe zur Bewertung der mikrostrukturellen Korrosionsmorphologie nach 30 Tage SWAAT

4.3.3 Mikrostruktur

Abbildung 4.18 zeigt die unterschiedliche Mikrostruktur von Probe „Basis“ und „Basis+Mn“. „Basis+Mn“, mit einem erhöhten Mangan-Gehalt, weist eine bedeutend kleinere Korngröße und eine langgestreckte Kornstruktur in Walzrichtung auf. Eine quantitative Auswertung der mittleren Korngröße in Walzrichtung und quer dazu zeigt dies deutlich (Tabelle 4.6).

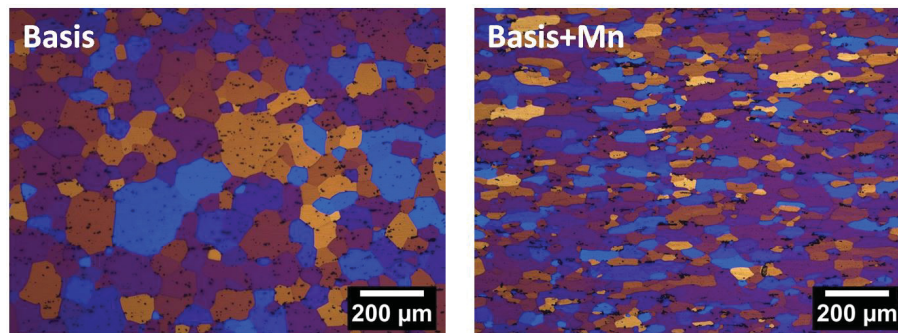


Abbildung 4.18: Unterschiedliche Kornstruktur zwischen „Basis“ und „Basis+Mn“ nach der Lötbehandlung

Bezeichnung	Korngröße horizontal [μm]	Korngröße vertikal [μm]	Verhältnis Korngröße
Basis	71,4	63,1	1,13 (globular)
Basis+Mn	50,2	26,7	1,87 (langgestreckt)

Tabelle 4.6: Vergleich der durchschnittlichen Korngröße zwischen Basis und Basis-Mn nach der Lötbehandlung

Probe „Basis+Si“ weist eine stark interkristalline Korrosion im SWAAT-Prüfverfahren auf. Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen intermetallischen Phasen an Tripelpunkten und Korngrenzen. Diese wurden anschließend mittels EDX-Verfahren im REM analysiert, wobei Mg- und Si-hältige Ausscheidungen festzustellen sind. Um einen besseren Überblick von der Verteilung zu erhalten, erfolgte eine Messung der Elemente an einigen Probenstellen. Ein Bereich von $525 \times 394 \mu\text{m}$ Größe ist in Abbildung 4.19 angegeben. Diese Messung zeigt, dass Si und Mg verstärkt an den Korngrenzen anzutreffen sind und ein kontinuierliches Netzwerk im Werkstoff bilden. Mit quantitativen Messungen konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei den Ausscheidungen um Mg_2Si handelt.

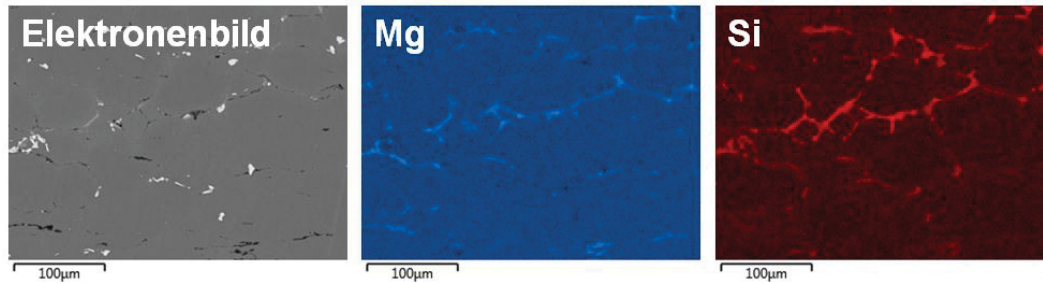


Abbildung 4.19: Silizium- und Magnesiumverteilung in Probe „Basis+Si“ mit Ausscheidungen an Korngrenzen

4.3.4 Schmelzverhalten

Die Verwendung von dynamischer Differenz-Kalorimetrie (DSC) erlaubt die Ermittlung des Schmelzverhaltens der einzelnen Legierungen. Zu diesem Zweck wurden aus den walzharten Blechen Würfel mit einem ungefähren Gewicht von 20 mg mittels einer Präzisionstrennmachine herausgearbeitet. In einem ersten Schritt fand das Zerschneiden in kleine Streifen statt und danach in Stücke mit 2 x 2 mm (siehe Abbildung 4.20). Die Analyse der Proben erfolgte in einer Netsch DSC 204 F1 Phoenix mit folgendem Temperaturprogramm:

- Aufheizung auf 450 °C mit 30 K min⁻¹
- Haltezeit von 5 min
- Aufheizung von 450 °C auf 610 °C mit 10 K min⁻¹
- Abkühlung von 610 °C auf 450 °C mit 10 K min⁻¹
- Abkühlung auf RT mit 30 K min⁻¹

Das Temperaturprogramm für die Versuchsserie und das gemessene Wärmestrom-Signal sind in Abbildung 4.21 grafisch dargestellt. Durch jede Veränderung der Heizparameter (Änderung der Aufheizrate, Halteperiode) kommt es zu einem Ausschlag des gemessenen Wärmestroms. Nach ca. 2-3 Minuten stellt sich erneut ein konstantes Signal ein. Abweichungen von dieser Grundlinie korrespondieren mit Reaktionen im Grundwerkstoff (Ausscheidungsreaktionen, Phasenumwandlungen, Glasübergangstemperaturbereiche). In den angegeben Diagramm kann man bei etwas über 30 min den ersten Peak erkennen, welcher mit dem Aufschmelzen des Lotes korrespondiert. Der weitere Anstieg bei etwas höheren Temperaturen gehört zu einer Reaktion im Grundwerkstoff. Bei der Abkühlung kommt es bei den gleichen

Temperaturwerten zum Auftreten von endothermen Peaks, welche einer Wiedererstarrung entsprechen.

Um quantitative Daten zu extrahieren ist es zielführend, sich nur auf den Bereich, in dem die Reaktionen stattfinden, zu beschränken. Diese Auftragung mit den wichtigsten Parametern zur Auswertung ist in Abbildung 4.22 angegeben. Dabei wurden für alle Proben folgende Parameter quantitativ bestimmt: Aufschmelztemperatur des Lotes, Schmelzenthalpie, Erstarrungsenthalpie und der maximale Wärmestromdifferenz bei 610 °C.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 übersichtlich dargestellt.

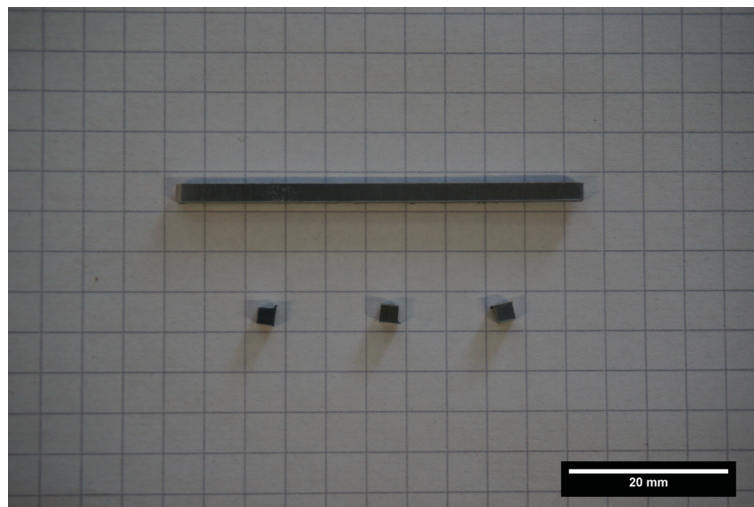


Abbildung 4.20: Proben für DSC-Messungen

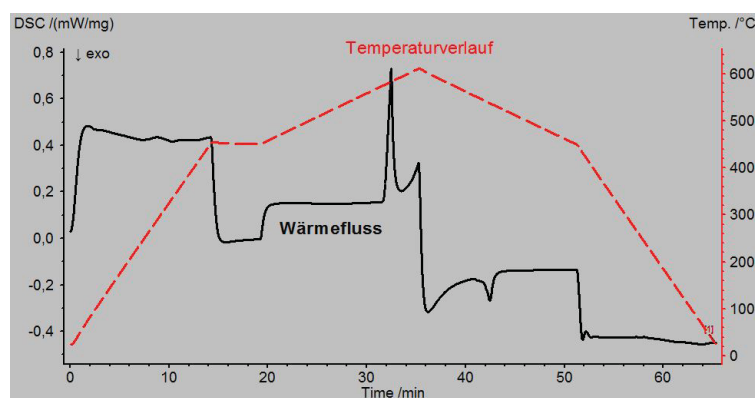


Abbildung 4.21: Temperatur-Zeitverlauf des Messprogramms und Wärmestrom-Signals am Beispiel der Referenzprobe „Basis“

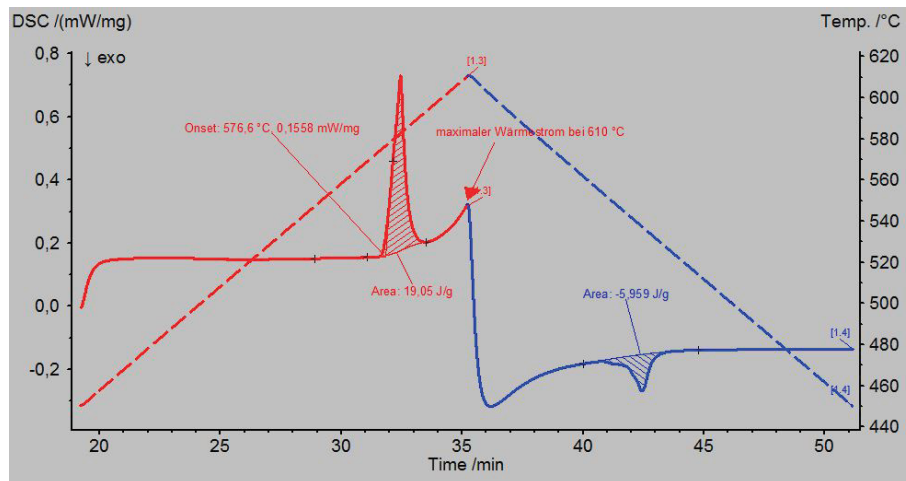


Abbildung 4.22: Beispiel für eine Auswertung der DSC-Kurve am Beispiel der Referenzprobe „Basis“

Bezeichnung	Schmelz- temperatur Lot [°C]	Schmelz- enthalpie [J g ⁻¹]	Erstarrungs- enthalpie [J g ⁻¹]	maximale Wärmestrom- differenz [mW mg ⁻¹]
Basis	576,6	19,05	-5,959	0,1673
Basis+Mn	576,6	16,91	-2,368	0,0952
Basis+Si	575,7	28,21	-4,191	0,4013
Basis-Zn	576,9	20,7	-8,155	0,0871
Basis-Mg	576,4	22,58	-10,87	0,1334

Tabelle 4.7: Auswertung der DSC-Ergebnisse für die modifizierten 7020/7072-Varianten

4.3.5 Diskussion

Die unterschiedliche Korrosionsmorphologie der einzelnen Proben kann auf die Mikrostruktur zurückgeführt werden. Nur zwei Proben („Basis+Mn“ und „Basis+Si“) weichen von der beobachteten Lochkorrosion der anderen ab. Diese zeigen mikrostrukturelle Eigenheiten, die bei den anderen Proben nicht auftreten. Aus Tabelle 4.6 geht hervor, dass nur der „Basis+Mn“-Verbund langgestreckte Körner aufweist. Dieser ausgeprägte Vorzugsrichtung in Walzrichtung kann mit dem erhöhten Mn-Gehalt in Verbindung gebracht werden. Durch den größeren Mn-Anteil kommt es zu einer höheren Dichte an Mn-hältigen Dispersoiden. Diese behindern die Rekristallisation des Grundwerkstoffs während der Lötbehandlung und verursachen dabei eine Kornfeinung [62–65]. Die langgestreckten Körner und deren Korngrenzen stellen einen bevorzugten Korrosionspfad dar, was zu der beobachteten Schichtkorrosion führt [66]. Die entstehenden Korrosionsprodukte weisen ein größeres spezifisches Volumen als die dazugehörige Matrix auf und es entsteht eine Kraft auf die umliegenden Körner. Die Korrosionsprodukte wirken dabei als Keil und reißen die Kornstruktur auseinander und einzelne Aluminium-Körner lösen sich.

Probe „Basis+Si“ weist einen stark interkristallinen Angriff auf (siehe Abb. 4.17). Dieser kann häufig mit Ausscheidungsstrukturen an den Korngrenzen in Verbindung gebracht werden. In vorliegendem Fall ist an den Korngrenzen und Tripelpunkten ein durchgängiges Netzwerk an Ausscheidungen des Typs Mg_2Si nachweisbar. Diese sind im Vergleich zur umliegenden Matrix anodisch und lösen sich daher bevorzugt auf [52]. Dies verursacht den stark lokalisierten Angriff an den Korngrenzen. Die Entstehung der Ausscheidungen kann mittels DSC-Messungen erklärt werden. Aus Tabelle 4.7 ist abzulesen, dass die maximale Wärmestrom-Differenz der Probe „Basis+Si“, bei der höchsten Temperatur von 610 °C, mit $0,40 \text{ mW mg}^{-1}$ signifikant höher als bei den anderen Legierungen liegt. Das ist ein Indiz für eine Anschmelzung des Grundwerkstoffs und erklärt sowohl das Auftreten dieser Phase und auch den Stabilitätsverlust des Verbunds während der Verlötung. Die thermodynamische Simulation veranschaulicht, dass der flüssige Phasenanteil des Grundwerkstoffs bei der Haltetemperatur durch den erhöhten Si-Gehalt zunimmt (vergleiche dazu Abbildung 4.23a) und b)).

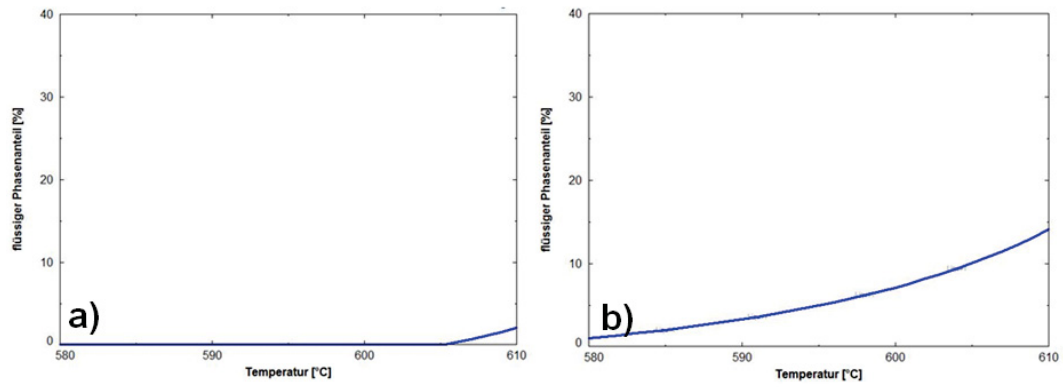


Abbildung 4.23: Thermodynamische Simulation des flüssigen Phasenteils über die Temperatur, a) „Basis“ und b) „Basis+Si“

4.4 Variation der Legierungselemente am Verbund 7020/3003

Die Ergebnisse der Versuchsserie 7020/7072 lassen den Schluss zu, dass die AlZn_{2,7}-Zwischenschicht trotz einer Umstellung der Legierungszusammensetzung die gewünschte Korrosionsbeständigkeit nicht erreichen kann, jedoch eine Variation auf Basis 3003 (AlMn₁) könnte jedoch genügend Potenzial aufweisen. Diese Legierung wird als Grundwerkstoff von konventionellen Verbunden erfolgreich eingesetzt. Damit ist es möglich, die Vorteile von konventionellen (gute Korrosionsbeständigkeit) und hochfesten Werkstoffkombinationen (hohe Festigkeit) zu vereinen. In dieser Versuchsserie wurde auf einen unmodifizierten 7020-Grundwerkstoff (AlZn_{4,5}Mg₁) zurückgegriffen und nur die Zusammensetzung der Zwischenschicht variiert.

4.4.1 Aufbau und chemische Zusammensetzung der Zwischenschichten

Der schematische Aufbau der Werkstoffkombinationen inklusive der geometrischen Abmessungen der einzelnen Schichten ist in Abbildung 4.24 angegeben. Die Zwischen- bzw. Lotschicht nimmt jeweils ca. 10 % der Gesamtdicke ein. Die Zusammensetzung des unveränderten 7020-Grundwerkstoffs (AlZn_{4,5}Mg₁) und des Lotmaterials (AlSi₁₀) ist in Tabelle 4.9 angeführt. In dieser Versuchsserie wurden mehrere Werkstoffkombinationen mit unterschiedlichen Zwischenschichten betrachtet. Eine Übersicht vom Aufbau der gesamten Proben ist in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Jene mit einer AlMn₁-Zwischenschicht dient als Referenz zu den anderen Materialien, da die Herstellungsbedingungen nicht hundertprozentig mit den Bedingungen im großindustriellen Maßstab übereinstimmen. Bei einigen Proben wurde der Zwischenschicht 1,5 bis 3,0 % Zn beigemischt. Dies soll, durch eine Anpassung des Potentials, den Grundwerkstoff vor einem zu starken Korrosionsangriff schützen. Ein weiterer Änderungspunkt war die Homogenisierungsbehandlung der Zwischenschicht. Bei sogenannten „long-life“-Legierungen wird die Homogenisierungsbehandlung nach dem Guss weggelassen, um eine bessere Ausbildung der „BDP“-Zone zu erreichen. Um die Eigenschaften in dieser Hinsicht zu bewerten, erfolgte die Untersuchung von Materialien mit und ohne Homogenisierungsbehandlung. Weitere Proben (AlMn₁+Fe und AlMn+Fe+Mn) befassen sich mit der Auswirkung eines erhöhten Fe-Gehalts. Dies verändert die chemische Zusammensetzung und Ausbildung der kathodischen Phasen an der Oberfläche. Eine Untersuchung der Probe mit der kombinierten Fe- und Mn-Gehalt-Erhöhung war nicht möglich, da die Viskosität der Schmelze zu

stark abnimmt und ein Gießen bei der gewählten Abgusstemperatur nicht möglich ist. Als letztes wurde auch eine Probe abgegossen, bei der die Effekte von Zn, Mn und Fe-Gehalt in Kombination auftreten (Probe AIMn1+Fe+Mn+Zn). Die chemische Zusammensetzung aller Zwischenschichten ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

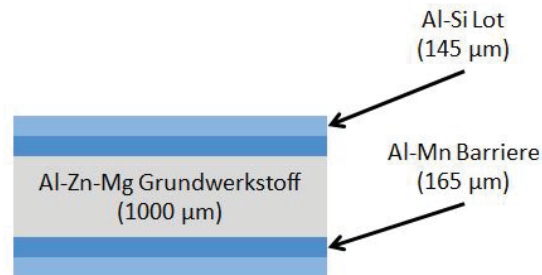


Abbildung 4.24: Schematischer Aufbau eines Verbunds auf Basis einer 7020-Legierung mit 3003-Zwischenschicht

Probenbezeichnung	Grundwerkstoff	Zwischenschicht	Lot
AIMn1	AlZn4,5Mg1	AIMn1	AlSi12
AIMn1 + 1,5 % Zn	AlZn4,5Mg1	AIMn1 + 1,5 % Zn	AlSi12
AIMn1, n.h.	AlZn4,5Mg1	AIMn1, n.h.	AlSi10
AIMn1 + 1,5 % Zn, n.h.	AlZn4,5Mg1	AIMn1 + 1,5 % Zn, n.h.	AlSi12
AIMn1 + 3,0 % Zn, n.h.	AlZn4,5Mg1	AIMn1 + 3,0 % Zn, n.h.	AlSi12
AIMn1 + 1,5 % Fe	AlZn4,5Mg1	AIMn1 + 1,5 % Fe	AlSi12
AIMn1 + 0,5 % Fe + 0,75 % Mn + 1,5 % Zn	AlZn4,5Mg1	AIMn1 + 0,5 % Fe + 0,75 % Mn + 1,5 % Zn	AlSi12

Tabelle 4.8: Werkstoffkombinationen auf Basis von 3003-Zwischenschichten für die SWAAT-Experimente

Grundwerkstoff	Zn [%]	Mg [%]	Fe [%]	Si [%]	Mn [%]	Al [%]
AlZn4,5Mg1	4,62	1,08	0,28	0,16	0,18	Rest

Tabelle 4.9: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Grundwerkstoffs

Lotwerkstoff	Zn [%]	Mg [%]	Fe [%]	Si [%]	Mn [%]	Al [%]
AlSi12	max. 0,2	max. 0,1	max. 0,8	11,0-13,0	max. 0,15	Rest

Tabelle 4.10: Grenzen der chemischen Zusammensetzung des verwendeten Lotes [20]

Barrierschichten	Zn [%]	Mg [%]	Fe [%]	Si [%]	Mn [%]	Al [%]
AlMn1	0,02	-	0,443	0,235	0,98	Rest
AlMn1 + 1,5 % Zn	1,42	-	0,430	0,230	0,99	Rest
AlMn1, n.h.	0,02	-	0,435	0,228	0,98	Rest
AlMn1 + 1,5 % Zn, n.h.	1,45	-	0,420	0,230	0,97	Rest
AlMn1 + 3,0 % Zn, n.h.	2,94	-	0,416	0,232	0,95	Rest
AlMn1 + 1,5 % Fe	0,03	-	1,78	0,225	0,95	Rest
AlMn1 + 0,5 % Fe + 0,75 % Mn + 1,5 % Zn	1,47	-	0,89	0,228	1,78	Rest

Tabelle 4.11: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Barrierschichten auf Basis 3003

4.4.2 SWAAT-Ergebnisse

Vor einer genaueren Untersuchung erfolgte wieder ein Korrosionsscreening mittels „SWAAT“-Prüfung. Das beobachtete Schädigungsverhalten der Oberfläche ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Durch Fehler in der Plattierung sind die Proben „AlMn1+1,5 % Mn“ und „AlMn1+3,0 % Zn“ nicht auswertbar. Die gesamte Serie zeigt mehrere Schädigungsbereiche auf der Oberfläche. Bei den Proben mit erhöhten Zn-Anteil und Proben ohne Homogenisierungsbehandlung tritt, wie bei der Referenzprobe, Lochkorrosion auf. Die mikrostrukturellen Unterschiede dieser Materialien sind nicht ausreichend, um die Korrosionsmorphologie zu beeinflussen. Die anderen Proben zeigen Schichtkorrosion mit einer Tendenz zu Lochkorrosion. Ein wichtiger Punkt in dieser Abbildung ist die Abwesenheit von Delaminationskorrosion, sowohl in der oberen als auch in der unteren Reihe. Im oberen Bereich fand eine Abdeckung der Schnittkante mit Wachs statt, um einen direkten Angriff des Grundwerkstoffs zu vermeiden, da diese Stelle eine Schwachstelle darstellt. In der unteren Reihe wurde bewusst darauf verzichtet. Auch ohne Abdeckung kommt es zu keinem Ablösen der Zwischenschicht durch Delaminationskorrosion. Dies zeigt eindeutig, dass keine bevorzugte Auflösung an der Grenze zwischen Grundwerkstoff und Zwischenschicht auftritt. Der Werkstoff ist damit nicht anfällig für Delaminationskorrosion und eine weit höhere Bauteil-Lebensdauer als bei den modifizierten 7020/7072-Kombinationen ist zu erwarten. Bei den vorher geprüften 7020/7072-Verbunden war die Delaminationskorrosion der Lebensdauer bestimmende Korrosionsmechanismus, obwohl auch Lochkorrosion aufgetreten ist.

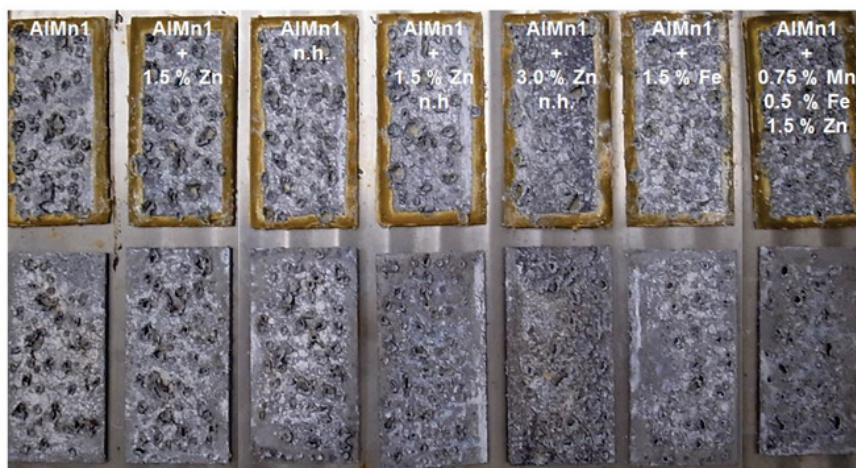


Abbildung 4.25: Korrosionsschädigung der Verbunde auf Basis 3003 nach 28 Tage SWAAT, obere Reihe: Kanten abgedeckt, untere Reihe: ohne Abdeckung

4.4.3 Auslagerungsversuche

Neben den „SWAAT“-Tests erfolgte ein Kantenkorrosionstest an Querschliffen. Die geschliffenen und polierten Proben wurden dabei in ein kleines Gefäß mit ca. 100 ml Lösung gegeben und in einem Trocknungsofen bei 49 °C ausgelagert. Nach einer Testdauer von 24 h wurde die Schädigung an den Querschliffen bewertet (siehe Abbildung 4.26). Alle Proben zeigen einen starken Angriff des Grundwerkstoffs durch interkristalline Korrosion. Die Schädigung folgt dabei den Korngrenzen und ist bei manchen Materialien bereits so stark ausgeprägt, dass es zu einer Herauslösung der Körner kommt. Die Korrosionsmorphologie ändert sich mit unterschiedlichem Legierungsgehalt nicht. Es tritt jedoch mit zunehmendem Zn-Gehalt in der Nähe der Grenzfläche zu eine geringere Schädigung des Grundwerkstoffs auf. Dies liegt daran, dass sich die Zwischenschicht mit erhöhtem Zn-Anteil an das Potenzial der Grundlegierung anpasst. Bei den Auslagerungsversuchen ist auch der Unterschied zwischen homogenisierten und nicht homogenisierten Werkstoffen im Bereich der Zwischenschicht nachweisbar. Bei den nicht homogenisierten Proben besitzt die Zwischenschicht eine bräunliche Farbe. Dies liegt am sogenannten „brown-banding“-Phänomens, welches im Theorieteil erklärt wurde. Zusätzlich ist an der Oberfläche der Proben ein weißer Bereich sichtbar, der kaum angegriffen wurde. Dies sind die voreutektisch erstarrten Aluminium-Körner, welche einen geringeren Legierungsgehalt und Ausscheidungsichte als die später erstarrten Bereiche aufweisen. Der Korrosionsangriff an der Oberfläche und Zwischenschicht ist dabei stark an den Korngrenzen der voreutektischen Körner konzentriert.

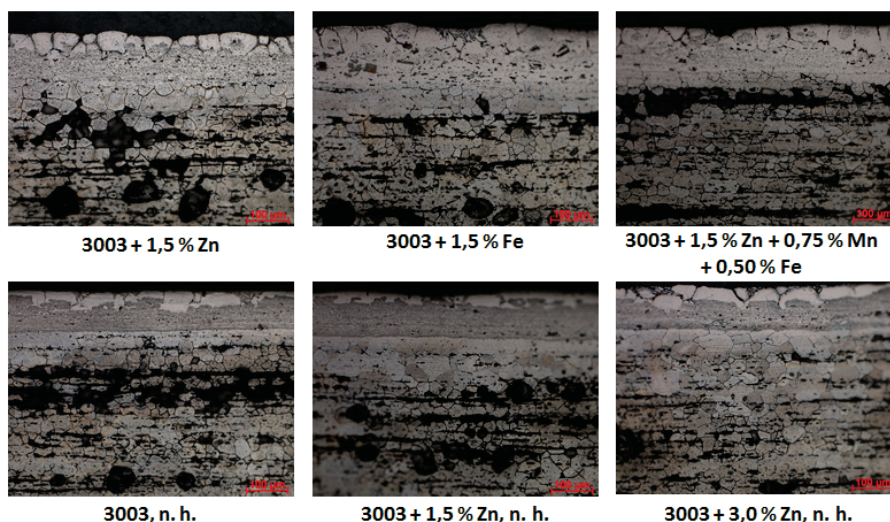


Abbildung 4.26: Kantenkorrosionstest in „SWAAT“-Lösung für 24 h

4.4.4 Potenziodynamische Messungen

Um den Einfluss der Legierungselemente und der Homogenisierungsbehandlung auf die elektrochemischen Eigenschaften der Oberfläche zu bewerten, fanden potenziodynamische Messungen statt. Damit die Messdaten übersichtlicher dargestellt werden können, sind in diesem Abschnitt nur vier Proben im Detail angeführt (Referenzprobe AlMn1, AlMn1 nicht homogenisiert, AlMn1+Zn, AlMn1+Fe). Zur Vollständigkeit sind die restlichen Ergebnisse im Anhang angeführt (Abbildung 6.1 bis 6.4). Die Messungen wurden am CD-Labor für „Örtliche Korrosion“ (Montanuniversität Leoben) durchgeführt. Als Elektrolyt kam eine 0,5 %-ige NaCl-Lösung zur Anwendung und die Prüftemperatur lag bei 25 °C.

Alle untersuchten Proben basieren auf dem AlMn1-Zwischenschichtmaterial und die auftretenden mikroskopischen Strukturen an der Oberfläche sind sich bei allen Proben ähnlich. Folgende Besonderheiten treten auf:

- Voreutektische Körner, welche zuerst erstarren und hauptsächlich die löslichen Legierungselemente (Zn, Mg) und eine geringe Anzahl an eisenhaltigen Ausscheidungen aufweisen.
- Die eutektische Restschmelze, welche zum Schluss erstarrt und eine Mischung aus Al- und Si-reichen Bereichen darstellt.
- Poren
- Fe-haltige Ausscheidungen an Korngrenzen und vereinzelt auch im Korninneren

Die Differenz in der chemischen Zusammensetzung in Tabelle 4.12 lässt sich auf die unterschiedliche Gesamtzusammensetzung zurückführen. Es kommt bei den Proben zu einer signifikanten Diffusion von Zn und Mg vom Grundmaterial zur Probenoberfläche während der Verlötlung, welche dort zu einem erhöhten Zn- und Mg-Gehalt führt.

Die unterschiedliche Legierungszusammensetzung hat einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften der Oberfläche und ist während den Polarisationsexperimenten messbar, sowohl als Veränderung des freien Korrosionspotenzials (Abb. 4.27) und in der Stromdichte-Potenzial-Kurve (Abb. 4.28). Das Weglassen der Homogenisierungsbehandlung hat nur eine geringe Auswirkung auf das gemessene freie Korrosionspotenzial. Eine Erhöhung des Potenzials von -689 mV auf -676 mV tritt im Vergleich zur Referenzprobe auf (Differenz +13 mV). Ein erhöhter Zn-Gehalt hat den stärksten Effekt auf das Potenzial. Durch die

Probenbezeichnung	Zn [%]	Mg [%]	Fe [%]	Mn [%]	Si [%]	Al [%]
AlMn1	0,9	0,9	0,8	0,5	21,2	Rest
AlMn1 + Zn	1,9	1,1	0,8	0,6	20,0	Rest
AlMn1 n.h.	0,5	0,9	0,7	0,5	17,9	Rest
AlMn1 + Fe	0,6	0,7	1,6	0,6	25,0	Rest

Tabelle 4.12: Chemische Zusammensetzung der Blechoberfläche

Zugabe kommt es zu einer Absenkung auf -831 mV, was einem Unterschied von -142 mV entspricht. Ein erhöhter Fe-Gehalt führt zu einer Verringerung des Potentials. Dies ist jedoch geringer ausgeprägt als beim erhöhten Zn-Anteil. Das Potential fällt auf -726 mV was einem Unterschied von -37 mV zur Referenz entspricht.

Das freie Korrosionspotential ist ein gemittelter Wert über die ganze Oberfläche. Es kommt dabei zu einer anodischen und kathodischen Polarisation von Teilbereichen der Probenoberfläche. Die anodische Teilreaktion lautet in vorliegenden Fall (Gleichung II):



Die dabei erzeugten Elektronen müssen, um Ladungsneutralität zu gewährleisten, an den kathodischen Bereichen verbraucht werden. Dies geschieht entweder durch Wasserstoff-erzeugung (III) oder Sauerstoffverbrauch (Gleichung IV):



Durch Anlegen einer externen Spannung wird der Werkstoff vom natürlichen Gleichgewicht in der Lösung ausgelenkt und je nach Richtung der Spannung wird entweder die anodische (anodische Polarisation) oder die kathodische Teilreaktion (kathodische Polarisation) unterstützt. In beiden Fällen kommt es zu einer erhöhten Korrosionsrate.

Die Stromdichte-Potenzialkurve weist bei allen vier Proben ein ähnliches Aussehen auf. Der anodische Ast, welcher zur Materialauflösung korrespondiert, zeigt bei allen Proben den gleichen Verlauf. Es kommt sofort nach der Auslenkung zu einem starken Anstieg der Stromdichte. Dieser Prozess ist bis zu sehr hohen Stromdichten aktivitätskontrolliert. Ein Plateau,

welches zu einer Passivschichtbildung korrespondiert, tritt nicht auf. Der kathodische Ast ist bei allen Proben ziemlich ähnlich und zeigt nur einen geringen Anstieg im Vergleich zum anodischen. Die Probe mit zusätzlichem Eisen weist in diesem Bereich eine Besonderheit auf. Hier liegen während der Messung eine Vielzahl an Transienten der Stromdichte vor. Es kommt also zu einem relativ kurzzeitigen Abfall der Stromdichte.

Zur Bewertung der Eignung der Wärmetauscher-Bleche spielen vor allem die Eigenschaften beim freien Korrosionspotenzial eine Rolle. Daher wurde eine Tafel-Extrapolation angewendet, um die wichtigsten elektrochemischen Parameter der Werkstoffoberfläche zu bestimmen. Dies ist in Abbildung 4.29 graphisch zusammengefasst.

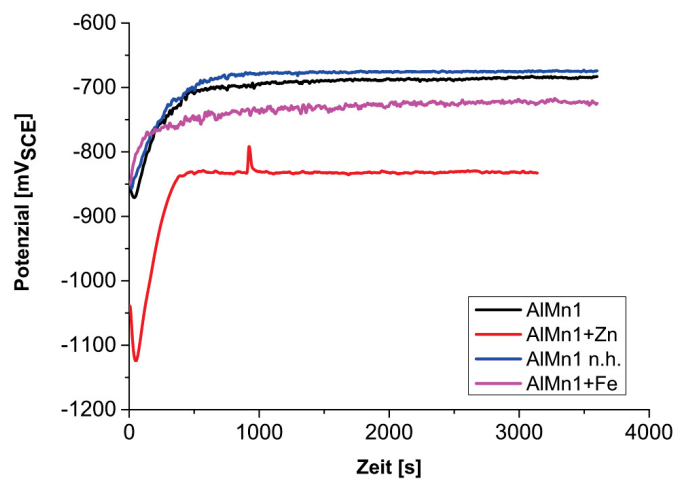


Abbildung 4.27: Messung des freien Korrosionspotenzials für 60 min vor der eigentlichen Polarisation in 5 %-iger NaCl-Lösung

Neben den elektrochemischen Daten während der Messung, wurde auch die Schädigung nach der Polarisation untersucht. Trotz des ähnlichen Aussehens der einzelnen Stromdichte-Potenzial-Kurven aller Proben, können Unterschiede im Angriffsverhalten der Werkstoffe festgestellt werden. Eine Übersicht der Schädigung von allen vier Proben ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Auf allen Materialien tritt eine makroskopische Verfärbung der Oberfläche auf. Im mikroskopischen Bereich sind jedoch signifikante Unterschiede sichtbar. Die Proben AlMn1 und AlMn1 n.h. zeigen bestimmte Gebiete, an denen eine verstärkte Schädigung auftritt. Dieser Angriff überlappt sich mit den Korngrenzen, an denen das Al-Si-Eutektikum auftritt. Dies ist vor allem an der nicht homogenisierten Probe stark ausgeprägt. Die Schädigung des Fe-haltigen Materials ist auf der Oberfläche verteilt. Eine sehr hohe Anzahl an Angriffsstellen, bei denen

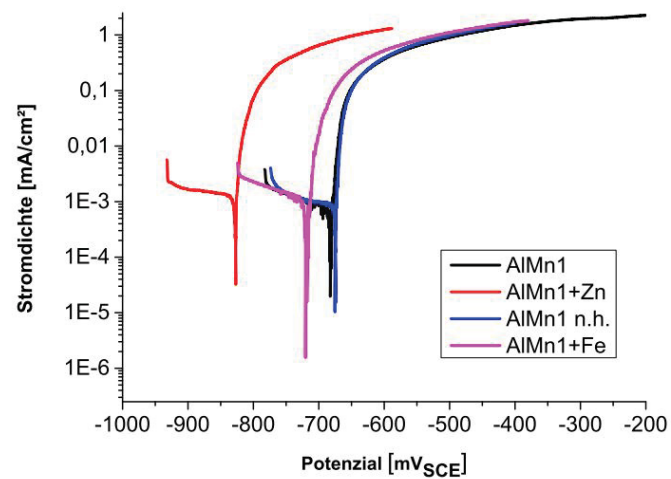


Abbildung 4.28: Stromdichte-Potenzial-Kurve der Verbunde auf 3003-Basis in 5 %iger NaCl-Lösung

jedoch nur eine oberflächliche Schädigung auftritt, ist vorhanden. Dies liegt an der Konzentration der Auflösung in der Nähe der intermetallischen Ausscheidungen, welche auf dieser Probe nicht so stark an den Korngrenzen konzentriert sind.

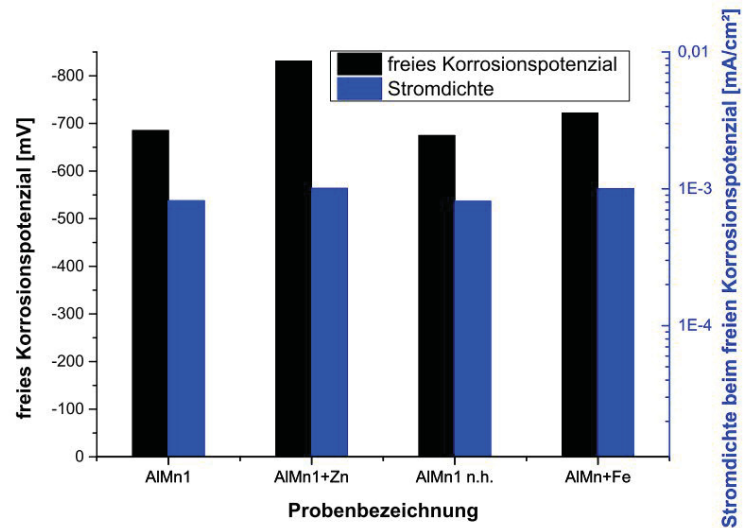


Abbildung 4.29: Ausgewertete Tafel-Extrapolation der Verbunde auf 3003-Basis aus den Messwerten von Abbildung 4.28

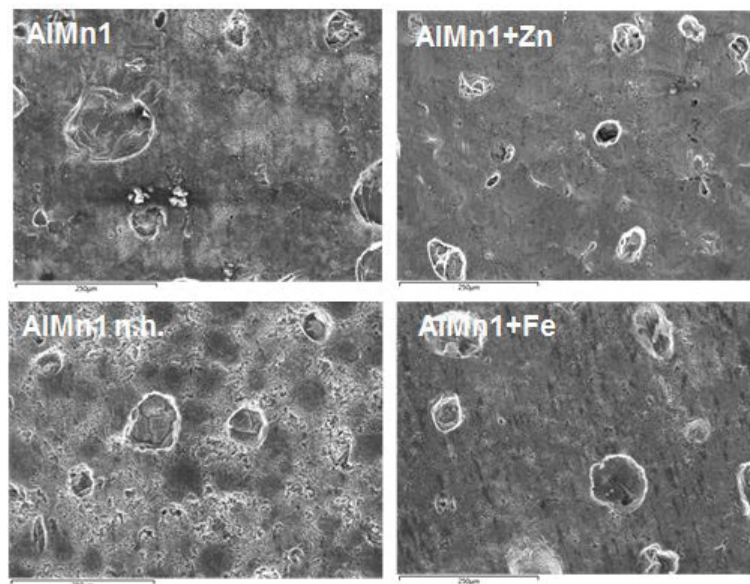


Abbildung 4.30: Oberflächenschädigung von Verbunden auf 3003-Basis nach potenziodynamischer Polarisation

4.4.5 Diskussion

Die Versuchsserie an den 3003-Zwischenschichten zeigt eindeutig, dass es möglich ist, mit dem Einsatz dieser Barriere, die Delaminationskorrosion zu verhindern. Dies ist eine eindeutige Verbesserung zu den vorher geprüften Zwischenschichten 1085 (Al99,85), 1050 (Al99,5) und 7072 (AlZn2,7). Bei diesen Kombinationen war die Delaminationskorrosion sehr stark ausgeprägt und für das frühe Versagen verantwortlich. Mit dem Einsatz von 3003 (AlMn1) kann der bestimmende Versagensmechanismus des Bauteils auf einen wesentlich langsameren Lochkorrosionsangriff verschoben werden.

Die zusätzliche Variation der chemischen Zusammensetzung führt nur zu einer geringen Veränderung der Korrosionsmorphologie. Dies liegt an der ähnlichen Mikrostruktur der verschiedenen Proben auf Basis der 3003-Zwischenschicht. Die Zugabe von Zn erwirkte keine nennenswerte Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit, da der Grundwerkstoff weiter bevorzugt (vor allem an den Korngrenzen) angegriffen wird. Das Potenzial kann nicht ausreichend gesenkt werden, um den Grundwerkstoff kathodisch zu schützen. Sofort nach Durchdringen der Zwischenschicht erfolgt ein signifikanter Angriff der 7xxx-Legierung (Abbildung 4.31).

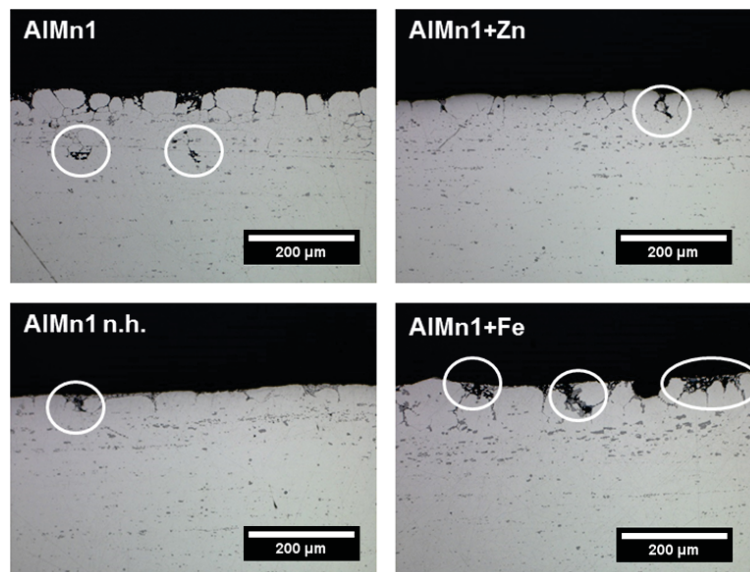


Abbildung 4.31: Korrosionsangriff der 3003-Verbunde im Querschliff

Die Messung der elektrochemischen Parameter der Oberfläche durch potenziodynamische Polarisation veranschaulicht das ähnliche Verhalten im Korrosionstest (Abbildung 4.28). Die einzelnen Proben unterscheiden sich zwar vom gemessenen Ruhepotential in der Lösung, jedoch ist der anodische Ast bei allen vier Proben ähnlich ausgeprägt und weist keine

Besonderheiten auf. Es kommt bei einer Polarisierung in diese Richtung über einen weiten Bereich zu einer aktivitätskontrollierten Materialauflösung. Beim kathodischen Ast weicht nur die Probe mit einer erhöhten Anzahl an oberflächlichen Fe-Ausscheidungen von den anderen ab. Diese Probe zeigt in diesem Bereich, analog zu den anderen, ein Plateau. Es treten jedoch kurzzeitige Abfälle der Stromdichte auf. Diese Transienten entstehen durch die kurzzeitige Passivierung der Oberfläche von Fe-haltigen Ausscheidungen und behindern so die kathodische Teilreaktion. Damit nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium kurzzeitig ab. In der Tafel-Extrapolation ist das Verhalten der einzelnen Proben grafisch zusammengefasst. Die Stromdichte beim Ruhepotenzial zeigt eine größere Schwankung zwischen den einzelnen Proben, als das Ruhepotenzial selbst (Abbildung 4.29). Unterschiede bis zu einem Faktor von zwei können auftreten. Es kann also festgehalten werden, dass die globale Auflösungsgeschwindigkeit auf der Probenoberfläche bei allen Legierungen eng beieinander liegt. Die Angriffsstellen sind jedoch stark unterschiedlich verteilt. Bei gleicher globaler Auflösungsgeschwindigkeit ist es besser, eine großflächige Schädigung anzustreben, im Vergleich zu einem stark lokalisierten. Bei den Proben zeigt sich, dass der Angriff oft an den Korngrenzen, an denen sich das Al-Si-Eutektikum angelagert hat, verstärkt auftritt. Beim Material mit erhöhten Fe-Gehalt ist jedoch eine höhere Anzahl an Ausscheidungen an der Oberfläche vorhanden, die in Abbildung 4.30 zu einem großräumigeren Angriff führen.

4.5 Auflösungsverhaltens der Zwischenschicht und Diffusion der Hauptlegierungselemente

Ein weiterer Teil der Dissertation befasst sich detailliert mit dem Lotverhalten des AlMn1-Verbunds. Diese Werkstoffkombination weist ein gutes Korrosionsverhalten auf und besteht aus weit verbreiteten Legierungen. Die Fertigung des verwendeten Bleches erfolgte im großindustriellen Maßstab, um eine Mikrostruktur zu erhalten, die mit dem fertigen Produkt übereinstimmt. In den folgenden Abschnitten werden die Änderungen an der Oberfläche und das sich im Werkstoff ausbildende Diffusionsprofil untersucht. Mit den gewonnenen Daten ist eine Abschätzung der Mindestzwischenschichtdicke möglich.

4.5.1 Untersuchte Werkstoffe

Es erfolgte die Verwendung einer einzigen Werkstoffkombination mit folgender Zusammensetzung:

Werkstoff	Zn [%]	Mg [%]	Fe [%]	Si [%]	Mn [%]	Al [%]
Grundwerkstoff (7020)	4,60	1,10	0,27	0,15	0,19	Rest
Barriereschicht (3003)	0,01	-	0,50	0,20	1,00	Rest
Lotschicht (4045)	0,01	-	0,30	9,80	0,01	Rest

Tabelle 4.13: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe

Nach der Herstellung, mit dem in Abschnitt 3.1.2 angegebenen Walzplattierverfahren, wurden die Bleche in kleine Probenplättchen mit Abmessungen von 40 x 40 mm zerteilt. Um den Einfluss der Dicke auf die Ausbildung der Lotverbindung zu charakterisieren, erfolgte eine Abwälzung auf zwei unterschiedliche Dicken (0,6 und 1,6 mm). Diese Proben wurden anschließend in horizontaler Lage im Umluftofen einer Lötsimulation ausgesetzt. Das verwendete Temperaturprogramm, um die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Verlötung zu bestimmen, ist in Abbildung 4.32 angegeben. Es umfasst das für die Verlötung komplette Prozessfenster der häufigsten Hartlöt-Methoden (595 °C bis 610 °C) und mit Haltezeiten von 12 bis 90 min ist ein weiter Bereich von Bauteilgrößen abgedeckt.

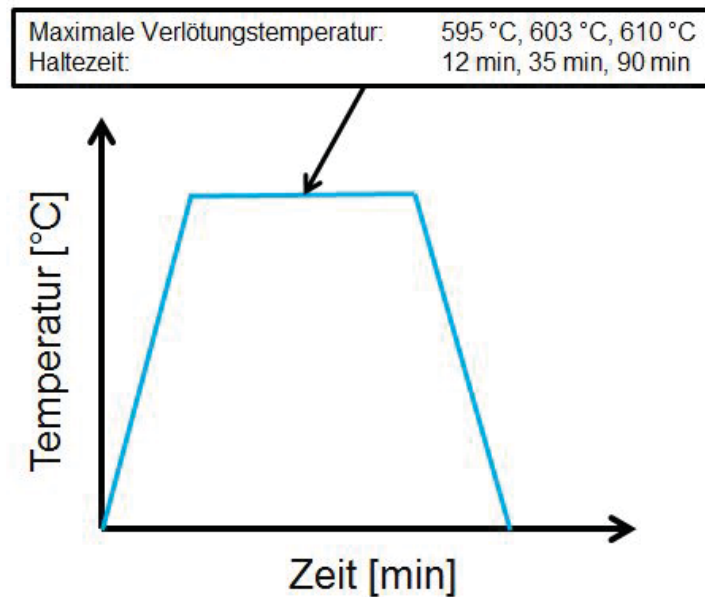


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung des Versuchsprogramms zur Ermittlung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Diffusions- und Auflösungsphänomene

4.5.2 Einfluss von maximaler Löttemperatur und Haltezeit auf die Ausbildung der Lotblechoberfläche

Die Ausbildung der Lotverbindung bei Verwendung des industriell hergestellten 7020/3003-Verbunds ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Hierbei wird gezeigt, dass Bleche mit einer Dicke von 1,6 mm problemlos verlötbar sind. Bei Reduktion auf 0,6 mm ist dies nicht mehr möglich. Die Mikrostruktur in Abbildung 4.33 b) lässt deutlich ein Aufschmelzen der Lotschicht erkennen, jedoch kommt es zu keiner ausreichenden Verbindung und die geringste Krafteinwirkung zerstört das Bauteil.

Um diesen Sachverhalt zu analysieren, fand eine Untersuchung der Diffusion der Hauptlegierungselemente statt. Im ersten Abschnitt werden die Ausbildung der Oberflächenmorphologie und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche in Abhängigkeit von maximaler Löttemperatur, Haltezeit und Zwischenschichtdicke analysiert. Danach erfolgt die Betrachtung der Diffusionsprofile.

Um eine statistische Aussage über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche zu erhalten, wurde pro Probe jeweils an drei verschiedenen Bereichen die chemische Zusammensetzung mittels EDX gemessen und daraus der Mittelwert berechnet. Die zugrunde liegenden Daten sind im Anhang angegeben (Tabelle 6.1 und 6.2). Die grafisch aufbereiteten Ergebnisse

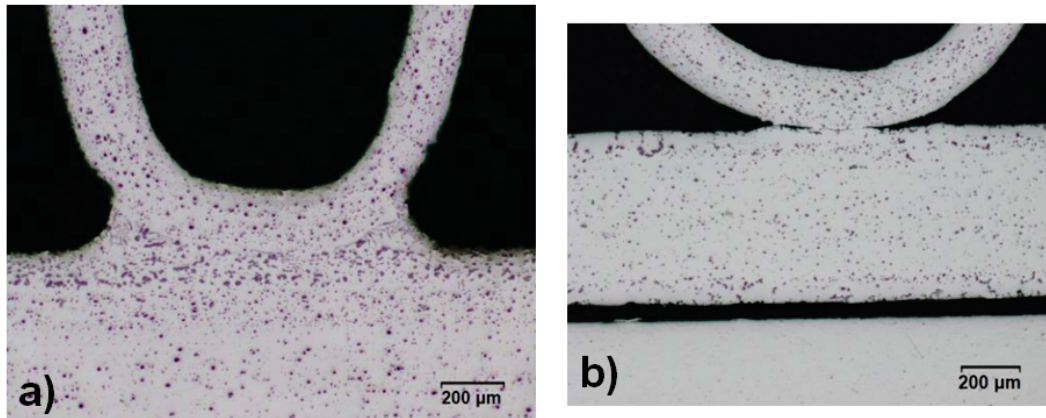


Abbildung 4.33: Ausbildung der Verbindung beim Verlöten des industriell hergestellten 7020/3003-Verbunds, a) 1,6 mm, b) 0,6 mm

der Hauptlegierungselemente Zn und Mg sind in Abbildung 4.34 (Blech mit 1,6 mm) und 4.35 (Blech mit 0,6 mm) dargestellt.

Generell kann man festhalten, dass eine Diffusion von Zn und Mg an die Oberfläche feststellbar ist, obwohl sowohl im Lot als auch in der Zwischenschicht die Konzentration von beiden Elementen maximal 0,01 % beträgt. Der gemessene Oberflächengehalt an den beiden Legierungselementen nimmt, wie erwartet, mit steigender Temperatur und längerer Haltezeit zu. Unterhalb einer Haltezeit von 12 min kommt es, unabhängig von der Temperatur, beim 1,6 mm dicken Blech zu keiner Diffusion von Zn und Mg an die Oberfläche. Damit ist keine negative Auswirkung auf das Lotverhalten zu erwarten. Erst bei einer Haltezeit von 30 min und einer Temperatur von 610 °C tritt eine messbare Anreicherung von Zn an der Oberfläche auf. Die Gehalte sind dabei so gering, dass keine negative Beeinflussung der Verarbeitbarkeit vorliegt. Erst bei unvorteilhaften Parameterkombinationen, wie zum Beispiel 90 min Haltezeit bei 610 °C, treten Probleme auf. Interessant ist vor allem die maximale Haltezeit bei maximaler Temperatur. Obwohl Zn und Mg ähnlich schnell diffundieren (siehe Diffusionsprofile), kann in diesem Bereich ein doppelt so hoher Mg-Gehalt an der Oberfläche nachgewiesen werden.

Anders verhält es sich beim Blech mit 0,6 mm. Hier ist die Oberflächenzusammensetzung annähernd konstant. Für dieses Diagramm (Abbildung 4.35) wurde der gleiche Farbcode wie beim vorhergehenden Diagramm verwendet. Über den gesamten Bereich ist der Gehalt an Zn und Mg mindestens so hoch wie bei der unvorteilhaftesten Kombination der Prozessparameter beim Blech mit 1,6 mm. Bei höheren Temperaturen und längeren Haltezeiten wird die Grenze der Skala überschritten.

Diese Entwicklung der Oberflächenzusammensetzung weist darauf hin, dass es während der Verlötung zu einer übermäßig starken Auflösung der Zwischenschicht kommt. Damit können die Hauptlegierungselemente ungehindert in den geschmolzenen Werkstoffbereich diffundieren und sich dort anreichern. Ein direkter Kontakt zwischen Flüssigkeit und Grundwerkstoff findet nicht statt, da keine Anschmelzung an den Korngrenzen auftritt. Es kann zwar ein erhöhter Si-Gehalt an den Korngrenzen nachgewiesen werden und es bilden sich dort Mg_2Si -Ausscheidungen, aber es kommt nicht zur Zerstörung der Kornstruktur.

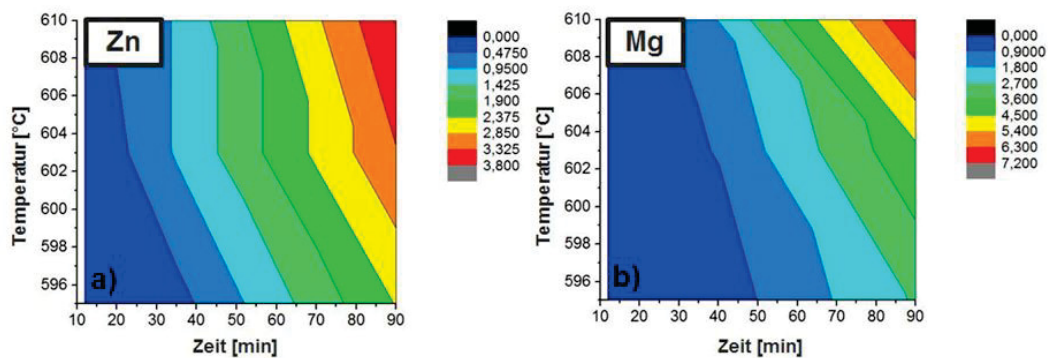


Abbildung 4.34: Mg- und Zn-Gehalt an der Oberfläche in Abhängigkeit von den Verarbeitungsparametern (Blech mit 1,6 mm), a) Zn, b) Mg

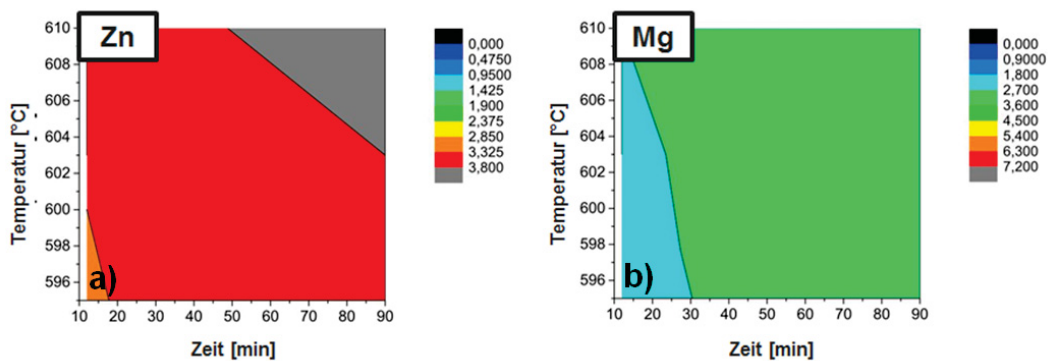


Abbildung 4.35: Mg- und Zn-Gehalt an der Oberfläche in Abhängigkeit von den Verarbeitungsparametern (Blech mit 0,6 mm), a) Zn, b) Mg

Neben der Messung der chemischen Zusammensetzung erfolgte auch eine Aufnahme von Rückstreuелеktronenbildern, um die Verteilung der Mn- und Fe-haltigen Partikel zu betrachten. In REM-Aufnahmen treten diese Ausscheidungen als helle Teilchen im Vergleich zur grauen Aluminium-Matrix hervor. Je nach Entfernung vom Lotspalt und der Neigung des walzplattierten Bleches kommt es während des industriellen Prozesses zu einem Abfließen des Lotes und

die Phasen werden freigelegt. Auch bei einer horizontalen Verlötung im Labor treten sie an die Oberfläche. In Abbildung 4.36 ist die Entwicklung der Phasenverteilung an der Oberfläche anhand der Serie bei 603 °C Haltetemperatur exemplarisch dargestellt.

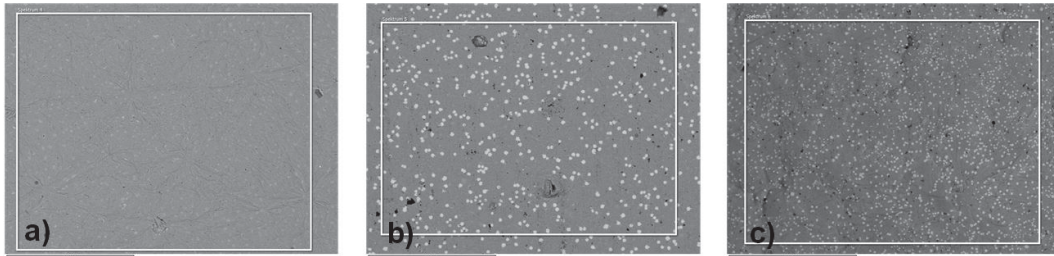


Abbildung 4.36: Phasenverteilung für verschiedene Haltezeiten bei einer Temperatur von 603 °C, a) 12 min, b) 35 min und c) 90 min

Die einzelnen Bildserien, bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen, zeigen qualitative Trends bezüglich der Phasenverteilung (mittlere Partikelgröße, unterschiedlicher Phasenanteil an der Oberfläche). Mittels einer automatischen Bildanalyse können diese Änderungen quantifiziert werden. Dazu wurde das freie Bildverarbeitungsprogramm „ImageJ“ verwendet, welches eine Auswerterroutine mit einer umfassenden Parameterwahl zur Verfügung stellt. Die Auswertung umfasst dabei vier Schritte:

1. Bildbearbeitung (Schärfen, Einstellung von Kontrast und Helligkeit)
2. Festlegen des Maßstabs
3. Setzen eines Schwellwerts im Graubild und Umwandlung in ein Binärbild
4. Parameterwahl (minimale Partikelgröße, Rundheit der Partikel, ...) und Auswertung

Die ausgewerteten Ergebnisse des Blechs mit 1,6 mm sind in Tabelle 4.14 (Oberflächenanteil) und 4.15 (mittlere Partikelgröße) dargestellt. Die Tabellen zeigen fehlende Werte bei einer kurzen Auslagerung von 12 min (595 °C und 603 °C). Bei diesen Proben sind die Ausscheidungen stark vom aufgeschmolzenen Lot überlagert und kein ausreichender Kontrast für die automatische Bildauswertung vorhanden. Zusätzlich besitzen die Fe-haltigen Phasen ein eher nadelförmiges Aussehen. Bei Temperaturerhöhung und längerer Haltedauer wird ein höherer Anteil der betrachteten Fläche von Ausscheidungen bedeckt. Während des Lötprozesses kommt es zu einer isothermen Erstarrung durch Diffusion und Aluminium-Körner wachsen von der Grenzfläche „flüssig-fest“ epitaktisch in das Lot hinein. Durch diesen Prozess werden die

Fe-haltigen Teilchen vor der Erstarrungsgrenzfläche hergeschoben und treten an die Lotoberfläche. Damit sind sie stärker sichtbar und weisen im Rückstreuелеlektronenbild einen ausgezeichneten Kontrast auf. Die Erhöhung des Flächenanteils mit längerer Zeitdauer kann nicht auf Partikelwachstum zurückgeführt werden. Es kommt tatsächlich zu einer Verringerung der Korngröße, aber die Partikeldichte nimmt viel stärker zu. Dies kann auf den längeren Kontakt der Teilchen mit der Schmelze zurückgeführt werden.

	Auslagerungszeit		
	12 min	35 min	90 min
595	-	0,63 %	4,83 %
603	-	5,93 %	6,92 %
610	2,48 %	9,56 %	7,06 %

Tabelle 4.14: Eingenommener Flächenanteil von Partikeln bei Blechen mit 1,6 mm und unterschiedlichen Prozessparametern

	Auslagerungszeit		
	12 min	35 min	90 min
595	-	30,6 μm^2	63,8 μm^2
603	-	112,4 μm^2	34,9 μm^2
610	29,2 μm^2	13,5 μm^2	9,7 μm^2

Tabelle 4.15: Durchschnittliche Fläche von Partikeln bei Blechen mit 1,6 mm und unterschiedlichen Prozessparametern

4.5.3 Ausbildung der Diffusionsprofile in Abhängigkeit von max. Löttemperatur und Haltezeit

Durch die Diffusion der Hauptlegierungselemente kommt es, neben der Änderung der Oberflächenzusammensetzung, zu einer Ausbildung eines Konzentrationsgradienten in der Zwischenschicht. Silizium diffundiert vom Lot in die Zwischenschicht und von der anderen Seite dringen Zn und Mg ein. Das sich ausbildende Diffusionsprofil ist mittels REM/EDX messbar. Der beeinflusste Bereich erstreckt sich, entsprechend den ersten Messungen, auf eine Länge von 500 μm von der Oberfläche bis in den Grundwerkstoff. Um eine ausreichende Auflösung der Konzentrationsunterschiede zu erreichen, erfolgte eine Messung von ca. 60 Punkten. Damit ergibt sich ein Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten von 7 bis 8 μm . Die Aufnahmezeit pro Messpunkt betrug 20 s, um eine quantitative Analyse zu ermöglichen.

Die Änderung der Mikrostruktur durch die Lötbehandlung und ein typischer Standort des Linienprofils sind in den Abbildungen 4.37a) und 4.37b) dargestellt. Im Ausgangszustand ist eine klare Trennung der einzelnen Werkstoffe zu erkennen. Nach der Verlötung kommt es jedoch durch die Diffusion und dem Anschmelzen der Zwischenschicht zu einem „Verwischen“ der Übergänge. Vor allem das wiedererstartete Lot und die teilweise angeschmolzene Zwischenschicht sind nicht mehr gut voneinander unterscheidbar. Dies ist auch in der Abbildung 4.38, welche Konzentrationsprofile vor und nach der Verlötung zeigt, ersichtlich. Durch die Diffusion kommt es, vor allem bei Zn und Mg, zu der Ausbildung eines typischen sigmodialen Profils. Auf den ersten Blick kann die Reichweite der Diffusion bei gegebenen Prozessparametern abgeschätzt werden. Durch eine tiefergehende Analyse der zugrundeliegenden Theorie stehen weitere Informationen zur Verfügung und eine Vorhersage der Diffusionslänge bei variierenden Bedingungen ist möglich.

Die Verlötungsserie bei einer Temperatur von 595 $^{\circ}\text{C}$ ist in den Abbildungen 4.39, 4.40 und 4.41 nacheinander dargestellt. Eine Übersicht über alle gemessenen Diffusionsprofile ist im Anhang angegeben (Abbildung 6.5 bis 6.13). In Übereinstimmung mit der Oberflächenanalyse bleibt die Diffusion bei einer Temperatur von 595 $^{\circ}\text{C}$ bis zu 35 min auf die Zwischenschicht beschränkt. Die Zeit ist nicht ausreichend, damit diese Elemente das Lot und die Werkstoffoberfläche erreichen. Auch Si wird von der Zwischenschicht ausreichend gestoppt und dringt nicht bis in den Grundwerkstoff vor. Es liegt zwischen 12 min und 35 min keine Änderung des generellen Diffusionsprofils vor, sondern es erhöht sich nur die Diffusionslänge. Im letzten Bild (595 $^{\circ}\text{C}$ / 90 min) ändert sich der Verlauf qualitativ. Zink und Magnesium können die Ober-

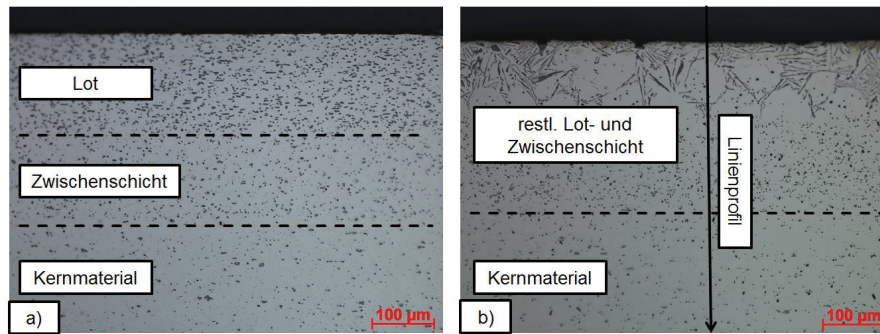


Abbildung 4.37: Mikrostrukturelle Änderungen durch den Lotprozess, a) walzharter Zustand, b) verlöteter Zustand

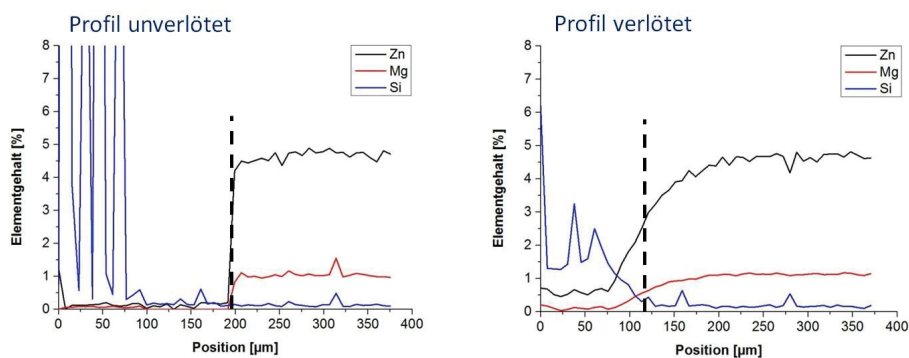


Abbildung 4.38: Beispiel eines Konzentrationsprofils vor und nach der Verlötung, Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

fläche problemlos erreichen und durch das Aufschmelzen und Erstarren bildet sich in Teilen der Zwischenschicht eine konstante Konzentration von Zn und Mg aus. Weiters ist erkennbar, dass es zu einer Anreicherung dieser beiden Legierungselemente an der Oberfläche kommt. Wie erwartet spielt der Einfluss der Diffusion bei höherer Temperatur und längeren Haltezeiten eine größere Rolle.

Dies führt bei 610 °C und 90 min Haltedauer zum Auftreten einer signifikanten Diffusion von Silizium in den Grundwerkstoff (Abbildung 4.42). In diesem Fall liegt eine so starke Ausprägung vor, dass aus dem Diffusionsprofil die Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ nicht mehr ermittelt werden kann. Dabei tritt über den gesamten Bereich eine gleichmäßige Elementverteilung auf. An den Korngrenzen sind starke Si-Peaks zu erkennen, da es durch das eindringende Silizium zu einer Bildung von Ausscheidungen kommt. Manche dieser Si-Peaks korrespondieren mit denen von Mg, was eine Bildung von Mg_2Si im Grundwerkstoff vermuten lässt.

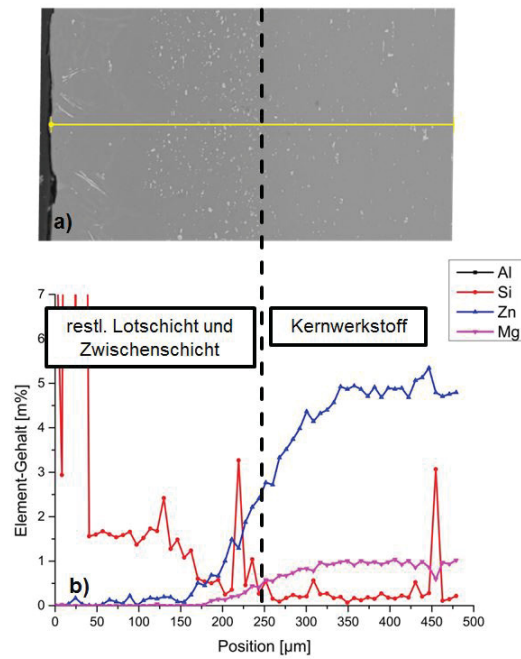


Abbildung 4.39: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötlung (595 °C für 12 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

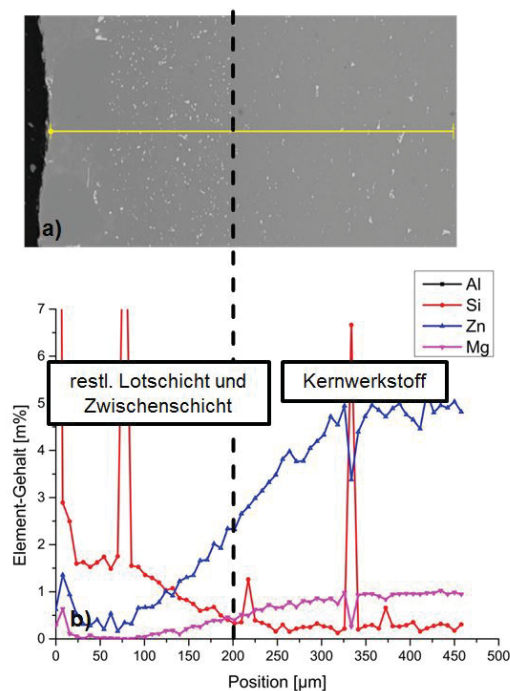


Abbildung 4.40: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötlung (595 °C für 35 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

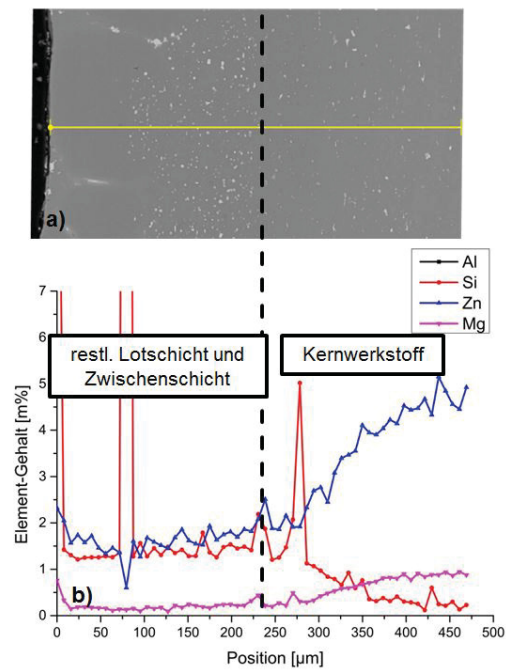


Abbildung 4.41: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (595 °C für 90 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

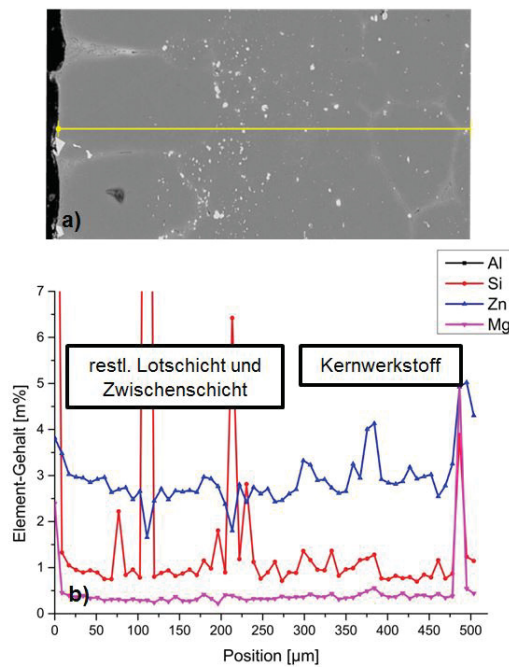


Abbildung 4.42: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (610 °C für 90 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

4.5.4 Auflösung der Zwischenschicht

Bei Erreichen der eutektischen Temperatur erfolgt ein Aufschmelzen des Lotes. Durch die unterschiedliche Zusammensetzung des Lotes im Gegensatz zur Sperrschicht kommt es zu einem Aufschmelzen derselben. Zusätzlich findet „diffusional solidification“ [67] statt. Dabei tritt eine Erstarrung des Lotes und der angeschmolzenen Sperrschicht durch Diffusion von Silizium in den übrigen Festkörper auf. Dieses Phänomen ist anhand des binären Phasendiagramms Al-Si qualitativ zu erklären (siehe Abbildung 4.43). In einem ersten Schritt kommt es während des Lotprozesses zu einem Aufschmelzen des eutektischen Lotes. Die maximale Löttemperatur ist jedoch größer als die Solidus- bzw. Liquidustemperatur am eutektischen Punkt. Bei der weiteren Temperaturerhöhung tritt eine Verdünnung des Si in der Schmelze auf, da ein Teil der Zwischenschicht aufgelöst wird. Diese Auflösung stoppt beim neuen Gleichgewicht (Schritt 2). Die flüssige Phase hat nun einen geringeren Si-Gehalt, als direkt nach dem Aufschmelzen. Trotzdem existiert noch immer ein Konzentrationsgradient zwischen Schmelze und Feststoff. Hier kommt es nun zu einer Diffusion von Silizium von der Schmelze in die restliche Zwischenschicht. Durch die Senkung des Silizium-Gehalts wird die Liquidustemperatur unterschritten und ein Teil der Schmelze erstarrt langsam. Die Erstarrungsmorphologie ist dabei meistens epitaktisch, kann davon jedoch auch abweichen. Mit längerer Haltezeit ist es möglich, dass ein größerer Anteil der Schmelze erstarrt (Schritt 3). Dies kann so weit gehen, dass ein Einphasengebiet erreicht wird und es zu einer kompletten Erstarrung führt, was bei Hartlötungen üblicherweise nicht vorliegt. Es tritt also nur eine teilweise „diffusional solidification“ auf. Dies ist der Hauptunterschied zwischen dem Hartlötprozess und „Transient Liquid Phase Bonding“. Bei der anschließenden Erstarrung durch Unterkühlung liegen klassische Erstarrungsmorphologien (eutektisch, zellulär) vor [60, 68].

Die Messung der übriggebliebenen Zwischenschichtdicke nach der Lötbehandlung erfolgt in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Durch ihre spezielle Mikrostruktur (helle Mn-hältige Ausscheidungen) kann damit die Dicke charakterisiert werden. Ein Beispiel für die Auswertung eines bei 595 °C für 12 min verlöteten Verbund ist in Abbildung 4.45 dargestellt. Die gesamten Ergebnisse sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Hierbei fand eine Bestimmung an mehreren Stellen statt und der Dickenbereich ist angegeben. Ist nur ein einzelner Zahlenwert vorhanden, liegt eine gleichmäßige Dicke vor. Bei längeren Haltezeiten kommt es zu einer signifikanten Vordringen von Si an den Korngrenzen (siehe Abbildung 4.46).

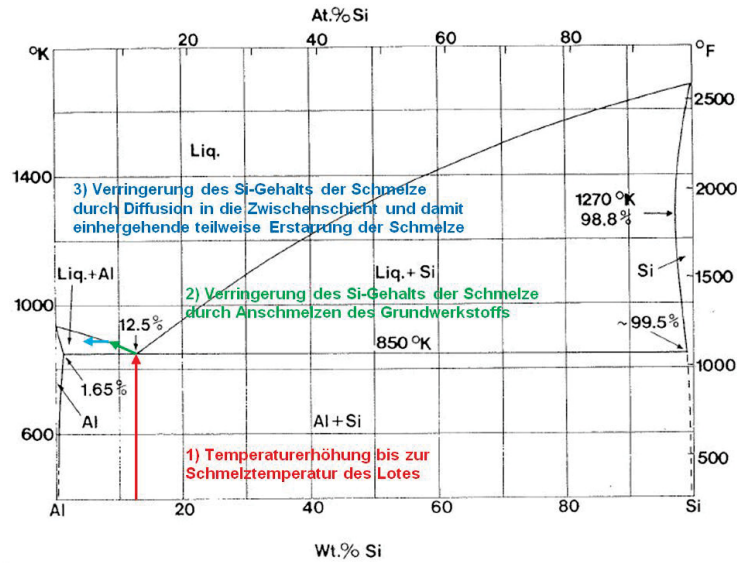


Abbildung 4.43: Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Lotes im binären Phasendiagramm Al-Si während des Lotprozesses

maximale Löttemperatur [°C]	aufgelöste Zwischenschicht (gemessen) [µm]
595	135 (12 min), 135 (35 min), 130-80 (90 min)
603	120-110 (12 min), 120-100 (35 min), 120-90 (90 min)
610	130 (12 min), 120 (35 min), 90-35 (90 min)

Tabelle 4.16: Gemessene Zwischenschichtdicke am 1,6 mm Blech für unterschiedliche Prozessparameter



Abbildung 4.44: Einzelne Schritte der Auflösung der Zwischenschicht während der Verlötlung

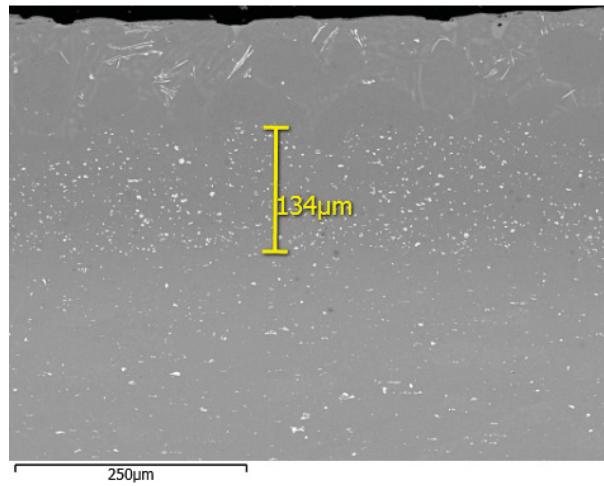


Abbildung 4.45: Gleichmäßige Zwischenschichtdicke bei einem kurzen Lotzyklus (610 °C / 12 min)

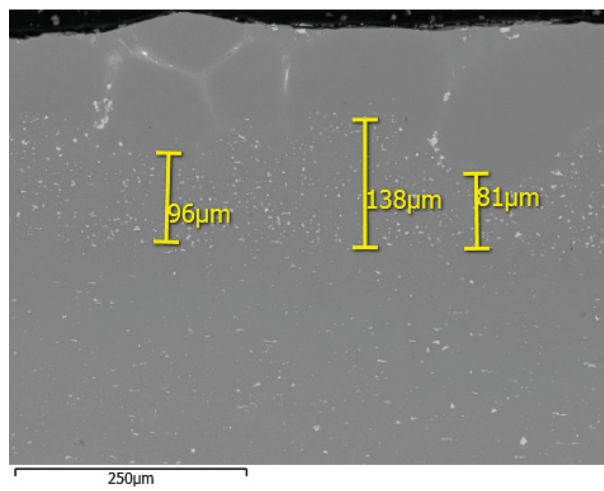


Abbildung 4.46: Ungleichmäßige Zwischenschichtdicke bei einem längeren Lotzyklus (610 °C / 90 min)

4.5.5 Ermittlung der Diffusionsparameter

Zur genaueren Analyse der Diffusion wurde an den industriell hergestellten Werkstoffkombinationen (7020/3003) das Konzentrationsprofil von der Oberfläche bis in den Grundwerkstoff mittels EDX gemessen und danach statistisch ausgewertet. Dabei erfolgte eine Betrachtung der Hauptlegierungselemente (Magnesium, Zink, Silizium). Die in den Abbildungen 4.39 bis 4.42 angeführten Verläufe ähneln dem idealisierten Diffusionsprofil für den doppelt unendlichen Halbraum. Die Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für den in Abbildung 4.47 dargestellten Fall kann dabei durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$c(t, x) = c_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(-\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (\text{V})$$

$c(t, x)$...Konzentration in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

c_0 ...Ausgangskonzentration

erfc ...komplementäre „error“-Funktion

x ...Ortskoordinate

D ...Diffusionskonstante

t ...Haltezeit auf Temperatur

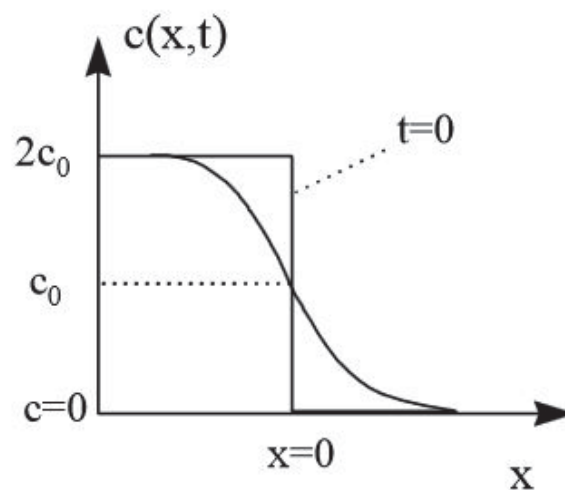


Abbildung 4.47: Konzentrationsprofil für den zweifach unendlichen Halbraum bei konstanten Diffusionskoeffizienten beim Ausgangszustand und nach endlicher Glühzeit

Die unbekanntenen physikalischen Parameter c_0 und D können aus dieser Gleichung berechnet

werden. Dazu findet eine Anpassung der Gleichung an die gemessenen Werte mittels der Methode der kleinsten Quadrate statt. Dies ist in Abbildung 4.48 für Zn und Mg dargestellt. Um die computerunterstützte Auswertung zu vereinfachen, wurde der Nullpunkt zur Grenzfläche verschoben und der Elementgehalt auf den maximalen Gehalt von 5 % (Zn) bzw. 1 % (Mg) normiert. Das Ergebnis dieser Anpassung liefert einen näherungsweisen Wert für die Diffusionskonstante im lokalen Bereich [69]. Die Auswertemethodik ist strenggenommen nur bei Konzentrationsunabhängigkeit gültig. Das Zutreffen dieser Annahme kann grafisch überprüft werden, wenn eine Auftragung c_{rel} ($c_{rel} = \frac{c(x,t)-c_{min}}{c_{max}-c_{min}} \cdot 100$) über die Ortskoordinate x oder dem Parameter $\frac{x}{\sqrt{t}}$ in einem Wahrscheinlichkeitsnetz erfolgt. Trifft dies zu, ergibt sich eine Gerade, und der Korrelationskoeffizient gibt direkt Aufschluss über die Gültigkeit. Die so untersuchten Proben zeigen, dass die Konzentrationsunabhängigkeit im vorliegenden Fall einer akzeptablen Näherung entspricht (siehe Abbildung 4.50).

Es ist also möglich, einen lokalen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, welcher von der Position auf der Oberfläche abhängt. Große Unterschiede ergeben sich zwischen den Werten in der Nähe des Lotspalts und an der davon entfernten Oberfläche.

Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 4.17 angegeben. Die oben angeführte Methode ergibt nur Sinn, falls es zu einem Abfall zu einem Elementgehalt von 0 % in der Zwischenschicht kommt. Dies ist bei höheren Temperaturen und Auslagerungszeiten nicht der Fall. Außerdem ist das Si-Profil, durch Ausscheidungsbildung, stark rauschbehaftet. Die Auswertung ist, selbst nach Entfernung von Ausreißern, schwierig und ungenau. Eine Umrechnung der Diffusionskonstanten in die Einstein'sche Diffusionslänge x_m erfolgte (siehe Gleichung VI). Dieser Parameter ist anschaulicher für die Abschätzung der Mindest-Zwischenschichtdicke und gibt die Länge an, bei dem es zu einem Konzentrationsabfall auf 60,65 % des Maximalwertes kommt. In einem vierfachen Abstand der Grenzfläche ist die Elementkonzentration nur mehr verschwindend gering. Die umgerechneten Werte sind in Tabelle 4.18 angegeben.

$$x_m = \sqrt{4Dt} \quad (\text{VI})$$

x_m ...Einstein'sche Diffusionslänge

D ...Diffusionskonstante

t ...Haltezeit auf Temperatur

Lötparameter	Zn	Mg	Si
595 °C / 12 min	$7,57 \cdot 10^{-13}$	$2,86 \cdot 10^{-13}$	<i>k.A.</i> ²
595 °C / 35 min	$4,35 \cdot 10^{-13}$	$2,95 \cdot 10^{-13}$	<i>k.A.</i> ²
595 °C / 90 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ²
603 °C / 12 min	$2,07 \cdot 10^{-13}$	$1,81 \cdot 10^{-13}$	<i>k.A.</i> ²
603 °C / 35 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ²
603 °C / 90 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ²
610 °C / 12 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ²
610 °C / 35 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ²
610 °C / 90 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ²

¹... keine Angabe (nicht auswertbar (konstanter Gehalt des Elements in Zwischenschicht)), ²...keine Angabe (rauschbehaftet)

Tabelle 4.17: Ermittelte Diffusionskonstanten der Elemente in den unterschiedlichen Proben

Lötparameter	Zn	Mg	Si
595 °C / 12 min	33,0 µm	20,3 µm	<i>kA</i> ²
595 °C / 35 min	42,7 µm	35,2 µm	<i>kA</i> ²
595 °C / 90 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>kA</i> ²
603 °C / 12 min	29,5 µm	27,6 µm	<i>kA</i> ²
603 °C / 35 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>kA</i> ²
603 °C / 90 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>kA</i> ²
610 °C / 12 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>kA</i> ²
610 °C / 35 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>kA</i> ²
610 °C / 90 min	<i>k.A.</i> ¹	<i>k.A.</i> ¹	<i>kA</i> ²

¹... keine Angabe (nicht auswertbar (konstanter Gehalt des Elements in der Zwischenschicht)), ²...keine Angabe (rauschbehaftet)

Tabelle 4.18: Einstein'sche Diffusionslänge aus den einzelnen Verlötlungen

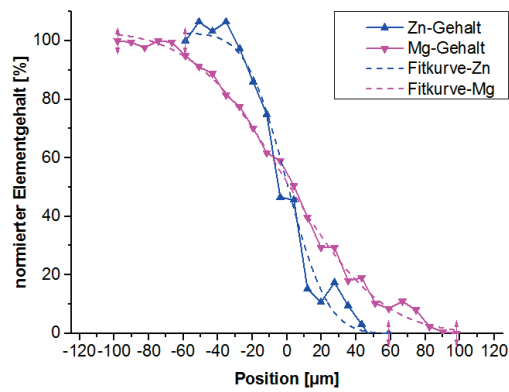


Abbildung 4.48: Darstellung eines Fits zur Bestimmung der Diffusionskonstante anhand eines 7020/3003-Verbunds

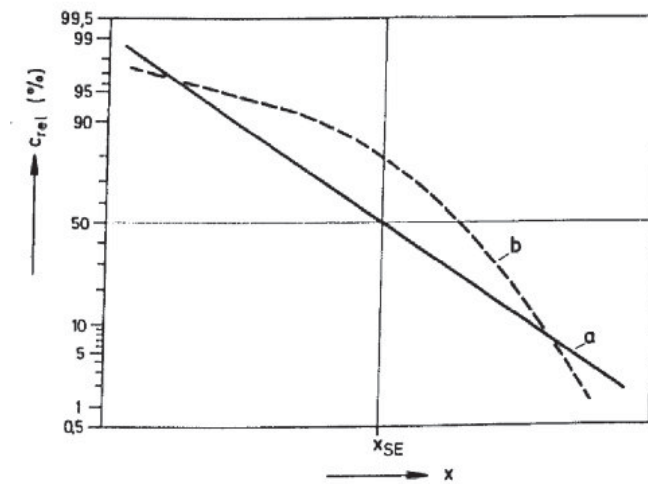


Abbildung 4.49: Relative Konzentration über Ortskoordinate im Wahrscheinlichkeitsnetz, a) konstanter, b) konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient [70]

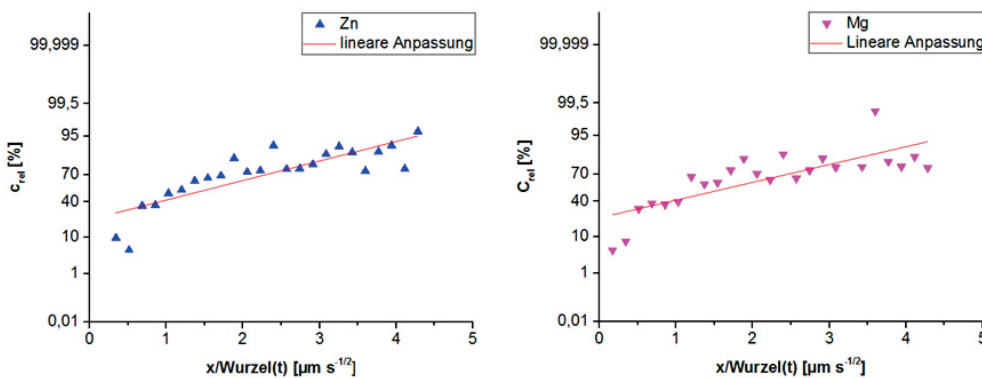


Abbildung 4.50: Lineare Anpassung an die Messdaten zum Nachweis eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten an Beispiel einer Auslagerung bei 603 °C für 35 min

Zusätzlich zur Bestimmung der Diffusionsparameter fand auch eine Messung der chemischen Zusammensetzung in der Nähe der Grenzfläche statt. Die genaue Messposition ist dabei 100 μm von dieser Grenzfläche entfernt und befindet sich auf der Seite des Grundwerkstoffs. Abbildung 4.51 zeigt dabei den Si-Gehalt an dieser Messposition. Diese Methode wurde gewählt, da die Auswertung der Diffusionslänge bei Si zu starken Schwankungen führt. Durch das Anschmelzen der Zwischenschicht und der Bildung von $Al(Fe, Mn)Si$ -Ausscheidungen sind die Rohdaten für dieses Element stark verrauscht. Bis zu einer Haltezeit von 35 min tritt kein schädlicher Einfluss auf. Erst bei längerer Haltezeit kommt es im betrachteten Temperaturbereich zu einer Erhöhung. Diese Erhöhung kann zu Bildung von Mg_2Si an den Korngrenzen führen und bewirkt intensive interkristalline Korrosion bzw. Anschmelzungen im Grundwerkstoff. Damit sind sowohl die Korrosionsbeständigkeit, als auch die mechanische Stabilität während der Verlötung nicht mehr gewährleistet.

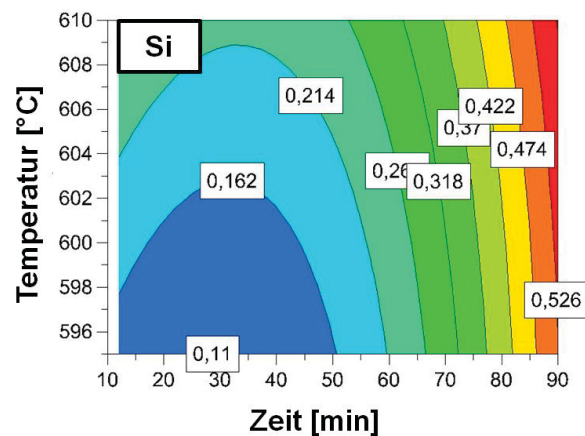


Abbildung 4.51: Si-Gehalt in 100 μm Abstand von der Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ in Abhängigkeit der Verarbeitungsparameter

4.5.6 Diskussion

Im Gegensatz zum Blech mit 0,6 mm kann der Verbund mit einer Dicke von 1,6 mm problemlos verlötet werden. Die Zwischenschichtdicke von ca. 140 μm ist bei den meisten Versuchsparametern ausreichend. Bis zu einer 35 min dauernden Wärmebehandlung kommt es weder zu einer negativen Beeinflussung der Oberfläche noch zu einem Angriff des Grundwerkstoffs. Erst bei extremeren Werten, wie z.B. 90 min Haltezeit bei 610 $^{\circ}\text{C}$, tritt eine Verringerung der Verlötbarekeit auf. Die Mikrostrukturaufnahme zeigt in diesem Fall bereits ein Eindringen von Si in den Grundwerkstoff und zur Bildung von Mg_2Si -Phasen an den Korngrenzen. Dies kann zu einer Verringerung der mechanischen Eigenschaften der Werkstoffkombination führen.

Die ermittelten Diffusionsparameter stimmen mit der Messung der Oberflächenzusammensetzung ein. Mit einer Vervierfachung der berechneten Einschein'schen Diffusionslänge ist eine genügend große Sicherheit für eine akzeptable Verlotung gegeben. Laut der Auswertung ist daher eine Mindest-Zwischenschichtdicke von 100 bis 120 μm zu empfehlen. Nur bei sehr kurzen Verlotungen kann dies unterschritten werden. Der Verbund mit 0,6 mm besitzt eine zu kleine Zwischenschichtdicke (unterhalb 80 μm). In Kombination mit der Auflösung der Zwischenschicht während der Lotbehandlung ist diese Geometrie an der Grenze der Anwendbarkeit.

Die Auflösung der Zwischenschicht ist hauptsächlich von der Haltedauer abhängig. Die Barriere ist dabei gegen Auflösungserscheinungen relativ stabil. Ein verlängerte Haltedauer bei maximaler Löttemperatur führt jedoch erstens zu einer isothermen Erstarrung und zweitens zu einem verstärkten Eindringen von Si an den Korngrenzen. Tritt eine komplette Penetration der Zwischenschicht auf, kommt es zu einem raschen Vordringen und Ausscheidungsbildung an den Korngrenzen des Grundwerkstoffs. Dies kann in Abbildung 4.42 beobachtet werden.

4.6 Nachgeschaltete Wärmebehandlung des Verbunds 7020/3003

Ein weiterer Verarbeitungsschritt nach der Verlötung erlaubt eine weitere Beeinflussung der Korrosionsbeständigkeit. Bei einer Nachbehandlung im Temperaturbereich von 150 °C bis 250 °C tritt eine Überalterung des Grundwerkstoffs auf, welche die Anfälligkeit gegenüber interkristallinen Angriff verringert. Zusätzlich erfolgt auch eine Wärmebehandlung bei anderen Temperaturen als 200 °C, um gängige Betriebsparameter abzudecken und die Auswirkungen von isothermen Haltezeiten im Langzeitbereich darzustellen.

4.6.1 Probenpräparation und Wärmebehandlung

In dieser Versuchsserie erfolgte der Einsatz von Plättchen (50 x 30 x 10 mm) des 7020-Grundwerkstoffs, welche einer zweistufigen Wärmebehandlung unterzogen wurden:

1. Lötprozess: 610 °C für 12 min
2. Nachfolgende Wärmebehandlung

Die erste Stufe besteht wie bei den vorangegangenen Untersuchungen aus einer Lötsimulation. Die Proben werden in den vorgeheizten Ofen bei 610 °C eingesetzt und für 12 min darin belassen. Nach dieser simulierten Lötbehandlung findet eine Zwischenlagerung bei Raumtemperatur (Zeitdauer: 7 Tage) statt. Anschließend folgt die nachgeschaltete Wärmebehandlung als zweiter Schritt. Zu diesem Zweck wurden die Proben einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich zwischen 100 °C und 500 °C ausgesetzt, wobei die Zeitdauer der Auslagerung zwischen 1 h und 48 h variiert und das komplette Versuchsprogramm insgesamt 20 Proben umfasst (siehe Tabelle 4.19).

Daraufhin erfolgte ein Zerschneiden und Einbetten der Materialien im Einbettmittel Araldit DBF, welches spaltfrei ist und das Eindringen des Elektrolyten während des Korrosionstest verhindert. Damit kommt es zu keiner Verfälschung der Ergebnisse. Anschließend wurden die Proben mit einer SiC-Scheibe (Körnung 800) angeschliffen, um eine gleichbleibende Oberflächenqualität für die anschließenden Härte- und Korrosionsprüfungen zu erhalten. Dieser Schritt entfernt auch die oberste Schicht des Werkstoffs, in welcher Zn abdampft und die gemessene Härte beeinflusst. Die einzelnen Stufen der Probenvorbereitung sind in Abbildung 4.52 dargestellt.

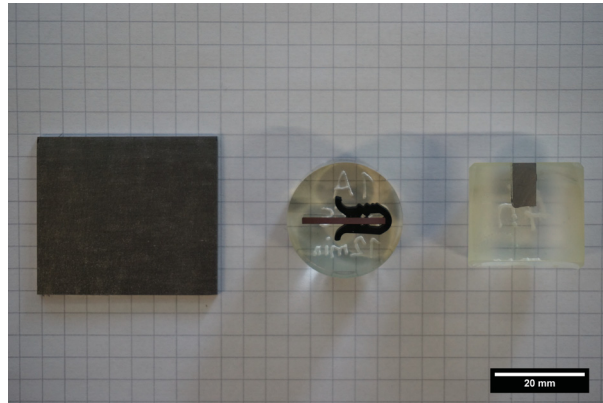


Abbildung 4.52: Probenpräparation für die Messung der Eindringtiefe, Blech, eingebettete Probe, durchgeschnittene Probe für Querschliff

Temperatur [°C]	Zeitdauer [h]				
	1	4	8	24	48
100	1	4	8	24	48
200	1	4	8	24	48
350	1	4	8	24	48
500	1	4	8	24	48

Tabelle 4.19: Zusätzliche Wärmebehandlung nach dem Lötprozess

4.6.2 Härtemessung

Die Härteprüfung erfolgte direkt an den wärmebehandelten Blechen auf einem Universalhärteprüfgerät („EMCO-Test Universalhärteprüfer M4C025G3M“). An jedem Blech wurden drei Messungen durchgeführt und der Mittelwert berechnet, um die Messschwankungen auszugleichen. Als Messmethode für Aluminium-Werkstoffe bietet sich die Brinellhärte (HBW 2,5/62,5) mit einer Prüfkraft von 613,13 N an. Die Rohdaten sind im Anhang in Tabelle 6.3 angegeben.

Um Zusammenhänge leichter zu erkennen, ist es von Vorteil, die Messdaten, in Abhängigkeit von den Versuchsparametern (Zeit und Temperatur) der nachfolgenden Wärmebehandlung in einem 3D-Diagramm wiederzugeben (Abbildung 4.53). Nach der Abkühlung bei Raumtemperatur und vor der nachgeschalteten Wärmebehandlung weisen die Proben im Ausgangszustand eine Härte von 109 HBW auf. Bei einer Auslagerungszeitdauer von lediglich 1 h tritt nur eine geringe Veränderung der Härtewerte auf. Nur die Probe mit 100 °C zeigt nach dieser Zeit eine leichte Aushärtung. Erst bei längerer Auslagerungszeit kommt es zur Ausbildung von signi-

fikanten Trends. Der Abfall der Härte bei einer Auslagerungstemperatur von 200 °C ist dabei am auffälligsten. In diesem Temperaturbereich nimmt die Härte von 100 HBW (1 h) auf 68 HBW (48 h) ab. Dies entspricht einer Härteabnahme von 32 %. Im Vergleich dazu kommt es bei einer Auslagerung bei 500 °C nur zu einem Abfall von ca. 5 %. Eine Temperaturbeaufschlagung bei 100 °C zeigt in diesem Zeitraum nur einen geringen Anstieg der Härte.

4.6.3 Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion

Zur Ermittlung der Anfälligkeit für interkristallinen Angriff wurde die Oberfläche der präparierten Querschliffe für 24 h einer „SWAAT“-Lösung ausgesetzt. Die Versuchsdurchführung fand in einem Trockenschrank, bei einer konstanten Temperatur von 49 °C, statt. Die ausgesetzte Oberfläche ist quer zur Walzrichtung ausgerichtet, wo der Angriff am stärksten auftritt. Die Proben wurden nach dem Versuch, wie in Abbildung 4.52 gezeigt, in der Mitte getrennt und anschließend poliert. Mittels Lichtmikroskop wird die Eindringtiefe des Korrosionsangriffs bestimmt. Zur Auswertung wurde die maximale Eindringtiefe herangezogen.

Abbildung 4.53 zeigt die grafisch aufbereiteten Ergebnisse. Die maximale Eindringtiefe variiert je nach Wärmebehandlung zwischen 350 und 750 µm. Zur besseren Übersichtlichkeit ist in Abbildung 4.54 eine 2D-Projektion des MODDE-Modells der Eindringtiefe dargestellt. Die Angriffsmorphologie von ausgewählten Proben ist zusätzlich im Randbereich angegeben. Nach der Lötsimulation ohne nachgeschaltete Wärmebehandlung liegt die Angriffstiefe bei ca. 350 µm. Diese nimmt mit einer nachgeschalteten Wärmebehandlung zu. Vor allem bei einer Temperatur von 100 °C tritt eine kontinuierliche Erhöhung der Angriffstiefe auf. Bei der Probe „100 °C/48 h“ kommt es zu einem starken Angriff in Walzrichtung und es sind auch feine Risse quer zur Walzrichtung vorhanden. Diese treten auch im Ausgangszustand (ohne zusätzliche Wärmebehandlung) in geringeren Maß auf. Bei Temperaturen von 500 °C kommt es nur zu einem geringen Anstieg der Eindringtiefe mit zunehmender Testdauer und nach 48 h stellt sich wieder die gleiche Eindringtiefe wie beim Ausgangszustand ein. Die optische Aufnahme zeigt außerdem, dass nur Angriff in Walzrichtung vorliegt. Die Risse quer zur Walzrichtung, welche im Ausgangszustand und bei der 100 °C Auslagerung auftreten, sind verschwunden. Die letzte mikrostrukturelle Aufnahme zeigt die Mitte des Versuchsfensters.

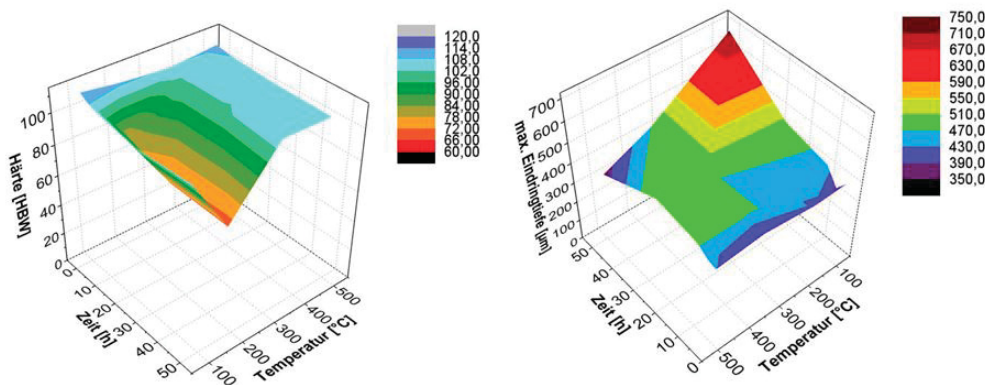


Abbildung 4.53: Härteverlauf und max. Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion bei verschiedenen Auslagerungszeiten und -temperaturen (24 h Auslagerung in SWAAT-Lösung)

4.6.4 Diskussion

Eine nachgeschaltete Wärmebehandlung kann die mechanischen und chemischen Eigenschaften in signifikanter Weise beeinflussen, da die zusätzliche Temperaturbeaufschlagung die Mikrostruktur verändert. Bei einer Temperatur von 100 °C kommt es zu einem kontinuierlichen Anstieg der Härte, welche auf die Bildung von ausscheidungshärtenden Phasen zurückzuführen ist. Hierbei nimmt auch die Angriffstiefe signifikant zu, da an den Korngrenzen eine bevorzugte Entstehung von Ausscheidungen auftritt. Durch diese Keimbildung und anschließendem -wachstum kommt es zu einer Verarmung an Legierungselementen in korngrenznahen Bereichen und zur Entstehung eines Ausscheidungssaums, wodurch ein bevorzugter Angriff in diesem Probenbereich gegeben ist. Eine Temperaturbeaufschlagung mit 200 °C verursacht eine Überalterung des Werkstoffs. Dadurch kommt es zu einem signifikanten Abfall der Härte um 31 %. Die Vergrößerung der Ausscheidungen führt zu einer Änderung des Verformungsmechanismus von Schneiden auf Umgehen von Teilchen. Dies korrespondiert normalerweise mit einer Verringerung für die Anfälligkeit gegenüber interkristalliner Korrosion. Die Messdaten unterstützen diesen Fall nicht und auch zusätzliche „SWAAT“-Ergebnisse zeigen einen signifikanten Angriff. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 500 °C stellt sich die gleiche Härte und Eindringtiefe wie im Ausgangszustand ein. Bei so hohen Temperaturen erfolgt eine komplette Auflösung der ausscheidungswirksamen Phasen und eine übersättigte Mischkristallmatrix entsteht. Beim Abkühlen laufen die gleichen Prozesse wie nach der Lötbehandlung ab und es stellt sich eine ähnliche Härte und Korrosionsbeständigkeit ein. Der Härtewert nimmt

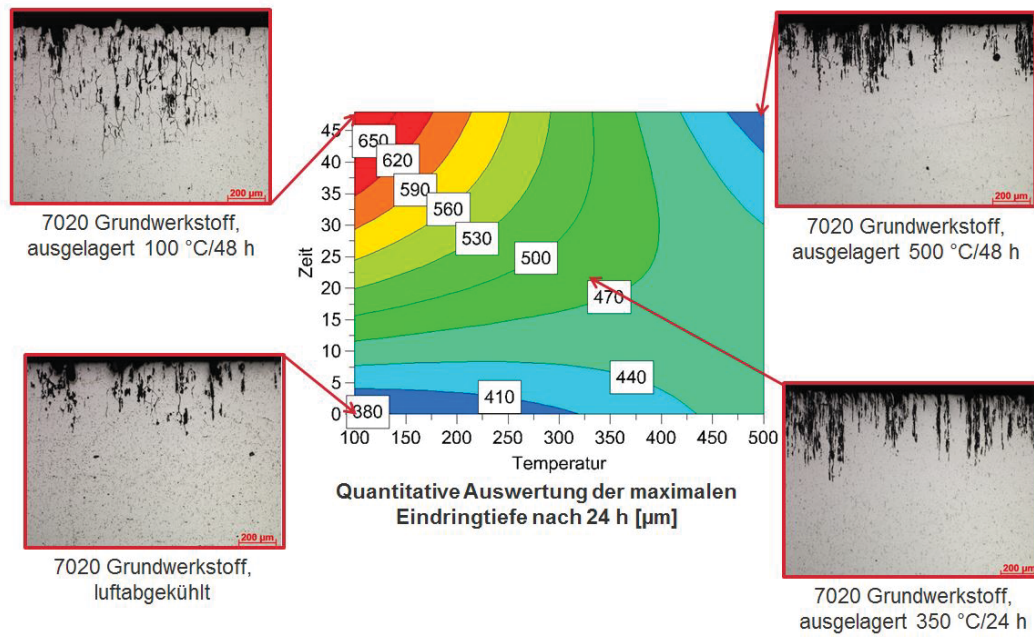


Abbildung 4.54: Darstellung der Eindringtiefe bei einer Auslagerung in „SWAAT“-Lösung nach 24 h und dazugehörige Angriffsmorphologie

jedoch in geringem Maß ab, da es zu einer Vergrößerung von Partikeln kommt und damit eine geringe Menge an Zn und Mg der Matrix entzogen wird.

4.7 Hochauflösende Charakterisierung der Delaminationskorrosion mittels AFM und KPFM

Die Messung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gefügebestandteilen liefert eine neue Einsicht in die ablaufenden Korrosionsprozesse. Probenbereiche unterhalb von 50 μm sind durch die hohe Auflösung in lateraler und z-Richtung mittels AFM (Rasterkraft-Mikroskopie) und KPFM zugänglich. Mit dieser Methode ist es möglich, kleine Probenbereiche wie Grenzflächen und einzelne Ausscheidungen zu analysieren. Die Untersuchungen fanden an zwei Kühlerprototypen und einem Blech mit 3003-Zwischenschicht statt. Bei den Prototypen handelt es sich um fertige Bauteile, die von Wärmetauscherproduzenten zur Verfügung gestellt wurden. Sie unterscheiden sich durch die unterschiedliche Grundplatte und eine davon zeigt Delaminationskorrosion, während der zweite Prototyp nur eine geringe Schädigung aufweist. An dem einzelnen Lotblech wurden der Schädigungsverlauf und die Bildung von Korrosionsprodukten verfolgt.

4.7.1 Charakterisierung der Prototypen

Abbildung 4.55 zeigt einen aufgeschnittenen Prototypen mit der markierten Probenentnahmestelle. Die Metallquader wurden anschließend eingebettet, geschliffen und poliert. Nach der Polierbehandlung mit einer Diamant-Suspension (1 μm) erfolgte eine zusätzliche OPS-Politur. Den letzten Bearbeitungsschritt bildet eine Ultraschallbehandlung, um Rückstände zu entfernen. In Abbildung 4.56 ist die Probenoberfläche mittels Lichtmikroskopie abgebildet. Die einzelnen Werkstoffschichten, aus denen die Probe aufgebaut ist, sind sichtbar. Zusätzlich sind die KPFM-Messbereiche markiert und durchnummeriert. Die Analyse erfolgte dabei im Bereich der Grenzfläche „Lot-Zwischenschicht“ (KPFM-1, KPFM-3) und an der Grenzfläche „Zwischenschicht-Grundwerkstoff“ (KPFM-2, KPFM-4). Als komplementäre Messmethode zu KPFM (Oberflächentopographie, Kontaktpotenzial) kam REM/EDX zu Anwendung. Damit wurde die chemische Zusammensetzung von einzelnen Ausscheidungen ermittelt.

Zuerst erfolgte die Messung des Kontaktpotenzials beim erstarrten Lot (KPFM-1, KPFM-3). Diese Bereiche liegen in der Nähe der Oberfläche und die dort auftretenden Ausscheidungen und Partikel weisen ähnliche Eigenschaften, wie die an der Oberfläche freiliegenden auf. Bei Verwendung als Grundplatte ist dort eine ähnliche Mikrostruktur anzutreffen, welche dem Korrosionsmedium als erstes ausgesetzt ist.

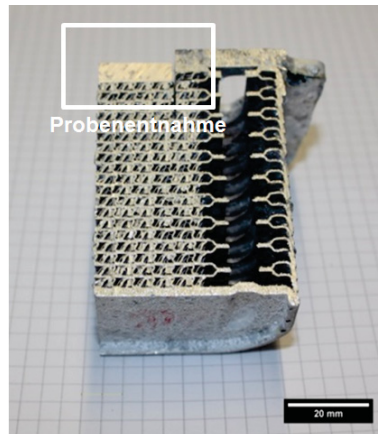


Abbildung 4.55: Probenentnahmestelle der Kühlerprototypen

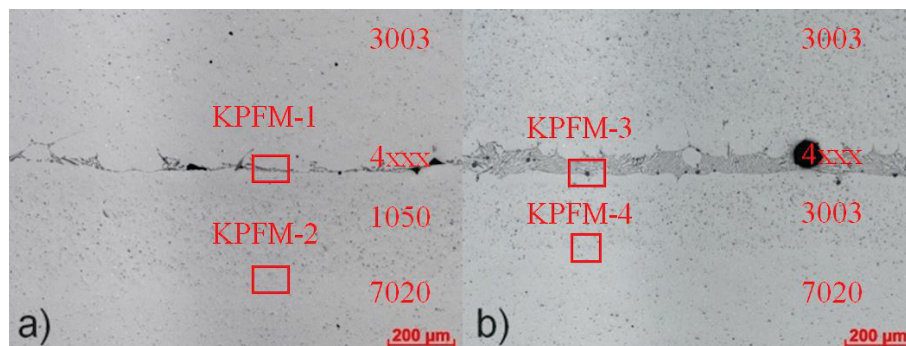


Abbildung 4.56: Mikrostruktur der zerschnittenen und polierten Prototypen

In diesem Bereich treten hauptsächlich Si-reiche Nadeln auf, die das Al-Si-Eutektikum bilden. Dazu kommen vereinzelte Fe-haltige Ausscheidungen. Die „SWAAT“-Untersuchungen zeigten bereits, dass der Bereich rund um die Si-Nadeln bevorzugt angegriffen wird. Dies kann durch den Potenzialunterschied zwischen Matrix und Si-reichen Gebieten erklärt werden. Die aufgezeichneten KPFM-Messungen sind für beide Prototypen (P1050, P3003) in den Abbildungen 4.57 a) und 4.57 b) dargestellt. Eine quantitative Messung des Potenzialunterschieds zwischen Matrix und Ausscheidungen ist in Tabelle 4.20 zusammengefasst. Bei Probe P3003 beträgt der Unterschied - 415 mV. Die Si-Nadeln sind dabei kathodischer als die Matrix [71]. Im Fall von Probe P1050 liegt dieser Unterschied mit durchschnittlich -215 mV weniger stark ausgeprägt vor. Er ist jedoch bei beiden Proben so groß, dass ein Angriff an dieser Stelle zu erwartet wird und sich eine ähnliche Korrosionsmorphologie ausbildet.

Eine weitere Messung fand an der Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ statt (KPFM-2, KPFM-4), wobei die KPFM-Aufnahmen in Abbildung 4.58 a) und 4.58 b) dargestellt sind. Auf den Bildern weisen die kathodischen Dispersoide und intermetallischen Phasen einen

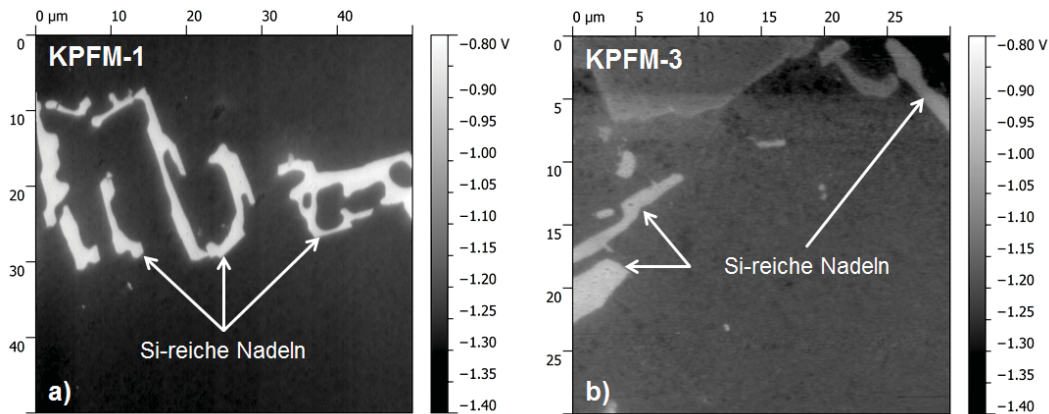


Abbildung 4.57: KPFM-Aufnahme der Grenzfläche „Lot-Zwischenschicht“ (Z-Achse in Volta-Potenzial), a) P1050, b) P3003

Probenbezeichnung	Potenzialunterschied [mV]
Übergang Matrix/Si-Nadel (P3003)	-415
Übergang Matrix/Si-Nadel (P1050)	-215

Tabelle 4.20: Potenzialunterschied zwischen Si-reichen Bereichen und der Matrix

hellen Kontrast im Vergleich zur Matrix auf. Die Probe P1050 mit der 1050-Zwischenschicht zeigt am Übergang zwischen Grundwerkstoff und Zwischenschicht eine ausgeprägte Grenzfläche. In der Rein-Aluminium-Schicht treten nur intermetallische Phasen ($AlFe$) mit Abmessungen von mehreren μm auf. Dies liegt am geringen Verunreinigungsgehalt. Sehr feine Partikel (Dispersoide) sind nur im Grundwerkstoff sichtbar, da Fe die einzige signifikante Verunreinigung darstellt und sich dieses Element hauptsächlich in größeren Partikeln ausbildet. Durch die unterschiedliche Mikrostruktur ist es einfach, die Grenzfläche genau zu lokalisieren. Im Gegensatz dazu sind bei P3003 die mikrostrukturellen Unterschiede zwischen den einzelnen Werkstoffen weit weniger stark ausgeprägt. Auf beiden Seiten der Grenzfläche sind feine Partikel vorhanden. In der Zwischenschicht sind dies vor allem $AlMn$ -Dispersoide. Die größeren Teilchen bestehen nach der Lötbehandlung hauptsächlich aus $\alpha\text{-Al}(Fe, Mn)Si$. Mittels REM/EDX erfolgte an mehreren Stellen eine Analyse der chemischen Zusammensetzung der größeren intermetallischen Ausscheidungen. Tabelle 4.21 zeigt den typischen Zusammensetzungsbereich der unterschiedlichen Ausscheidungsfamilien. Die feinen Dispersoide konnten wegen der großen Anregungsbirne des Elektronenstrahls nicht ausgewertet werden.

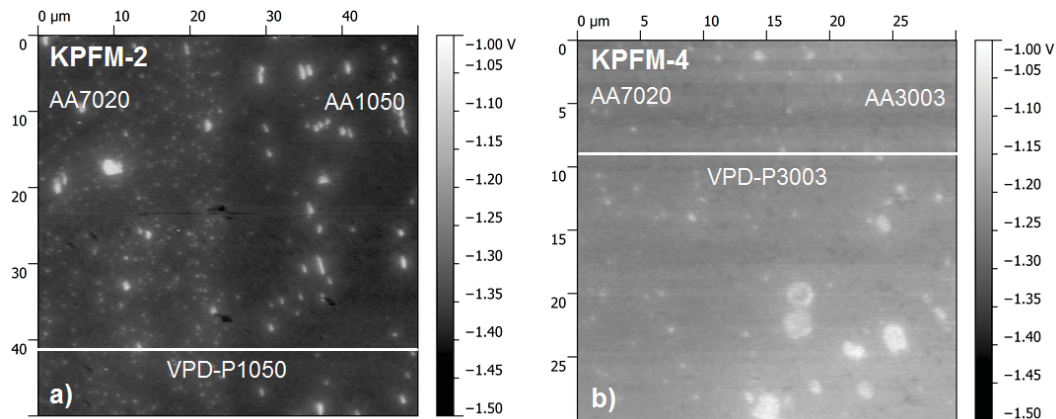


Abbildung 4.58: KPFM-Aufnahme der Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ (Z-Achse in Volta-Potenzial), a) P1050, b) P3003

Werkstoff	Al [%]	Fe [%]	Mn [%]	Si [%]	Zn [%]
α -Al(Fe, Mn)Si	70-80	10-13	9-14	0,5-5,0	0,0
AlFe	75-85	11-23	0,0	0,05-0,5	0,0

Tabelle 4.21: Chemische Zusammensetzung der auftretenden intermetallischen Phasen

Zur genaueren Analyse des Potenzialverhaltens über die Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ wurden Potenzialprofile aus den Rohdaten extrahiert (Abbildung 4.59). Die Bezeichnungen VPD-P1050 und VPD-P3003 bezeichnen den Volta-Potenzialverlauf der jeweiligen Probe. Das Voltapotenzial-Differenz (VPD) zwischen Spitze und Probe liefert eine Einschätzung, ob Probenbereiche kathodischer bzw. anodischer im Vergleich zur Matrix sind. Die in den Diagrammen sichtbaren Peaks korrespondieren dabei zu den im Material vorhandenen Ausscheidungen. Die gezeigten Messwerte in den Diagrammen wurden durch Mittelung von 10 horizontalen Linien geglättet und damit wirken sich auch einzelne vorhandene Dispersoide in geringerer Stärke auf den Kurvenverlauf aus.

Auch beim VPD-P1050 zeigt sich die ausgeprägte Grenzfläche zwischen Grundwerkstoff und Zwischenschicht. Direkt an der Grenzfläche ändert sich das Potenzial schlagartig. Es fällt innerhalb von 5 μm von einem VPD-Wert von -1340 mV auf -1375 mV ab und steigt Richtung Zwischenschicht wieder leicht an. An der Grenzfläche bildet sich also ein Potenzial-Minimum aus. Auf der Grundwerkstoff-Seite treten zusätzlich mehrere „Peaks“ auf, die mit den vorhandenen Dispersoide und intermetallischen Phasen zusammenhängen. In der Zwischenschicht ist der Potenzialverlauf durch die Abwesenheit von Zweit-Phasen gleichmäßiger.

Bei Probe P3003 ist der Übergang sowohl in der Bild-Darstellung als auch im Potenzialprofil viel geringer ausgeprägt. Hier kommt es beim Übertritt von einem Werkstoff zum anderen nur zu einem kontinuierlichen Anstieg des Potenzials. Dieses erhöht sich vom Grundwerkstoff (-1240 mV) zur Zwischenschicht (-1200 mV) um ca. 40 mV an. Auf beiden Seiten der Grenzfläche ist das Potenzial relativ konstant und es tritt kein Minimum auf.

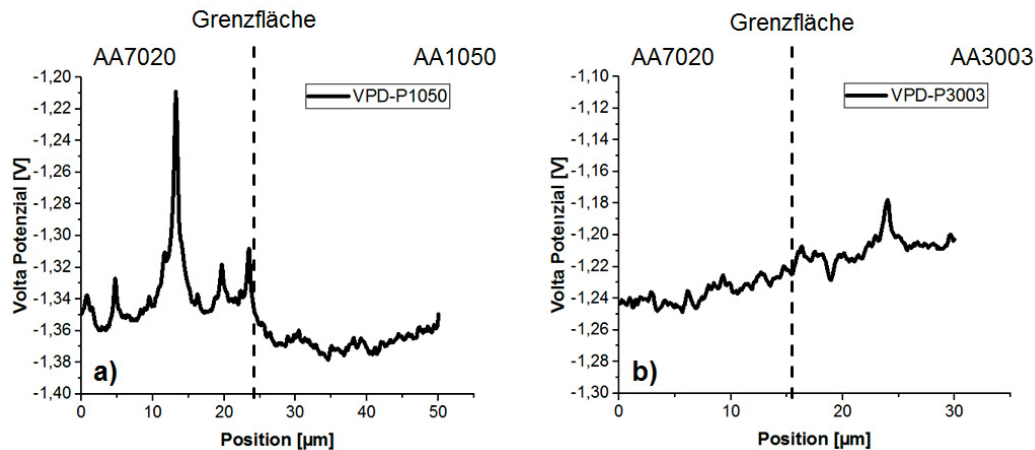


Abbildung 4.59: Gemessenes Potenzialprofil über die Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ (Mittelung über 10 Reihen), a) P1050, b) P3003

4.7.2 Analyse eines walzplattierten Blechs auf Basis-3003

Neben der Messung von Wärmetauscher-Prototypen fand auch eine Messung an präparierten Querschliffen statt. Hierbei wurde eine Werkstoffkombination 7020/3003/4xxx genommen, um die Schädigung der einzelnen Werkstoffe während eines Immersionstests in einer modifizierten „SWAAT“-Lösung zu verfolgen. Die Auslagerung erfolgte bei Raumtemperatur in einem Glasgefäß. Die Zeiten zur Entnahme und Messung der Probe erstreckt sich dabei zwischen 1 h und 9 h. Die Topographieänderung und das sich verändernde Kontaktpotenzial wurden aufgezeichnet. Dieser Teil ist eine teilweise Reproduktion aus einer im Projektverlauf betreuten Diplomarbeit [72]. Eine weiterführende Charakterisierung mittels der AFM- und KPFM-Methodik an walzplattierten Lotblechen mit statischer Auswertung ist in dieser Veröffentlichung angegeben.

Die Schädigungsentwicklung während des Immersionstest ist in Abbildung 4.60 wiedergegeben. Im Ausgangszustand sind die vorhandenen Ausscheidungen im Topographiebild als leichte Erhöhungen sichtbar. Auf diesen Ausscheidungen sammeln sich die Rückstände aus

der Oxid-Politur bevorzugt. Diese bestehen aus der Agglomeration von 50 nm großen Partikeln. Der maximale Höhenunterschied zwischen Matrix und Oberflächenrückständen ist im betrachteten Bereich von 30 x 30 μm jedoch nicht größer als 250 nm. Das dazugehörige KPFM-Bild des Gebiets zeigt die Potenzialunterschiede zwischen den einzelnen Probenbereichen. Ein klarer Potenzialunterschied zwischen der Matrix des Grundwerkstoffs und der Zwischenschicht ist sichtbar, wobei letztgenannte einen leicht geringeren VPD-Wert aufweist. Das höchste Potenzial zeigen die kathodischen Ausscheidungen. Diese sind in der Abbildung 4.60 dunkel dargestellt.

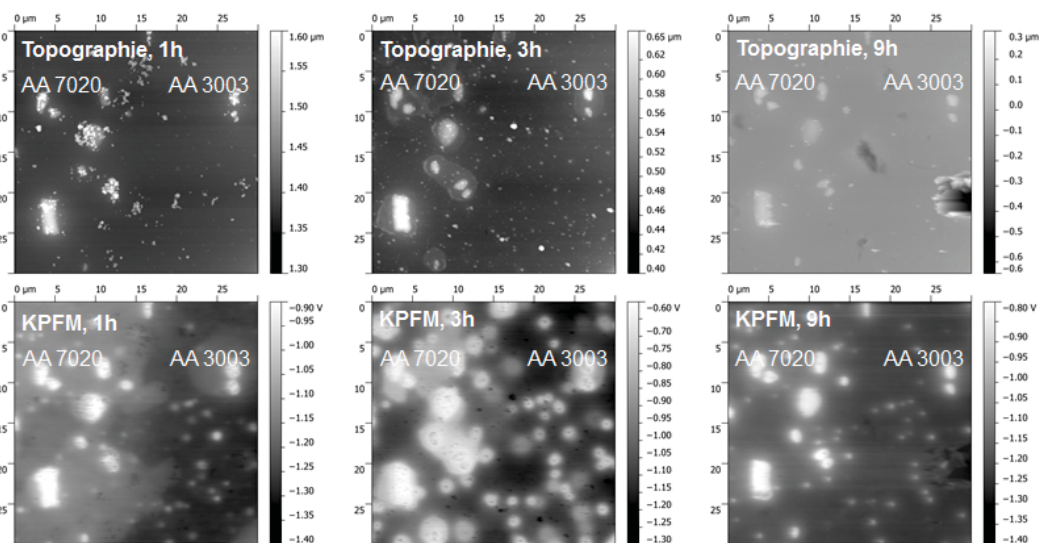


Abbildung 4.60: Schädigungsentwicklung des 7020/3003-Verbunds (Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“) im Topographie- und KPFM-Bild (unten), im Ausgangszustand, nach 1 h und nach 9 h

Nach einer Stunde Immersionstest wurde die Probe aus der Lösung entfernt, mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Anschließend erfolgte eine weitere AFM-Charakterisierung. Im Topographiebild zeigt sich eine leichte Erhöhung rund um die Ausscheidungen. Sie weisen also eine Art „Halo“ auf. Diese Struktur ist auch im KPFM-Bild als Bereich eines erhöhten VPD-Werts sichtbar. Selbst sehr kleine Ausscheidungen sind damit auf der Oberfläche besser zu erkennen. Die Erhöhung im Topographiebild und auch die Potenzialzunahme kann auf die Bildung von Korrosionsprodukten zurückgeführt werden. Aluminium-Oxid bzw. Aluminium-Hydroxid weist ein höheres Potenzial auf.

Die Messung nach 9 h zeigt, dass sich die Topographieänderungen und die Potenzialunterschiede zum Teil wieder rückgebildet haben. Die Korrosionsprodukte sind wieder

verschwunden. Zusätzlich treten bereits einige Angriffsstellen, an denen es zu einer Materialauflösung kommt, auf. Diese Schädigungsstellen befinden sich bevorzugt in der Nähe der Grenzfläche und der kathodischen Ausscheidungen, die bereits im Ausgangszustand sichtbar ist.

4.7.3 Diskussion

Nach „SWAAT“ weisen beide Prototypen einen Korrosionsangriff im makroskopischen Bereich auf und die Oberfläche ist mit Ablagerungen von Salzen und Korrosionsprodukten weiß verfärbt (Abbildung 4.61). Der Prototyp mit 3003-Zwischenschicht (P3003) zeigt nur einen oberflächlichen Angriff und übersteht den Korrosionstest ohne Beeinträchtigung der Funktion. Der zweite Wärmetauscher weist jedoch in der Nähe der Grundplatte eine intensive Delamination (siehe Pfeile in Abbildung 4.61) auf. Dieser Angriff dringt vom Rand, wo die Grenzfläche zwischen Grundwerkstoff und Zwischenschicht freiliegt, in das Bauteil ein. Eine Schädigung dieser Art ist im Betrieb unzulässig.

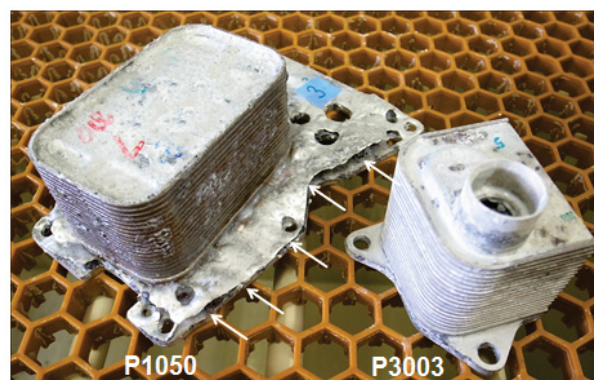


Abbildung 4.61: Korrosionsschädigung von P1050 und P3003 nach 28 Tage „SWAAT“, Delaminationskorrosion markiert [73]

Die durchgeführten KPFM-Untersuchungen der herausgeschnittenen Proben zeigen eine deutlich ausgeprägte Grenzfläche bei Probe „P1050“. Das an dieser Stelle aufgenommene Potenzialprofil weist darauf hin, dass es beim Übergang von einem Werkstoff zum nächsten zu einem signifikanten Abfall des Potenzials kommt. Dieser Sprung verursacht an der Grenzfläche ein Potenzialminimum, das für eine bevorzugte Auflösung verantwortlich ist. Dies kann mit Querschliffen bestätigt werden und deckt sich mit dem beobachteten Korrosionsangriff.

Bei der Probe mit einer 3003-Zwischenschicht tritt kein scharfer Übergang zwischen den beiden Bereichen auf. Es kommt vom Grundwerkstoff bis in die Zwischenschicht zu einem kontinuierlichen Anstieg des Potenzials bis in den einzelnen Werkstoffen der für die Legierung spezifische Plateau-Wert erreicht wird. An diesen Prototypen tritt, wie auch bei den untersuchten 7020/3003-Blechen, während des Werkstoffentwicklungsprogramms zu keine Delaminationskorrosion auf. Mit dieser Materialkombination lässt sich also eine höhere Lebensdauer erreichen und sie erfüllt die gewünschten Anforderungen.

Die Auslagerung von Querschliffen der Bleche mit 3003-Zwischenschicht liefert eine Übersicht von der Schädigungsentwicklung und Bildung von Korrosionsprodukten an der Oberfläche. Mit dieser Methode wurde versucht, die Wechselwirkung zwischen der Matrix und den vorhandenen Ausscheidungen bzw. die Wechselwirkung an den Übergängen der beiden Legierungen zu charakterisieren.

Im Ausgangszustand des 3003-Werkstoffverbunds ist die Grenze zwischen den einzelnen Werkstoffen im KPFM-Bild deutlich sichtbar. Die kathodischen Ausscheidungen weisen das positivste Potenzial auf und erscheinen am hellsten. Die Matrix der beiden Werkstoffe weist auch einen Potenzialunterschied auf. Die Matrix von Legierung 7020 erscheint heller als jene von 3003. Nach einer Auslagerungszeit von 1 h ist bereits ein Korrosionsangriff sichtbar. Vor allem auf den kathodischen Ausscheidungen und in ihrer Nähe kommt es zu einer Bildung von Korrosionsprodukten. Dies ist im Topographiebild deutlich als Höhenunterschied wahrnehmbar. Zusätzlich verändert sich auch das Potenzial in der Nähe der Ausscheidungen. Die kathodischen Bereiche nehmen an der Oberfläche zu, was auf die Bildung von $Al(OH)_3$ zurückzuführen ist. Mit steigender Auslagerungsdauer kommt es zu einer sukzessiven Abnahme der beobachteten Korrosionsprodukte. Durch das vorsichtige Abspülen der Probe mittels destilliertem Wasser nach den einzelnen Auslagerungsstufen kann dies nur schwer passieren. Die beobachtete Abnahme korrespondiert mit einer tatsächlichen Auslösung von $Al(OH)_3$. Durch den Korrosionsprozess werden an den kathodischen Ausscheidungen OH^- -Ionen freigesetzt, welche den pH-Wert lokal auf über 9,5 erhöhen [53]. Damit wird der Stabilitätsbereich von Aluminiumhydroxid verlassen. Nach einer Auslagerung von 9 h sind die gesamten Korrosionsprodukte von der Oberfläche verschwunden und die eigentliche Korrosionsschädigung kommt zum Vorschein. Das Topographiebild zeigt einige Angriffsstellen, die tiefer liegen als die Matrix. Der Angriff in diesen Bereichen führt zu einer Materialauflösung und Lochbildung, welche vor allem in der Nähe von Ausscheidungen stattfindet und durch den hohen Potenzialunterschied verursacht wird. Aber auch die Grenzfläche zwischen den einzelnen Werkstoffen ist eine Schwachstelle, wie Angriffe in diesem Bereich zeigen.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen des vorliegenden Projektes erfolgte eine umfangreiche Literatur- und Patentrecherche zu Neuentwicklungen auf dem Gebiet von hochfesten Aluminium-Lotwerkstoffen. Wesentliche Ziele liegen in der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, durch Ersatz der konventionellen Verbunde auf Basis von AlMn1-Werkstoffen mit einer aushärtbaren AlZnMg-Legierung, bei gleichzeitiger Beibehaltung der Korrosionsbeständigkeit. Mit Hilfe eines Versuchsprogramms, welches eine Variation von Legierungselementen und simulierte Lötbehandlungen umfasst, wurde der Einfluss der Mikrostruktur und Verarbeitungsparameter auf die Eigenschaften (mechanische Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Verlötbarekeit) ermittelt. Als Untersuchungsmethoden kamen dabei Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX), „Sea Water Acetic acidified testing“ (SWAAT), Rasterkraftmikroskopie (AFM), Kelvin-Rastersonden-Mikroskopie (KPFM) und Härteprüfungen zur Anwendung.

Die Ergebnisse der Experimente zeigen eine Verbesserung der Streckgrenze von 40 MPa bei konventionellen Werkstoffkombinationen auf 145 MPa bei hochfesten Verbunden im ausgehärteten Zustand. Dies ermöglicht es, die verstärkten Anforderungen in der Automobilindustrie in dieser Hinsicht zu erfüllen. Durch die erhöhte Temperatur bei Wärmetauscher-Anwendungen kann der ausgehärtete Zustand nicht beibehalten werden und es kommt zu einem Abfall der Zugfestigkeit. Im Vergleich zu konventionellen Verbunden startet die Verringerung bei einem erhöhten Niveau und tritt erst bei höheren Temperaturen auf. Dies führt bei einer Anwendungstemperatur von 200 °C zu einer doppelt so hohen Zugfestigkeit. Damit kann die Lebensdauererhöhung garantiert werden.

Der Einsatz von hochfesten Grundwerkstoffen führt jedoch zu einer geringeren Korrosionsbeständigkeit. Dies beeinflusst die Einsatzdauer bei starker Korrosionsbelastung (geprüft mittels „SWAAT“) in negativer Weise. Bei weniger aggressiven Elektrolyten (geprüft mittels neutralen Salzsprühtest) ist die Widerstandsfähigkeit gegenüber Schädigung ausreichend. Im Laufe der Versuchsserien traten je nach Legierungszusammensetzung von Grundwerkstoff und Zwischenschicht eine Vielzahl von Korrosionsmorphologien (Delaminations-, Loch-, Schicht-

und interkristalline Korrosion) auf. Am stärksten wirkt sich dabei die Delaminationskorrosion an der Grenzfläche von Grundwerkstoff und Zwischenschicht aus. Nach einer anfänglichen Lochkorrosion, welche die Zwischenschicht angreift, wird die Grenzfläche bevorzugt aufgelöst und der Korrosionsfortschritt findet lateral mit hoher Geschwindigkeit statt. Dies vernichtet den Lebensdauerzugewinn aufgrund der besseren mechanischen Eigenschaften. Durch die Wahl einer AlMn1-Zwischenschicht kann dieses Verhalten verhindert und die Lebensdauer zurückgewonnen werden. Mittel hochauflösenden KPFM-Messungen wurde das Potenzial an der Grenzfläche gemessen und bei Proben, die Delamination zeigen, tritt in diesem Bereich ein Potenzi sprung auf.

Die weiteren Arbeiten befassen sich mit der zusätzlichen Optimierung des Verbunds mit einer AlMn1-Zwischenschicht. Zu diesem Zweck erfolgte eine systematische Variation der Hauptlegierungselemente (Zn, Mn, Fe) und Homogenisierungsbehandlung des AlMn1-Werkstoffs. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Zugabe von Zn die Korrosionsmorphologie nicht nennenswert beeinflusst. In der Nähe der Grenzfläche ist der Angriff weniger ausgeprägt, wobei nur ein geringer Effekt vorliegt. Auch die Homogenisierungsbehandlung hat keinen statistisch signifikanten Einfluss. Nur die Erhöhung des Fe-Gehalts führt zu einer homogenen Verteilung des Korrosionsangriffs bei gleicher Korrosionsstromdichte.

Durch eine isotherme Wärmebehandlung nach dem Verlöten kann die Anfälligkeit des Grundwerkstoffs gegenüber interkristalliner Korrosion beeinflusst werden. Um die Auswirkungen davon und die Gefügeveränderungen zu bewerten, erfolgte eine Temperaturbeaufschlagung von 100 °C bis 500 °C mit einer Zeitdauer von bis zu 48 h. Die Eindringtiefe im Kantenkorrosionstest (24 h in modifizierter „SWAAT“-Lösung) variiert in diesem Bereich um den Faktor 2 und korreliert mit der gemessenen Härte. Im ausgehärteten Zustand ist der Angriff am stärksten und zwei Minima traten jeweils nach der Verlötung und anschließender Wärmebehandlung bei 500 °C für mindestens 24 h auf.

Die Lötbehandlung an sich hat bereits starke Auswirkung auf die Mikrostruktur der Zwischenschicht und bei falscher Wahl der Lötparameter auch auf den Grundwerkstoff. Durch die Haltezeit bei der maximalen Löttemperatur kommt es zu einer Interdiffusion der Hauptlegierungselemente. Vor allem von Si im Lot und Zn bzw. Mg im Grundwerkstoff. Falls Si den Grundwerkstoff erreicht, verringern sich die mechanischen Eigenschaften. Zn und Mg beeinflussen dagegen die Ausbildung der Lotverbindung, wenn eine Diffusion bis an die Oberfläche auftritt. Um diese Effekte zu bewerten, erfolgte eine Evaluierung der Diffusion im kompletten

Prozessfenster zwischen 595 °C und 610 °C bei Haltezeiten bis zu 90 min. Die ermittelten Daten erlauben es in Kombination mit thermodynamischen Berechnungen eine „a-priori“-Abschätzung der Mindest-Zwischenschichtdicke vorzunehmen. Die Modellierung gilt auch für konventionelle Lotverbunde auf Basis von AlMn1-Grundwerkstoffen.

6 Ausblick

Das Ersetzen des konventionellen AlMn1-Grundwerkstoffs mit einer hochfesten AlZnMg-Legierung führt zu einer signifikanten Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im statischen Zugversuch. Der ausschlaggebende Parameter für die Lebensdauer der Wärmetauscher in mechanischer Hinsicht ist jedoch die Ermüdungsfestigkeit. Vorversuche von AMAG-Kunden zeigen exzellente Ermüdungseigenschaften im Kurzzeitbereich bei hoher Belastung. Eine genaue Quantifizierung im Vergleich zu einfachen Abnahmetests würde sicherlich ein weiteres Argument für die Verwendung dieser Werkstoffkombinationen liefern.

Durch KPFM-Messungen ist es möglich, den Korrosionsangriff im mikrostrukturellen Maßstab zu beobachten und Bereiche an den Proben zu identifizieren, die bevorzugt angegriffen werden. In dieser Arbeit wurden nur Auszüge der Messungen an der Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ dargestellt. Die Charakterisierung von anderen Probenbereichen, wie Grundwerkstoff und Zwischenschicht, liefert weitere Informationen über den Zusammenhang zwischen Schädigungsverlauf und Mikrostruktur. Vor allem ein Vergleich der Zwischenschichten von homogenisierten und nicht homogenisierten Proben kann, durch den auftretenden „brown-banding“-Effekt, zu interessanten Ergebnissen führen.

Das angegebene Modell zur Interdiffusion der Legierungselemente erlaubt nur eine grobe Abschätzung der Mindest-Zwischenschichtdicke. Die Auflösung der Zwischenschicht ist ungleichförmig, was die Abschätzung im Vorraus erschwert. Außerdem basiert die Berechnung der Diffusionslänge bei verschiedenen Lötparametern auf den gemessenen Diffusionskoeffizienten des AlMn1-Verbunds. Große Abweichungen von der chemischen Zusammensetzung dieses Werkstoffs, können nicht betrachtete Effekte hervorrufen und das Ergebnis verfälschen. Daher wäre es sinnvoll auch Messungen an konventionellen Werkstoffkombinationen durchzuführen und die Gültigkeit nachzuweisen.

Literaturverzeichnis

- [1] European Parliament and Council. REGULATION (EC) No 443/2009 - setting emission performance standards for new passenger cars as part of the Community's integrated approach to reduce CO₂ emissions from light-duty vehicles, 04. 2009.
- [2] L. Musy. Jahresbericht 2014, Leichtbaustrategien für die Automobilindustrie. Technical report, Gesamtverband der Automobilindustrie, <https://www.vda.de/de/services/Publikationen/jahresbericht-2014.html>, 2014.
- [3] J. Hirsch. Automotive trends in aluminium - The European perspective. *Materials Forum*, Vol. 28:15–23, 2004.
- [4] C. Krammer. *Aluminium Taschenbuch - Weiterverarbeitung und Anwendung*. Beuth Praxis, 17. edition, 2014.
- [5] Thermomanagement - Axiallüfter, Radiallüfter und Kühlsysteme. http://www.ebmpapst.com/media/content/overview_of_industries/automotive/downloads/Automotive_Broschuere_Thermomanagement_DE.pdf, 01. 2016.
- [6] Fortschrittliche Mobilität. <http://www.fka.de/automotive/energieeffizienz-thermomanagement.php?ebene1=a&ebene2=a1&ebene3=a1e>, 01. 2016.
- [7] Thermomanagement von Elektrofahrzeugen: Kundenspezifische Lösungen für die Batterietemperierung. <http://www.voss.de/de/automotive/thermomanagement>, 01. 2016.
- [8] Davis J.R., editor. *ASM Speciality Handbook: Aluminium and Aluminium alloys*. ASM International, 1993.
- [9] F. Ostermann. *Anwendungstechnologie Aluminium*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 3. edition, 2015.

- [10] W. Oetting and V. Denkmann. Method of manufacture a high-mirror-finished strip by clad rolling, 2013. EP1849542 (B1).
- [11] Y.J Li and L Arnberg. Evolution of eutectic intermetallic particles in DC-cast AA3003 alloy during heating and homogenization. *Materials Science and Engineering: A*, 347(1–2):130 – 135, 2003.
- [12] D.T.L. Alexander and A.L. Greer. Solid-state intermetallic phase transformations in 3XXX aluminium alloys. *Acta Materialia*, 50(10):2571 – 2583, 2002.
- [13] J. Lacaze, S. Tierce, M.-C. Lafont, Y. Thebault, N. Pébère, G. Mankowski, C. Blanc, H. Robidou, D. Vaumousse, and D. Daloz. Study of the microstructure resulting from brazed aluminium materials used in heat exchangers. *Materials Science and Engineering: A*, 413–414:317 – 321, 2005. International Conference on Advances in Solidification Processes.
- [14] H. Schoer and W. Schultze. Entwicklung eines Verfahrens zum flußmittellosen Löten von Aluminium unter Schutzgas. *Leichtmetallforschungsinstitut der Vereinigte Aluminiumwerke*, 69:775–781, 1972.
- [15] T. Stenqvist. High strength aluminium fin material for brazing, 2004. EP1435397 A1.
- [16] S. Dulac and S. Henry. Method for brazing strips of aluminium alloy, 2011. US 7926701 B2.
- [17] Kimura S, T. Ueda, T. Izumi, H. Konishi, H. Teramoto, O. Hakamata, and M. Yamamoto. Aluminum alloy brazing sheet for heat exchanger, 2013. US20130260175 A1.
- [18] N. Steward and D. Field. Mechanistic Aspects of the NOCOLOK Flux Brazing Process. *SAE Technical Paper 870186*, 1987.
- [19] W.S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A.J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler, and A. Vier-egge. Recent Development in aluminium alloys for the automotive industry. *Materials Science and Engineering*, Vol. 280:37–49, 2000.
- [20] Mundt R. TALAT4601: Introduction to Brazing of Aluminium Alloys. <http://www.european-aluminium.eu/talat/lectures/4601.pdf>, 08. 2015.
- [21] Vargel C., editor. *Corrosion of Aluminium*. Elsevier, 2004.

- [22] Davis J.R., editor. *Corrosion - Understanding the Basics*. ASM International, Ohio, USA, 2000.
- [23] Davis J., editor. *Corrosion of aluminium and aluminium alloys*. ASM International, 2011.
- [24] G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, M. Sakairi, P. Skeldon, X. Zhou, and G.C. Wood. Anodizing of aluminium alloys. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, 71(3):228–238, 1999.
- [25] C. Krammer. *Aluminium Taschenbuch - Grundlagen und Werkstoffe*. Beuth Praxis, 16. edition, 2009.
- [26] I.J. Polmear. *Light metals: from traditional alloys to nanocrystals*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 4. edition, 2006.
- [27] A. Heinz, A. Haszler, C. Keidel, S. Moldenhauer, R. Benedictus, and W.S. Miller. Recent development in aluminium alloys for aerospace applications. *Materials Science and Engineering: A*, 280(1):102 – 107, 2000.
- [28] D.A. Jones. *Principles and Prevention of Corrosion*. Prentice Hall, 2. edition, 1995.
- [29] Z. Szklarska-Smialowska. Pitting corrosion of aluminum. *Corrosion Science*, 41(9):1743 – 1767, 1999.
- [30] R.K. Srinivasa and R.K. Prasad. Pitting Corrosion of Heat-treatable Aluminium Alloys and Welds: A Review. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 57(6):593–610, 2004.
- [31] I.L. Muller and J.R. Galvele. Pitting potential of high purity binary aluminium alloys—I. Al-Cu alloys. Pitting and intergranular corrosion. *Corrosion Science*, 17(3):179 – 193, 1977.
- [32] M. Qingjang and G.S. Frankel. Effect of Cu Content on Corrosion Behaviour of 7xxx Series Aluminium Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(5):B271–B283, 2004.
- [33] F. Andreatta. *Local electrochemical behaviour of 7xxx aluminium alloys*. PhD thesis, Technische Universiteit Delft, 2004.
- [34] ASTM International. ASTM G85: Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing, 2002.

- [35] F.N. Afshar, E. Szala, A. Wittebrood, R. Mulder, J.M.C. Mol, H. Terryn, and J.H.W. de Wit. Influence of material related parameters in Sea Water Acidified Accelerated Test, reliability analysis and electrochemical evaluation of the test for aluminum brazing sheet. *Corrosion Science*, 53(12):3923 – 3933, 2011.
- [36] A. Scott. Corrosion Performance of Long-Life Automobile Radiators. *SAE Technical Paper 971857*, 1997.
- [37] H. Czichos, T. Saito, and L.E. Smith. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer Handbook of Materials Measurement Methods. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [38] E. McCafferty. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science*, 47(12):3202 – 3215, 2005. A Century of Tafel's Equation: A Commemorative Issue of Corrosion Science.
- [39] M. Stern and A.L. Geary. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society*, 104:56–63, 1957.
- [40] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/5/59/Materials_science_tetrahedron%3Bstructure,_processing,_performance,_and_proprerties.svg/2000px-Materials_science_tetrahedron%3Bstructure,_processing,_performance,_and_proprerties.svg.png, 01. 2016.
- [41] Aircraft and Aerospace Applications: Part One. <http://www.totalmateria.com/Article95.htm>, 03. 2004.
- [42] E.A. Starke Jr. and J.T. Staley. Application of modern aluminum alloys to aircraft. *Progress in Aerospace Sciences*, 32(2–3):131 – 172, 1996.
- [43] P.V. Petroyiannis, Sp.G. Pantelakis, and G.N. Haidemenopoulos. Protective role of local Al cladding against corrosion damage and hydrogen embrittlement of 2024 aluminum alloy specimens. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 44(1):70 – 81, 2005.
- [44] Sp.G. Pantelakis, A.N. Chamos, and Al.Th. Kermanidis. A critical consideration for the use of Al-cladding for protecting aircraft aluminum alloy 2024 against corrosion. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 57(1):36 – 42, 2012.

- [45] J.C. Williams and E.A. Starke Jr. Progress in structural materials for aerospace systems. *Acta Materialia*, 51(19):5775 – 5799, 2003. The Golden Jubilee Issue. Selected topics in Materials Science and Engineering: Past, Present and Future.
- [46] G.S. Frankel. Pitting of Metals A Review of the Critical Factors. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(6):2186–2198, 1998.
- [47] N. Birbilis, K. Meyer, B.C. Muddle, and S.P. Lynch. In situ measurement of corrosion on the nanoscale. *Corrosion Science*, 51(8):1569 – 1572, 2009.
- [48] M. Rohwerder and F. Turcu. High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP). *Electrochimica Acta*, 53(2):290 – 299, 2007.
- [49] P. Schmutz and G.S. Frankel. Characterization of AA2024-T3 by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(7):2285–2295, 1998.
- [50] V. Guillaumin, P. Schmutz, and G.S. Frankel. Characterization of Corrosion Interfaces by Scanning Kelvin Probe Force Microscopy Technique. *Journal of the Electrochemical Society*, 148(5):B167–B173, 2001.
- [51] F. Andreatta, M.M. Lohrengel, H. Terryn, and J.H.W. de Wit. Electrochemical characterisation of aluminium AA7075-T6 and solution heat treated AA7075 using a micro-capillary cell. *Electrochimica Acta*, 48(20–22):3239 – 3247, 2003. Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions.
- [52] N. Birbilis and RG Buchheit. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys an experimental survey and discussion. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4):B140–B151, 2005.
- [53] A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, and D. McCulloch. Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles. *Corrosion Science*, 53(1):17 – 26, 2011.
- [54] A.E. Hughes, A. Boag, A.M. Glenn, D. McCulloch, T.H. Muster, C. Ryan, C. Luo, X. Zhou, and G.E. Thompson. Corrosion of AA2024-T3 Part II: Co-operative corrosion. *Corrosion Science*, 53(1):27 – 39, 2011.

- [55] A.M. Glenn, T.H. Muster, C. Luo, X. Zhou, G.E. Thompson, A. Boag, and A.E. Hughes. Corrosion of AA2024-T3 Part III: Propagation. *Corrosion Science*, 53(1):40 – 50, 2011.
- [56] G.J. Marshall, R.K. Bolingbroke, and A. Gray. Microstructural control in an aluminum core alloy for brazing sheet applications. *Metallurgical Transactions A*, 24(9):1935–1942, 1993.
- [57] L.P. Connor, editor. *Welding Handbook*, volume 1. American Welding Society, Miami, USA, 8. edition, 1987.
- [58] Isaac Tuah-Poku, M. Dollar, and T.B. Massalski. A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint. *Metallurgical Transactions A*, 19(3):675–686.
- [59] W.F. Gale and D.A. Butts. Transient liquid phase bonding. *Science and Technology of Welding and Joining*, 9(4):283–300, 2004.
- [60] M.L. Kuntz. *Quantifying Isothermal Solidification Kinetics During Transient Liquid Phase Bonding using Differential Scanning Calorimetry*. PhD thesis, University of Waterloo, Ontario, Canada, 2006.
- [61] E. Claesson, H. Engström, T. Holm, and K. Schöln. Nitrogen Flow Optimization Systems for CAB (NOCOLOK) Furnaces. In *VTMS Conference*, 1995.
- [62] K. Huang, N. Wang, Y. Li, and K. Marthinsen. The influence of microchemistry on the softening behaviour of two cold-rolled Al-Mn-Fe-Si alloys. *Materials Science and Engineering A*, 601:86–96, 2014.
- [63] K. Huang, Y.J. Li, and K. Marthinsen. Effect of heterogeneously distributed pre-existing dispersoids on the recrystallization behavior of a cold-rolled Al–Mn–Fe–Si alloy. *Materials Characterization*, 102:92 – 97, 2015.
- [64] D.H. Lee and S.W. Nam. Role of Mn-dispersoid in the fracture toughness enhancement of Al-Zn-Mg-(Mn) alloys. *Metals and Materials*, 1(1):71–76.
- [65] S.W. Nam and D.H. Lee. The effect of Mn on the mechanical behavior of Al alloys. *Metals and Materials*, 6(1):13–16.
- [66] M.J. Robinson and N.C. Jackson. The influence of grain structure and intergranular corrosion rate on exfoliation and stress corrosion cracking of high strength Al-Cu-Mg alloys. *Corrosion Science*, 41:1013–1028, 1999.

- [67] D.M. Turriff, S.F. Corbin, and M. Kozdras. Diffusional solidification phenomena in clad aluminum automotive braze sheet. *Acta Materialia*, 58(4):1332 – 1341, 2010.
- [68] J.A. Dantzig and M. Rappaz, editors. *Solidification*. EPFL Press, Lausanne, 1. edition, 2009.
- [69] F. Gao, H. Zhao, D.P. Sekulic, Y. Qian, and L. Walker. Solid state Si diffusion and joint formation involving aluminum brazing sheet. *Materials Science and Engineering: A*, 337(1–2):228 – 235, 2002.
- [70] Heumann T. and Mehrer H. *Diffusion in Metallen: Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinmetallen und Legierungen*. WFT Werkstoff-Forschung und -Technik. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [71] F. Norouzi Afshar, J.H.W. de Wit, H. Terryn, and J.M.C. Mol. Scanning Kelvin probe force microscopy as a means of predicting the electrochemical characteristics of the surface of a modified AA4xxx/AA3xxx (Al alloys) brazing sheet. *Electrochimica Acta*, 88:330 – 339, 2013.
- [72] M. Huszar. AFM and KPFM investigation of high strength aluminium brazing sheets. Master's thesis, Montanuniversitaet Leoben, unpublished (2016).
- [73] T. Kremmer, G. Hanko, P. Oberhauser, A. Hajek, H. Antrekowitsch, and G. Mori. *High strength brazing sheet with improved corrosion resistance*, pages 67–74. 2014.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Möglichkeiten der Plattierung, a) Lotblech mit einseitiger Lotschicht, b) Lotblech mit einseitiger Lotschicht und Diffusionspufferschicht, c) Lotblech mit einseitiger Lotschicht und anodischer Opferschicht [8]	8
3.2	Schematischer Temperaturverlauf entlang der Herstellroute von MultiClad-Verbunden	9
3.3	Makroskopische Aufnahme eines Lotspalts a) vor und b) nach der Verlötung, [13]	11
3.4	Vergrößerte Ansicht von Abbildung 3.3, a) Ausgangszustand, b) nach der Verlötung [13]	12
3.5	Mikrostruktur einer gut und schlecht ausgebildeten Lotverbindung	13
3.6	Übersicht der auftretenden Korrosionsmorphologien [22]	16
3.7	Elektrochemische Spannungsreihe [23]	17
3.8	Schematische Darstellung der Passivschicht mit heterogener Gefügestruktur [9]	18
3.9	Pourbaix-Diagramm von Rein-Aluminium [23]	19
3.10	Gewichtsverlust im pH-Bereich von 0 bis 14 mit verschiedenen Säuren [9], reproduziert nach [23]	19
3.11	Angriffsmechanismus und chemische Reaktionen während des Lochwachstums [21]	20
3.12	Schematische Darstellung der Mikrostruktur von 7075 im maximal ausgehärteten (T6) und überalterten (T73) Zustand [33]	22
3.13	3-Elektrodenaufbau für potenziodynamische Messungen, WE Arbeitselektrode, CE Gegenelektrode, RE Referenzelektrode, HL Haber-Luggin-Kapillare, MS Magnetischer Rührknochen, TW temperiertes Wasser, Stickstoffspülung [37] . .	24

3.14	Polarisationskurve einer Metalloberfläche mit zwei Bereichen, welche unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften aufweisen, Inset: schematische Darstellung Lokalelektroden A, B, Ruhepotenziale (E_{RA} , E_{RB}), Mischpotenzial ($E_{R,AB}$), Stromdichten (i_a , i_b), Polarisation (II) [37]	25
3.15	Polarisationskurven von Eisen in sauerstofffreier 1 M HCl	26
3.16	Zusammenspiel zwischen Struktur, Verarbeitung, Material- und Bauteileigenschaften [40]	27
3.17	Einfluss unterschiedlicher Legierungselemente auf das Korrosionspotenzial der Aluminium-Matrix [23]	28
3.18	Freies Korrosionspotenzial von häufig auftretenden intermetallischen Phasen in Aluminium-Legierungen (Mittelwert aus mehreren Messungen) [52]	31
3.19	Lochkorrosionspotenzial von häufig auftretenden intermetallischen Phasen in Aluminium-Legierungen (Mittelwert aus mehreren Messungen) [52]	31
3.20	Praktische Spannungsreihe der untersuchten Legierungsbestandteile (inkl. Stromdichte beim freien Korrosionspotenzial, Stromdichte bei Polarisation auf Matrix-Potenzial) [52]	32
3.21	Hierarchie des Korrosionsangriffs [53]	33
3.22	Korrosionsangriff rund um intermetallische Phasen nach 120 min Auslagerung [53]	34
3.23	Unterschiedliche Korrosionsmorphologie nach dem SWAAT-Experiment, a) konventionelle Werkstoffkombination, b) „long-life“-Legierung [56]	36
3.24	Unterschiedliches freies Korrosionspotenzial in Grundwerkstoff (X800) und diffusionsbeeinflusster Zone (BDP) [56]	36
3.25	Schematische Darstellung der mikrostrukturellen Unterschiede zwischen den einzelnen Schichten [56]	37
3.26	Schematische Darstellung des TLP-Prozesses, (a) Anfangsbedingung, (b) Anlösung der Lotschicht, (c) isotherme Erstarrung, (d) Ende der Erstarrung, (e) Homogenisierung im feste Zustand [59]	40
4.1	Aufbau des Experimentaltails, aufgeteilt in die zwei großen Teilbereiche („Variation der chemischen Zusammensetzung“ und „Einfluss von Prozessparametern und Betriebsbedingungen“)	42
4.2	Labortechnische Herstellung der lotplattierten Bleche, a) Aufbau für Abguss, b) Versuchswalzgerüst	43

4.3	Abgegossener Barren nach Entfernung aus der Form	44
4.4	Zugeschnittene Proben und dazugehöriger Halter für die Lötsimulation	46
4.5	Zeit-Temperaturverlauf während der Lötsimulation	47
4.6	Oberflächenstruktur a) vor und b) nach der Verlötung	47
4.7	Oberflächentopographie in walzharten und verlötetem Zustand	49
4.8	REM-Aufnahme einer Lotblechoberfläche nach einer Lötsimulation (7020/3003) .	50
4.9	Querschliffe der Bleche in Walzrichtung zur Bewertung der Mikrostrukturänderung während der Verlötung-Übersicht	51
4.10	REM-Aufnahme eines Querschliffs zur Bewertung der Mikrostrukturänderung der Verlötung (vergrößerte Darstellung von Abbildung 4.9)	51
4.11	Ausscheidungsfreie Zonen im 7020-Grundwerkstoff vor der Verlötung	52
4.12	Kornstruktur der Lotbleche vor und nach der Verlötung (Barker-Ätzung)	52
4.13	Schematischer Aufbau eines Verbunds auf Basis einer modifizierten 7020-Legierung	54
4.14	Schädigung der Werkstoffkombination 7020/7072 nach fünf Tagen SWAAT	57
4.15	Schädigung der Werkstoffkombination 7020/7072 nach 13 Tagen SWAAT	57
4.16	Schädigung der Werkstoffkombination 7020/7072 nach 30 Tagen SWAAT	58
4.17	Querschliffe zur Bewertung der mikrostrukturellen Korrosionsmorphologie nach 30 Tage SWAAT	58
4.18	Unterschiedliche Kornstruktur zwischen „Basis“ und „Basis+Mn“ nach der Lötbehandlung	59
4.19	Silizium- und Magnesiumverteilung in Probe „Basis+Si“ mit Ausscheidungen an Korngrenzen	60
4.20	Proben für DSC-Messungen	61
4.21	Temperatur-Zeitverlauf des Messprogramms und Wärmestrom-Signals am Beispiel der Referenzprobe „Basis“	61
4.22	Beispiel für eine Auswertung der DSC-Kurve am Beispiel der Referenzprobe „Basis“	62
4.23	Thermodynamische Simulation des flüssigen Phasenteils über die Temperatur, a) „Basis“ und b) „Basis+Si“	64
4.24	Schematischer Aufbau eines Verbunds auf Basis einer 7020-Legierung mit 3003-Zwischenschicht	66

4.25 Korrosionsschädigung der Verbunde auf Basis 3003 nach 28 Tage SWAAT, obere Reihe: Kanten abgedeckt, untere Reihe: ohne Abdeckung	68
4.26 Kantenkorrosionstest in „SWAAT“-Lösung für 24 h	69
4.27 Messung des freien Korrosionspotenzials für 60 min vor der eigentlichen Polarisation in 5 %-iger NaCl-Lösung	72
4.28 Stromdichte-Potenzial-Kurve der Verbunde auf 3003-Basis in 5 %iger NaCl-Lösung	73
4.29 Ausgewertete Tafel-Extrapolation der Verbunde auf 3003-Basis aus den Messwerten von Abbildung 4.28	74
4.30 Oberflächenschädigung von Verbunden auf 3003-Basis nach potenziodynamischer Polarisation	74
4.31 Korrosionsangriff der 3003-Verbunde im Querschliff	75
4.32 Schematische Darstellung des Versuchsprogramms zur Ermittlung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Diffusions- und Auflösungsphänomene	78
4.33 Ausbildung der Verbindung beim Verlöten des industriell hergestellten 7020/3003-Verbunds, a) 1,6 mm, b) 0,6 mm	79
4.34 Mg- und Zn-Gehalt an der Oberfläche in Abhängigkeit von den Verarbeitungsparametern (Blech mit 1,6 mm), a) Zn, b) Mg	80
4.35 Mg- und Zn-Gehalt an der Oberfläche in Abhängigkeit von den Verarbeitungsparametern (Blech mit 0,6 mm), a) Zn, b) Mg	80
4.36 Phasenverteilung für verschiedene Haltezeiten bei einer Temperatur von 603 °C, a) 12 min, b) 35 min und c) 90 min	81
4.37 Mikrostrukturelle Änderungen durch den Lotprozess, a) walzharter Zustand, b) verlöteter Zustand	84
4.38 Beispiel eines Konzentrationsprofils vor und nach der Verlötung, Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	84
4.39 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (595 °C für 12 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	85
4.40 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (595 °C für 35 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	85
4.41 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (595 °C für 90 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	86

4.42 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (610 °C für 90 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	86
4.43 Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Lotes im binären Phasendiagramm Al-Si während des Lotprozesses	88
4.44 Einzelne Schritte der Auflösung der Zwischenschicht während der Verlötung	88
4.45 Gleichmäßige Zwischenschichtdicke bei einem kurzen Lotzyklus (610 °C / 12 min)	89
4.46 Ungleichmäßige Zwischenschichtdicke bei einem längeren Lotzyklus (610 °C / 90 min)	89
4.47 Konzentrationsprofil für den zweifach unendlichen Halbraum bei konstanten Diffusionskoeffizienten beim Ausgangszustand und nach endlicher Glühzeit	90
4.48 Darstellung eines Fits zur Bestimmung der Diffusionskonstante anhand eines 7020/3003-Verbunds	93
4.49 Relative Konzentration über Ortskoordinate im Wahrscheinlichkeitsnetz, a) konstanter, b) konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient [70]	93
4.50 Lineare Anpassung an die Messdaten zum Nachweis eines konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten an Beispiel einer Auslagerung bei 603 °C für 35 min	93
4.51 Si-Gehalt in 100 µm Abstand von der Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ in Abhängigkeit der Verarbeitungsparameter	94
4.52 Probenpräparation für die Messung der Eindringtiefe, Blech, eingebettete Probe, durchgeschnittene Probe für Querschliff	97
4.53 Härteverlauf und max. Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion bei verschiedenen Auslagerungszeiten und -temperaturen (24 h Auslagerung in SWAAT-Lösung)	99
4.54 Darstellung der Eindringtiefe bei einer Auslagerung in „SWAAT“-Lösung nach 24 h und dazugehörige Angriffsmorphologie	100
4.55 Probenentnahmestelle der Kühlerprototypen	102
4.56 Mikrostruktur der zerschnittenen und polierten Prototypen	102
4.57 KPFM-Aufnahme der Grenzfläche „Lot-Zwischenschicht“ (Z-Achse in Volta-Potenzial), a) P1050, b) P3003	103
4.58 KPFM-Aufnahme der Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ (Z-Achse in Volta-Potenzial), a) P1050, b) P3003	104

4.59 Gemessenes Potenzialprofil über die Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ (Mittelung über 10 Reihen), a) P1050, b) P3003	105
4.60 Schädigungsentwicklung des 7020/3003-Verbunds (Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“) im Topographie- und KPFM-Bild (unten), im Ausgangszustand, nach 1 h und nach 9 h	106
4.61 Korrosionsschädigung von P1050 und P3003 nach 28 Tage „SWAAT“, Delaminationskorrosion markiert [73]	108
6.1 Vergleich des freien Korrosionspotenzials zwischen der Referenzprobe AIMn und den nicht homogenisierten Proben	I
6.2 Vergleich des freien Korrosionspotenzials zwischen der Referenzprobe AIMn und den restlichen Proben	I
6.3 Vergleich der Stromdichte-Potenzial-Kurven zwischen der Referenzprobe AIMn und den nicht homogenisierten Proben	II
6.4 Vergleich der Stromdichte-Potenzial-Kurven zwischen der Referenzprobe AIMn und den restlichen Proben	II
6.5 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (595 °C für 12 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	IV
6.6 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (595 °C für 35 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	IV
6.7 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (595 °C für 90 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	V
6.8 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (603 °C für 12 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	V
6.9 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (603 °C für 35 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	VI
6.10 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (603 °C für 90 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	VI
6.11 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (610 °C für 12 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	VII
6.12 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (610 °C für 35 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert	VII

6.13 Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (610 °C für 90 min),
Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert VIII

Tabellenverzeichnis

3.1	Zusammensetzung und Schmelzbereiche von CAB-Loten [20]	14
3.2	Zusammensetzung und Schmelzbereiche von Loten für die Vakuumverlötung [20]	14
3.3	Schmelzbereiche und relative Verlötbarkeit von einigen Grundwerkstoffen [20]	15
4.1	Werkstoffkombinationen zur Mikrostruktur-Analyse	48
4.2	Werkstoffkombinationen für SWAAT-Experimente	54
4.3	Chemische Zusammensetzung der verwendeten Grundwerkstoffe	54
4.4	Chemische Zusammensetzung der verwendeten Barrierschichten	54
4.5	Grenzen der chemischen Zusammensetzung des verwendeten Lotes [20]	55
4.6	Vergleich der durchschnittlichen Korngröße zwischen Basis und Basis-Mn nach der Lötbehandlung	59
4.7	Auswertung der DSC-Ergebnisse für die modifizierten 7020/7072-Varianten	62
4.8	Werkstoffkombinationen auf Basis von 3003-Zwischenschichten für die SWAAT-Experimente	66
4.9	Chemische Zusammensetzung des verwendeten Grundwerkstoffs	67
4.10	Grenzen der chemischen Zusammensetzung des verwendeten Lotes [20]	67
4.11	Chemische Zusammensetzung der verwendeten Barrierschichten auf Basis 3003	67
4.12	Chemische Zusammensetzung der Blechoberfläche	71
4.13	Chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe	77
4.14	Eingenommener Flächenanteil von Partikeln bei Blechen mit 1,6 mm und unterschiedlichen Prozessparametern	82
4.15	Durchschnittliche Fläche von Partikeln bei Blechen mit 1,6 mm und unterschiedlichen Prozessparametern	82
4.16	Gemessene Zwischenschichtdicke am 1,6 mm Blech für unterschiedliche Prozessparameter	88
4.17	Ermittelte Diffusionskonstanten der Elemente in den unterschiedlichen Proben	92

4.18 Einstein'sche Diffusionslänge aus den einzelnen Verlötnngen	92
4.19 Zusätzliche Wärmebehandlung nach dem Lötprozess	97
4.20 Potenzialunterschied zwischen Si-reichen Bereichen und der Matrix	103
4.21 Chemische Zusammensetzung der auftretenden intermetallischen Phasen . . .	104
6.1 Rohdaten zur Erstellung der Oberflächenanalyse in Abhängigkeit der Prozess- parameter (1,6 mm Blech, siehe Abbildung 4.34)	III
6.2 Rohdaten zur Erstellung der Oberflächenanalyse in Abhängigkeit der Prozess- parameter (0,6 mm Blech, siehe Abbildung 4.35)	III
6.3 Rohdaten der Härtemessungen	VIII

Abkürzungsverzeichnis

REM Rasterelektronenmikroskopie

EDX Energiedispersive Röntgenspektroskopie

KPFM Kelvin Probe Force Microscopy

BDP-Schicht „band of dense precipitations“-Schicht

CAB Controlled atmosphere brazing

SWAAT Sea water acetic acidified testing

KPFM Kelvin Probe Force Microscopy

CPD Kontaktpotenzial-Differenz

TLP Transient Liquid Phase Bonding

DB Diffusion Brazing

DSC Dynamische Differenz-Kalorimetrie

HBW Brinell-Härte

AFM Rasterkraft-Mikroskopie

OPS Oxidpolitur-Mittel

VPD Voltapotenzial-Differenz

Anhang

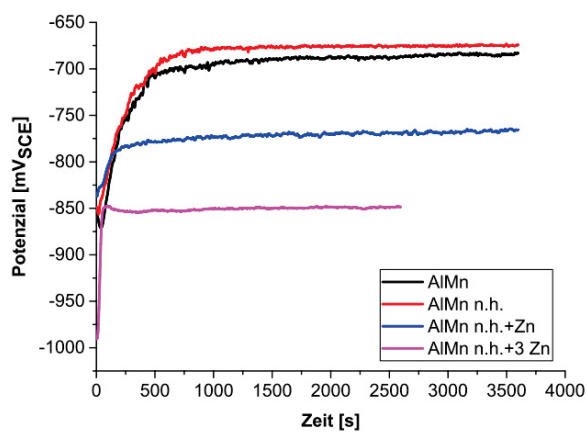


Abbildung 6.1: Vergleich des freien Korrosionspotenzials zwischen der Referenzprobe AlMn und den nicht homogenisierten Proben

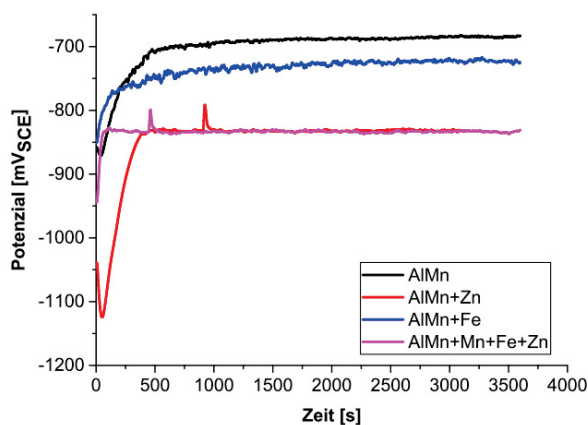


Abbildung 6.2: Vergleich des freien Korrosionspotenzials zwischen der Referenzprobe AlMn und den restlichen Proben

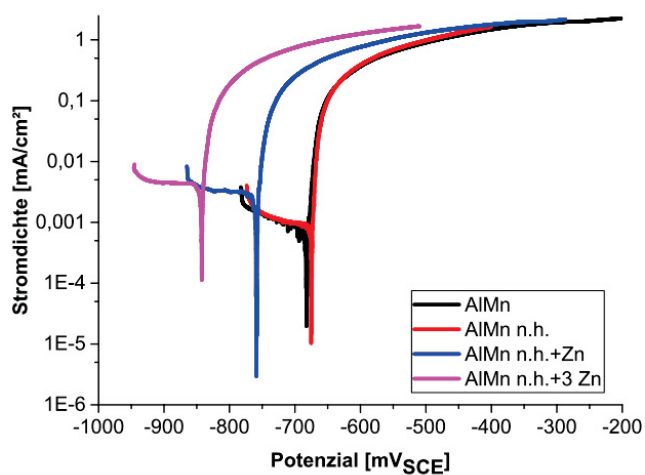


Abbildung 6.3: Vergleich der Stromdichte-Potenzial-Kurven zwischen der Referenzprobe AIMn und den nicht homogenisierten Proben

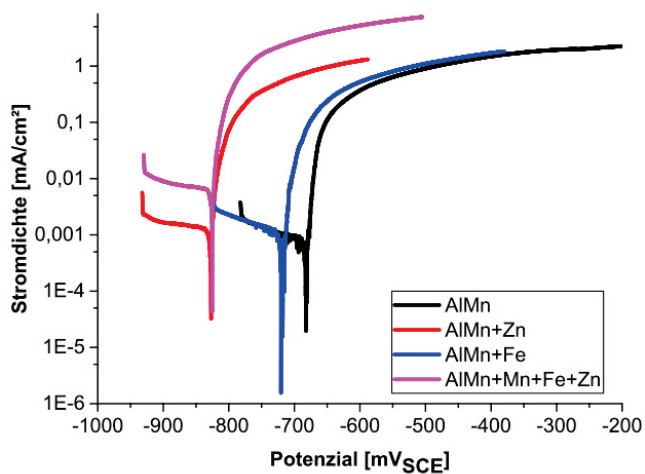


Abbildung 6.4: Vergleich der Stromdichte-Potenzial-Kurven zwischen der Referenzprobe AIMn und den restlichen Proben

Temperatur [°C]	Zeit [min]	Zn-Gehalt [m%]	Mg-Gehalt [m%]
595	12	0,0	0,0
595	35	0,3	0,2
595	90	2,4	2,8
603	12	0,0	0,0
603	35	1,0	0,7
603	90	3,3	4,3
610	12	0,2	0,1
610	35	1,0	1,3
610	90	3,8	7,2

Tabelle 6.1: Rohdaten zur Erstellung der Oberflächenanalyse in Abhängigkeit der Prozessparameter (1,6 mm Blech, siehe Abbildung 4.34)

Temperatur [°C]	Zeit [min]	Zn-Gehalt [m%]	Mg-Gehalt [m%]
595	12	3,2	2,3
595	35	3,7	2,8
595	90	3,7	3,3
603	12	3,4	2,5
603	35	3,7	2,9
603	90	3,8	3,2
610	12	3,6	2,7
610	35	3,7	2,8
610	90	4,1	3,5

Tabelle 6.2: Rohdaten zur Erstellung der Oberflächenanalyse in Abhängigkeit der Prozessparameter (0,6 mm Blech, siehe Abbildung 4.35)

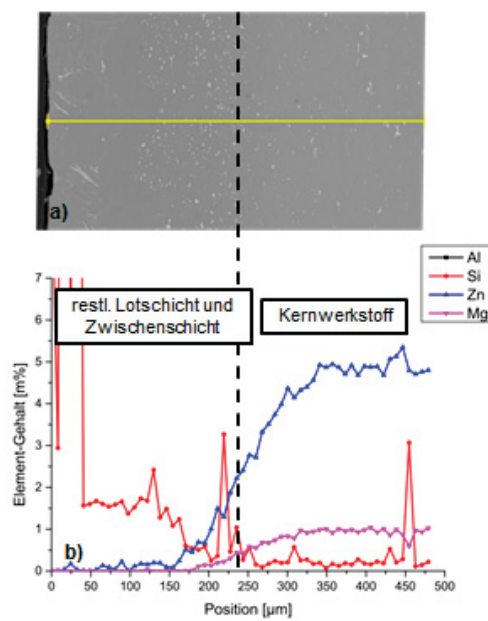


Abbildung 6.5: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (595 °C für 12 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

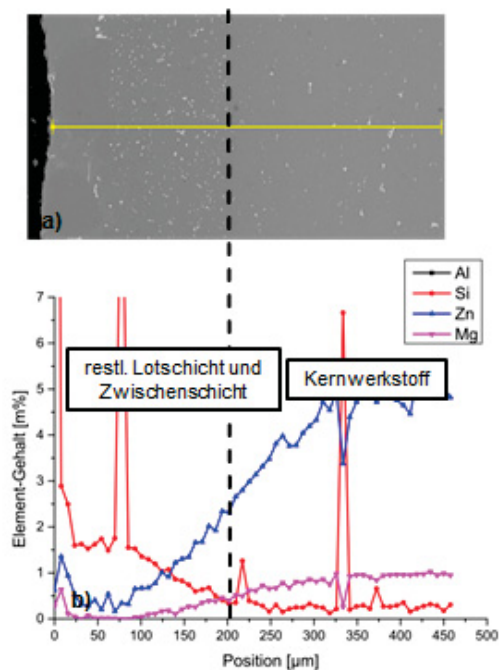


Abbildung 6.6: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (595 °C für 35 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

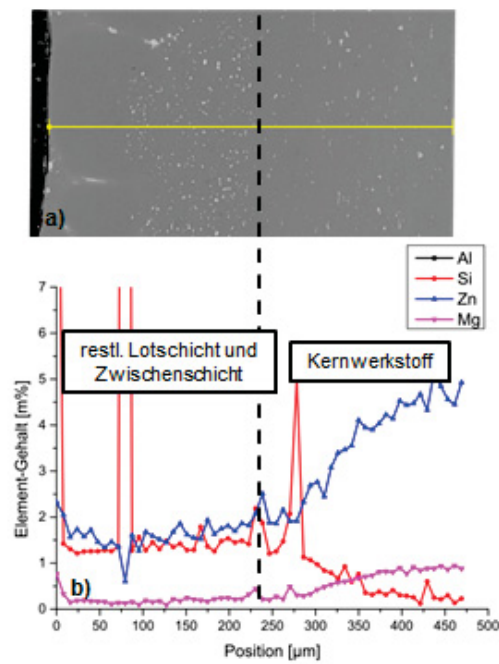


Abbildung 6.7: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (595 °C für 90 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

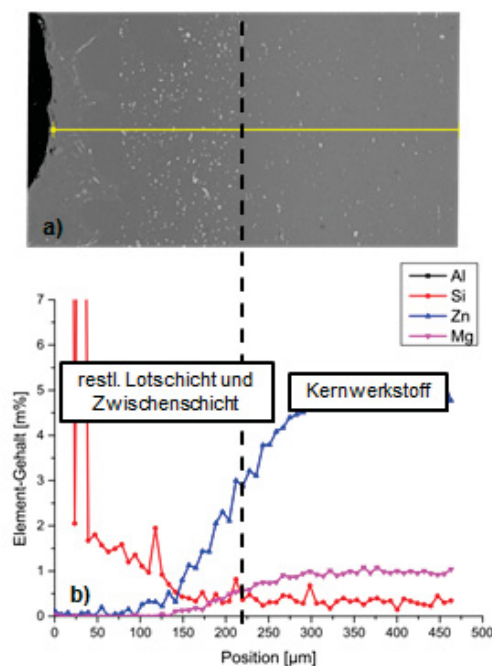


Abbildung 6.8: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (603 °C für 12 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

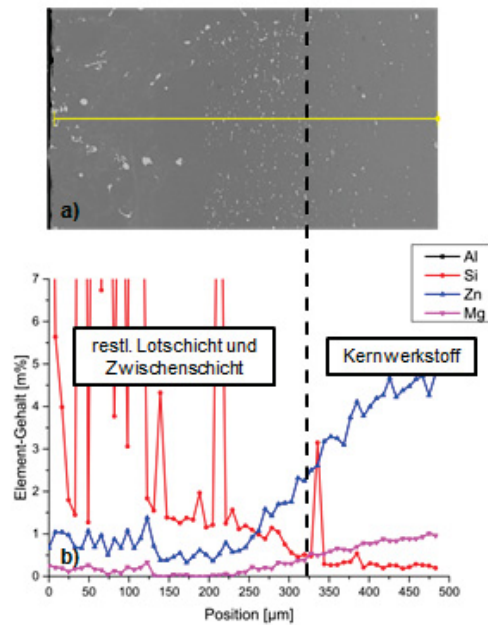


Abbildung 6.9: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (603 °C für 35 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

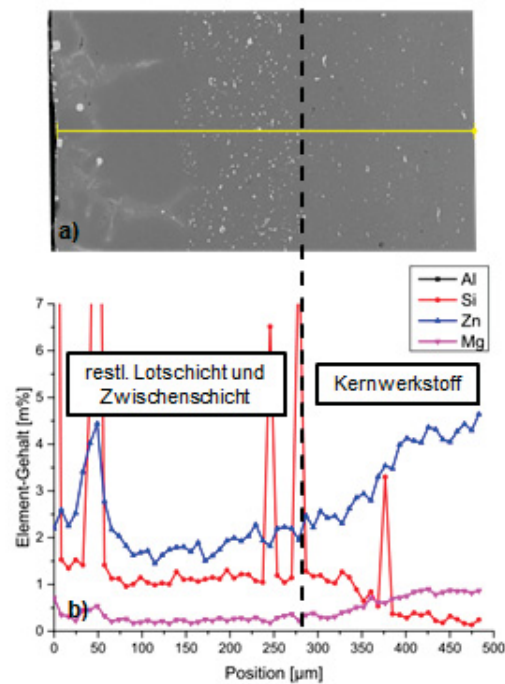


Abbildung 6.10: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (603 °C für 90 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

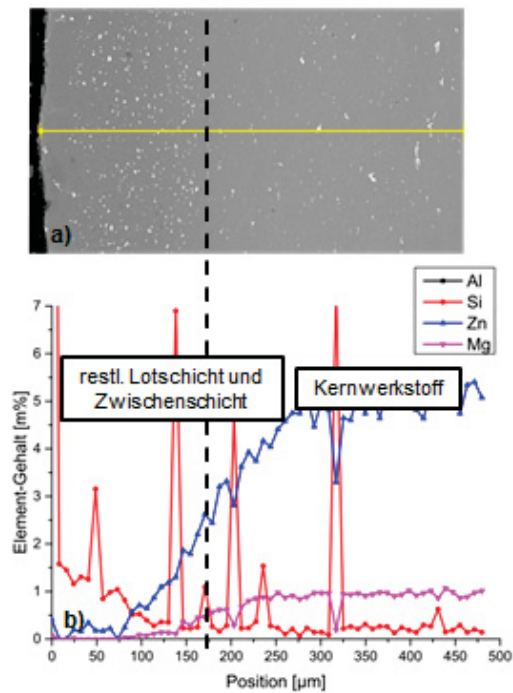


Abbildung 6.11: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (610 °C für 12 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

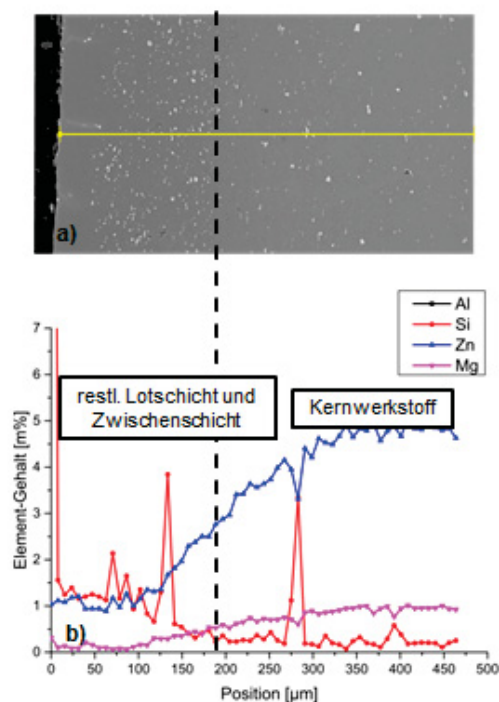


Abbildung 6.12: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (610 °C für 35 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

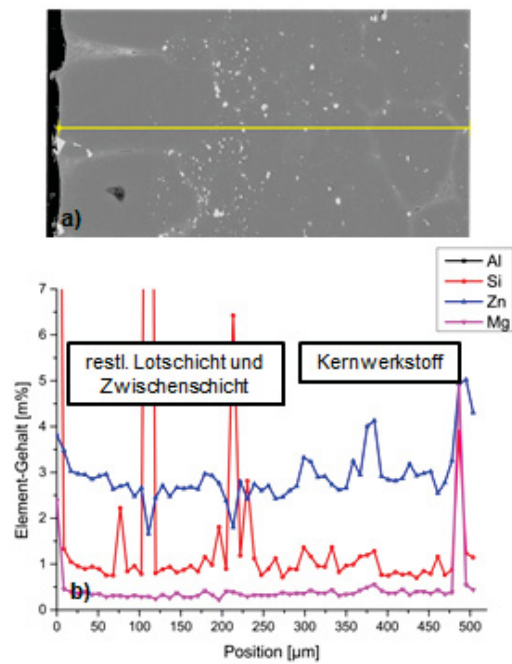


Abbildung 6.13: Mikrostruktur (a) und Konzentrationsprofil (b) nach der Verlötung (610 °C für 90 min), Grenzfläche „Grundwerkstoff-Zwischenschicht“ strichliert

Temperatur [°C]	1 h	4 h	8 h	24 h	48 h
100	113	110	112	-	116
200	110	82	80	70	68
350	107	102	102	101	104
500	110	109	108	106	105

Tabelle 6.3: Rohdaten der Härtemessungen